



Institut für Festkörperforschung

***Metallorganisch chemische
Gasphasenabscheidung (MOCVD)
von oxidischen hoch- ϵ Schichten***

Stephan Regnery

***Metallorganisch chemische
Gasphasenabscheidung (MOCVD)
von oxidischen hoch- ϵ Schichten***

Stephan Regnery

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4159

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-4159

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2004)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente erfordert die Integration von hoch- ϵ Materialien. Der Anwendungsbereich dieser Dielektrika reicht von Kondensatoren mit metallisch leitenden Elektroden für DRAMs und integrierten Kondensatoren bis zur Anwendung als Gateoxid in Feldeffekttransistoren. Bei den hier betrachteten Materialien handelt es sich um $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, SrTiO_3 und SrTa_2O_6 sowie die Oxide der Metalle der IV. Nebengruppe, Ti, Zr und Hf. Die Abscheidung erfolgte sowohl auf Platin als auch Silizium, um die Eigenschaften der Dielektrika sowohl in sogenannten Metall-Isolator-Metall (MIM) als auch in Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Strukturen untersuchen zu können.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beschreibt die Prozessentwicklung und Optimierung der zur Herstellung von hoch- ϵ Schichten benutzten MOCVD Verfahren. Ein Reaktor der Serie AIX-2600G3, der ursprünglich für die Herstellung von III-V Halbleiter konzipiert wurde, konnte in Zusammenarbeit mit der Firma AIXTRON erfolgreich für die Abscheidung von oxidischen hoch- ϵ Materialien modifiziert werden. Wichtigste Veränderungen waren dabei die Abscheidung bei niedrigem Druck und unter Sauerstoff, sowie die Implementierung von ‚liquid delivery‘ Verdampfersystemen. Hier wurden zwei verschiedene kommerzielle Systeme verwendet: Das LDS-300B der Firma ATMI und der TRIJET Verdampfer von JIPELEC. Entsprechend den Anforderungen ergaben sich unterschiedliche Herangehensweisen: Mischung kommerzieller Prekursoren für die Abscheidung des $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, Test eines monomolekularen Prekursors für das SrTa_2O_6 und der Test neuartiger Prekursoren für die Gruppe IVb Metalle, Gr-IVb- $(\text{O-I-Pr})_2(\text{tbaoc})_2$. Zusätzlich werden Tests zur Kompatibilität verschiedener Prekursoren am Beispiel des SrTiO_3 vorgestellt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen der Schichtstrukturen liegt bei den auf Platin abgeschiedenen $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Schichten (MIM Struktur). Hier wurde die Nukleation auf Platin $\langle 111 \rangle$ unter Benutzung einer neuen Methode der Leitfähigkeitsmessung im Rastersondenmikroskop, SPM, im Detail untersucht. Zusätzliche Untersuchungen mit XRD, SEM, HRTEM, SPM und XPS geben ein konsistentes Bild der strukturellen Eigenschaften und ihrer Abhängigkeit von Wachstumstemperatur und chemischer Zusammensetzung. Die für die Anwendung relevanten elektrischen Eigenschaften, vor allen Dingen Kapazität und Leckstrom, zeigen eine starke, nichttriviale Abhängigkeit von der Schichtdicke und werden an Hand von Serien verschiedener Filmdicken diskutiert. Möglichkeiten zur Optimierung der Schichteigenschaften durch Veränderung der Grenzschichten an den Elektroden werden aufgezeigt. Als Alternative zum $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, für Anwendungen bei denen die Spannungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (Tunability) nicht erwünscht ist, wurde SrTa_2O_6 untersucht. Die hier vorgestellten elektrischen Eigenschaften der amorphen Schichten sind vielversprechend

Die Eigenschaften der auf Silizium $\langle 001 \rangle$ gewachsenen MIS Strukturen sind ohne Optimierung weitgehend durch die sich beim Wachstum bildende SiO_x Grenzschicht beeinflusst. Das Wachstum dieser Grenzschicht wurde am Beispiel der Abscheidung von SrTiO_3 mittels HRTEM genauer untersucht. Erste Resultate für die mit einem neuen Prekursor abgeschiedenen Oxide der Gruppe IVb, die momentan als aussichtsreichste Kandidaten für die nächste Generation von Gateoxiden gelten, werden vorgestellt. Die nicht von der Grenzschicht beeinflussten Schichteigenschaften wie Struktur, Rauigkeit, Dielektrizitätskonstante des entsprechenden massiven Oxids, sind für alle untersuchten Oxidschichten vielversprechend, so dass sie sich nach einer Optimierung der Grenzschicht auch für Anwendungen in MIS Kondensatoren anbieten.

Abstract

The ongoing miniaturisation in CMOS technology requires the integration of high-k materials. The application for these high-k materials includes capacitors in DRAMs, integrated capacitors, gate oxides in MOSFETs and tunable devices. The considered materials in this work are (Ba,Sr)TiO₃, SrTiO₃ and SrTa₂O₆ and the oxides from the group IVb metals: Ti, Zr and Hf. The films were deposited on Platinum and Silicon substrates in order to evaluate the dielectric properties for applications in metal-insulator-metal (MIM) structures as well as in metal-insulator-semiconductor (MIS) structures.

The high-k films were grown by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) and the evaluation and optimisation of the production processes is a major part of this work. The used reactor is an AIX-2600G3, which was originally constructed for the production of III-V semiconductors and which was further developed for our purposes with special emphasis to operation at low pressure and in an oxygen atmosphere. Additionally, two liquid delivery systems were tested, which are the LDS-300B from ATMI and the TRIJET from JIPELEC. Different approaches were investigated: Mixing of conventional precursors for the example of (Ba,Sr)TiO₃, test of a single source precursor for SrTa₂O₆ and tests of newly designed precursors for the group IVb-metal oxides, M-(O-I-Pr)₂(tbaoc)₂. In addition, compatibility tests of the new Titanium precursors with the conventional Strontium precursor are presented for the example of SrTiO₃.

Most detailed investigations were performed on the nucleation and growth processes of (Ba,Sr)TiO₃ on Platinum <111>. Details of the nucleation were obtained from the new method of conductivity scans with the AFM. These investigations were combined with XRD, SEM, HRTEM, SPM and XPS and give a consistent picture of development of the structural properties and their dependencies on growth temperature and chemical composition. The electrical properties, especially capacity and leakage current indicate a strong dependency from film thickness, which can be explained by separating the bulk- from the interface capacity. Based on these results the interface layer was optimised by changing the interfacial stoichiometry. Additionally, SrTa₂O₆ was tested as an alternative material with low tunability and shows promising electrical results.

The MOCVD growth of oxide layers on Silicon is characterized by the growth of an amorphous interfacial SiO_x layer, which corroborates the electrical properties. For the example of SrTiO₃ on Silicon <001> details of the growth kinetics of the interfacial layer were investigated by HRTEM. The first results from group IVb oxides, which are the most promising candidates for gate oxides, are presented. Film properties, which are not influenced by the amorphous SiO_x layer, like structure, roughness, dielectric constant of the bulk material are very promising. Hence, there remains an optimisation of the amorphous layer before integration.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einführung.....	5
1.1 Anwendungen von hoch- ϵ Materialien	5
1.2 Aufbau der Arbeit.....	8
2 Grundlagen	11
2.1 Hoch- ϵ Materialien.....	11
2.1.1 Eigenschaften der hoch- ϵ Materialien.....	11
2.1.2 Technologische Anforderungen	15
2.2 Schichtabscheidung.....	18
2.2.1 Depositionsmethoden	18
2.2.2 Keimbildung und Wachstum.....	19
2.2.3 MOCVD Technologie	22
3 Experimentelles.....	31
3.1 MOCVD	31
3.1.1 Prekursoren.....	31
3.1.2 Verdampfertechnik.....	34
3.1.3 Der AIXTRON 2600G3 Reaktor	38
3.1.4 Prozesskontrolle	39
3.1.5 Substrate	43
3.2 Schichtanalyse and Charakterisierung	43
3.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	44
3.2.2 Photoelektronenspektroskopie (XPS)	46
3.2.3 Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS/SNMS).....	48
3.2.4 Röntgenbeugungsanalyse (XRD).....	48
3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	50
3.2.6 Rastersondenmikroskopie (SPM).....	50
3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	53
3.2.8 Elektrische Charakterisierung	54
4 Ergebnisse der Prozessentwicklung	63
4.1 Prozessparameter für BST.....	64
4.1.1 Optimierungsschritte	66
4.1.2 Bewertung des Standardprozesses	71
4.1.3 Prozessvariation: Modifizierte Grenzsichten	73
4.2 Prekursor test: $M-(O-Pr^i)_2(tbaoac)_2$	75
4.2.1 TiO_2, ZrO_2, HfO_2	75
4.2.2 Kompatibilität mit $Sr(thd)_2$	77
4.3 STA Abscheidung aus mono-molekularem Prekursor	79

5	Schichteigenschaften - 1: (Ba,Sr)TiO₃ (BST) auf Platin	85
5.1	Keimbildung und Wachstum.....	85
5.1.1	Platinsubstrat	85
5.1.2	Wachstumsstrukturen	88
5.1.3	Chemische Zusammensetzung	92
5.2	Strukturelle Eigenschaften der BST Schichten	95
5.2.1	Abhängigkeit von der Abscheidtemperatur.....	99
5.2.2	Stöchiometrieabhängigkeit.....	100
5.2.3	Dickenabhängigkeit.....	103
5.3	Elektrische Eigenschaften	107
5.3.1	Einfluss von Abscheidtemperatur und Gr.-II/Ti Zusammensetzung	111
5.3.2	Einfluss der Ba / Sr Zusammensetzung.....	114
5.3.3	Modifizierte Grenzflächen	116
5.4	Zusammenfassung.....	119
6	Schichteigenschaften - 2: STO auf Silizium	121
6.1	Entwicklung der Grenzschicht zwischen STO und Si	121
6.2	Strukturelle und chemische Schichteigenschaften	126
6.2.1	Mikrostruktur	126
6.2.2	Chemische Analyse mittels XPS.....	127
6.3	Elektrische Charakterisierung von MOS Strukturen.....	130
6.4	Zusammenfassung.....	132
7	Schichteigenschaften - 3: SrTa₂O₆ (STA)	133
7.1	Strukturelle Eigenschaften	133
7.2	Elektrische Eigenschaften	137
7.2.1	STA auf Platinelektroden.....	137
7.2.2	STA auf TiN.....	142
7.2.3	STA auf Silizium.....	143
7.3	Zusammenfassung.....	145
8	Schichteigenschaften - 4: Oxide der Gr.-IVb Metalle	147
8.1	TiO ₂	147
8.1.1	Strukturelle Eigenschaften	147
8.1.2	Elektrische Eigenschaften	149
8.2	ZrO ₂	151
8.2.1	Strukturelle Eigenschaften	151
8.2.2	Elektrische Eigenschaften	152
8.3	HfO ₂	153
8.3.1	Strukturelle Eigenschaften	153
8.3.2	Elektrische Eigenschaften	154
8.4	Zusammenfassung.....	156
9	Zusammenfassung und Ausblick	157
10	Literaturverzeichnis	161
	Danksagung	167

1 Einführung

1.1 Anwendungen von hoch- ϵ Materialien

Mit der Zunahme der Integrationsdichte auf einem Chip hat sich die Zahl der Komponenten wie einer Gesetzmäßigkeit folgend alle drei Jahre vervierfacht. Diese Entwicklung erlaubte der Industrie stabile Voraussagen für die Zukunft zu machen. Die Skalierung der Bauelemente der Mikroelektronik zu immer kleineren Dimensionen erfordert gleichzeitig die Reduktion der Dicke der dielektrischen Schichten in DRAM Speicherzellen und Gate-Oxiden in MOS Strukturen [1].

In der 1999 veröffentlichten Roadmap [2] wird auf die immer wachsende Zahl von Problemen hingewiesen, die aus der fortschreitenden Verkleinerung der Strukturen resultiert. Obwohl Silizium viele hervorragende Eigenschaften hat und in kontrollierter Reaktion mit Sauerstoff überragende Isolatoren mit exzellenten mechanischen, elektrischen und dielektrischen Eigenschaften bildet, ist man sich einig, dass alternative Isolatoren mit höherer Dielektrizitätszahl zum Einsatz kommen müssen, um Siliziumdioxid zu ersetzen.

Im Folgenden werden mögliche Anwendungen von hoch- ϵ Materialien betrachtet. Dabei werden zuerst die Anwendungen als Dielektrikum in Kondensatoren mit metallisch leitenden Elektroden behandelt und anschließend die Anwendung als Gateoxid in FET-Strukturen bei denen das Dielektrikum direkt mit dem Silizium in Verbindung steht [3].

In Abbildung 1.1 ist schematisch die Arbeitsweise des DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) gezeigt, der 1967 patentiert [4] wurde und heute den üblichen Arbeitsspeicher in PCs dargestellt. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Transistor, dessen 'Gate' mit der 'Word-line' verbunden ist und einer Kapazität, welche die Ladung speichert. Wird das 'Gate' geschaltet, so kann die Kapazität nun über die 'Bit-Line' ausgelesen bzw. beschrieben werden.

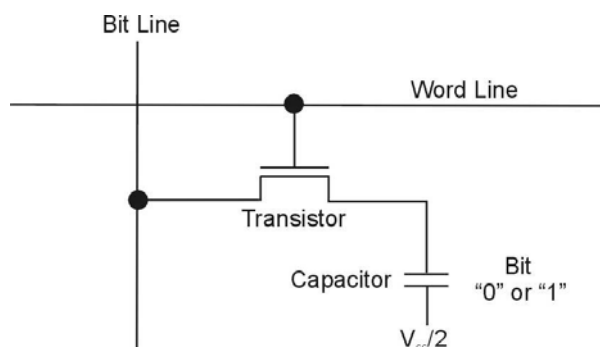


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung einer 1bit Speichereinheit eines DRAMs.

Durch Selbstentladung verliert der Kondensator mit der Zeit seine Ladungen, darum muss der Zustand immer wieder neu ausgelesen und gespeichert werden. Eine weitere Miniaturisierung würde die Verluste und damit die Anzahl an Lese- und Schreibzyklen noch vergrößern. Nach Gleichung 1.1 ist die Kapazität C eines Plattenkondensators,

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A / t, \quad 1.1$$

durch A , die Fläche der beiden Elektroden, die sich im Abstand t voneinander befinden, gegeben.

In den 80er Jahren haben sich die DRAM Hersteller darauf konzentriert die effektive Oberfläche der dielektrischen Schicht zu erhöhen. Dies wurde durch tiefe Gräben im Silizium oder topographischen Erhöhungen verwirklicht. Besonders hohe Oberflächen zeigt ein gestapelter Elektrodenaufbau, siehe Abbildung 1.2.

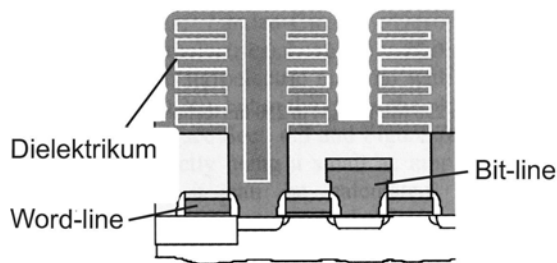


Abbildung 1.2: Gestapelter Aufbau der Elektroden um die Oberfläche und damit die Kapazität zu vergrößern [5].

Das Dielektrikum wird durch die materialspezifische relative Dielektrizitätskonstante, DK oder ϵ_r , beschrieben. Die DK von 3,9 für SiO_2 konnte durch den Einsatz von Oxinitriden auf etwa 6 gesteigert werden. Anfang der Neunziger hat man sich auf die Suche nach Ersatzmaterialien für die Si-O-N Schicht gemacht. Hier wurde als ein erster Schritt das amorphe oder kristalline Ta_2O_5 ($\epsilon_r \sim 25$) eingehend untersucht. Nach vielen Entwicklungsjahren gibt es nun Ta_2O_5 basierte DRAMs auf dem Markt [6].

Wesentlich höhere DK lassen sich mit kristallinen Dielektrika und dabei speziell den Perowskiten mit dem quaternären Mischoxid $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ (BST) als Modellschicht erreichen, das bereits in Kondensatoren Verwendung findet. Je nach Zusammensetzung und Mikrostruktur der polykristallinen, massiven Keramik können DK bis 10000 gefunden werden. Dies würde gleich die nächsten Chipgenerationen abdecken, verglichen mit der eher moderaten Verbesserung durch Ta_2O_5 . Die Technologie zur Implementierung von BST in DRAMs strebt gleich den 4 oder 16Gbit Speicher an [7]. Probleme sind zum einen die Nähe zum ferroelektrischen Phasenübergang und eine starke Temperatur- und Spannungsabhängigkeit

Diese Spannungsabhängigkeit eröffnet andererseits auch zusätzliche Anwendungsbereiche. Neben der möglichen Integration in DRAMs könnten BST Schichten als spannungskontrollierte Oszillatoren für die Mikrowellenanwendung, als abstimmbare Filter und Phasenschieber eingesetzt werden. Hier wird die 'tunability', die Abstimbarkeit der DK mit der Feldstärke ausgenutzt [8,9]. Bei Gleichspannung bis 5V sind Veränderungen der Dielektrizitätszahl um 50% möglich [10]. In Abbildung 1.3 ist dieser Effekt gegenüber der Feldstärke aufgetragen.

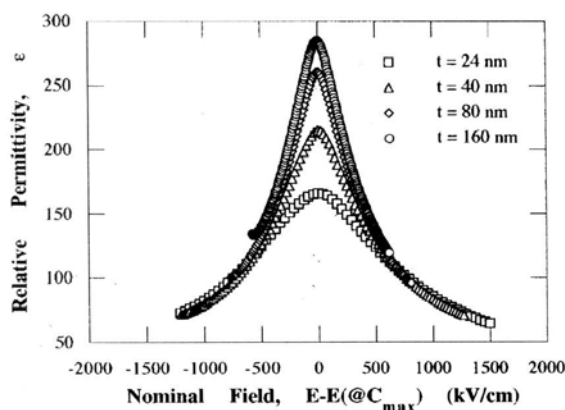


Abbildung 1.3: Relative DK als Funktion des angelegten elektrischen Feldes. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur an verschiedenen dicken Pt/BST/Pt/ SiO_2 /Si Proben.

Ein weiterer Anwendungsbereich für hoch- ϵ Schichten sind Entkopplungskondensatoren in der LSI Technologie. Mit wachsender Zahl an Transistoren in einem LSI kommt es zu verstärkter Leistungsabnahme und damit wird mehr Strom benötigt, die Arbeitsspannung aufrecht zu erhalten. Durch Entkopplungskondensatoren mit geringem Wellenwiderstand und niedriger Induktivität am LSI können momentane Spannungsabnahmen vermieden werden. In einer Veröffentlichung von Fujitsu [11] werden BST Kondensatoren vorgestellt, die im 300MHz Bereich angewendet werden können. Technologisch denkbar sind drei verschiedene Möglichkeiten den Entkopplungskondensator zu integrieren, siehe Abbildung 1.4:

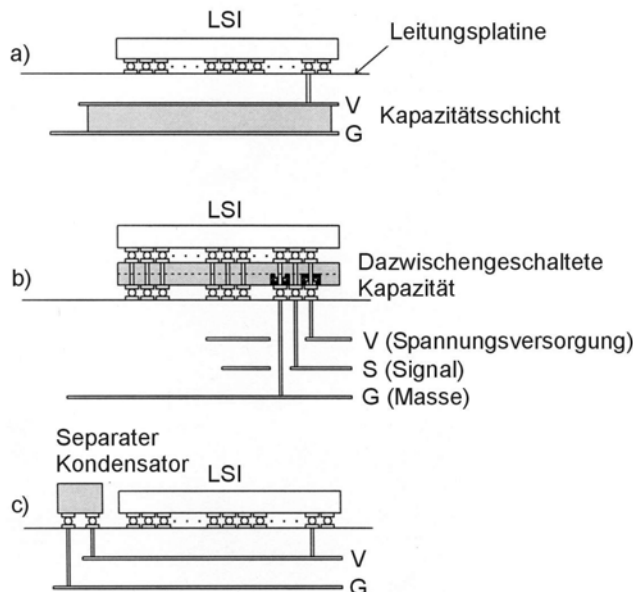


Abbildung 1.4: Einsatz von Entkopplungskondensatoren in die LSI Technologie:

a) Die dielektrische Schicht wird unterhalb des LSI, in der Schaltplatte angebracht.

b) Die dielektrische Schicht wird zwischen dem LSI und der Platine angebracht.

c) Der Kondensator wird als getrenntes Element in der Nähe des LSI zu platzieren.

Für derartige Anwendungen ist ein Material von Vorteil, dessen DK nur eine schwache Temperatur- und Feldabhängigkeit zeigt. In dieser Arbeit wurde neben BST noch ein weiteres hoch- ϵ Material abgeschieden und untersucht: SrTa_2O_6 oder STA, das, verglichen mit BST, noch recht unerforscht ist. STA wurde u.A. als Wismut-freies Testprodukt bei der Abscheidung des ferroelektrischen $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) hergestellt [12-13]. Es ist nicht ferroelektrisch und zeigt deshalb keine starken Veränderungen wie sie in der Nähe des Phasenüberganges beobachtet werden. Kristalline STA Dünnschichten versprechen keine so große DK (~ 100) und sind damit vergleichbar zu STO.

Weitere Integrationsbereiche für hoch- ϵ Materialien sind Gate Oxide. Diese müssen direkt auf den Siliziumkanal aufgebracht werden, was eine Reihe von zusätzlichen Anforderungen an das Material nach sich zieht. Man hofft, die äquivalente Dicke, EOT, durch Materialien mit einer höheren Dielektrizitätszahl ($\epsilon_r \sim 20$) verringern zu können, siehe Gleichung 1.2, ohne die reale Dicke t_{ox} noch stärker reduzieren zu müssen.

$$EOT = (\epsilon_{\text{SiO}_2} / \epsilon_r) \cdot t_{\text{ox}}$$

1.2

In Abbildung 1.5 ist die Funktionsweise des Feldeffekttransistors dargestellt. Der Strom von Source nach Drain wird über die Gate Elektrode gesteuert. Liegt am Gate-Kondensator eine geeignete Spannung, so bewegen sich freie Ladungsträger an die Grenzschicht des Gate-Kondensators und verändern dadurch die Leitfähigkeit des Kanals um viele Größenordnungen. Dies geschieht praktisch leistungslos, da der Widerstand sehr groß ist ($\sim 10^{15} \text{ ohm}$).

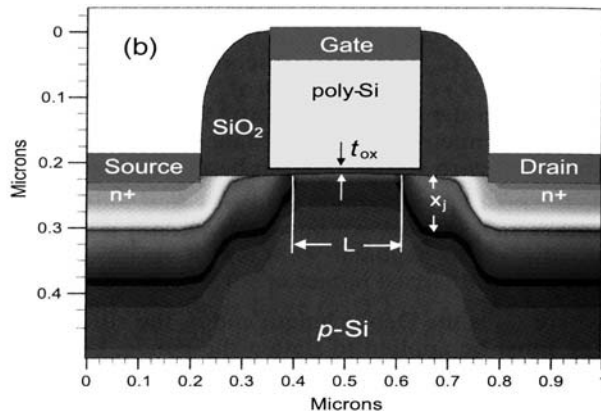


Abbildung 1.5: Funktionsweise des MOSFET. Über die angelegte Gate-Spannung wird die Zahl der freien Ladungsträger im Kanal (L) zwischen Source und Drain gesteuert. Das Gate ist durch eine nicht leitende Oxidschicht (t_{ox}) vom Ladungskanal getrennt. [14]

1.2 Aufbau der Arbeit

Das beschriebene, breite Spektrum der Anwendungen von hoch- ϵ Dielektrika verlangt auch unterschiedliche Materialeigenschaften und unterschiedliche Prozessoptimierung und Testverfahren. Um die Diskussion übersichtlich zu gestalten, wurde die Arbeit folgendermaßen gegliedert:

Das 2. Kapitel gibt eine allgemeine Einführung in wesentliche Aspekte der Thematik. Zuerst werden die Eigenschaften der hoch- ϵ Materialien behandelt, wobei speziell auf die Eigenschaften der Perovskite eingegangen wird, die aufgrund der Nähe zum ferroelektrischen Phasenübergang die höchsten DK erreichen. Der zweite Teil der allgemeinen Einführung geht auf die Schichtabscheidung ein. Hier werden die Abscheidmethoden und einige Grundlagen der Keimbildung und des Schichtwachstums vorgestellt. Abschließend wird das hier verwendete MOCVD Verfahren beschrieben. Dieses hat gegenüber anderen Methoden der Schichtabscheidung den Vorteil, großflächig auch strukturierte Oberflächen gleichmäßig beschichten zu können.

Im 3. Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt. Der erste Teil behandelt die Beschreibung der hier eingesetzten MOCVD Anlage, AIX-2600G3. Mit dieser Anlage wurden, in Kooperation mit der Firma AIXTRON, oxidische Dünnschichten hergestellt. Im zweiten Teil des dritten Kapitels werden die zur Analyse der Proben benutzten Methoden beschrieben.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert: In Kapitel 4 die Ergebnisse der Prozessentwicklung für alle Schichtsysteme und danach, in Kapitel 5 – 8, die Ergebnisse für die Schichteigenschaften der verschiedenen Materialien.

Das 4. Kapitel beschäftigt sich mit der Prozessentwicklung und -optimierung. Die Reaktorserie AIX-2600G3, die ursprünglich für die Herstellung von III-V Halbleiter konzipiert wurde, konnte erfolgreich auch für die Entwicklung von oxidischen, hoch- ϵ Materialien eingesetzt werden. Innerhalb der letzten fünf Jahre wurden Erfahrungen mit zwei verschiedenen Verdampfersystemen gemacht werden, dem LDS-300B von ATMI und dem von der Firma AIXTRON vertriebenen TRIJET Verdampfer. Nach der Prozessbeschreibung für das BST, wird der Test eines neuen Prekursors für das Titan (und analog für die anderen Gruppe IVb-Metalle) vorgestellt. Insbesondere werden dabei auch neuartige Untersuchungen zur Kompatibilität von Prekursoren am Beispiel des STO vorgestellt. Der letzte Teil beschreibt die Ab-

scheidung von STA mit einem mono-molekularen Prekursor und wie mit der damit verbundenen Einschränkungen ein Prozessfenster gefunden werden konnte.

Das 5. Kapitel widmet sich der Charakterisierung der BST Schichten auf Platinsubstrat. Dieses System stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar und wurde im Hinblick auf die mögliche Anwendung als DRAM, 'tunable device' oder Entkopplungskondensator behandelt. Ausgehend vom Platinsubstrat werden die Keimbildung und das Wachstum mit verschiedenen, zum Teil neuartigen Analysemethoden untersucht und anschließend diskutiert. Hier werden verschiedene Einflussmöglichkeiten auf die Entwicklung von Mikrostruktur und Morphologie und die Beziehung zu den erreichten elektrischen Eigenschaften beschrieben. Es wird gezeigt, dass eine quantitative Diskussion der relevanten elektrischen Eigenschaften, effektive dielektrische Konstanten und Leckströme, nur für ganze Serien von Schichten verschiedener Dicke sinnvoll ist.

Ergänzend dazu erfolgt im 6. Kapitel eine Bewertung der BST/STO Schichten auf Siliziumsubstrat für mögliche Gate-Anwendungen. In diesem Kapitel wird speziell auch das Wachstum der amorphen SiO_x Schicht diskutiert, die sich während des Wachstums im Silizium unter dem STO bildet und die Kapazität erheblich reduziert.

Im 7. Kapitel werden die Eigenschaften der STA Filme auf verschiedenen Substraten untersucht, neben Platinsubstrate sind dies TiN_x - und Siliziumsubstrate. Die Ergebnisse für amorphe und ex-situ nachkristallisierte Schichten werden miteinander verglichen.

Abschließend werden in 8. Kapitel die Oxide der Metalle der IV. Nebengruppe (TiO_2 , ZrO_2 und HfO_2) vorgestellt. Neben der strukturellen Charakterisierung werden auch erste elektrische Messungen an MIS Strukturen gezeigt.

Abschließend werden die Ergebnisse in Kap. 9 nochmals zusammengefasst.

2 Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden einige der grundlegenden Eigenschaften der sogenannten hoch- ϵ Materialien sowie die speziellen Anforderungen für den Einsatz in der Informationstechnik zusammengefasst. Der zweite Teil gibt einen kurzen Überblick über die Methoden der Schichtabscheidung und die grundlegenden Modellvorstellungen zu Keimbildung und Wachstum der Schichten. Abschließend wird eine Einführung in die MOCVD Technologie gegeben.

2.1 Hoch- ϵ Materialien

2.1.1 Eigenschaften der hoch- ϵ Materialien

Dielektrische Materialien sind Isolatoren die im feldfreien Raum keine Polarisation aufweisen. Bei Anlegen eines äußeren Feldes wird jedoch eine Polarisation induziert; diese makroskopische Polarisierbarkeit wird durch die relative dielektrische Konstante, DK, (auch mit ϵ_r bezeichnet) beschrieben und kann über die Clausius-Mosotti Beziehung auf die atomare bzw. molekulare Polarisierbarkeit, α_G , zurückgeführt werden; diese lautet in der von R.D. Shannon [16] angegebenen Form:

$$\epsilon_r = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_G}{3V_m - 4\pi\alpha_G} \quad 2.1$$

Dabei ist V_m das molare Volumen. Typische Werte für amorphe Oxide reichen von 3.9 für SiO_2 bis 20-30 für Ta_2O_5 . Bei den kristallinen Materialien können Details der Gitterstruktur wichtig werden. Die meisten der hier betrachteten kristallinen Oxide zeichnen sich durch eine oktaedrisch angeordnete Geometrie der Sauerstoffatome aus. Das sich in der Mitte des Sauerstoffoktaeders befindende Titan (bzw. Tantal) Ion ist relativ klein und füllt nur einen Teil der oktaedrischen Lücke, damit ist es sehr beweglich und kann einem elektrischen Feld leicht folgen, was eine starke Polarisation zur Folge hat. Gekoppelt damit können sich bei ternären Oxiden Oszillationen des Sauerstoffoktaeders gegenüber dem Untergitter aus A-, B- Ionen ergeben. Von speziellem Interesse sind dabei die ‚soft phonons‘, die zum ferroelektrischen Phasenübergang und zu extrem hohen Werten der DK kurz oberhalb der Übergangstemperatur führen können.

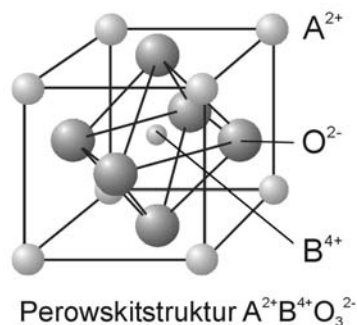


Abbildung 2.1: Kubische Einheitszelle eines Perowskit-Kristalls

Paradebeispiel für derartige hoch- ϵ Materialien ist die lückenlose Mischungsreihe SrTiO_3 - $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 die in der Perowskit Struktur ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$) kristallisiert. Die Bezeichnung Perowskit stammt von dem russischen Grafen Perovsky, der als erster auf die besonderen Eigenschaften von CaTiO_3 aufmerksam wurde. Die kubische Einheitszelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Perowskitgitter ist das große A^{2+} Kation zwölfmal koordiniert. Das kleinere B^{4+} Kation befindet sich in der Mitte eines Oktaeders aus O_2 -Anionen und liegt damit in sechsfacher Koordination vor.

Obwohl die Strukturbezeichnung sich ursprünglich auf die kubische Struktur bezog werden heute auch verzerrte Strukturen mit zu den Perowskiten gerechnet. Die Verzerrung der Zellstruktur im Perowskit hängt stark mit dem Ionenradius der Kationen zusammen. Die obere Grenze für die A-Ionen ist gleich der Größe für die Sauerstoffatome mit einem Ionenradius von 1,39 Å [17]. Die Werte von Sr, Ba und Ti sind 1,16 Å, 1,35 Å und 0,65 Å. In Abbildung 2.2 sind verschiedene Metallkombinationen entsprechend ihrem Ionenradius kombiniert. Bei Raumtemperatur können so verschiedene Varianten der Perowskitstruktur gefunden werden.

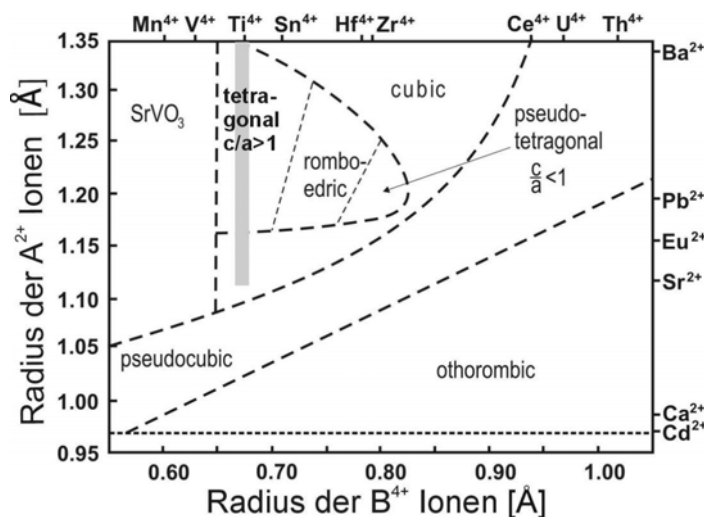


Abbildung 2.2: Verteilung der Perowskite $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ und ihre Abhängigkeit vom Ionenradius R_A , R_B bei Raumtemperatur, aus [18].

Der graue Balken gibt den für das System $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ interessanten Bereich an.

Das Materialsystem $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ist in diesem Diagramm durch den grauen Balken repräsentiert. BTO ist bei Raumtemperatur tetragonal und auch ferroelektrisch. Ähnliches gilt für die bariumreichen Mischkristalle. Das reine STO liegt am unteren Ende der Linie, ist kubisch und damit dielektrisch. Durch Änderung der Temperatur werden bei einigen der ansonsten stabilen Strukturen Phasenübergänge beobachtet. Dies soll am Beispiel von Bariumtitanat beschrieben werden, siehe Abbildung 2.3.

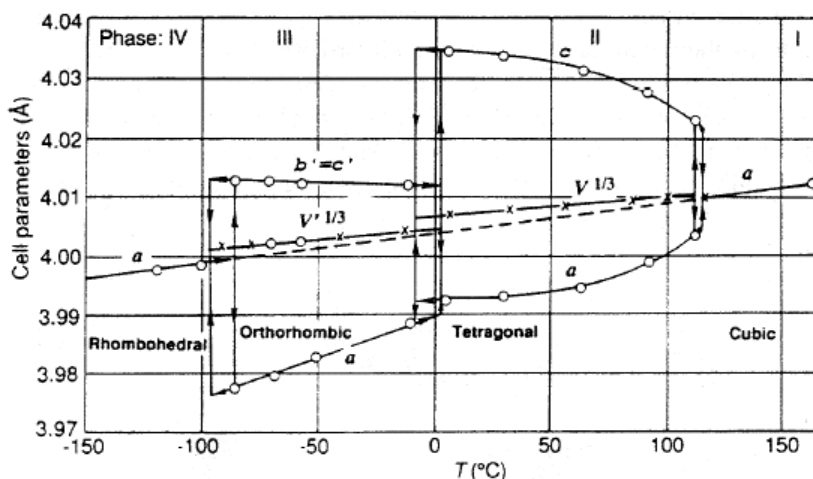


Abbildung 2.3: Gitterparameter und strukturelle Phasenumwandlungen des BaTiO_3 aus [19].

Hier wird die kubische Perowskitstruktur im Bereich von 120 bis 1460°C gefunden. Die Änderung von der dielektrischen in die ferroelektrische Phase tritt beim oberen Curie-Punkt von etwa 120°C ein: Die mit c bezeichneten Würfelkanten verlängern sich von 4,009Å auf 4,022Å. Die mit a bezeichneten Kanten verkürzen sich von 4,009Å auf 4,003Å. Diese tetragonale Struktur kann durch die Verschiebung der Titanionen Ti^{4+} im Kristallgitter verstanden werden. Bei Abkühlung unterhalb von ca. 0°C werden weitere strukturelle Phasenübergänge beobachtet, zuerst der Übergang in eine orthorhombische Form und unterhalb von -90°C in eine rhomboedrische Struktur.

Simultan mit dem strukturellen Phasenübergang zur tetragonalen Struktur erfolgt auch der Übergang zur Ferroelektrizität. Abb. 2.4 und 2.5 zeigen den Verlauf der an einem Einkristall gemessenen Polarisation bzw. der DK in der Nähe des Phasenübergangs. Deutlich sieht man, wie der Phasenübergang mit einem starken Anstieg der Permittivität verbunden ist. Beim BaTiO₃ können Werte bis zu 10000 erreicht werden. Oberhalb der Curie-Temperatur gehorcht die Permittivität dem Curie-Weiss Gesetz (Gleichung 2.2 mit C als Curie Konstante und T_C als Curie-Temperatur). Der aktuelle Phasenübergang erfolgt schon bei der etwas höheren Übergangstemperatur T_0 .

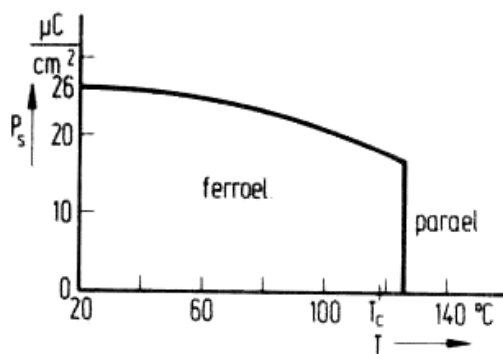


Abbildung 2.4: Spontane Polarisation eines BaTiO₃ Einkristalls als Funktion der Temperatur. Die Übergangstemperatur liegt zwischen 120 – 130°C. Unterhalb dieser Temperatur ist das Material ferroelektrisch mit bleibender Polarisation von 17µC/cm² bis zu 26µC/cm². [20]

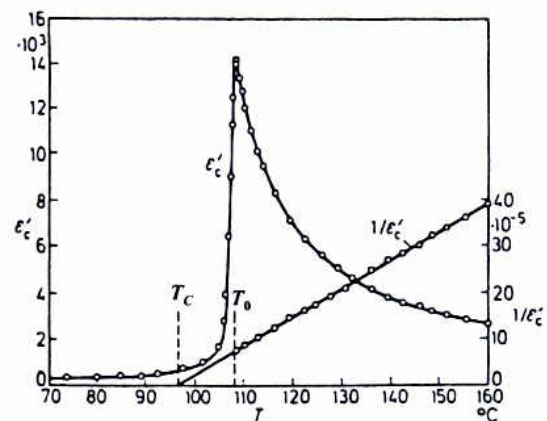


Abbildung 2.5: Dielektrische Konstante ϵ_r für BaTiO₃ die parallel zur c -Achse mit einem alternierenden Feld von 1kHz gemessen wurde. Hier wurde ein extrem reiner Kristall verwendet [21]. Die exakte Übergangstemperatur hängt von der Reinheit der Probe ab.

$$\epsilon_r(T) \propto \chi(T) = \frac{C}{T - T_C}$$

2.2

SrTiO₃ ist bei Raumtemperatur kubisch (siehe auch Abbildung 2.2) und der Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Phase ist verglichen mit Bariumtitanat zu tiefen Temperaturen verschoben. Er wird bei 28K beobachtet, jedoch wird das STO weder direkt am Phasenübergang noch bei tieferen Temperaturen ferroelektrisch. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass der lange gesuchte ferroelektrische Übergang durch kleine Modifikationen der Gitterdynamik, i.e. eine Anreicherung mit dem schwereren O¹⁸ Isotop, induziert werden kann [22, 23].

Da die beiden Materialien komplett miteinander mischbar sind, d.h. die Besetzung des A-Platzes im Perowskit kann beliebige Mischungsverhältnisse zwischen Barium und Strontium annehmen, erlaubt es den ferroelektrischen Übergang von BST und damit auch das Maximum der DK genau einzustellen, siehe Abbildung 2.6. Für massive Keramiken (Bulk Keramiken) ist das Maximum bei einem Ba:Sr Verhältnis von 7:3 nahe der Raumtemperatur.

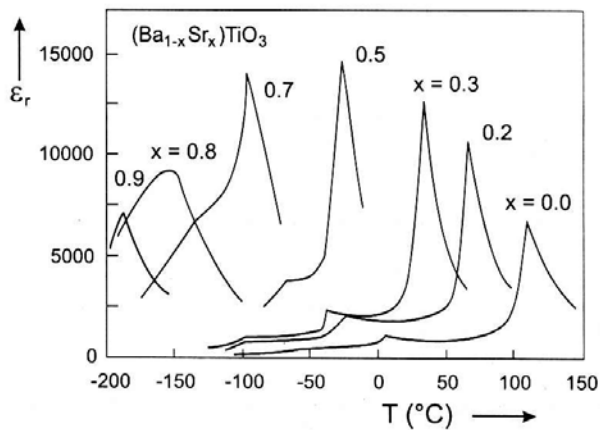


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit der Permittivität für verschiedene Zusammensetzungen von BaTiO_3 und SrTiO_3 einer massiven Keramik [24].

Gegenüber diesem an Einkristallen und grobkörnigen Keramiken beobachteten Modellverhalten ergeben sich für feinkörnige Keramiken und dünne Schichten jedoch deutliche Änderungen. In Keramiken findet man eine Abhängigkeit der gemittelten Dielektrizitätszahl von der Korngröße des Materials. Bei einem mittleren Korndurchmesser von $d_k \approx 10\mu\text{m}$ beträgt ϵ_r für das BTO ≈ 2000 , wogegen bei feinkörnigen Keramiken mit $d_k \approx 0,7\mu\text{m}$ Werte von bis zu $\epsilon_r \approx 4000$ erreicht werden können. Für $d_k < 0,7\mu\text{m}$ sinkt die Permittivität jedoch wieder kontinuierlich mit der Korngröße [25]. Hier überlagern sich zwei Effekte: Der Anstieg der Dielektrizitätszahl wird mit mechanischen Spannungen begründet, der Abfall unterhalb von 700nm kann durch Grenzschichteffekte an den Korngrenzen erklärt werden [26].

Analoge Einflüsse von Spannungen und Grenzschichten werden bei dünnen Schichten beobachtet. Hier treten vor allem thermisch induzierter Spannungen infolge verschiedener Ausdehnungskoeffizienten zwischen Keramik und Substrat auf, die den Phasenübergang verschmieren oder ganz unterdrücken können. Dies hat zur Folge, dass BaTiO_3 Dünnschichten keine messbare ferroelektrische Hysterese mehr zeigen. Die Änderungen der DK sind in Abb.2.7 für das Beispiel einer mit 100nm noch relativ dicken BST Schicht gezeigt. Die Werte liegen um ein bis zwei Größenordnungen unterhalb der Werte für die massive Keramik, aber mit $\epsilon_r \sim 400$ immer noch höher als für SiO_2 . Grenzschichteffekte treten bei dünnen Schichten vor allem an der Grenze zu den Elektroden auf.

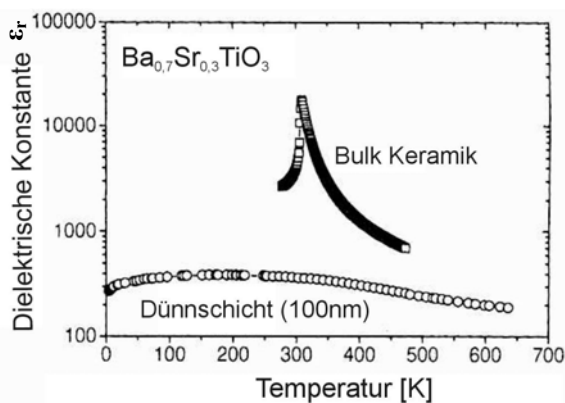


Abbildung 2.7: Der Vergleich zwischen dem massivem Material und der BST-Dünnschicht. Die Dielektrizitätszahl bei Dünnschichten ist wesentlich kleiner und der Phasenübergang ist verschmiert [27].

Man beobachtet einen Abfall der effektiven dielektrischen Konstante mit fallender Filmdicke. Unabhängig von der exakten Struktur der Grenzfläche lässt sich dieses Verhalten phänomenologisch durch einen sog. „dead layer“ beschreiben. Dabei wird eine Grenzsichtregion mit einem deutlich kleineren Wert von ϵ_r als im idealen Bereich der Dünnschicht angenommen. Die Gesamtkapazität dieser Schichtabfolge kann als eine Reihenschaltung von Kapazitäten betrachtet werden. [28]. Dieses Modell bildet eine Diskussionsgrundlage für die später vorgestellten Ergebnisse.

2.1.2 Technologische Anforderungen

Zusätzlich zur hohen DK ergeben sich weitere Anforderungen an die Materialien so dass für verschiedene Anwendungen verschiedenen Lösungen gefunden werden müssen. So werden zum Beispiel die höchsten Werte der DK in der Nähe des ferroelektrischen Phasenüberganges erreicht, jedoch schließt der steile Anstieg mit der Temperatur Anwendungen aus, die eine konstante Kapazität erfordern.

a) MIM Strukturen (Kondensatoren)

Das einfachste dielektrische Bauelement ist der Kondensator mit einer Metall-Isolator-Metall (MIM) Schichtenfolge. Die mögliche Integration von hoch- ϵ Materialien in DRAMs stellt viele Herausforderungen dar, die bewältigt werden müssen. Aufgrund der Reaktion mit Silizium und der Bildung einer isolierenden SiO_x Schicht kommt Polysilizium als Elektrode nicht Betracht und eine weitere metallisch leitende Schicht muss als Grundlektrode auf das Siliziumsubstrat aufgebracht werden. Weil die Herstellung hohe Temperaturen und hohe Sauerstoffpartialdrücke benötigt, müssen Edelmetalle eingesetzt werden. Hier wird das Platin als mögliche Grundlektrode favorisiert. Alternativen die bisher untersucht wurden sind z.B. Ru, RuO, SRO, Ir, IrO [29, 30].

Das favorisierte Material, BST, wie auch andere kristalline Materialien zeigen eine Reihe von Abweichungen von den Eigenschaften des amorphen SiO_2 , die alle berücksichtigt werden müssen. So erreichen BST Dünnschichten aufgrund der oben diskutierten starken Dickenabhängigkeit nicht das hohe ϵ wie es in keramischen Materialien beobachtet wird; ein 20nm dicker Film hat eine Dielektrizitätszahl von typischerweise 200. Zusätzlich muss die Feld- und Temperaturabhängigkeit der DK optimiert und bei der Integration berücksichtigt werden.

Neben der Optimierung der DK verdienen die Verlustmechanismen besondere Beachtung. Bei den meisten hoch- ϵ_r Materialien mit komplexen Kristallstrukturen werden Relaxationsströme beobachtet, die bei kurzen Zeiten zusätzlich zum Leckstrom auftreten (s. Kap.3.2.8). Auch die dielektrischen Verluste, $\tan\delta$, hängen vom Herstellungsprozess ab und sollten unter 0,5% liegen.

All diese geforderten elektrischen Eigenschaften hängen mehr oder weniger stark von der Zusammensetzung der Schicht, dem Verhältnis $(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti}$ und der Dicke der Schicht ab. Dies erfordert eine sehr stabile Prozessführung, die vor allem auch noch zu einer konformen Abscheidung über komplexe Oberflächen führen soll.

b) MIS Strukturen (Gate Anwendungen)

Für die Anwendung als Gateoxid ist ein mittleres ϵ_r von etwa 20 ausreichend. Allerdings müssen hier bei direktem Kontakt mit dem einkristallinen Si noch eine Reihe weiterer Anforderungen betrachtet werden. Zusammenfassend sind dies nach D.G. Schlom [31]:

1. Eine äquivalente Oxidschichtdicke des gesamten Gateoxids von $t_{ox} < 10 \text{ \AA}$ bei geringeren Leckströmen.
2. Die Oxide sollten stabil im Kontakt mit Silizium sein, auch beim Aufheizen auf 900 - 1000°C.
3. Eine genügend große Bandlücke (4 – 5eV), um niedrige Leckstromraten und die Bandanpassung sowohl für n-Si als auch p-Si ermöglichen (CMOS).
4. Eine geringe Dichte an elektrisch aktiven Defekten an der Oxid – Silizium Grenzschicht (D_{it}).

Zu 1: Bereits beim Aufwachsen der Schicht kann die Bildung von amorphem Siliziumdioxid an der Grenzfläche zum hoch- ϵ Oxid beobachtet werden. Dies geschieht durch Sauerstoffdiffusion. Diese amorphe Grenzschicht ist in Reihe mit der hoch- ϵ Schicht, was zu einer deutlichen Verminderung der Kapazität führt, wodurch der Effekt, eine höhere Kapazität zu erhalten, wieder zunichte gemacht werden kann. Die Menge an amorphem SiO_2 , das sich beim Wachstum des Gate-Oxids bildet, hängt damit zusammen, wie viel Sauerstoff durch die Gate-Dielektrik transportiert wird und ist am höchsten für Materialien mit hoher Sauerstoffdurchlässigkeit und dünnen Schichten, z.B. am Anfang des Wachstums und bei sehr hohen Temperaturen.

Für Gate Materialien sind drei Mikrostrukturen denkbar: amorph, polykristallin und epitaktisch. Dabei wird das polykristalline Material wegen der möglichen Inhomogenitäten an den Korngrenzen und den damit verbundenen schlechten Reproduzierbarkeit nur am Rande verfolgt. Die erste Generation von hoch- ϵ Gateoxiden ist wie das SiO_2 amorph. In der zweiten Generation könnten gezielt epitaktische Filme unter Ausnutzung einer temporären Zwischenschicht gebildet werden, wie dies etwa in den Arbeiten von McKee et al [32, 33] diskutiert wird. Hier wird eine Strontiumsilikat und Strontiumoxid Schicht gewachsen, die ein weiteres Wachstum von SiO_2 verhindert.

Zu 2: Nach Aufbringung des dielektrischen Materials, werden die Bauteile kurzzeitig unter reduzierender Atmosphäre auf 1000°C erhitzt, um die implantierten Dotierstoffe zu aktivieren. Auch hier kann es zu Sauerstoffdiffusion durch den Isolator kommen. Außerdem dürfen bei der thermischen Nachbehandlung die amorphen Kandidaten nicht segregieren oder nachkristallisieren. Bei Diffusion in den Siliziumkanal, würden die elektrischen Eigenschaften leiden, da sie die Ladungsträger streuen und deren Mobilität im Gate-Kanal reduzieren. Wenn durch das Ersetzen des SiO_2 mit einem alternativen Material die Ladungsträgermobilität reduziert wird, würden die Vorteile durch die Integration nicht überwiegen. Die thermodynamische Stabilität auf Silizium wird von den alternativen Oxiden, die für die DRAM Herstellung favorisiert werden, wie Ta_2O_5 und $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, nicht erfüllt [34].

Zu 3: In nachfolgender Abbildung (2.8) wird die dielektrische Konstante der optischen Bandlücke thermodynamisch stabiler Verbindungen gegenübergestellt. Dabei beobachtet man, dass mit größer werdender Permittivität die Bandlücke tendenziell abnimmt.

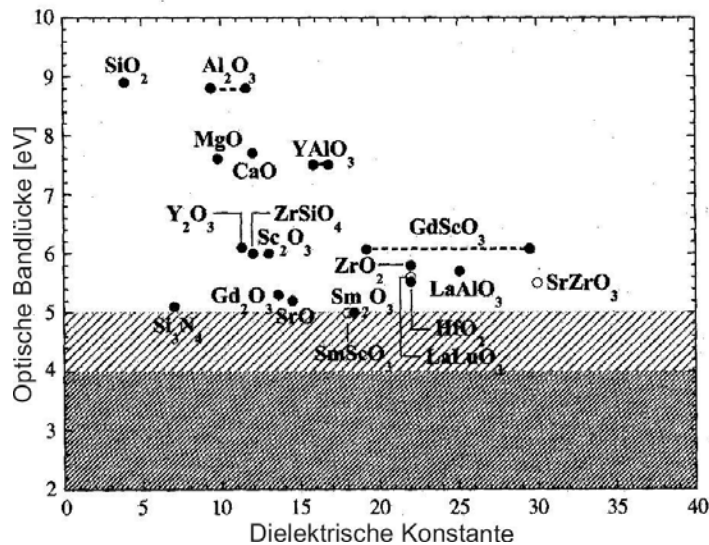


Abbildung 2.8: Die dielektrische Konstante gegenüber der Bandlücke alternativer Gate Materialien. Der schraffierte Bereich ist die minimale Forderung, die an die Bandlücke gestellt wird, aus [35].

In der nachfolgenden Tabelle 2.1 ist eine Auswahl möglicher Oxide für DRAM, bzw. Gate Anwendung aufgelistet. Vielversprechende Kandidaten für Gate-Oxide sind zurzeit amorphes Al_2O_3 und die Oxide der Gruppe-IVb Metalle HfO_2 , und ZrO_2 sowie deren Silikate. Das ϵ_r dieser Materialien liegt im Bereich zwischen 8 – 20. Titandioxid, das eine hohe dielektrische Konstante hat und in mehreren anderen Anwendungen Verwendung findet, zeigt nicht die thermodynamische Stabilität auf Silizium. Viele Zusammensetzungen, die Titan enthalten, wie z.B. $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 , BiTiO_{12} , etc., sind geplante Hoch-Epsilon oder ferroelektrische Materialien für Kondensatoranwendungen. Die höchsten Werte für ϵ_r erreichen kristalline Materialien mit Perowskitstruktur (z.B. STO, BST).

Dielektrikum	Permittivität	Anwendung
Al_2O_3	9 - 11.6 ⁽²⁾	Gate
TiO_2	35 ⁽¹⁾ Anastas	Gate
TiO_2	60 ⁽¹⁾ Rutil	Optik
ZrO_2	22	Gate
HfO_2	21-25	Gate
La_2O_3	25 – 30	Gate
Pr_2O_3	14,9 ⁽¹⁾	Gate
Y_2O_3	11 -15 ⁽¹⁾	Gate
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	12 ⁽¹⁾	Gate
$\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$	11 ⁽¹⁾	Gate
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	17	Gate
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	10	Gate
Ta_2O_5	20 – 30 ⁽¹⁾	DRAM, integr. Kond.
LaAlO_3	25 ⁽²⁾	Gate
SrZrO_3	25 ⁽²⁾	Gate
SrTa_2O_6	50 -100 ⁽¹⁾	Gate, integr. Kond.
SrTiO_3	200 ⁽²⁾	DRAM, Gate
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$	200 ⁽¹⁾ -1000 ⁽¹⁾	DRAM, integr. Kond.

Tabelle 2.1: Alternative Dielektrika. Ohne Kennzeichnung amorph. Mit ⁽¹⁾ als polykristalliner Film und ⁽²⁾ als epitaktischer Film. Die in dieser Arbeit behandelten Oxide sind fett gedruckt.

2.2 Schichtabscheidung

2.2.1 Depositionsmethoden

Der Schlüssel für den Übergang der hoch- ϵ Materialien vom Laborbereich zur Massenproduktion ist die Abscheidungstechnologie für die Herstellung dünner Schichten. Dünne Schichten in der ULSI Technologie müssen bis zu Dicken von nur wenigen Nanometern kontrolliert abgeschieden werden. Abhängig von der Anwendung, ist es notwendig amorphe, polykristalline oder epitaktische Filme auf verschiedenen Substraten wachsen zu lassen. Dabei gibt es eine Vielzahl verschiedener Abscheidmethoden.

Der Gebrauch einer spezifischen Technologie hängt sowohl vom Materialsystem selbst ab, als auch von den Randbedingungen der Integration und den angestrebten Eigenschaften. Eine im Labormaßstab bewährte Nass-Chemische Methode ist die Chemical Solution Deposition (CSD). Die CSD Methode benutzt eine Lösung aus Metallorganischen Verbindungen, die bei Raumtemperatur durch Schleudern aufgebracht werden. Diese werden getrocknet und je nachdem, bei 500 – 800°C getempert. Diese Schritte werden so lange wiederholt, bis die gewünschte Filmdicke erreicht ist, was diese Methode sehr zeitaufwendig macht. Eine weitere Einschränkung ist die Bedeckung auch komplexer geformter Substrate. Eine konforme Abscheidung an dreidimensionalen Strukturen ist praktisch nicht denkbar. Aufgrund dieser Einschränkungen basiert die Mehrzahl der heute gängigen Verfahren auf der Abscheidung aus der Gasphase. Hier unterscheidet man zwischen den physikalischen- und den chemischen Methoden, die in der nachfolgenden Tabelle einander gegenübergestellt sind.

	PVD (Physical Vapor Deposition)			CVD / MOCVD (Chemical Vapor Deposition)
	Evap./MBE	Sputtering	PLD	
Prinzip	Thermische Energie	Impulsübertrag	Thermische Energie	Chemische Reaktion
Abscheidungsrate	Hoch, bis 750000Å/Min	Niedrig, außer einzelne Elemente	Gemäßigt	Gemäßigt, bis zu 2500Å/Min
Art des Materials	Atome und Ionen	Atome und Ionen	Atome, Ionen, Cluster	Prekursormoleküle, die in Atome zerfallen
Energie der abgeschiedenen Materialien	Niedrig, 0,1 – 0,5eV	Kann hoch sein 1 – 100eV	Von niedrig bis hoch	Kann hoch, mit Unterstützung von Plasma
Abscheidung a) Auf Komplex geformte Objekte b) In einer versteckten Öffnung	Gering, in einer sichtbaren Linie. Gering	Ungleichmäßige Dicke Gering	Gering Gering	Gut Eingeschränkt

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung verschiedener Methoden der physikalischen und der chemischen Abscheidung aus der Gasphase. [36]

Die physikalische Abscheidung aus der Gasphase beinhaltet Molekularstrahlepitaxie (MBE), die gepulste Laserabscheidung (PLD) und das Sputtern. Für das MBE Verfahren werden entweder Knudsen Zellen oder Elektronenstrahlverdampfer verwendet, die für die verschiedenen Elemente unabhängig angesteuert werden. Da diese Verdampfung im UHV erfolgt können die oberflächenanalytischen UHV-Methoden in-situ zur Kontrolle des Wachstums eingesetzt werden, z.b. RHEED. Bei den zwei anderen Methoden wird das Target Material beschossen, dadurch hat das auf dem Substrat abgeschiedene Material i.A. dieselbe Zusammensetzung wie im Target. Beim PLD wird das Target von einem fokussierten Laserstrahl getroffen und beim Sputtern sind es schnelle Ionen, die die Atome aus dem Target ausschlagen. Über den Sau-

erstoffpartialdruck in der Kammer kann die Sauerstoffkonzentration in der Schicht bestimmt werden.

Bei der chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD) werden die benötigten Elemente chemisch an organische Moleküle gebunden. Diese sogenannten Prekursoren müssen einer Vielzahl an Bedingungen genügen, um für die Abscheidung geeignet zu sein. Dadurch vergrößert sich zwar insgesamt der Aufwand, da geeignete Prekursoren entwickelt werden müssen, es erlaubt aber weitaus mehr Flexibilität, da die Abscheidung entkoppelt ist von der Impulsrichtung der Atome und der Geometrie des Targets. So können abhängig vom Aufbau des Reaktors fast beliebig große Flächen und komplexe geometrische Strukturen beschichtet werden.

2.2.2 Keimbildung und Wachstum

Während im vorangegangenen Kapitel die Phänomene vorwiegend auf der makroskopischen Skala betrachtet wurden, sollen in diesem Kapitel die Zusammenhänge auf atomistischer Skala betrachtet werden. Dies bezieht sich auf die Prozesse der Keimbildung und des Wachstums der Schichten, die mit kleinen Variationen für alle Depositionsmethoden aus der Gasphase gelten.

Alle bei der Schichtherstellung ablaufenden Nukleations- und Diffusionsprozesse hängen von der Substrattemperatur, dem Druck im Reaktor und von der Zusammensetzung der Gasphase ab. Kristallwachstum und Mikrostruktur der Schicht werden bestimmt durch Diffusion der Atome zum Substrat und Diffusion auf der Oberfläche der wachsenden Schicht. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Wachstumsraten entstehen vorwiegend amorphe Schichten. Die Adsorptionsrate erfolgt deutlich schneller als die Diffusion an der Oberfläche, so dass die einzelnen Atome keine Zeit haben, zu einem regulären Platz im Kristallgitter zu gelangen. Im Gegensatz dazu entstehen bei hohen Temperaturen und niedrigen Wachstumsraten eher epitaktische Schichten. Hier ist die Oberflächendiffusion deutlich schneller als die Adsorptionsrate, so dass den Atomen genügend Zeit bleibt, zu einer Wachstumskante zu diffundieren, sich dort anzulagern und die Gitterstruktur des Substrats fortzusetzen. Im Übergangsbereich zwischen Epitaxie und amorphem Wachstum bilden sich polykristalline, meist kolumnare Strukturen. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Prozesse von Adsorption, Nukleation und Wachstum genauer beschrieben.

Atome, die auf eine Festkörperoberfläche auftreffen werden entweder unmittelbar reflektiert oder lose gebunden. Diese sogenannten adsorbierten Atome oder Adatome diffundieren so lange über die Oberfläche bis sie entweder desorbieren oder als stabiler Keim bzw. durch Anlagerung an bereits vorhandene Keime kondensieren. Die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome ist durch die Substrattemperatur, ihre kinetische Energie beim Auftreffen und die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Adatomen und den Substratatomen gegeben. Ist diese Wechselwirkung stark, so erhält man eine hohe Keimdichte. Durch die Anlagerung von weiteren Adatomen wachsen die Keime zu Inseln, die zu einem mehr oder weniger zusammenhängenden Film koaleszieren [37].

Die Auftreffrate R mit der Atome oder Moleküle die Oberfläche berühren ist in erster Linie abhängig vom Dampfdruck p_0 auf der Substratoberfläche. Weitere Parameter sind die molare Masse m und die Gastemperatur T_G .

$$R \sim \frac{p_0}{\sqrt{2\pi m k_B T_G}} \quad 2.3$$

Innerhalb weniger Gitterschwingungen gibt das Atom seine kinetische Energie an das Kristallgitter ab und findet in dieser Zeit auch ein lokales Minimum auf der Potentialenergieoberfläche des Festkörpers. Dieser Vorgang dauert einige Gitterschwingungen. Die Frequenz dafür beträgt $\nu_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$. Typische Adsorptionsenergien liegen bei $E_{ad} < 1 \text{ eV}$. Die Adatome sind zwar an die Substratoberfläche gebunden, können sich aber auf der Oberfläche bewegen. Die hierzu benötigte Energie beziehen sie aus dem Phononenspektrum des Festkörpers. Die Frequenz mit der diese Diffusionsereignisse stattfinden, siehe Gleichung 2.4, ist daher abhängig von ν_0 , der Aktivierungsenergie E_A zur Überwindung der Potentialberge und T_S die Substrattemperatur.

$$\nu_d = \nu_0 \cdot e^{-E_A/(k_B T_S)} [s^{-1}] \quad 2.4$$

Um hier eine Größenordnung anzugeben, bei einer Substrattemperatur von 600K und einem E_A von 0,2V ist die Diffusionsfrequenz $\nu_D = 10^{11} \text{ Hz}$, bzw. $\tau_D = 10^{-11} \text{ s}$. Eine unkorrelierte Abfolge von Sprüngen von einem Minimum der Potentialenergieoberfläche zu einem Nachbarminimum bildet die Oberflächendiffusion, die auch als *Random Walk* bezeichnet wird. Ein wesentlicher Parameter der Diffusionskonstanten D ist daher die Gitterkonstante a , siehe Gleichung 2.5.

$$D = a^2 \nu_0 e^{-E_A/(k_B T_S)} [m^2 s^{-1}] \quad 2.5$$

Die Strecke, l , welche das Teilchen in der Zeit τ zurücklegt wird durch die Einsteinbeziehung, 2.6 beschrieben.

$$l = \sqrt{D \cdot \tau} [m] \quad 2.6$$

Der letzte atomistische Elementprozess beschreibt die Loslösung von Adatomen, die sogenannte Desorption. Wie bei der Oberflächendiffusion muss dafür aus dem thermischen Reservoir des Festkörpers die sogenannte Desorptionsenergie E_{des} aufgebracht werden. Diese entspricht genau der Adsorptionsenergie E_{ad} . Desorptionsereignisse treten mit einer Frequenz aus Gleichung 2.7 auf.

$$\nu_{des} = \nu_0 \cdot e^{-E_{des}/(k_B T_S)} [s^{-1}] \quad 2.7$$

Die Desorptionsfrequenz ist stark von der Temperatur abhängig und spielt i.A. erst bei höheren Temperaturen eine Rolle. Bei geringen Substrattemperaturen verbleiben alle Adatome auf der Oberfläche und führen so lange Diffusionsbewegungen durch, bis sich zwei oder mehrere Teilchen treffen und einen sogenannten Keim bilden. Die deponierte Gesamtmaterialmenge wächst linear an.

Schichtwachstum bedeutet, das System befindet sich im dynamischen Ungleichgewicht, das heißt es müssen mehr Adsorptionsprozesse als Desorptionsprozesse erfolgen und dies erreicht man durch Erhöhung des Dampfdrucks p_0 über den Sättigungsdampfdruck. Ein Teil der adsorbierten Atome bildet Keime. Diese können allerdings immer noch durch Freisetzung von einzelnen Atomen aus dem Mehrteilchenverband zerfallen. Es muss erst eine bestimmte Keimgröße (kritischer Keim) überschritten werden, welche jenen Schwellenwert für die Grö-

ße eines Mehrteilchenaggregates darstellt, ab dem es günstiger für das Aggregat ist weiterzuwachsen als durch Zerfall zu schrumpfen.

Zur Bestimmung eines kritischen Keimes sind folgende Annahmen notwendig: $a \cdot r^2$ ist die Oberfläche des Keimes, die der Dampfphase ausgesetzt ist mit der Oberflächenspannung σ_{KD} , $b \cdot r^2$ ist die Kontaktfläche zwischen dem Keim und dem Substrat mit der Grenzschichtspannung σ_{KS} und σ_{SD} ist die Oberflächenspannung (freie Energie) des Substrates, $c \cdot r^3$ ist das Volumen des Keimes und ΔG_V ist die Kondensationsenthalpie des Beschichtungsmaterials. Dann lässt sich die gesamte freie Energie wie folgt angeben:

$$\Delta G = c \cdot r^3 \cdot \Delta G_V + a \cdot r^2 \cdot \sigma_{KD} + b \cdot r^2 \cdot \sigma_{KS} - b \cdot r^2 \cdot \sigma_{SD} \quad 2.8$$

Bei der Keimbildung sind zwei Fälle zu unterscheiden: Die homogene Keimbildung, d.h. es treffen nur Atome der kondensierten bzw. kristallisierten Phase aufeinander und bilden Mehrteilchenaggregate und die heterogenen Keimbildung. Hier erfolgt die Nukleation an Defekten des Substrats wie z.B. Punktdefekten, Stufen oder chemisch adsorbierten Verunreinigungen.

Die Keimbildung verläuft über mehrere Schritte. Angefangen von den adsorbierten Atomen über die Bildung von kritischen Keimen und dem Zusammenwachsen dieser Keime. Diese berühren einander und Koaleszenz setzt ein. Die entstehende Insel nimmt weniger Platz in Anspruch, sodass Nukleationspunkte wieder frei werden. Große Inseln wachsen zusammen und dazwischen entstehen Löcher und Kanäle. Diese Löcher und Kanäle werden durch sekundäre Nukleation aufgefüllt und eine durchgehende Schicht entsteht.

Man unterscheidet verschiedene Arten des Wachstums. Beim Frank-van-der-Merve Wachstum dominiert die Substrat-Adatom Wechselwirkung über der Adatom-Adatom Wechselwirkung, so dass der Aufbau einer neuen Atomlage immer erst dann begonnen wird, wenn die vorhergehende vollständig ist. Unter Berücksichtigung der Beiträge aller Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien bedeutet dies:

$$\sigma_{SD} \geq \sigma_{KS} + \sigma_{KD} \quad 2.9$$

D.h. die σ_{SD} ist größer als die Summe der anderen Beiträge und eine Bedeckung des Substrats führt insgesamt zu einer Energieerniedrigung. Dieses Wachstum über monoatomare Stufen kann man auch als zweidimensionales Lagenwachstum bezeichnen. Einzelne Inseln vergrößern sich so lange, bis sich eine geschlossene Monolage gebildet hat. Erst dann beginnt die nächste Monolage zu wachsen.

Dreidimensionales- oder Inselwachstum wird als Vollmer-Weber-Wachstum bezeichnet, hier dominiert die Adatom-Adatom Wechselwirkung, freie Substratoberflächen sind energetisch günstig.

$$\sigma_{SD} < \sigma_{KS} + \sigma_{KD} \quad 2.10$$

Direkt auf der Substratoberfläche bilden sich kleine Cluster, die zu Inseln oder Säulen heranwachsen. Diese Säulen bilden schließlich eine geschlossene Schicht. Eine Zwischenstufe wird durch Stranski Krastanov beschrieben, bei dem nach dem schichtweisen Aufwachsen einer oder mehrerer Atomlagen ein Inselwachstum einsetzt. Für den Fall des Inselwachstums ergibt sich bei Vernachlässigung der kristallinen Anisotropie der Kontaktwinkel θ zwischen Substrat und Keim aus der Forderung nach dem Kräftegleichgewicht der Oberflächenspannungen (Gleichung 2.11 und Abbildung 2.9).

$$\sigma_{SD} = \sigma_{KS} + \sigma_{KD} \cdot \cos \theta \quad 2.11$$

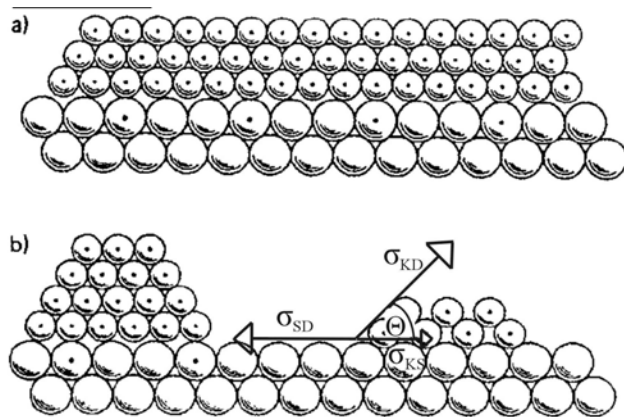


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmodi: (a) Schichtwachstum oder zweidimensionales Wachstum und (b) Inselwachstum, bzw. dreidimensionales Wachstum auf dem Substrat.

Dieser Kontaktwinkel kann bei flüssigen Tröpfchen auch direkt beobachtet werden. $\theta \Rightarrow 0$ entspricht dem Übergang vom Inselwachstum zum Lagenwachstum.

2.2.3 MOCVD Technologie

Die Umsetzung der MOCVD Technologie lässt sich im Wesentlichen in drei Blöcke einteilen (siehe Abbildung 2.10). Dies ist die Bereitstellung der gasförmigen Metall-Organischen Substanzen, die Abscheidung auf dem Substrat im Reaktor und das Auffangen nichtreagerter Lösungsmittel- und Prekursorenreste. Auf Grund von Konzentrationsgradienten kommt es im Reaktor zur Diffusion der Prekursoren an die Substratoberfläche. Ein Teil der Prekursormoleküle adsorbiert und zersetzt sich auf der heißen Oberfläche. Im Optimalfall werden nur die gewünschten Atome in die bereits bestehende Schicht eingebaut. Das restliche Material verbleibt in der Gasphase oder desorbiert von der Oberfläche und wird mit dem Trägergasstrom entfernt.

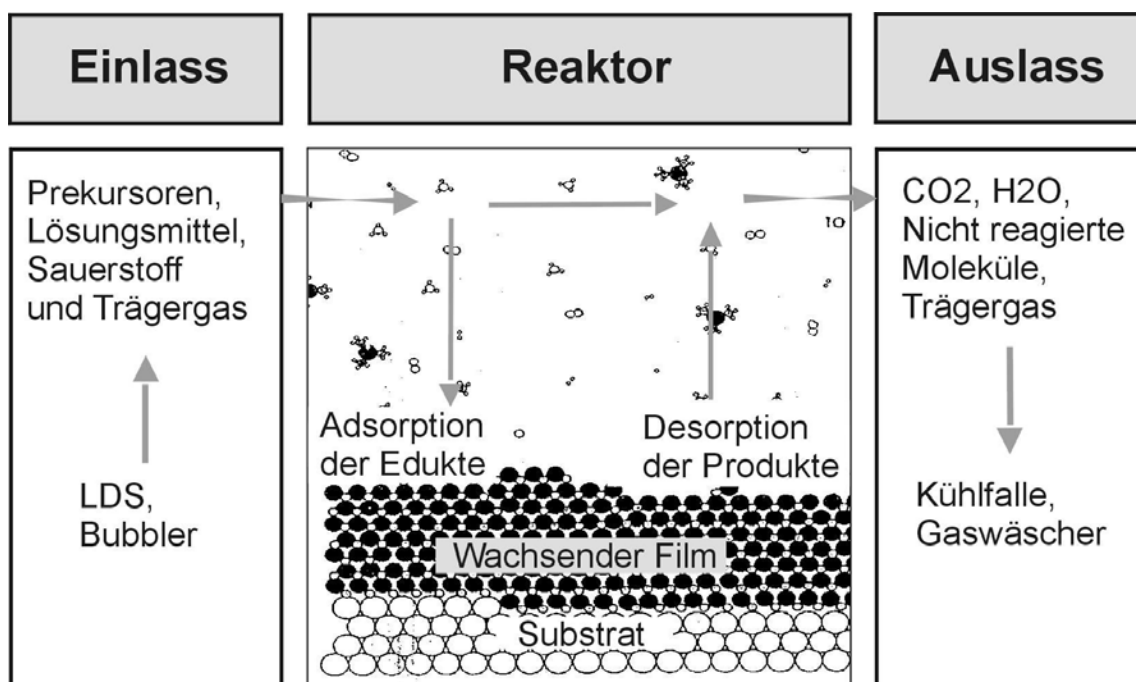


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der drei Bereiche beim MOCVD [38].

a) Prekursoren

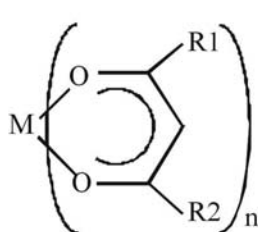
Das Wort Prekursor könnte als Vorläufer übersetzt werden und wird in der Chemie allgemein für molekulare Ausgangssubstanzen einer chemischen Reaktion verwendet. Die für den MOCVD Prozess von Metalloxiden benötigten Metalle werden dazu in eine chemisch passende Form gebracht, um einer Reihe von Anforderungen zu genügen. Nach A.C. Jones [39] sind dies:

1. Angemessene Flüchtigkeit, um akzeptable Wachstumsraten bei gemäßigten Verdampfer-temperaturen zu erreichen.
2. Ein ausreichend großes Temperaturfenster zwischen Verdampfung und thermischer Zersetzung.
3. Saubere Abscheidung ohne den Einbau von Rückständen in die Schicht.
4. Eine gute Kompatibilität mit den anderen am Wachstum beteiligten Prekursoren.
5. Gute Haltbarkeit.
6. Herstellung bei hoher Ausbeute und niedrigen Kosten.
7. Niedrige Gefährdung und Toxizität.

Die gebräuchlichsten metallorganischen Verbindungen zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten sind Metall-Alkyle, Metall-Alkoxide, Metall- β -Diketonate und Metall-Alkylamide. Metall-Alkyle haben die allgemeine Form $M^{n+}R_n$, wobei R eine Kohlenwasserstoffkette der Form C_mH_{2m+1} beschreibt. Ein Beispiel für einen Metall-Alkyl-Prekursor ist Tetraethylblei mit der chemischen Formel $Pb(C_2H_5)_4$. Metall-Alkyle sind relativ flüchtig, erreichen daher schon bei niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke. Nachteile dieser Verbindungen sind ihre relativ hohe Giftigkeit und ihre geringe Beständigkeit gegen Wasser und Sauerstoff.

Metall-Alkoxide haben die Form $M^{n+}(OR)_n$, die Kohlenwasserstoffketten sind also über ein zusätzliches Sauerstoffatom angekoppelt. Bekannte Beispiele für Metall-Alkoxide sind Titan-Isopropoxid $Ti(O-iPr)_4$ mit der chemischen Formel $Ti(O^iC_3H_7)_4$. Verglichen mit den entsprechenden Alkyl-Verbindungen sind Metall-Alkoxide stabiler, weniger flüchtig und weniger toxisch.

Die Grundstruktur der β -Diketonate, die chelatbildend das Isopropoxid ersetzen, ist in Abbildung 2.11 wiedergegeben. Die beiden Liganden R1, R2 können durch verschiedene Alkyle oder Fluoralkyle gebildet werden und haben großen Einfluss auf die Stabilität und Flüchtigkeit des Prekursors.



R1 = R2 = CH₃

R1 = R2 = C(CH₃)₃

R1 = CH₃, R2 = C(CH₃)₃

R1 = CH₃, R2 = CF₃

R1 = C(CH₃)₃, R2 = CF₃

R1 = R2 = CF₃

R1 = R2 = C₆H₅

Acetylacetonate (acac)

Tetramethylheptandionate (thd)

1,1-Dimethylhexan-3,5-dionat (dhd)

Trifluoroacetylacetonate (tfa)

Trifluorodimethylhexanedionate (fdh)

Hexafluoroacetylacetonate (hfa)

Dibenzoylmethanate (dbm)

Abbildung 2.11: Beispiele für β -Diketonate Liganden, nach [41]

Durch geeignete Auswahl der Liganden können die Eigenschaften der β -Diketonate in weiten Bereichen eingestellt werden. So steigt zum Beispiel die Flüchtigkeit des Prekursors mit der räumlichen Ausdehnung der beiden Alkyle und mit deren Fluorgehalt [40]. Eine Erhöhung

der Ligandengröße führt zu einer Erhöhung der Flüchtigkeit, weil das innenliegende Metallion von molekularen Wechselwirkungen abgeschirmt wird. Im Falle der Fluorsubstitution wird die abschirmende Wirkung durch den im Vergleich zu Wasserstoff wesentlich höheren Atomradius der Fluoratome erhöht. Allerdings hat es sich herausgestellt, dass Verunreinigungen mit Halogenen einen negativen Einfluss auf die Filmeigenschaften haben.

Durch die bessere Abschirmung des innenliegenden Metallions wird gleichzeitig die Stabilität des Prekursors, also die Widerstandsfähigkeit gegen Oligomerbildung, sowie gegen Zersetzung durch Wasser oder Sauerstoff, erhöht. Erdalkalimetalle (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) mit ihren relativ kleinen Ladungs- zu Radiusverhältnissen lassen sich eigentlich nur mit Hilfe von β -Diketonat Prekursoren in MOCVD-Prozessen nutzen [42]. Die Flüchtigkeit dieser Verbindungen lässt sich durch den Einsatz von Komplexbildnern (z.B. tetraglyme [43], tmdeta), die ebenfalls zur Abschirmung des Metallions beitragen, noch weiter erhöhen. Gordon, Barry et al. gaben in ihrer Veröffentlichung [44] einen ausführlichen Überblick über Kombinationen von Liganden und Addukten, welche die Synthese bei Raumtemperatur flüssigen Erdalkali-Prekursoren ermöglichen.

b) Verdampfer

Da die metallorganischen Prekursoren zur Abscheidung elektrokeramischer Dünnschichten bei Raumtemperatur in fester und flüssiger Form vorliegen, müssen sie durch ein geeignetes Verfahren in die Gasphase überführt werden. Bei Flüssigkeiten mit ausreichend hohem Dampfdruck, wie z.B. Titan-Isopropoxid oder Tetraethylblei, kann dieser Dampf direkt genutzt werden. Für Feststoffe sind thermische Verdampfungsverfahren erforderlich, bei denen die Substanzen direkt oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst auf ihren Siedepunkt erhitzt werden.

Die bekannteste Methode zum Überführen flüssiger Prekursoren in die Dampfphase ist das Bubbler Verfahren. Ein Trägergas wird durch eine Gaswaschflasche (Bubbler) geleitet, die mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gefüllt ist. Die Trägergasbläschen steigen in der Flüssigkeit auf und reichern sich mit dem Dampf an. Oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich ein Gemisch aus Dampf und Trägergas, das in den Reaktor weitergeleitet wird, siehe Abbildung 2.12.

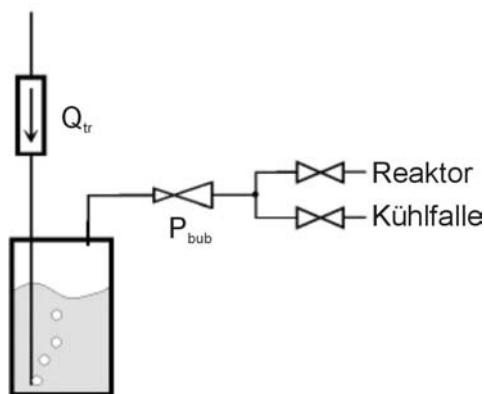


Abbildung 2.12: Arbeitsweise des Bubbler Verfahrens. Hier sind Trägergasfluss Q_{tr} und Druck P_{bub} unabhängige Parameter.

In diesem Verfahren kann der Trägergasfluss Q_{Tr} und Druck P_{Bub} getrennt voneinander geregelt werden. Der Partialdruck des Prekursors im Reaktor P_{Prek} lässt sich leicht über den Gesamtdruck P_{tot} , bzw. Gesamtfluss Q_{tot} im Reaktor berechnen:

$$P_{Prek} = P_{vap} \cdot \frac{Q_{tr}}{Q_{tot}} \cdot \frac{P_{tot}}{P_{bub}}$$

2.12

Der Dampfdruck P_{vap} der Flüssigkeit hängt von der Temperatur der Flüssigkeit ab. Dieser Zusammenhang kann durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung, 2.13, beschrieben werden.

$$\frac{d(\ln P_{\text{vap}})}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow P_{\text{vap}} = A \cdot e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \text{ mit } \Delta H \neq f(T) \quad 2.13$$

Feste Prekursoren können sublimiert werden. Derartige Quellen haben jedoch zwei wesentliche Nachteile: Zum einen muss der Prekursor zum Erreichen eines ausreichend hohen Dampfdrucks stark erwärmt werden, zum anderen hängt die Sublimationsrate in hohem Maße von der Oberfläche des Prekursorpulvers ab. Dessen Oberfläche nimmt aber mit der Zeit nichtlinear ab, da die kleineren Partikel zuerst aufgebraucht werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin die Feststoffe in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen und dann gezielt zu verdampfen. Feste Prekursoren, die in einem Lösungsmittel gelöst sind, haben den Vorteil, dass sie relativ unproblematisch bei Raumtemperatur gemischt, dosiert und transportiert werden können. Erst unmittelbar vor der Abscheidung wird die Lösung dann verdampft, das Material in den Leitungen und im Vorratstank wird daher thermisch nicht belastet und dem Verdampfer wird stets frische Lösung mit konstanter Zusammensetzung zugeführt.

Grundsätzlich können zwei Verfahren unterschieden werden, die zur Verdampfung von Lösungen eingesetzt werden: Die Kontakt-Verdampfung, hier verdampft die Flüssigkeit schlagartig im Kontakt mit einer heißen Oberfläche (z.B. Fritte), und die kontaktlose Verdampfung, bei der die Lösung tröpfchenweise oder als Aerosol in einen heißen Gasstrom injiziert wird und dort berührungsfrei verdampft. Beide Verfahren erfordern eine exakte Regelung der Temperatur. Beim Kontakt-Verdampfer beeinflusst die Verdampfungswärme die Temperatur der Fritte, was die Verdampfungsrate limitiert. Unerwünschte Effekte sind Kondensation und Zersetzung der Prekursoren im Verdampfer. Diese verursachen Unregelmäßigkeiten bei der Verdampfungsrate, d.h. Komponenten können verstopfen und nicht bemerkte Kondensationsreste können einen Memory-Effekt verursachen, d.h. eine Verschiebung der Verdampfungsrate in aufeinanderfolgenden Abscheidungen.

Bei einem Gemisch verschiedener Prekursoren besteht zudem noch das Problem, dass in einem Verdampfer alle Prekursoren gleichzeitig verdampft werden. Wird das Arbeitsfenster nicht aufeinander abgestimmt, kommt es zu selektiver Verarmung, wodurch die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials beeinflusst wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Verdampfersysteme sind Vertreter beider Klassen: Das ATMI LDS-300B ist ein Kontaktverdampfer und der TRIJET Verdampfer von JIPELEC arbeitet in berührungsfreier Verdampfung. Die Verwendung verschiedener Einspritzdüsen erlaubt, es Heterostrukturen zu wachsen [45, 46].

c) MOCVD Reaktoren

Das Kernstück jeder CVD-Anlage ist der Reaktor, in dem die eigentliche Abscheidung stattfindet. Hier unterscheidet man zwei grundlegende Konzepte: Heißwandreaktoren und Kaltwandreaktoren. Heißwandreaktoren sind isotherme Öfen, die von allen Seiten her gleichmäßig beheizt werden. In diesen Reaktoren findet das Schichtwachstum nicht nur auf dem Substrat statt, sondern auf sämtlichen Oberflächen. Mit zunehmender Schichtdicke auf den Außenwänden wächst daher das Risiko, dass sich lose Partikel bilden und so die Anlage kontaminieren. Ein weiterer Nachteil dieses Anlagenkonzeptes, der sich vor allem beim Einsatz metallorganischer Prekursoren bemerkbar macht, besteht darin, dass die Prozessgase sehr lange hohen Temperaturen ausgesetzt sind, bevor sie auf der Oberfläche reagieren. Homogene Nebenreaktionen in der Gasphase, die zur Zersetzung der Prekursoren führen, können die

Folge sein. Aus diesen Gründen werden Heißwandreaktoren zur Herstellung elektrokeramischer Dünnschichten relativ selten eingesetzt.

Beim Kaltwandreaktor wird nur der Suszeptor auf Prozesstemperatur gebracht, die Reaktorwände werden gekühlt. Aufgrund der niedrigen Temperatur der Wände wird dort relativ wenig Material abgeschieden, der Grad der Verunreinigung und der damit verbundene Reinigungsaufwand ist deutlich kleiner als beim Heißwandreaktor. Da die Prozessgase erst unmittelbar über der Suszeptoroberfläche auf Reaktionstemperatur gebracht werden, ist die Gefahr von parasitären Gasphasenreaktionen gering.

Der einfachste Aufbau eines Horizontalreaktors ist auf der linken Seite von Abbildung 2.13 dargestellt [47]. Hier wird das Gemisch aus Prekursor- und Trägergasen über das heiße Substrat geleitet. Der Prozessdruck liegt in der Regel zwischen 0,1 und 10mbar, um Vorreaktionen in der Gasphase zu vermeiden. Der Gasfluss ist laminar. Turbulenzen müssen vermieden werden, da sie unregelmäßiges Wachstum hervorbringen. Die Verkipfung des Substrats um den Winkel α kompensiert inhomogene Abscheidung über den 1 bis 6“ großen Substraten. Die Verkipfung und der Trägergasfluss müssen derart aufeinander abgestimmt werden, so dass eine gleichmäßige Beschichtung zustande kommt.

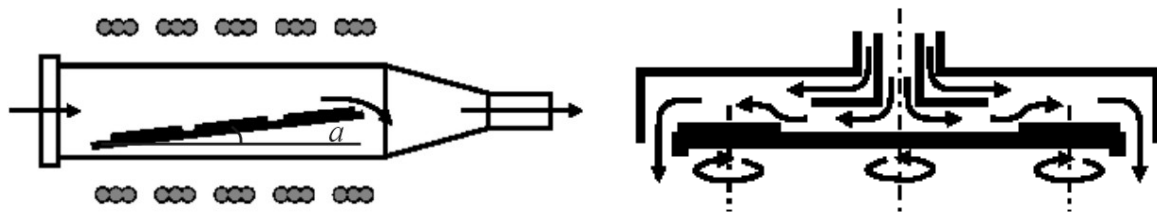


Abbildung 2.13: prinzipieller Aufbau des Horizontalreaktors. Links mit gekippter Suszeptorebene und rechts Planetenreaktor mit rotierendem Suszeptor und Satelliten.

Eine bedeutende Weiterentwicklung des Horizontalreaktors stellt der Planetenreaktor dar, siehe Abbildung 2.13 auf der rechten Seite. Beim Planetenreaktor werden die Prozessgase in der Mitte eingeleitet und über einen außenliegenden Kollektorring wieder abgesaugt. Aus der radialen Ausbreitung der Gase in Kombination mit der reibungsbedingten Grenzschicht über dem Suszeptor resultiert ein genau definierter linearer Abfall der Wachstumsrate. Dieser lineare Abfall wird durch Rotation der einzelnen Satelliten um ihre eigene Achse kompensiert, so dass sich eine gleichmäßige Schichtdicke ergibt. Um geringfügige radiale Inhomogenitäten auszugleichen, rotiert der komplette Suszeptor um seine Symmetrieachse. Die daraus resultierende Bewegung der Wafer ähnelt der eines Planetengetriebes, daher resultiert der Name dieses Reaktortyps. Das Konzept wurde von Philips entwickelt und 1994 von der Firma AIXTRON eingeführt [48].

Transportphänomene wie Strömung, Massentransport und Wärmetransport bestimmen die Zufuhr der gasförmigen Prekursoren zur Schichtoberfläche und beeinflussen die Reaktionen in der Gasphase. Durch Druckgradienten werden Strömungen verursacht, welche die Prozessgase vom Einlass über den Suszeptor bis zum Auslass transportieren. Konzentrationsgradienten führen zu einer Diffusion zum Substrat hin und durch Konvektion entsteht thermischer Auftrieb, der einen Transport vom darunterliegenden Substrat weg bewirkt.

Die freie Weglänge der Gasteilchen λ lässt sich aus der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen bestimmen, siehe Formel 2.14.

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}nd^2} = \frac{k_B T}{\pi\sqrt{2}pd^2} \quad 2.14$$

Hier ist d der Radius der Moleküle und n die Konzentration des Gases. Ersetzt man n durch $p/k_B T$, so erhält man die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur und vom Druck.

Die Transportmechanismen werden durch die hydrodynamischen Eigenschaften des Reaktors (Geometrie, Oberflächenbeschaffenheit) und der Prozessgase (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Viskosität) beeinflusst. Zur Charakterisierung der wesentlichen Transportprozesse wurden dimensionslose Zahlengruppen eingeführt,

Das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ zu den charakteristischen Reaktordimensionen L wird durch die Knudsen-Zahl K_n beschrieben. Dieser Parameter liefert Aufschluss darüber, ob ein Gasstrom als kontinuierliches Fluid oder in Gestalt seiner Einzelmoleküle betrachtet werden muss. Liegt K_n unter 0,01, so dominieren die Stöße der Moleküle untereinander und das Gas kann als Kontinuum angesehen werden. Ist $K_n > 10$, dann stoßen die Gasteilchen vorwiegend mit den Reaktorwänden zusammen.

Die Reynolds-Zahl Re , Gleichung 2.15, berücksichtigt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Reibungskräften in fließenden Medien. Die Reynoldszahl gibt eine Abschätzung, wann eine laminare Strömung in eine turbulente übergeht. Da die charakteristischen Größen für die charakteristische Länge L im Reaktor und die Ausdehnung der Strömungsturbulenzen unterschiedlich ist, können Werte < 100 als laminar betrachtet werden.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \quad 2.15$$

Mit Hilfe der Rayleighzahl kann über das Verhältnis von Auftriebskraft zu viskoser Reibung die Stärke der natürlichen Konvektion im Reaktor abgeschätzt werden. Die Auftriebskräfte sind eine direkte Folge von Dichteveränderungen der Prozessgase aufgrund von Temperaturgradienten, seltener auch eine Folge von Konzentrationsgradienten. Die Rayleighzahl R_a ergibt sich aus dem Produkt der Prandtl- und Grashof-Zahl, wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient, g die Erdbeschleunigung, h die Höhe zwischen Suszeptor und Reaktordecke, ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Gaseinlass, c_p die spezifische Wärmekapazität und λ_w Wärmeleitfähigkeit beschreibt.

$$Ra_t = Gr_t \cdot Pr = \frac{\alpha g h^3 \Delta T}{v_k^2} \cdot \frac{c_p \cdot \eta}{\lambda_w} \quad 2.16$$

Die Konvektionsvorgänge in einem Horizontalreaktor, in dem das Substrat parallel zum Gasstrom angeordnet ist, können durch die klassische Rayleigh-Bénard-Konvektion zwischen zwei differentiell geheizten, parallelen und unendlich ausgedehnten Ebenen beschrieben werden [49]. Mit diesem Modell kann das Strömungsverhalten durch die Auftragung der Rayleigh- gegen die Reynolds-Zahl des Reaktors vorhergesagt werden. Oberhalb einer kritischen Rayleigh-Zahl von $R_{ak} = 1708$ können sich longitudinale, und bei ausreichend kleiner Reynoldszahl auch noch transversale Konvektionswirbel bilden, die der laminaren Strömung überlagert sind. Unterhalb der kritischen Rayleigh-Zahl spielen laterale Konvektionseffekte keine Rolle mehr. Da die Rayleigh- und die Grashof-Zahl proportional zum Quadrat der Dichte sind, lässt sich die Konvektion durch Absenken des Arbeitsdruckes reduzieren.

Wenn die Rayleighzahl unter dem kritischen Wert R_{ak} liegt und Re ausreichend groß ist, kann das Rayleigh-Bénard-Modell durch das wesentlich einfachere Grenzschichtmodell von Schlichting [50] ersetzt werden. Betrachtet man einen laminaren, horizontalen Fluss an Prekursorgasen über der Substratoberfläche, siehe Abbildung 2.14, dann kann die Gasgeschwindigkeit direkt auf der Substratoberfläche als null betrachtet werden. Es bildet sich eine Grenz-

schicht $\delta_v(x)$ aus mit einem Geschwindigkeitsgradienten zwischen dem Substrat und der maximalen Gasgeschwindigkeit.

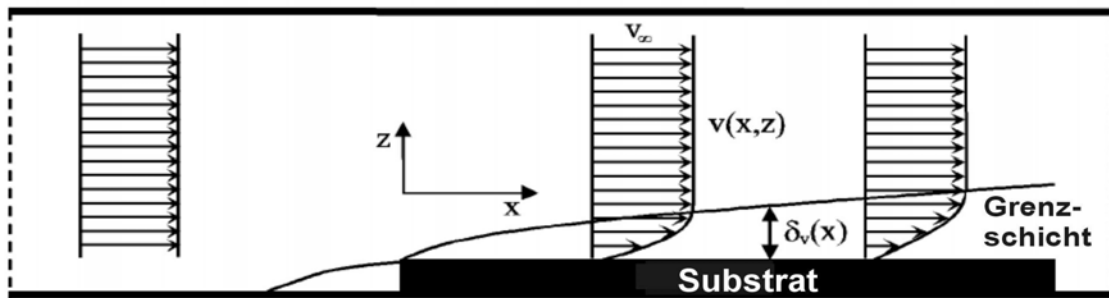


Abbildung 2.14: Verteilung der Gasgeschwindigkeit über dem horizontal liegendem Substrat in einem MOCVD Reaktor. [51]

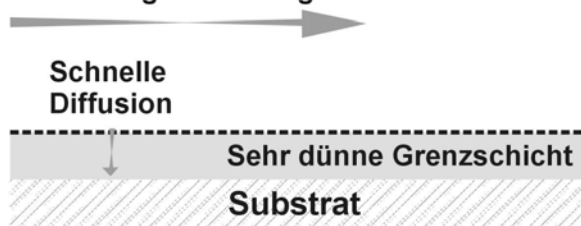
Die Dicke der Geschwindigkeitsgrenzschicht $\delta_v(x)$ ist definiert als der Wert, bei dem die parallele Geschwindigkeitskomponente $v(x,z)$ 99% der freien Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor beträgt. Die Dicke dieser Grenzschicht kann durch folgende Größe bestimmt werden.

$$\delta_v(x) \propto \sqrt{\frac{x}{\text{Re}}} \quad 2.17$$

Neben der Geschwindigkeitsgrenzschicht baut sich über dem Substrat noch eine Diffusionsgrenzschicht auf, vorausgesetzt die Reaktion ist nicht kinetisch limitiert (siehe Abbildung 2.15) was vor allen Dingen bei niedriger Wachstumstemperatur der Fall ist.

Kinetisch kontrolliertes Wachstum

Tiefe Temperatur
Tiefer Druck
Hohe Gasgeschwindigkeit



Transportkontrolliertes Wachstum

Hohe Temperatur
Hoher Druck
Geringe Gasgeschwindigkeit

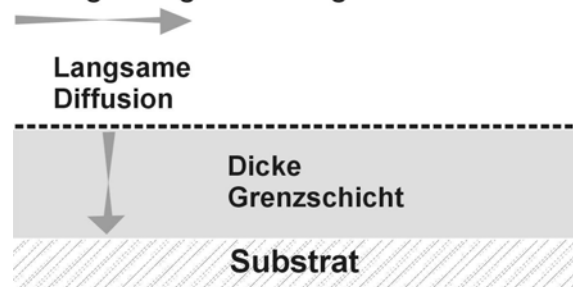


Abbildung 2.15: Prozessbedingungen, die ein kinetisch kontrolliertes und Massentransportkontrolliertes Wachstum fördern.

Nur Prekursormoleküle innerhalb dieser Grenzschicht können zum Schichtwachstum beitragen. Damit wird das Wachstum durch die Diffusion zum Substrat limitiert. Daher spricht man auch von diffusionskontrolliertem Wachstum. Da dieser Prozess nicht getrennt vom Transport durch den Gasfluss betrachtet werden kann, wird die allgemeinere Bezeichnung transportlimitiertes Wachstum benutzt. Die Diffusionsgrenzschicht vergrößert sich durch eine geringe Gasgeschwindigkeit und ein erhöhter Druck vermindert nach Gleichung 2.14 die freie Weglänge der Teilchen.

Im Grenzfall einer unendlich kleinen Wachstumsrate ist die Gasphase über dem Substrat thermodynamisch im Gleichgewicht mit der festen Phase der wachsenden Schicht. Für einen isobar-thermischen Prozess im Gleichgewichtsfall strebt die freie Enthalpie G_p (Gibbssche freie Energie) aller Reaktionspartner ein Minimum an, ihre Änderung ΔG_p ist also maximal negativ.

$$\Delta G_p = \Delta G_{f, \text{Produkte}} - \Delta G_{f, \text{Edukte}} \quad 2.18$$

Das Bestreben des Prozesses, einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist die treibende Kraft des Schichtwachstums [37]. Damit ein Schichtwachstum stattfinden kann, muss der Prozess sich im dynamischen Ungleichgewicht befinden. Erst bei einer Übersättigung der Prekursoren in der Gasphase wird der Film wachsen. Die Wachstumsrate ist dabei durch die Reaktionskinetik und der Massentransport zum Substrat limitiert.

Die Größe der Aktivierungsenergie bestimmt die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit, während die freie Enthalpie ein Maß für die Triebkraft der Reaktion darstellt und dadurch die Stabilität der entstehenden Produkte bestimmt [52]. Materialien mit katalytischen Eigenschaften, wie z.B. Platin, können die benötigte Aktivierungsenergie noch selektiv erniedrigen.

Die Wachstumsrate j folgt unter diesen Bedingungen einem Arrhenius Verhalten:

$$j_R = A \cdot \exp(E_A / RT), \text{ mit } A = \text{const} \quad 2.19$$

Mit E_A als Aktivierungsenergie, R als Gaskonstante und T als Temperatur.

Dieser sogenannte reaktionslimitierte Bereich wird hauptsächlich durch die Temperatur und die Aktivierungsenergie bestimmt. Dabei ist aber zu beachten, dass die meisten Prekursoren nicht in einem einzigen Reaktionsschritt zerfallen und somit der langsamste Schritt für die Reaktion entscheidend ist. Deshalb beobachtet man i.A. nur eine effektive Aktivierungsenergie. Für Mehrkomponentensysteme bei denen jeder Precursor eine andere Aktivierungsenergie haben kann, muss untersucht werden inwiefern sich die Prozessfenster überschneiden.

Zu hohen Temperaturen hin kann die Reaktionsrate nicht exponentiell anwachsen und wird durch den Massentransport an Prekursoren limitiert. Für den einfachen Fall der Limitierung durch die Diffusion im Gasraum wird die Reaktionsrate fast temperaturunabhängig und nur durch den Massentransport der Prekursoren bestimmt:

$$j_T = B \cdot T^{-1/6}, \text{ mit } B = \text{const} \quad 2.20$$

Die schwache Abhängigkeit beruht auf der Änderung der freien Weglänge durch die Dichteabnahme der Prozessgase bei Erwärmung. Die gesamte Wachstumsrate, sowohl der reaktionslimitierte Anteil, als auch der transportlimitierte Anteil kann durch die Gleichung 2.21 zusammengefasst werden.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_R} + \frac{1}{j_T} \quad 2.21$$

Dies wird in Abbildung 2.16 am Beispiel von polykristallinem Silizium demonstriert. Im kinetisch kontrollierten Bereich (Kurve A) nimmt die Wachstumsrate exponentiell mit der Temperatur zu, während das massentransport kontrollierte Wachstum (Kurve B) praktisch linear verläuft. Die als Überlagerung experimentell beobachtete Reaktionsrate ist durch Kurve C repräsentiert.

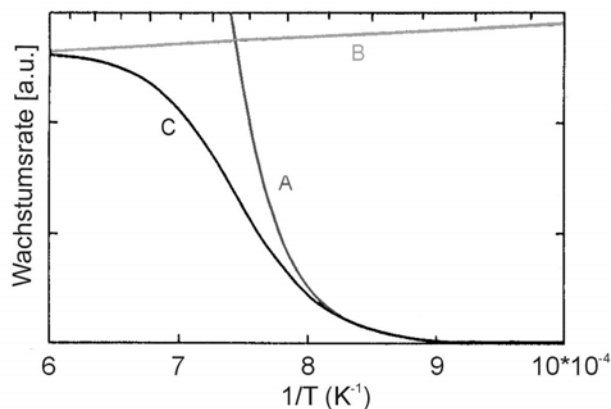


Abbildung 2.16: Wachstum von polykristallinem Silizium mit SiCl_4 Prekursor, Kurve C. Die Kurve A zeigt den theoretischen Verlauf des kinetisch kontrollierten Wachstums und die Kurve B den theoretischen Verlauf des transportkontrollierten Wachstums [41].

Zu sehr hohen Temperaturen hin beobachtet man eine weitere Reduktion der Wachstumsraten. Dies lässt sich auf Vorreaktionen in der Gasphase zurückführen. Ein weiteres Problem das in diesem Zusammenhang in Erscheinung tritt ist die durch Vorreaktionen u.U. ausgelöste Partikelbildung.

Aus diesen Betrachtungen der Reaktionskinetik ergeben sich auch einige generelle Gesichtspunkte für die konforme Abscheidung über komplexe Oberflächenstrukturen. Der sogenannte reaktionslimitierte Bereich wird hauptsächlich durch die Temperatur und die Aktivierungsenergie bestimmt, d.h. eine erhöhte Prekursorkonzentration bewirkt keine weitere Erhöhung der Wachstumsrate und auch schlechter zugängliche Oberflächenbereiche können so im Bereich des kinetischen Wachstumslimits liegen. Damit eignet sich dieser Bereich besonders gut für konforme Abscheidungen. Da die bisherige Diskussion unter der Annahme der Gültigkeit des Kontinuummodells der Strömungsmechanik geführt wurde, ergeben sich zusätzliche Forderungen bei sehr kleinen Strukturen, die in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle liegen.

Nach Gleichung 2.14 kann die freie Weglänge der Gasteilchen berechnet werden. Bei einem Druck von $0,5 \cdot 10^{-3}$ mbar ist die freie Weglänge von Luft 20cm. Um konforme Abscheidungen zu erreichen ist diese Weglänge viel zu groß, da Strukturgrößen von kleiner als $1 \mu\text{m}$ beschichtet werden sollen. Eine Abscheidung über kleinere Strukturen, als der freien Weglänge kann durch Reflexionen der Prekursormoleküle an den Strukturen des Substrats erfolgen. Um dies zu ermöglichen, dürfen die Moleküle sich nicht beim ersten Stoß bereits auf der Oberfläche anlagern, siehe Abbildung 2.17. [53]

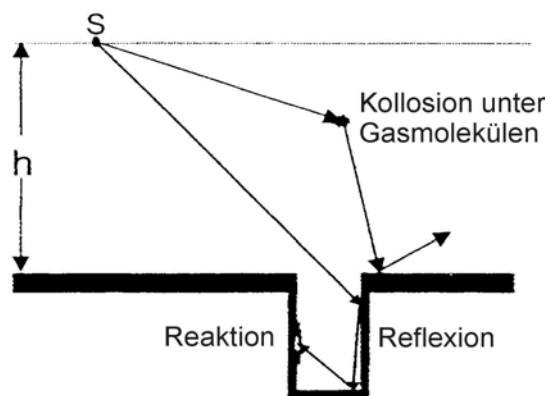


Abbildung 2.17: Bei Strukturgrößen in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasteilchen wird Reflexion an den Wänden benötigt, um die Strukturen konform zu bedecken.

3 Experimentelles

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die experimentellen Methoden, die bei der Durchführung dieser Arbeit schwerpunktmäßig eingesetzt wurden. Dies sind zum einen eine Beschreibung der MOCVD Anlage, mit denen die hoch- ϵ Materialien abgeschieden wurden und zum anderen die verschiedenen Analysemethoden, die notwendig waren, die Filme zu charakterisieren.

3.1 MOCVD

Der Aufbau dieser Anlage besteht aus dem Aixtron 2600G3 Reaktor und einem entsprechenden Verdampfer für die Prekursoren. Das Konzept des G3 – Reaktors hat sich auf dem Gebiet von III-V Halbleitern bereits etabliert, großflächig wird eine gute Homogenität bei hoher Effizienz erreicht. Jedoch musste die Anlage für die Herstellung von keramischen Materialien modifiziert werden, da nun Prozesse unter Sauerstoff und bei einem niedrigeren Druck gefahren wurden. Zudem wurde ein Verdampfersystem, im englischen *Liquid-Delivery-System*, kurz LDS genannt, in das Anlagenkonzept integriert. Hier werden die gelösten, metallorganischen Substanzen verdampft, bevor sie als Dampf in den Reaktor eingeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Verdampfersystemen gearbeitet, dem ATMI LDS-300B und dem TRIJET Verdampfer von Jipelec.

3.1.1 Prekursoren

a) Abscheidung von BST, STO

Die Auswahl der Prekursoren für die Abscheidung der hoch- ϵ Oxide ist durch die Schwierigkeiten bei der Entwicklung geeigneter Prekursoren für die Erdalkalimetalle bestimmt. Es stehen praktisch nur die M-(thd)₂ Verbindungen zur Verfügung. Deshalb wurde mit Ti(O-iPr)₂(thd)₂ ein damit kompatibler Titan-Prekursor entwickelt [54], der auch hier eingesetzt wurde. Bei den hier verwendeten Prekursoren handelt es sich um jeweils 0,35molare Lösung von Ba(thd)₂ und Sr(thd)₂ und eine 0,4molare Lösung von Ti(O-iPr)₂(thd)₂, die von der Fa. ATMI bezogen wurden. Als Lösungsmittel diente Butylazetat mit verschiedenen Stabilisatoren. Anfänglich wurde Tetraglyme und später auf Amide basierte Adukte verwendet. In der Anwendung mit dem Trijet Verdampfer wurde grundsätzlich eine 0,05molare Lösung gewählt.

Die Kombination dieser Prekursoren liefert befriedigende Ergebnisse für die Herstellung von BST und STO im Temperaturbereich oberhalb von 520°C. Für die Abscheidung bei tieferen Temperaturen, wie es für verschiedene Anwendungen und vor allem auch für die konforme Abscheidung gefordert wird, wurde jedoch ein Einbrechen der Effizienz des Titanprekursors beobachtet. Deshalb wurden sowohl Abscheidungen mit PECVD als auch die Entwicklung alternativer Prekursoren vorgeschlagen. Von Jung-Hyun Lee et. al. [55] wurde ein neuer Titan-Prekursor zur Herstellung von BST vorgestellt, Ti(dmae)₂. Dabei steht [dmae] für 2-dimethylaminoethanolate. In Kombination mit oben vorgestellten Ba(thd)₂ und Sr(thd)₂ konnte BST bei einer Wachstumstemperatur von 420 – 500°C abgeschieden werden. Weitere Pre-

kursentwicklungen für Titan und andere IVb - Metalle wurden von der Gruppe um Prof. R.A. Fischer und Dr. Anjana Devi an der RUB durchgeführt. Die für erste Tests in unserem Reaktor verwendeten Prekursoren werden in folgenden beschrieben.

b) Test neuer Prekursoren für TiO_2 , und andere Gruppe IVb Oxide

Bei dieser Entwicklung sollten die thermischen Eigenschaften des Prekursors durch gezielte Veränderung der Liganden erreicht werden. Ausgehend vom $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{thd})_2$ wurde durch Einbau von Esterkomplexen an der Seitenkette eines β -Diketonat Liganden ein monomerer Komplex gebildet. Abbildung 3.1. zeigt die Struktur des neuen Titanprecursors: $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{tbaoc})_2$, bis-isopropoxy-bis-tertiarybutyl-acetoacetatetitanium. Detaillierte Beschreibung findet sich dazu in Bhakta et.al. [51].

Der neue Titankomplex hat reduzierte Luft- und Feuchtigkeitssensitivität, eine verbesserte Flüchtigkeit, thermische Stabilität und eine längere Lebenszeit in gelöstem Zustand. Es konnte in thermogravimetrischen Messungen gezeigt werden, dass der neue Precursor bei einem vernachlässigbaren Rest <2% fast vollständig unter Stickstoff verdampft. Die Zersetzungstemperatur ist mit 225°C niedriger, als beim $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{thd})_2$, das sich in zwei Schritten bei 275 und 356°C zersetzt.

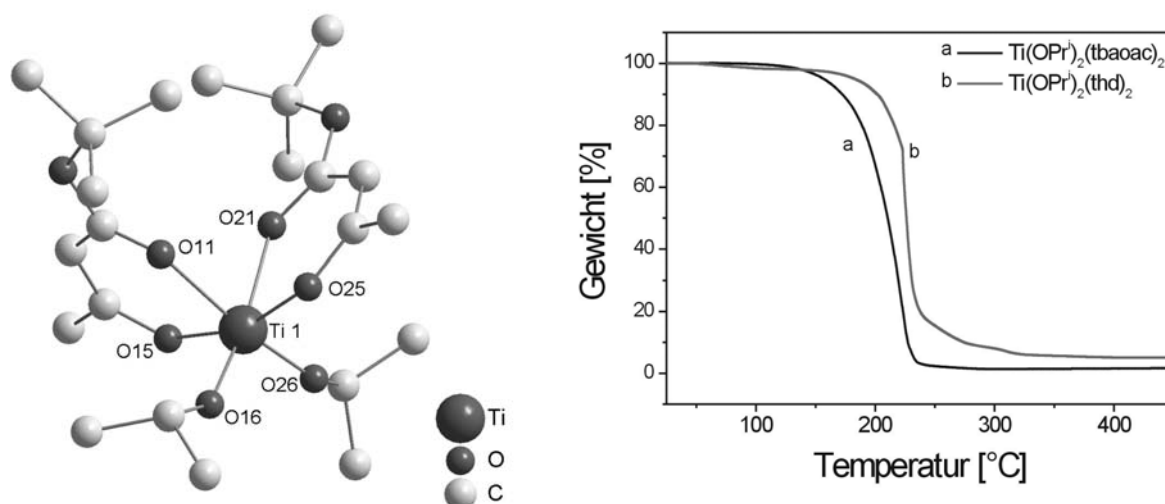


Abbildung 3.1: Auf der linken Seite befindet sich die Molekülstruktur des $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{tbaoc})_2$ Precursors, und auf der rechten Seite die thermogravimetrische Analyse dieses Precursors im Vergleich mit dem $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{thd})_2$ unter Stickstoffatmosphäre. Die Aufheizrate beträgt $5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

In isothermischen Untersuchungen innerhalb von $80 - 200^\circ\text{C}$ hat sich herausgestellt, dass der Precursor über eine lange Zeitspanne (300min) bei einer höheren Sublimationsrate als der $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{thd})_2$ Precursor und in konstanter Rate sublimiert.

Die analogen Komplexe für das $\text{Zr}(\text{O-iPr})_2(\text{tbaoac})_2$ [57, 58] und das $\text{Hf}(\text{O-iPr})_2(\text{tbaoac})_2$ [59] wurden ebenfalls synthetisiert und getestet. Die Thermogravimetrie, Abbildung 3.2, zeigt für Zirkon und Hafnium ein ähnliches Verhalten, eine durch die höhere Masse bedingte, leicht ansteigende Verdampfungstemperatur, jedoch eine nicht ganz so perfekte Verdampfungscharakteristik.

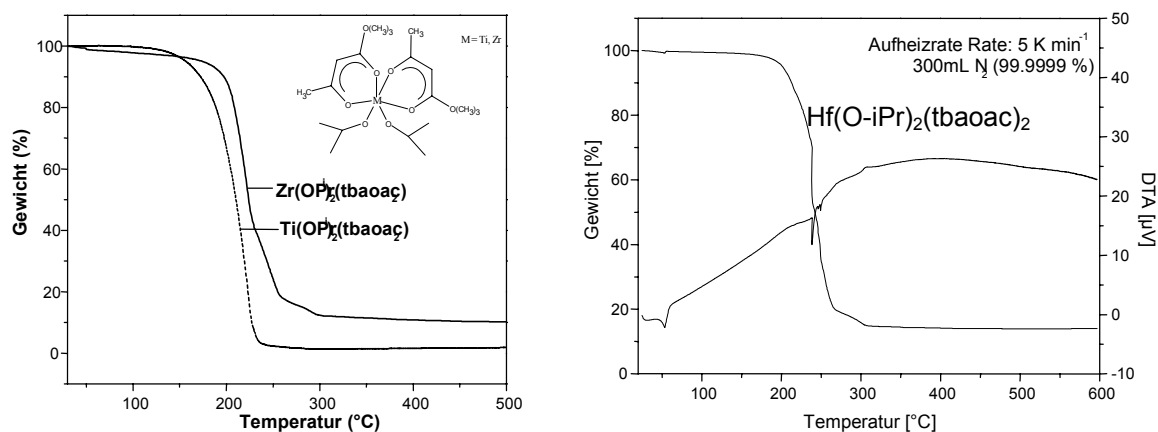


Abbildung 3.2: Thermogravimetrische Analyse der verschiedenen Ti- Zr- und $\text{Hf}(\text{OPr}^i)_2(\text{tbaoac})_2$ Prekursoren im Vergleich. Für das Hafnium, rechts, ist zusätzlich die DTA Kurve gezeigt.

c) 'Single-source' Prekursor für SrTa_2O_6

Dünne Schichten von $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) haben ein großes Anwendungspotential im Bereich von FRAMs. Verschiedene konventionelle Prekursoren wie $\text{Sr}(\text{thd})_2$, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ oder $\text{Ta}(\text{O-iPr})_4(\text{thd})$ sind generell schlecht kompatibel, da sie unterschiedliche physikalische Eigenschaften und Zersetzungscharakteristiken aufweisen. Deshalb wurden auch spezielle Kombinations-Prekursoren, bei denen ein Molekül zumindest zwei Metallatome in der gewünschten Zusammensetzung enthält entwickelt. So konnte z.B. erfolgreich ein $\text{Sr}(\text{Ta}(\text{O-iPr})_6)_2$ Prekursor getestet werden [13, 60-62], der dann nur noch mit einem Bismut Prekursor kombiniert werden muss. Derartige Prekursoren eignen sich direkt zur Abscheidung von SrTa_2O_6 .

Die Vorgabe des Mischungsverhältnisses durch das Prekursormolekül birgt den Nachteil, die Wahl der Prozessparameter zu limitieren, weil nur unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Druck, Gasfluss, siehe Kapitel 4.3) die gewünschte Zusammensetzung erreicht werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde ein leicht verändertes Molekül mit der chemischen Formel $\text{Sr}(\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3))_2$ verwendet. Dieser von der Firma KOJUNDO, chem. lab. bezogene Prekursor war in 0,05molarer Konzentration in Toluol gelöst.

3.1.2 Verdampfertechnik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verdampfersysteme getestet. In beiden Fällen handelt es sich um ein *Liquid delivery system*, LDS. Das bedeutet, die in einem Lösungsmittel gelösten Prekursoren liegen in bekannter Konzentration vor und werden in definierten Mengen zur Verdampfung gebracht. In beiden Systemen ist der Übergangsbereich vom flüssigen in den gasförmigen Zustand der Prekursorlösung der technologisch herausfordernde. Von Februar 1999 bis Oktober 2001 wurde das Verdampfersystem von ATMI, LDS-300B für die Produktion von BST und STO eingesetzt und seit Mai 2002 wurden mehr als 500 Abscheidungen mit dem neuen TRIJET System von Jipelec gemacht. Die mittlerweile abgeschiedenen Materialien erstrecken sich von BST, STO, TiO_2 , ZrO_2 , SrTa_2O_6 bis zu HfO_2 .

In beiden Systemen können bis zu vier verschiedene Quellen mit Prekursorlösungen verwendet werden. Es gibt zwei wesentliche Unterschiede zwischen beiden Systemen. Zum einen mischt der ATMI Verdampfer die Prekursorlösungen bevor sie verdampft werden, während beim Trijet-Verdampfer jede Quelle einen separaten Zugang in den Verdampfungsraum hat, was eine Vielzahl an zusätzlichen Möglichkeiten eröffnet. Nun können Schichten mit unterschiedlichen Gradienten entlang der Wachstumsrichtung produziert werden, oder Proben mit unterschiedlicher Grenzfläche von Interface und Bulk oder geschichtetes Wachstum unterschiedlicher Materialien [45, 46].

Zum anderen handelt es sich beim ATMI Verdampfer um einen Kontaktverdampfer, weil die Verdampfung an einer gesinterten Metallfritte erfolgt, während beim Trijet Verdampfer die Flüssigkeitströpfchen auf dem Weg durch ein beheiztes zylindrisches Rohr verdampft werden, was prinzipiell die Gefahr von Kondensation reduziert. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Systeme detaillierter beschrieben.

a) ATMI-Verdampfer LDS-300B

Dieser Verdampfer besteht im Wesentlichen aus zwei Elementen, dem Mischsystem und der Verdampfungseinheit. Das Mischen von bis zu vier verschiedenen Quellen erfolgt über Magnetventile, die entsprechend der eingestellten Vorgabe durch gepulstes Öffnen und Schließen die gewünschte Zusammensetzung einstellen. Diese Mischung wird dann mit einer sehr präzise arbeitenden Doppelkammerpumpe über einen Pulsdämpfer mit einem Druck von etwa 420psig ($\sim 30\text{bar}$) und einer Geschwindigkeit von 0,08ml/min über eine sehr dünne Kapillare in die Verdampfungskammer eingelassen, siehe Abbildung 3.3. Durch den verringerten Querschnitt erhöht sich die Fließgeschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit sich auf eine gesinterte Metallscheibe bewegt wird und dort, begünstigt durch die große Oberfläche des porösen Materials, augenblicklich verdampft. Diese Metallfritte wird über das Gehäuse und die Auflagefläche bei 240°C stabilisiert. Der Lösungsmittel - Prekursor Dampf wird mittels eines Trägergases (Argon) zum Reaktor hin transportiert. Alle nachfolgenden Verdampferkomponenten und Rohrleitungen bis in den Reaktor werden auf der entsprechenden Verdampfertemperatur (hier 240°C) gehalten, um Kondensationen zu vermeiden. Dieses Verdampfersystem ist mit sog. 'Run-Vent' Ventilen ausgerüstet. Bevor die Dämpfe in den Reaktor eingelassen werden, wird der Gasstrom direkt in die Kühlfalle geleitet, bis der Fluss sich stabilisiert hat. Nach fünf Minuten wird der Weg zur Kühlfalle verschlossen, während gleichzeitig der Weg zum Reaktor hin geöffnet wird.

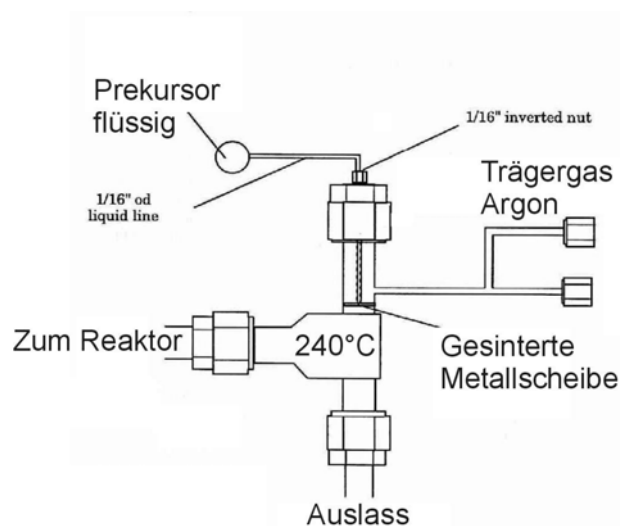


Abbildung 3.3 Zentraler Teil des ATMI Verdampfers. Die Flüssigkeit wird über eine Kapillare auf die gesinterte Metallfritte gepumpt und dort zum Verdampfen gebracht (für BST 240°C). Mit dem Trärgas Argon wird der Lösungsmittel-Prekursor Dampf zur Reaktionskammer transportiert. [63].

Bei dem ATMI-Verdampfer geschieht der Eintritt der Prekursorlösung über eine extrem feine Kapillare. Dadurch wird die Menge der im Verdampferbereich vorliegenden Flüssigkeitsmenge minimal gehalten. Es war daher notwendig, nach jeder Abscheidung die Kapillare gründlich mit Lösungsmittel, hier Butylazetat, zu reinigen, da verbleibende Prekursoren die Kapillare verstopfen würden. Eine Konsequenz daraus ist, dass vor der Abscheidung die Leitungen mit der entsprechenden Prekursorlösung gespült werden mussten, um ein Konzentrationsgefälle innerhalb der Zuleitungen auszugleichen und um einen konstanten Fluss an Prekursorgasen aufzubauen. Diese Gase werden daher zuerst in die Kühlfalle geleitet und erst nach fünf Minuten öffnet sich das Gasventil zum Reaktor und die Leitung in die Kühlfalle wird verschlossen, siehe Abbildung 3.3.

Die Temperaturkontrolle am Verdampfer hat sich als sehr kritisch herausgestellt. Der Verdampfer besteht aus vier Heizmanschetten, wobei sich speziell die Heizung für das Gehäuse mit der Metallfritte und diejenige am Auslass zur Kühlfalle als kritisch erwiesen. Da letztere sehr große Komponenten beheizt, wurde darüber auch die erste Heizzone mit beheizt, was oft zu Temperaturinstabilitäten und infolgedessen zu einer Verstopfung der Metallfritte geführt hat. Durch eine Optimierung der Position dieser Heizmanschetten und speziell der Entkopplung des Temperaturfühlers an der Position der Fritte vom direkten Einfluss der Heizmanschette konnte die Temperatur an der Fritte besser kontrolliert werden. Die Effizienz des Einbaus der Erdalkaliprekursoren konnte infolge dieser Verbesserungen von etwa 15% auf 35 – 45% bei derselben nominellen Temperatur von 240°C gesteigert werden. Aufgrund der besseren Temperaturstabilität konnte gleichzeitig die Lebenszeit der gesinterten Metallscheibe erhöht werden, sodass im Optimalfall 60 – 80 Versuche mit derselben Metallfritte gemacht werden konnten, ohne dass es zu Verstopfungen kam.

Darüber hinaus beeinflusst die Prekursorflussrate das Verdampfungsverhalten. Aufgrund des begrenzten Wärmeübergangs von der Fritte an die Edelstahlwand des Verdampfers kann die Verdampfungswärme bei größeren Flüssen nicht mehr abgeführt werden, sodass sich die Temperatur der Metallfritte verändern kann. Dies kann zu unvollständiger Verdampfung einzelner Prekursoren und letztlich zum Verstopfen der Metallfritte führen, was sich durch einen langsamen Druckanstieg über der Metallscheibe andeutet. Das bedeutet, es besteht nicht viel Spielraum für eine Erhöhung der Prekursorflussrate über den Standardwert von 0.08ml/min, die einer typischen Wachstumsrate der BST Schichten von 2,4nm entspricht. Versuche mit Raten von 0,16 bzw. 0,32ml/min führten zu einer geringfügig bzw. einer deutlich schnelleren Verstopfung. Daher wurde die Prekursorflussmenge grundsätzlich bei 0.08ml/min belassen.

b) TRIJET Verdampfer von JIPELEC

Im Vergleich mit dem ATMI Verdampfer gibt es zwei wesentliche Unterschiede: Die Prekursoren aus den verschiedenen Quellen werden beim Trijet Verdampfer nicht vorher gemischt, sondern separat in die Verdampferkammer eingelassen. Zweitens handelt es sich um einen kontaktfreien Verdampfer, d.h. die Prekursoren verdampfen als kleine Tröpfchen auf dem Weg durch die Verdampferkammer.

Wie bereits beim ATMI Verdampfer können insgesamt vier verschiedene Quellen angesteuert werden. Der Transport der Prekursoren in den Verdampfer erfolgt in diesem Fall passiv, nur durch die Druckdifferenz zwischen dem Reservoir und dem Reaktor. Dabei wird der Druck an jeder einzelnen Quellen durch eine dynamische Regelung mit kontinuierlichem Argonfluss konstant gehalten. Über 1/16" Leitungen werden die Prekursorlösungen zum Verdampfer geführt, der sich zentral über dem Deckel befindet. Die wichtigsten Komponenten in diesem Konzept sind die Einspritzdüsen oder Injektoren genannt. Mit kurzen Impulsen, Öffnungszeiten von 0,8 Millisekunden, bewegen sich kleinste Tröpfchen in den Verdampfer. Mittels Trägergas, das direkt an der Einspritzdüse eingelassen wird, kann eine bessere Verteilung der Tröpfchen erreicht werden. Zudem unterstützt es den Fluss der Prekursorgase in den Reaktor.

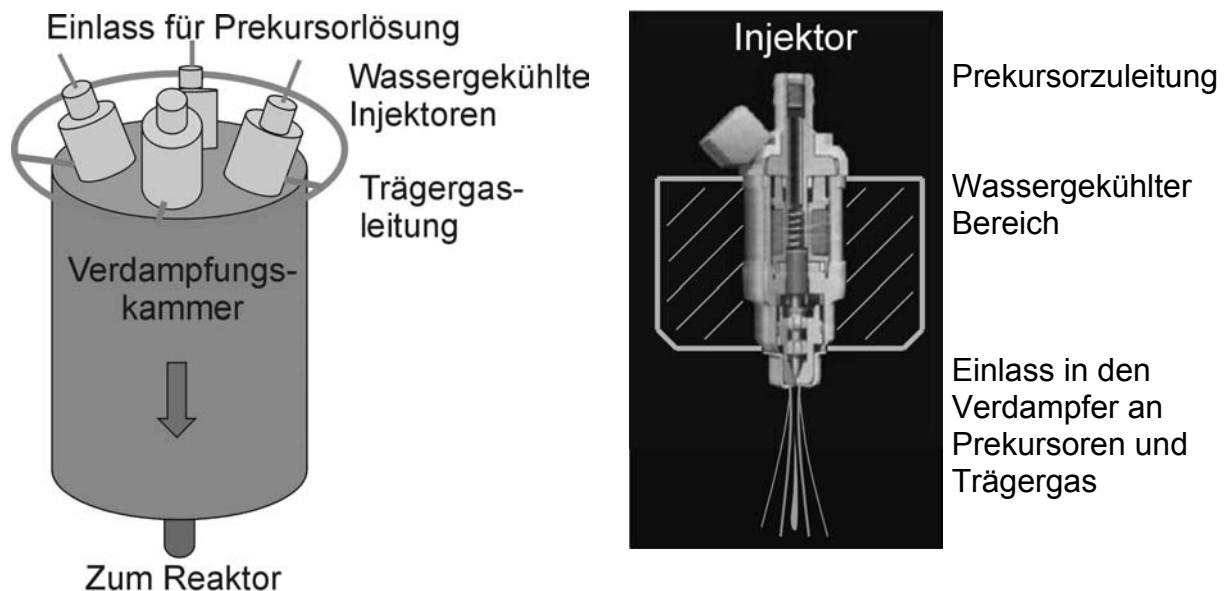


Abbildung 3.4: Der Trijet Verdampfer und rechts ein Injektor [64]

Die Injektoren befinden sich an der Oberseite des Verdampfers, der im Inneren wie ein zylindrisches, aufrechtstehendes Rohr geformt ist. Auf dem Weg in den darunter liegenden Reaktor verdampfen die Tröpfchen. Da die Kammer, in der die Verdampfung erfolgt, wesentlich größer als beim ATMI Verdampfer ist, war es notwendig, sehr viele einzelne Heizzonen zu integrieren. Am Verdampfer sind dies bereits neun verschiedene Heizzonen. Ein sensibler Bereich ist der Einlass der Prekursorlösung an den Injektoren. Die Injektoren müssen zum einen gekühlt werden, da die gelösten Prekursoren sich nicht erwärmen dürfen, weil es zu vorzeitiger Zersetzung kommen könnte. Auf der anderen Seite befindet sich die Unterseite des Injektors über einem Dichtring direkt auf der heißen Abdeckplatte des Verdampfers. Innerhalb von wenigen Millimetern entsteht ein starker Temperaturgradient im Gehäuse des Injektors. Dies ist ein sehr kritischer Bereich und bei nicht richtig eingestellter Temperatur kann es hier leicht zu Kondensation und damit zu einem Verstopfen der Düse kommen.

Das Kernstück der hier verwendeten Injektoren sind durch die Firma Bosch entwickelte Einspritzdüsen für den Kraftfahrzeugmotorenbau. Um Korrosion im Kühlwasser zu vermeiden wurden die Düsen von außen mit Nickel beschichtet. Der generell benutzte Wert der Öffnungszeiten der Injektoren von 0,8ms ist praktisch am unteren Limit. Bei Öffnungszeiten $< 0,4\text{ms}$ ist die Pulslängenstabilität und damit die Reproduzierbarkeit eingeschränkt [65]. Eine Öffnungszeit von 0,8ms entspricht in etwa $5\mu\text{l}$ an Prekursorlösung. Diese untere Grenze hat es erforderlich gemacht die Konzentration der Prekursoren von einer anfänglich 0,35molaren Lösung auf eine 0,05molare Lösung zu reduzieren. Bei den bekannten Einlagerungseffizienzen von etwa 40% entsprechen 6 – 8 Pulse einer atomaren Schicht über dem gesamten Reaktor, was genügend Spielraum erlaubt das Mischungsverhältnis zwischen den einzelnen Quellen zu variieren.

Eine derart verdünnte Lösung hat jedoch auch Nachteile. So fällt auf, dass insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wo die Einlagerung von Kohlenstoff immer schon ein Problem darstellte, dieser Einbau durch den vergrößerten Anteil an Lösungsmittel nun noch gestiegen ist. Um diesen Effekt zu reduzieren wurde der Sauerstofffluss erhöht. Des Weiteren muss der hohe Anteil des verdampften Lösungsmittels im Gasfluss durch die Prekursorinlassdüse berücksichtigt werden, der nicht mehr gegenüber dem Trägergasfluss vernachlässigt werden kann.

Wie Abbildung 3.5 zeigt, wird für beide Verdampfer eine hervorragende Linearität zwischen der Verdampfungszeit, bzw. Pulszahl und der Filmdicke gefunden. Bei der verwendeten Pulsfrequenz von 3Hz entspricht die Abscheidzeit von 500 Sekunden 1500Pulse. Dies entspricht $7,5\text{ml}$ an Prekursorlösung an einer Quelle. In späteren Versuchen wurde die Abscheidrate auf eine Pulsfrequenz von etwa 1Hz reduziert, siehe Kap. 4.1.

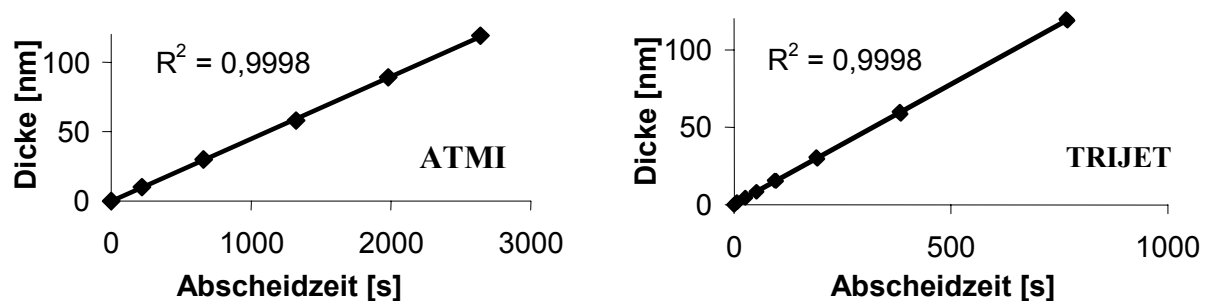


Abbildung 3.5: Zusammenhang zwischen der Abscheidzeit und der Dicke für den ATMI und den TRIJET Verdampfer. Beide Systeme zeigen sehr gute Linearität. Das Bestimmtheitsmaß für die Ausgleichsgerade ist in beiden Fällen praktisch eins.

Ein hauptsächlichlicher Vorteil des TRIJET Verdampfers ist das unabhängige Ansteuern der einzelnen Quellen. Beim ATMI wurden die Prekursoren vor dem Verdampfen bereits gemischt, was eine Änderung des Mischungsverhältnisses während der Abscheidung ausgeschlossen hat, da es ungefähr zwei Stunden bedurfte, bis die Änderung der Zusammensetzung am Verdampfer angekommen war.

3.1.3 Der AIXTRON 2600G3 Reaktor

Hierbei handelt es sich um einen Planetenreaktor, in dem fünf sechs Zoll große Substrate gleichzeitig beschichtet werden können. Dabei bewegen sich die Prekursorgase vom zentralen Gaseinlass in radialer Richtung über den Suszeptor in den Kollektorring, siehe Abbildung 3.6. In diesem zentralen Gaseinlass werden verschiedene unabhängig geregelte Gasflüsse zusammengeführt: Die Prekursoren mit dem Trägergas (Argon) aus dem Verdampfer, zusätzliches Trägergas, um die Gasgeschwindigkeit im Reaktor zu erhöhen und die Oxidanten (O_2 , N_2O).

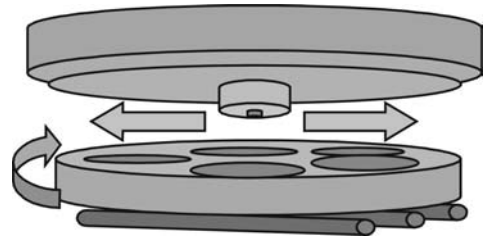


Abbildung 3.6: Der Aixtron MOCVD Reaktor 2600G3, der vom PC aus bedient wird. Auf dem Suszeptor befinden sich fünf 6“ große Substrate.

Sowohl der Suszeptor mit den fünf Satelliten, als auch jeder einzelne Satellit führt eine Drehbewegung aus, was eine gleichmäßige Beschichtung ermöglicht. Da keine automatische Ladevorrichtung integriert ist, muss der Reaktor zum Beladen geöffnet werden. Bei der Bewertung der Reproduzierbarkeit muss deshalb berücksichtigt werden, dass dabei atmosphärischen Gase wie Sauerstoff oder Wasserdampf eindringen können.

Der Reaktor wird durch 12 Infrarotlampen, die parallel zueinander angeordnet sind, beheizt. Die aktiven Heizelemente befinden sich unterhalb des Suszeptors und werden durch eine dazwischen liegende Diffusionssperre von Reaktionsraum getrennt. Das radiale Profil für die Leistungsabnahme wird so eingestellt, dass eine möglichst konstante Temperaturverteilung über dem Graphitsuszeptor erreicht wird. Diese liegt dann innerhalb $\pm 1\%$ der eingestellten Temperatur. Nach oben hin wird der Reaktionsraum durch eine Glasplatte (Ceiling) abgegrenzt. Diese ist an der Unterseite des wassergekühlten Deckels mit einem über Distanzscheiben einstellbaren Spalt befestigt. Die Temperatur dieser Glasplatte kann über die Zusammensetzung des durch den Spalt strömenden Helium / Argon Gasgemisches geregelt werden, da diese Gase unterschiedliche Wärmeleitwerte besitzen. Über die Variation der Spaltdicke (0,3 – 1,0mm) kann der Temperaturbereich voreingestellt werden; dabei bedeutet ein kleinerer Spalt eine bessere Ankopplung an den wassergekühlten Deckel und damit eine stärker gekühlte Glasplatte. Die Temperatur wird einerseits so hoch gewählt, dass Kondensation vermieden wird und so tief, dass Abscheidungen auf der Glasplatte möglichst klein sind.

Der Prekursor Gaseinlass geht durch eine speziell geformte Düse, die sich im zentralen Bereich der Glasplatte befindet. Diese ragt dabei in den 3cm tiefen Spalt zwischen Glasplatte

und Suszeptor. Davon ausgehend bewegen sich die Prekursor- und Lösungsmittelgase in radialer und horizontaler Richtung von der Düse bis in den Kollektorring. Die Reaktionsgase, wie z.B. Sauerstoff oder N_2O werden unterhalb der Düse zugeführt. Durch den separaten Einlass werden Vorreaktionen vermindert. Im Optimalfall verarmt die Metallkonzentration in der Gasphase linear und ist am Rand des Suszeptors fast null, so dass nur noch die Reaktionsprodukte den Kollektor erreichen.

Vom Kollektor aus werden alle Gase abgesaugt. Nicht reagierte Prekursorreste und andere Partikel werden von einer Kühlfalle zum Schutz der Pumpen und der Umwelt aufgefangen. Bei den Pumpen handelt es sich um eine Kombination aus Drehschieber- und Wälzkolbenpumpe. Letztere ist notwendig, um die großen Gasmengen zu bewältigen, die gebraucht werden, um homogene Schichten über der gesamten Fläche des Suszeptors zu erhalten.

3.1.4 Prozesskontrolle

Ergänzend zum vorangegangenen Kapitel werden hier die Besonderheiten einzelner Hardwarekomponenten des AIX-2600G3 Reaktors sowie die Randbedingungen für die Einstellung der Prozessparameter genauer betrachtet. Die zum Teil sehr spezifischen Beschreibungen resultieren aus der Prozess- und Hardwareentwicklung der letzten Jahre.

a) Suszeptor

Nach ersten Tests wurde ein neuer Suszeptor eingebaut. Der Vorgänger bestand aus zwei Komponenten, die durch Schrauben miteinander verbunden waren und hatte dadurch eine deutlich verminderte Wärmeleitfähigkeit. Bei konstanter Suszeptortemperatur von 700°C wurde durch diese Maßnahme eine Erhöhung der Wafertemperatur um ca. 50°C beobachtet.

Auch im Fall der Zugscheibe, die den Suszeptor fixiert gab es zwei Variationen, eine aus Graphit und eine weitere aus Quarzglas. Letztere wurde hergestellt, um die thermische Ankopplung an die darüber befindliche Düse zu reduzieren, da bei Temperaturen oberhalb von 600°C Vorreaktionen an der Quarzglasdüse unvermeidlich sind. Da diese Glaszugscheibe sehr bruchempfindlich war, wurde im weiteren Verlauf bei verbesserter Kühlung durch modifizierten Gasfluss und veränderte Einlassdüse, auf die Graphitscheibe zurückgegriffen.

b) Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgt über zwei unabhängige Pyrometer: Ein Pyrometer misst die Suszeptortemperatur von der Unterseite des Suszeptors, ein weiteres in Draufsicht. Über ersteres Pyrometer wird die Temperatur geregelt und alle in dieser Arbeit aufgeführten Prozesstemperaturen beziehen sich auf diesen Wert. Das zweite Pyrometer dagegen misst die Temperatur auf dem Substrat liefert aber i.A. keine absoluten Werte, da es empfindlich auf die unterschiedliche Reflexivität der Oberfläche reagiert: z.B. zeigt reines Platin einen anderen Wert, als beschichtetes Platin. Zudem erfolgt die Messung durch die Glasscheibe (Ceiling), die auch je nach Prozessbedingung und Anzahl der Prozesse eine Schwärzung erfährt. So wurde von der 90sten bis zum 125sten Abscheidung mit einer Ceiling eine mittlere Pyrometertemperatur von $580,6^\circ \pm 3,4^\circ\text{C}$ gefunden und in den nachfolgenden 12 Abscheidungen mit einer neuen

Glasscheibe stieg die angezeigte Temperatur bei gleicher Suszeptortemperatur von 650°C sprunghaft um 20° auf $600,6^{\circ} \pm 4,1^{\circ}\text{C}$ an.

Auch die von unten gemessene Suszeptortemperatur weicht von der wahren Temperatur auf dem Wafer ab, da zwischen Suszeptor und Satellit und auch zwischen Satellit und Wafer ein Gaspolster existiert und bei einem Prozessdruck von 2mbar die thermische Ankopplung relativ schlecht ist. Da in den weiteren Betrachtungen nur die Suszeptortemperatur berücksichtigt wird, ist es notwendig eine Abschätzung zu machen, um wie viel die Suszeptortemperatur sich von der wahren Temperatur unterscheidet. In verschiedenen Messungen mit dem oberen Pyrometer wurden dazu die Werte bei verschiedenen Drücken (2 – 200mbar) miteinander verglichen. Dabei wird davon ausgegangen, dass eine Druckverminderung keine Änderung der geregelten Suszeptortemperatur verursacht, dass jedoch die thermische Ankopplung der Wafer sich verschlechtert und damit bei reduziertem Druck eine verminderte Temperatur gemessen wird. Diese Werte sind für zwei verschiedene Suszeptortemperaturen in Abbildung 3.7 aufgetragen; sie unterliegen leichten Schwankungen, je nach Bedeckung der Oberfläche, aber insgesamt kann man von einer Reduktion der Temperatur der Waferoberfläche bei 2mbar von 20° - 30° ausgehen. Da die Ankopplung auch bei 200mbar nicht perfekt ist, stellen diese Werte einen minimalen Wert dar, der es erlaubt die wahre Wafertemperatur abzuschätzen. Die wahre Temperaturreduktion durch die schlechte Ankopplung an den Suszeptor kann daher noch um einiges höher liegen.

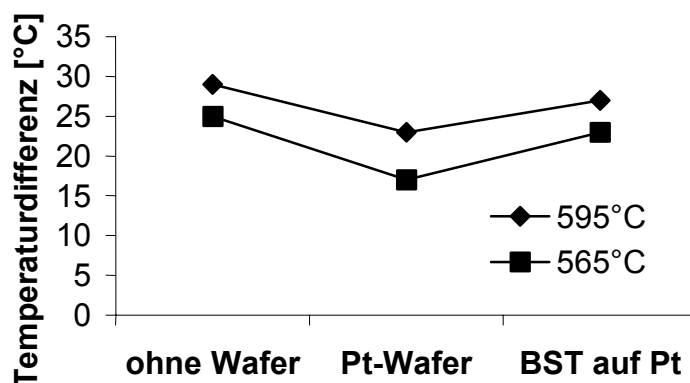


Abbildung 3.7: Bei konstanter Suszeptortemperatur am oberen Pyrometer gemessene Temperaturdifferenz bei verschiedenen Drücken (2mbar und 200mbar). Die Werte geben die Verminderung der Temperatur der Waferoberfläche für verschiedene Oberflächen unter Prozessbedingungen an.

c) Gasführung und Gaseinlass

In den ersten Abscheidungen mit dem ATMI Verdampfer wurde viel Kondensat vor allen am Einlassstutzen, der in den Reaktor führt, vorgefunden. Daher wurden die Prekursor-gase von den Reaktionsgasen getrennt, d.h. die Prekursor-gase wurden durch die seitlichen Öffnungen der Düse eingelassen und die Reaktionsgase konnten unterhalb der Düse in den Reaktor einströmen. Die Durchmischung erfolgt dann erst über dem Suszeptor. Durch diese Maßnahme konnte die Kondensatbildung vermindert werden.

Zusätzlich wurde das Einlassrohr durch den Reaktordeckel, das beim Durchgang durch den mehrere Zentimeter dicken wassergekühlten Deckel abgekühlt wurde, modifiziert. Durch ein in das erste Rohr eingelassenes zweites Metallrohr mit einem Spalt zwischen beiden Rohren, konnte die Kondensation stark reduziert werden. Mit der Integration des TRIJET Verdampfers wurde in diesem Bereich ein aktiv beheiztes Rohr eingefügt.

In der Konfiguration mit dem ATMI Verdampfer unterstützt eine zusätzliche Argonleitung das Gemisch aus Prekursor- und Trägergasen. Dies war notwendig, um Variabilität im Gasfluss zu sicherzustellen, da beim ATMI Verdampfer der Fluss an Trägergas und die Menge

der Prekursoren als konstant betrachtet werden muss, siehe Kapitel 4.1. Beim TRIJET Verdampfer dagegen wird diese zusätzliche Argonleitung direkt zu den Reaktionsgasen, die unterhalb der Düse einströmen, hinzugefügt.

Weiterhin kamen verschiedene Einlassdüsen zum Einsatz, eine Vollglasdüse und eine Düse, die sich aus zwei Teilen zusammensetzt und im Inneren hohl ist. Insbesondere für Abscheidungen bei hoher Temperatur wurde die Vollglasdüse verwendet, da diese kleiner ist wodurch ein größerer Spalt zum Suszeptor entsteht, was die thermische Anbindung an den Suszeptor vermindert und wegen ihrer massiven Bauweise die Anbindung an die kühlere Ceiling verbessert.

In Abbildung 3.8 ist die Quarzglasdüse schematisch mit den lamellenartigen Austrittsschlitzen gezeichnet. Der Abstand zwischen der oberen Glasplatte und dem Suszeptor beträgt 3cm. Die Vollglasdüse hat eine Höhe von 2cm und damit beträgt das Höhenverhältnis, siehe nachfolgende Abbildung, $A:B = 2:1$. Die andere Düse hat eine Höhe von 2,5cm und das Verhältnis $A:B$ ist in diesem Fall 5:1. Dieses Verhältnis wird bedeutsam für die Gasflussmengen die seitlich und unterhalb der Düse austreten (siehe nächstes Kapitel). Diese sollten sich entsprechend dem geometrischen Verhältnis $A:B$ verhalten, um Turbulenzen im Gasfluss zu vermeiden.

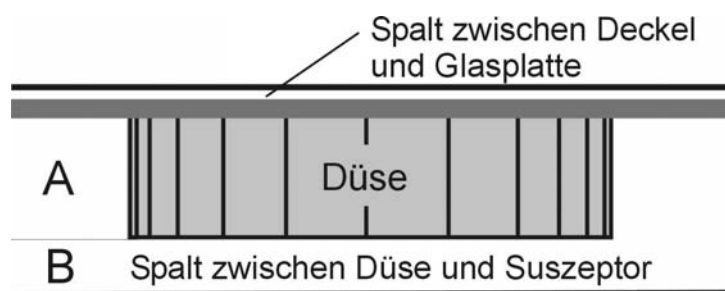


Abbildung 3.8 Schematische Darstellung der Einlassdüse (Seitenansicht)

d) Quarzglasscheibe bzw. Ceiling

Die Quarzglasscheibe bzw. Ceiling liegt zwischen dem wassergekühlten Reaktordeckel und dem Reaktionsraum und sollte eine Temperatur von 200 – 280°C haben, um die Abscheidung von Kondensaten zu verhindern. Diese Temperatur wird über die Wärmeleitung der Gas-schicht zum Deckel geregelt. Dazu ist auch die Wahl des geeigneten Abstands zwischen Deckel und Glasscheibe wichtig, siehe auch Abbildung 3.8. Für Temperaturen oberhalb von 600°C wird ein Abstand von 0,3mm gewählt, um einen Temperaturbereich von 200 – 280°C durchfahren zu können. Bei einer hohen Wachstumstemperatur beobachtet man meistens am äußeren Rand der Glasplatte eine Schwärzung. Dies ist verständlich, da das Gaspolster über der Glasplatte sich mit größerem Radius stark verdünnt. Verschiedene Konstruktionen das Helium-Argon Gemisch nicht widerstandslos entweichen zu lassen, sind mit dem Bruch mehrerer Glasplatten gescheitert.

Bei niedrigerer Suszeptortemperatur wird ein Abstand von 1,0mm gewählt, um den Temperaturbereich beibehalten zu können. Unterhalb von ~ 450°C wird die gewünschte Temperatur nicht mehr vollständig erreicht. Obwohl gerade bei niedrigen Temperaturen eine bessere Regulierung der Ceilingtemperatur von Bedeutung wäre, da die Effizienz der Prekursoren in diesem Bereich empfindlich auf Änderungen der Ceilingtemperatur reagiert, wurde auf die im Design vorgesehene Erhöhung der Kühlwassertemperatur aufgrund zu erwartender Korrosionsprobleme im Aluminiumdeckel (bei leicht alkalischem, geschlossenem Kühlwasserkreislauf des Reinraums) verzichtet.

e) Druckmessung

Zur Regelung des Prozessdrucks wird ein Baratron mit einem Messbereich bis 1000mbar verwendet. Bei einer angegebenen absoluten Messgenauigkeit von 0,1%, was 1mbar entspricht, liegt der Messfehler für den Prozessdruck in derselben Größenordnung. Die neueren Reaktoren für Oxidabscheidung der Firma AIXTRON sind bereits mit zwei verschiedenen Druckmessgeräten mit jeweils unterschiedlichen Druckbereichen ausgestattet. Jedoch ist die Auflösung und Kurzzeitstabilität deutlich höher, so dass das Regelverhalten auch bei kleinerem Druck sehr stabil bleibt. Dies zeigt der Vergleich der Druckwerte mit der Öffnung des Schmetterlingsventils, das die gesamte, abgeführte Gasmenge regelt, siehe Abbildung 3.9. Bei dem verwendeten Trägergasfluss von 100 bzw. 2500sccm werden Drücke bis zu 0,5 bzw. 1,5mbar erreicht, ohne dass das Schmetterlingsventil voll öffnet und damit aus dem Regelbereich läuft. Der Einlass aller weiteren am Depositionsprozess beteiligten Gasflüsse erzeugt einen minimalen Druck von 2,0mbar. Hier wird die Druckstabilität nur noch durch die Konstanz der MFCs und der Pumpleitung gewahrt.

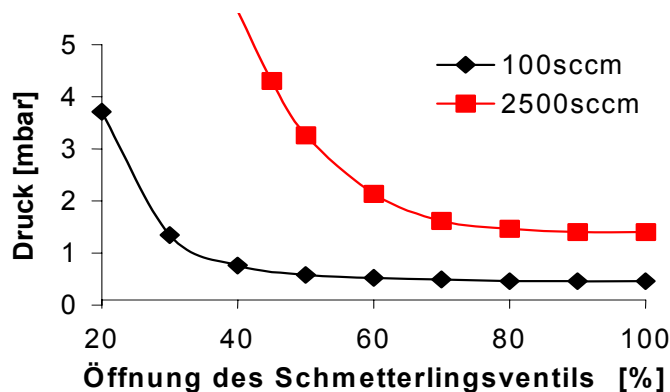


Abbildung 3.9: Reaktordruck als Funktion der Öffnung des Schmetterlingsventils. Bei einem Trägergasfluss von 100 bzw. 2500sccm liegt ein Arbeitsdruck von >0,5mbar, bzw. >1,5mbar im Regelbereich des Ventils.

f) Satellitenrotation

Die Satellitenrotation wird im Gegensatz zum direkten, mechanischem Antrieb der Rotation des Suszeptors über ein Gaspolster angesteuert und ist deshalb, wie in Abbildung 3.10 dargestellt, druckabhängig. Zur Bestimmung dieser Werte wurde die Ceiling entfernt, um die Satelliten direkt beobachten zu können. Die Rotation steigt verständlicherweise mit sinkendem Druck wegen größerer Gasgeschwindigkeit und verminderter Reibung. Unterhalb von 1,5mbar fällt die Rotationsgeschwindigkeit allerdings rapide ab. Vermutlich kommt es zu Turbulenzen im Gaspolster. Wie bereits oben erwähnt liegt die Auflösung des Druckmessgeräts bei einem Millibar. Unterhalb kann die Druckskala in Abb. 3.10 als gestaucht betrachtet werden, was diesen plötzlichen Abfall der Rotationsgeschwindigkeiten erklären würde. Interessanterweise zeigt eine Erhöhung der Flussmenge von 40 nach 200sccm bei konstantem Druck von 1,5mbar keine Geschwindigkeitsveränderung. Genau wie die Suszeptorrotation von 8rpm wurde dieser Parameter nie verändert.

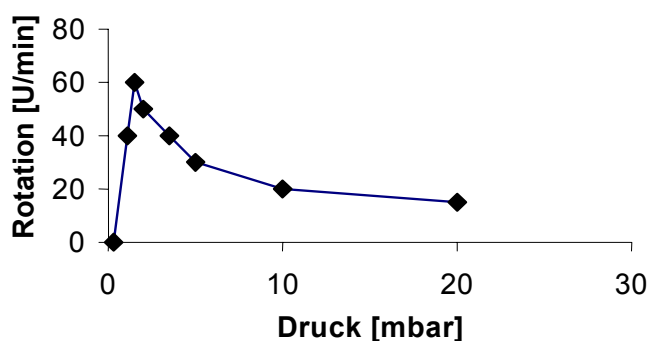


Abbildung 3.10: Umdrehungszahl der Satelliten bei einem Fluss von 40ml/min für verschiedene Drücke im Reaktor.

3.1.5 Substrate

Der Reaktor kann mit maximal fünf 6“ ($\varnothing = 15\text{cm}$) großen Substraten beladen werden. Für Forschungszwecke werden aber nicht alle Plätze benötigt. Auf den nicht benutzten Satelliten fahren ‚Dummy Wafer‘ mit. Außerdem werden Masken benutzt, um noch kleinere Stücke beschichten zu können. Diese Masken werden aus den bestehenden 6“ Wafern durch Laserschneiden gefertigt. Standardmäßig werden zwei bzw. drei einzöllige Quadrate herausgeschnitten: Eins in der Mitte und ein weiteres am Rand des Wafers. Der Abstand zwischen beiden Quadraten beträgt ein Zoll, siehe Abbildung 3.6, rechts oben.

Bei den Materialien der verschiedenen Substrate handelt es sich um Silizium, SiO_2 , platinierter Silizium Wafer und TiN beschichtete Silizium Wafer. Die Platinwafer wurden in zwei Versionen verwendet: Eine mit TiO_2 Haftschrift, eine weitere mit ZrO_2 Haftschrift, wobei letztere hauptsächlich zur XRF Analyse verwendet wurde. Standardmäßig wurden zwei ein Zoll große Platin-Zirkon Substrate beschichtet, die mit XRF analysiert wurden. In der oben beschriebenen Maske wurde eins in der Mitte (M) und ein weiteres am Rand (A) positioniert, so dass durch den Vergleich der beiden Proben eine Aussage über die Homogenität über 6“ gemacht werden kann. Die Homogenität, bzw. die relative Abweichung, r. A., der einzelnen XRF Stückchen kann nach Gleichung 3.1 bestimmt werden:

$$r.A. = \frac{(M - A) \cdot 2}{(M + A)} \quad 3.1$$

Die ein Zoll großen Stücke wurden mit einer Diamantsäge aus 6“ Wafern geschnitten. Um diese vor Beschädigungen der Oberfläche zu schützen, mussten sie vorher mit Photolack beschichtet werden. Der Lack wurde nach dem Schneiden mit einer Reihe von Bädern im Ultraschall entfernt: Beginnend mit zwei Azetonbädern und anschließend Isopropanol. Danach erfolgte ein letztes Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknen unter Stickstoff.

Bei einigen Siliziumsubstraten wurde vor der Abscheidung die native Oxidschicht entfernt. Die dazu verwendete Flusssäurelösung bestand aus 3%iger gepufferter NH_4F Lösung. Die einzelnen Stücke wurden für 60 Sekunden in dieser Lösung bewegt. Danach wurde der Ätzprozess im Ultraschall-Wasserbad gestoppt [66]. Diese Prozedur musste unmittelbar vor der Abscheidung durchgeführt werden, um ein Nachoxidieren zu vermeiden.

3.2 Schichtanalyse and Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Analysemethoden vorgestellt, die notwendig waren, um eine Aussage über die Qualität der Filme zu machen. Die Elementzusammensetzung wurde standardmäßig mit Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) bestimmt; zusätzlich wurden andere Methoden gezielt eingesetzt: XPS (Photoelektronenspektroskopie) zur Messung der oberflächennahen Zusammensetzung und Bindungszustände und SIMS/SNMS, das die Bestimmung des Tiefenprofils erlaubt. Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften wurde die XRD (Röntgenbeugung) eingesetzt und an speziellen Proben durch TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) in Aufsicht und an Querschnittspräparaten ergänzt. Zahlreiche Untersuchungen der Oberflächenstruktur wurden mit AFM (Rasterkraftmikroskopie) gemacht; neben topographischen Untersuchungen ist dies auch die Messung der Leitfähigkeit, mit deren Hilfe die Keimbildung auf Platin untersucht wurde. Die elektrische Charakterisierung der Schichten konzentrierte sich auf C-V (Messungen der Kapazität) und I-V (Messungen des Leckstromes).

3.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

XRF ist eine zerstörungsfreie Methode und es bedarf keiner besonderen Probenpräparation. Hiermit können alle festen Materialien wie Pulver oder dünne Schichten untersucht werden. Prinzipiell ist es möglich, die Atomzusammensetzung der Elemente von Beryllium (Ordnungszahl 4) bis Uran (Ordnungszahl 92) zu bestimmen.

Mittels Röntgenstrahlung werden Rumpfelektronen aus den Atomen herausgeschlagen (die Energie dieser Elektronen kann mittels XPS analysiert werden, s.u.). Die entstandene Lücke wird durch Elektronen der äußeren Hülle aufgefüllt. Dabei wird Fluoreszenzstrahlung frei. Diese Strahlung ist wie ein Fingerabdruck für das jeweilige Atom, siehe Abbildung 3.11. Die Bezeichnung richtet sich nach den Hauptschalen. Eine K_α Strahlung z.B. beschreibt die Abstrahlung, die beim Elektronenübergang von der L zur K Schale frei wird, K_β wird beim Übergang von der M zur K Schale frei...

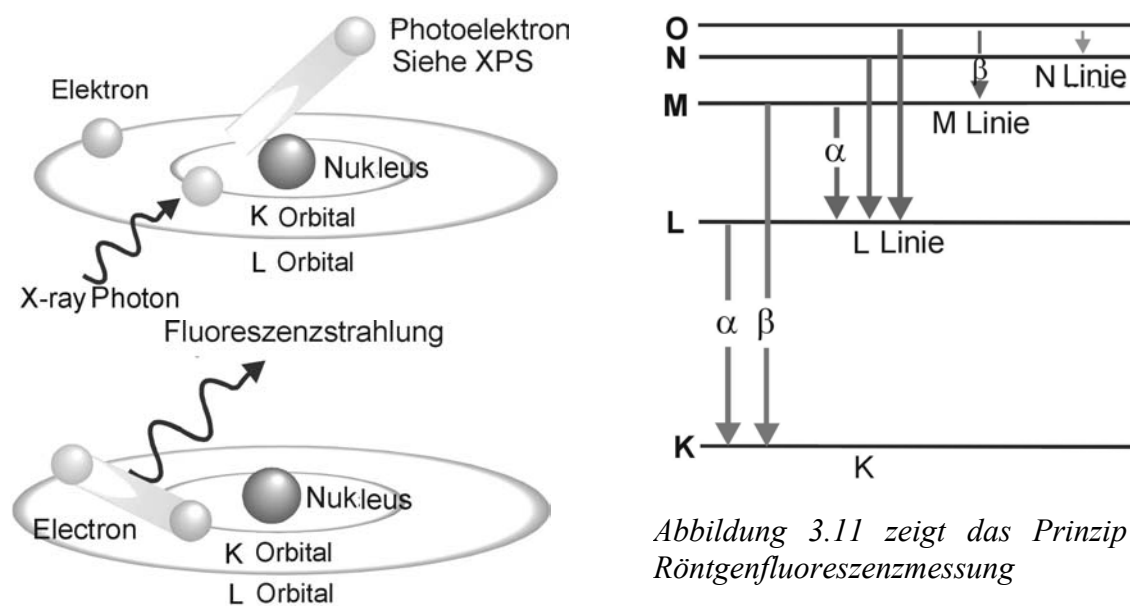


Abbildung 3.11 zeigt das Prinzip der Röntgenfluoreszenzmessung

Die Intensität der einem speziellen Übergang entsprechenden Fluoreszenzlinie ist proportional zur Konzentration des entsprechenden Elements. Limitiert wird diese Intensität durch die Absorption der Strahlung und die dadurch gegebene Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Diesen Zusammenhang beschreibt die Lambert-Beer Gleichung:

$$I_x = I_0 \cdot \exp(-\beta x)$$

3.2

Hier beschreibt I_x den Intensitätsverlust nach einer Strecke x durch die Probe und I_0 die Intensität im Fall einer unendlich dünnen und gleichmäßigen Oberfläche. Der Adsorptionskoeffizient β ist eine Materialkonstante mit der Dimension m^{-1} . Da er sowohl vom Material, als auch von der Wellenlänge der auftreffenden Strahlung abhängt, muss er experimentell bestimmt werden. In der Praxis allerdings beträgt die Eindringtiefe einige Mikrometer und ist damit wesentlich größer, als die Dicke der zu untersuchenden Filme ($< 0,2 \mu\text{m}$), d.h. auch darunterliegende Schichten liefern Beiträge zur Messung [67]. Aus diesem Grund war es notwendig bei der Messung von BST auf Platin die TiO_2 Haftschrift durch eine ZrO_2 Haftschrift zu ersetzen.

Das hier verwendete Gerät von Rigaku (ZSX-100e) ist mit einer 3kW Rhodium Röhre ausgestattet [68]. Um die Energie der emittierten Fluoreszenzstrahlung zu bestimmen, wird der in Abbildung 3.12 skizzierte Aufbau benutzt. Eine wesentliche Komponente ist der Analysator-

kristall, hier wird ein LiF Kristall mit einem Gitterabstand von $2d = 4,0276\text{\AA}$ verwendet. Nach der Bragg Gleichung wird die Fluoreszenzstrahlung an den Gitterebenen des Kristalls reflektiert. Aber im Gegensatz zu XRD sind die Gitterabstände d des Analysatorkristalls bekannt. Daher kann über den Einfallswinkel θ die Wellenlänge und damit die Energie der Strahlung bestimmt werden

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

3.3

Es sind Kollimatoren notwendig, um die Genauigkeit der Winkelauflösung zu verbessern und die Hintergrundstrahlung zu minimieren. Bei den verwendeten Detektoren handelt es sich wahlweise um einen Szintillationszähler oder ein Proportionalzählrohr.

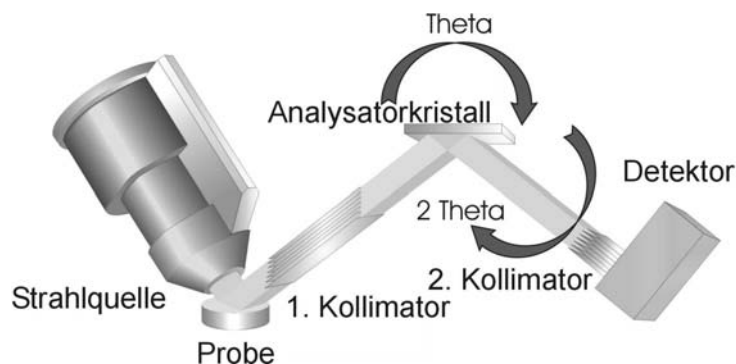


Abbildung 3.12: Prinzipieller Aufbau der XRF Anlage.

Gemessen wird standardmäßig eine Fläche von $4,91\text{cm}^2$, was einem Kreis mit einem Durchmesser von $2,5\text{cm}$ entspricht und damit gerade ausreichend für $1''$ große Proben ist. Diese werden dazu in einen entsprechenden Probenhalter eingespannt, der während der Messung rotiert, um dadurch über Inhomogenitäten zu mitteln. Um den Streuuntergrund gering zu halten, erfolgt die Messung unter Vakuum. Da die hier untersuchten Schichten auf einkristallinen Substraten abgeschieden werden, sind mögliche Reflexe (auch Umweganregungen) vom Substrat ebenfalls zu beachten; durch die Probenrotation werden diese Einflüsse aber stark reduziert. Das gesamte Spektrum der aktuellen Fluoreszenzlinie und des Untergrundes wird nur bei der ersten Eichung durchfahren. Für die Routineanalyse wird nur das Linienmaximum und der Untergrund an zwei, oder für den Fall, dass andere Reflexe störend auf den Untergrund wirken, an vier Punkten gemessen (sog. Dreipunkt bzw. Fünfpunkt Verfahren).

Obwohl die Anregungsquerschnitte für die Fluoreszenzstrahlung berechnet werden können, verwendet man für genaue Messungen Eichpräparate. Hier standen als Eichstandards mittels CSD (Abscheidung aus der Lösung) hergestellte BST-Proben mit bekannter Zusammensetzung zur Verfügung. Damit lässt sich die Stöchiometrie der Schichten, d.h. die relativen Anteile der Kationen, Sr/Ti, Ba/Sr, mit einer Genauigkeit unter $0,5\%$ bestimmen. Da im Gegensatz zur Stöchiometrie die genaue Massenbelegung der CSD Proben nicht bekannt ist, wurde diese indirekt bestimmt. Dazu wurde die Dicke mit einem Profilometer (Fa. Veeco, Dektak), bestimmt und anschließend die Massenbelegung mit Hilfe der theoretischen Dichte von $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$ ($\rho = 5,758\text{g/cm}^3$) berechnet. Die Messung an diesen Proben liefert die Eichgeraden, d.h. die Zusammenhänge zwischen der Zählrate und der Massenbelegung, bzw. der Zählrate und der Dicke. Diese Eichung wird in regelmäßigen Abständen wiederholt, um ein Altern der Röhre zu kompensieren. Da die Dichte der verwendeten CSD Proben i.A. nahe an der idealen Dichte liegt, ist dieser systematische Fehler relativ klein und der Fehler der Dickenbestimmung liefert den größeren Beitrag. Somit sind die Absolutwerte der Angaben für die Massenbelegung mit einer Unsicherheit von $3 - 5\%$ behaftet.

Neben der Massenbelegung wird im Folgenden oft die anschaulichere Größe der Schichtdicke verwendet, die analog zu obigem Verfahren unter Verwendung der Dichte rückgerechnet wird. Hier geht jedoch die aktuelle Dichte der Schicht ein, die von der Stöchiometrie und der möglichen Porosität und Inhomogenität abhängt. Im Falle des BST kann die Abhängigkeit vom Ba- und Sr- Gehalt aufgrund der Mischbarkeit der Oxide leicht berücksichtigt werden (Dichte von BaTiO_3 ist $\rho = 6,010\text{g/cm}^3$ und von SrTiO_3 ist $\rho = 5,117\text{g/cm}^3$). Die anderen Parameter müssen als mögliche Fehlerquellen berücksichtigt werden. [15]. Zudem ist, speziell bei dünnen Schichten auf Silizium die Möglichkeit zu beachten, dass Atome ins Substrat diffundieren.

3.2.2 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Beim XPS wird wie auch schon beim XRF die Photoemission benutzt, siehe Abbildung 3.11. Die Anregung erfolgt mit weichen Röntgenstrahlen (Al-K_α , Mg-K_α in Laborgeräten) und die Energie der emittierten Photoelektronen wird von einem Spektrometer analysiert. Die kinetische Energie E_K der gemessenen Elektronen ist zum einen von der Photonenenergie $h\nu$ der Röntgenstrahlung abhängig und zum anderen von der Bindungsenergie der Elektronen E_B . Dieser Parameter ist es, mit dem die Elemente charakterisiert werden können. In Gleichung 3.4 berücksichtigt W den Einfluss des Spektrometers auf die kinetische Energie der Elektronen.

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

3.4

Abbildung 3.13 zeigt den schematischen Aufbau des Elektronenspektrometers. Dieser besteht aus einem Paar konzentrischer Elektroden zwischen denen ein Spalt ist, sodass Elektronen sich hindurch bewegen können. Zwischen diesen beiden Elektroden wird eine Potentialdifferenz ΔV angelegt, wobei die äußere Hemisphäre negativer, als die innere ist. Dieser Aufbau wirkt dann wie ein Energiefilter auf tangential hindurchfliegende Elektronen.

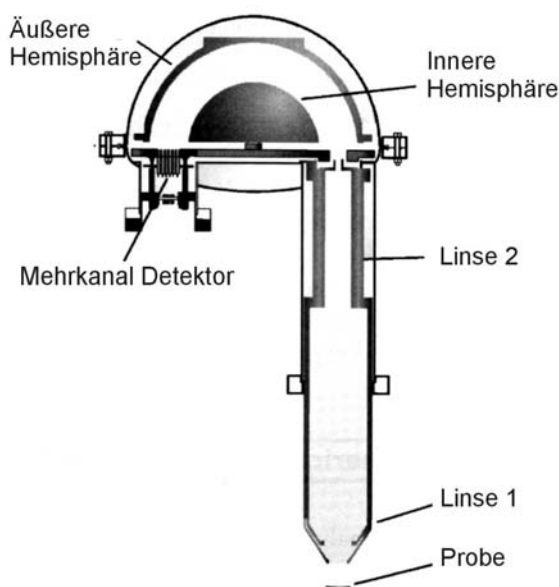


Abbildung 3.13: Der hemisphärische Analysator. Über die Potentialdifferenz an den konzentrischen Elektroden und über den Kanal des Detektors kann die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt werden, die das Linsensystem passiert haben.

In Gleichung 3.5 ist die Bedingung an die kinetische Energie E_K der Elektronen angegeben damit diese den Detektor erreichen können. Dabei sind R_1 und R_2 die Radien der inneren und der äußeren Hemisphäre.

$$E_K = e \cdot \Delta V \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_2^2 - R_1^2} \quad 3.5$$

Die Linsen haben gleich mehrere Funktionen, neben dem Fokussieren der Elektronen werden diese verlangsamt, da sie gewöhnlich zu große Energien für den Analysator haben, was die Energieauflösung verbessert. Weiterhin ermöglichen die Linsen die zu messende Stelle auf der Probe zu bestimmen und damit auch den Winkel zur Probenoberfläche festzulegen, unter dem die Elektronen emittiert werden. Da alle Elektronen, deren Bindungsenergie geringer als die Photonenenergie ist, zu dem Spektrum beitragen und ein breites Spektrum von Photonenenergien eingesetzt wird, kann die elektronische Struktur eines Elementes sehr genau wiedergegeben werden. [69].

Die Photoelektronenspektroskopie zeichnet sich durch eine extreme Tiefenabhängigkeit aus, da inelastisch gestreute Photoelektronen nicht zur Messung beitragen. Der Wert der freien Weglänge liegt in der Größenordnung von einigen Nanometern und dies ist damit der Mechanismus, durch den nur die oberflächennahen Atome aus der Gesamtheit aller Atome gefiltert werden. Mit winkelaufgelöster Messung ist es möglich die Austrittstiefe zu variieren und damit die Zusammensetzung entlang der obersten Atomlagen zu bestimmen, siehe Gleichung 3.6. Dabei ist θ der Winkel unter dem die Elektronen zur Oberfläche emittiert werden.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\beta d \cos \theta) \quad 3.6$$

Zur Bestimmung der atomaren Verteilung in größere Tiefen muss die Oberflächenschicht schrittweise durch Sputtern abgetragen werden.

Insgesamt ist es möglich mit XPS folgende Aufgabenstellungen zu bewältigen:

1. Welche Elemente existieren in der Oberfläche?
2. Wie sind diese Elemente chemisch gebunden und wie viele verschiedene chemisch gebundenen Zustände gibt es?
3. Wie ist die räumliche Verteilung der Elemente in drei Dimensionen?

Hierzu sind zusätzliche apparative Voraussetzungen nötig: Eine gute Fokussierung des Röntgenstrahls für eine Abrasterung der Oberfläche bzw. eine Sputterkanone für die Tiefenanalyse.

Die hier verwendete XPS von Physical Electronics, 1600XPS, benutzt eine Aluminium Anode und einen Monochromator und hat eine Fokusgröße von einigen mm^2 . Die Energieauflösung des Elektronenspektrometers beträgt 0,5eV. Bei den hier vorliegenden hochisolierenden Oxidschichten sind die Sputterraten durch Targetaufladungen beeinflusst (siehe auch SIMS), so dass die Tiefenprofile große Unsicherheiten enthalten.

3.2.3 Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS/SNMS)

Beide Methoden sind nicht zerstörungsfrei, da mit einem Primärionenstrahl (Cs, O, Ga oder Ar) die Atome an der Oberfläche der Probe zerstäubt werden. Dabei ist ein Teil dieser Teilchen ionisiert. Bei der Sekundärionen Massenspektroskopie (SIMS, secondary ion mass spectrometry) werden diese Sekundärionen in einem Massenspektrometer analysiert. Aus dem so bestimmten Massenspektrum lässt sich die chemische Zusammensetzung bestimmen. Bei der Sekundärneutralteilchen Massenspektrometrie (SNMS, sputtered neutrals mass spectrometry) werden nur die nachionisierten Neutralteilchen in analoger Weise analysiert. Durch den Abtrag des Probenmaterials verschiebt sich diese analysierte Schicht kontinuierlich in den Festkörper. Der zeitliche Verlauf einer Messung stellt daher ein Konzentrationstiefenprofil verschiedener Teilchen dar. Während SIMS eine um drei Größenordnungen höhere Empfindlichkeit hat, kann es speziell bei den hier interessierenden hoch isolierenden Schichten zu Problemen bei quantitativen Analysen kommen, da die Ionisationsausbeuten der einzelnen Elemente stark von Matrixeffekten beeinflusst wird. Es sei denn, vergleichbare Messstandards werden hinzugezogen. Diese Effekte sind bei SNMS deutlich geringer. Obwohl sich die Methode speziell für die Untersuchung von Elementzusammensetzungen an Grenzflächen anbietet, sind bei den vorliegenden Schichten mit schweren und leichten Elementen zusätzlich Verschleppungseffekte durch präferentielles Sputtern zu beachten.

Die SIMS Daten wurden an einer CAMECA ims4f Anlage aufgenommen während die SNMS an einer SIMSLAB 410 von Thermoquest (früher VG) durchgeführt wurde. Beispiele für die Tiefenprofile an einigen, der im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten, wurden von Breuer et. al. [70] diskutiert.

3.2.4 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Untersuchungen der Röntgenbeugung erlauben strukturelle Erkenntnisse über das Kristallgitter. An periodischen Strukturen kommt es zur Interferenz der gestreuten elektromagnetischen Strahlung und aufgrund der Periodizität der Atomebenen ergibt sich konstruktive Interferenz, wenn deren Gangunterschied, $2d \cdot \sin \theta$, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung ist. Daraus ergibt sich die Bragg-Gleichung 3.7.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad 3.7$$

Die hier verwendete Philips X'Pert MRD Anlage ist mit einer Kupferanode ausgestattet, die eine charakteristische Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ hat und einen Graphit Monochromator, um die Hintergrund- und Fluoreszenzstrahlung zurückzuhalten.

Die Röntgenbeugung wurde eingesetzt für:

a) Phasenanalyse

Die Beugungsspektren wurden in fokussierender Anordnung, Bragg-Brentano Geometrie, im sogenannten θ - 2θ Scan aufgenommen. Hier wird die Probe relativ zum einfallenden Strahl um den Winkel θ gedreht, während der Detektor den Winkel 2θ beschreibt. Aus der Winkelposition der Maxima und der Wellenlänge kann nun über Gleichung 3.8 der Netzebenenabstand d_{hkl} ermittelt werden, aus dem sich bei bekannten Millerschen Indizes (hkl) die Gitterkonstanten des Kristalls (a, b, c) berechnen lassen.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 3.8$$

Die beobachteten Phasen können durch Vergleich der Maxima mit einer Referenzdatenbank (JCPDS, [71]) bestimmt werden.

Für sehr dünne Filme wurde die sogenannte Dünnschichtgeometrie angewandt. Hier wird ein sehr flacher Einfallswinkel gegenüber der Probenoberfläche gewählt und dadurch der Weg der Strahlung durch die zu messende Schicht verlängert. Bei polykristallinem Material kommt es damit zu einer deutlichen Intensitätssteigerung. Bei stark texturierten Filmen kann es dagegen vorkommen, dass die Reflexionsbedingung für keinen der Kristallite erfüllt ist.

b) Textur der Schichten

Messungen der Textur beinhalten Messungen mit verschiedenem Kippwinkel ψ und Rotationswinkel ϕ der Probe. Das Ergebnis kann als Polfigur aufgetragen werden, wobei die Konturen die Intensitätsstufen anzeigen. Im Gegensatz zu orientierten Materialien ergibt sich für ein polykristallines Pulver keine Abhängigkeit von ϕ und ψ , graue Textur. Hier beschränken wir uns i.A. auf die Beobachtung der Vorzugsorientierung senkrecht zur Schichtoberfläche, bzw. die Orientierung relativ zum Substrat. Für sehr stark orientierte Filme oder Einkristalle genügt ein sehr enger Bereich, um den interessierenden Braggreflex in der sog. *Rockingkurve*, die Breite der Verteilung einer Gitterebenschar, zu ermitteln.

c) Schichtdicke

Schichten mit homogener Dicke und glatter Oberfläche zeigen Dickenoszillationen. Über den Abstand der verschiedenen Oszillationen kann die Dicke nach der Formel 3.9 berechnet werden, wobei $\Delta\theta$ der Abstand der Minima der Oszillationen sind.

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta \cdot \cos\theta} \quad 3.9$$

d) Spannungsmessung

Die Verzerrung des Gitters bzw. Stress im Film kann über die Messung mit verschiedenen Kippwinkeln berechnet werden. Für $\psi = 0$ entspricht der Gitterparameter dem Wert senkrecht zur Filmebene, hier auch mit c-Achse bezeichnet. Der extrapolierte Wert für $\psi = 90^\circ$ entspricht dem Gitterparameter in Filmebene a. Das Verhältnis c/a gibt demnach die tetragonale Verzerrung des Gitters an.

Über die Verzerrung des Gitters kann nach dem Hooksche Gesetz der Filmstress σ berechnet werden. Unter der Annahme biaxialer Verzerrung, d.h. der Film wird spannungsfrei in c-Richtung angenommen, von ansonsten elastischen und isotropen Filmen, vereinfacht sich der allgemeine Spannungstensor zu Gleichung 3.10. [72 - 74]

$$\varepsilon_\psi = \frac{\nu+1}{E}(\sigma_{film} - \sigma_3) \cdot \sin^2 \psi + \frac{\nu}{E}(2 \cdot \sigma_{film} - \frac{\sigma_3}{\nu}) \quad 3.10$$

Mit E als Elastizitätsmodul und ν als Poisson-Zahl, die proportional zur relativen Längenänderung ist, erhält man einen Spannungsausdruck, der abhängig vom Kippwinkel ψ ist. Damit gibt es einen Wert für ψ_0 bei der die Spannung im Material null ist und darüber lässt sich dann d_0 bestimmen, der Wert für das unverzerrte Gitter.

3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Nach deBroglie kann den Elektronen eine Wellenlänge zugeordnet werden und damit kann der Aufbau eines Elektronenmikroskops in Analogie zum Aufbau eines Lichtmikroskops mit Linsen und Blenden verstanden werden. Die Elektronenwellenlänge ergibt sich zu:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad 3.11$$

Mit h als Planck Konstante, m als Masse und e als Ladung der Elektronen. Über die Wellenlänge hängt die Auflösung des Elektronenmikroskops entscheidend von der Beschleunigungsspannung U ab. Die Elektronen werden durch Feldemission oder durch thermische Emission erzeugt und über einen Wehnelt-Zylinder fokussiert.

Bei dem hier verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein Joel 4000EX mit einer Beschleunigungsspannung von 400keV. Die Scherzer Auflösung beträgt hier 0,17nm.

Da die Elektronen an den Hüllenelektronen der Probe streuen, muss die Dicke bis auf etwa 10nm reduziert werden, um wirklich atomare Auflösung erreichen zu können. Dies erfordert eine besondere Präparation der Probe. Für Aufnahmen in Aufsicht wird die Rückseite der Probe geschliffen und ionengeätzt (gesputtert). Diese Untersuchung der verbleibenden obersten Schichtlagen erlaubt die Beobachtung der Körner und die Orientierung der Atomebenen. Etwas aufwendiger sind Aufnahmen vom Querschnitt der Probe. Diese werden z.b. benötigt, um die Schichtabfolgen auf dem Substrat zu untersuchen, wie etwa die STO Schicht auf Silizium mit amorpher Grenzschicht (siehe Kapitel 6). Hier wird die Struktur senkrecht zur Oberfläche gemessen. Dazu wird die Probe geteilt und die Oberflächen der Schicht werden aufeinander geklebt. Die Probe wird dann senkrecht zur Klebefläche poliert und ionengefräst.

3.2.6 Rastersondenmikroskopie (SPM)

Entsprechend der Vielzahl an physikalischen Größen, die im Rasterverfahren an einer Oberfläche untersucht werden können gibt es mindestens genau so viele Namen sowohl im Englischen als auch im Deutschen für diese Messmethode. Die Rastersondenmikroskopie RSM (engl. Atomic Force Microscopy, AFM oder allgemein Scanning Probe Microscopy, SPM) beschäftigt sich mit der Analyse von Oberflächenstrukturen und Eigenschaften bis in den atomaren Bereich. Sie wird dort eingesetzt, wo herkömmliche Methoden wie die Lichtmikroskopie aufgrund von Beugungseffekten nicht mehr anwendbar sind. Darüber hinaus lassen sich eine Vielzahl von zusätzlichen Eigenschaften der Proben bestimmen, z.b. Oberflächenrauigkeiten, elektronische Zustandsdichten und Bandstrukturen in Halbleitern, Oberflächenmagnetisierung, Piezoresponse, Elastizitätsmodul...

Für die Grundsteinlegung der meist auf einem einfachen Messprinzip beruhenden Rastersondenverfahren sorgten G. Binnig und H. Rohrer durch den Bau des ersten Rastertunnelmikroskops. Diese Erfindung wurde in einer späteren Arbeit [75] benutzt, um die vertikale Bewegung eines Cantilevers zu bestimmen. Der Cantilever ist eine sehr feine Tastspitze, die sich am Ende einer kleinen Biegefeder befindet und in unmittelbaren Kontakt mit der zu untersuchenden Probenoberfläche steht, siehe Abbildung 3.14.

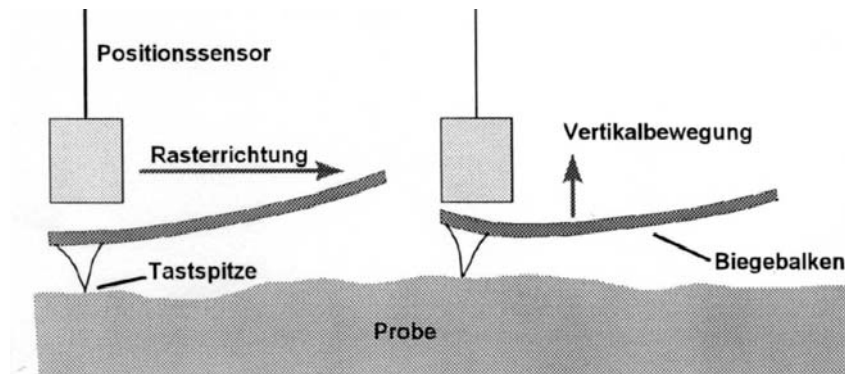


Abbildung 3.14: Verallgemeinerte Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops. Der Cantilever, d.h. Tastspitze und Biegebalken rastern die Oberfläche ab, während der Positionssensor die vertikale Bewegung detektiert.

Dieser Cantilever ist über eine piezoelektrische Verahreinheit in drei Dimensionen beweglich. Zeilenweise rastert die Spitze die Oberfläche ab und folgte dabei der Topographie der Oberfläche. Die vertikale Auslenkung wurde in der Arbeit von Binnig et.al. [76] mittels Tunnelstrom gemessen, der zwischen dem Cantilever und einer weiteren Spitze abgegriffen wurde. Auch diese zweite Spitze ließ sich auf einer piezoelektrischen Verahreinheit in vertikaler Richtung bewegen. Das ganze System wurde so geregelt, dass der Tunnelstrom immer konstant war und die Kraft auf dem Cantilever nach dem Hookschen Gesetz immer gleich blieb. Der entscheidende Vorteil gegenüber dem Tunnelmikroskop ist, dass auch die Topographie nichtleitender Materialien bestimmt werden kann.

Bei denen in dieser Arbeit benutzten Geräten, dies ist zum einen die Pico-Station der Firma SIS und das System 4210 der Firma Joel, wurde die Auslenkung des Cantilevers über ein Glasfaserinterferometer gemessen. Hier wird das Licht eines Halbleiterlasers in eine Glasfaser eingekoppelt. Über einen Strahlteiler gelangt das Licht zur Biegefeder. Dabei stellt nun die Faserendfläche, die wie ein halbdurchlässiger Spiegel wirkt und der davor befindliche Cantilever ein Perot-Fabry Interferometer dar. Das reflektierte Licht wird im Faserarm zurück zum Faserkoppler geleitet. Hier erfolgt eine Auskopplung des Lichtes zum Photodetektor, mit dem das Interferometersignal gemessen wird.

Eine hohe Empfindlichkeit dieser Methode wird erzielt, wenn die Variation des Messsignals im Bereich des maximalen Gradienten gemessen wird, siehe Abb. 3.15. Wird die Biegefeder in diese annähernd linearen Bereiche gebracht, so sind Auslenkungen mit einer Genauigkeit von 0,01nm nachweisbar. Da sich während der Messung die Auflagekräfte nicht ändern sollen, wird die Biegefederauslenkung konstant gehalten. Die Piezostellglieder führen dabei die entsprechende Ausgleichsbewegung durch. Damit ist gleichzeitig gewährleistet, dass sich die Tastspitze stets im empfindlichsten Detektionsbereich des Interferometers befindet.

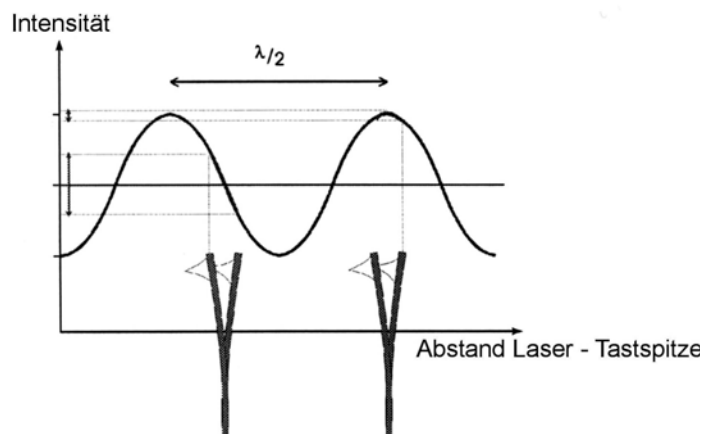


Abbildung 3.15: Intensitätsänderung des Messsignals in Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Glasfaserendfläche und dem Cantilever.

Grundsätzlich muss zwischen zwei verschiedenen Methoden unterschieden werden, dem Kontakt-Modus und dem Nichtkontakt-Modus. Der erste Fall wurde oben bereits beschrieben. Auf diesen Modus wird in Kapitel 5.2 noch genauer eingegangen, da diese Methode gleichzeitig benutzt wird, die Leitfähigkeit der Oberfläche zu messen. Der Nichtkontakt-Modus eignet sich besonders, um 'langreichweitige' Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze zur Charakterisierung bestimmter Eigenschaften ausnutzen. Derartige Wechselwirkungen können sowohl magnetischer als auch elektrischer Art sein. In dieser Betriebsart befindet sich die Tastspitze in Abständen von einigen Nanometern bis zu einigen 100 Nanometern von der Probe, was diese Methode besonders abriebfrei macht.

Hier gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Methoden. Im statischen Fall wird die Auslenkung der Spitze infolge anziehender oder abstoßender Wechselwirkung gemessen. Eine Auslenkung der Biegefeder entspricht dabei nach dem Hookschen Gesetz unmittelbar der wirkenden Kraft. Diese Methode ist damit dem oben beschriebenen Kontaktmodus sehr ähnlich, der Cantilever folgt der Oberfläche, hier aber ohne diese zu berühren.

Bei der dynamischen Methode, diese Einstellung wurde bei den meisten in dieser Arbeit gemessenen Proben verwendet, wird die Biegefeder über ein weiteres Piezoelement zur Schwingung in ihrer Grundmode ω_0 angeregt. Die Resonanzfrequenz wird dabei hauptsächlich durch die Masse und das Federpotential bestimmt, Gleichung 3.12. Mit k als Federkonstante und m als Masse der Spitze.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 3.12$$

Bringt man die Spitze nun an die Oberfläche heran, überlagert sich das von der Oberfläche kommende Potential. Dies führt zu einer Änderung des Gesamtpotentials und damit zur Änderung der Schwingungsfrequenz, oder bei fest eingestellter Anregungsfrequenz zu einer Änderung der Schwingungsamplitude, siehe Abbildung 3.16.

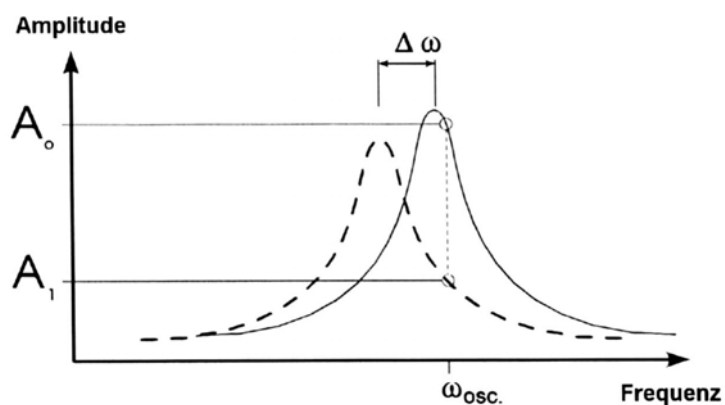


Abbildung 3.16: Eine Änderung der Schwingungsfrequenz des Cantilevers durch Überlagerung eines weiteren Potentials führt zu einer Reduktion der Schwingungsamplitude von A_0 nach A_1 bei gleicher Anregungsfrequenz. [77]

Zum Betrieb des Mikroskops wird die prozentuale Dämpfung der Amplitude vorgegeben und mit diesem Wert regelt der z-Sensor den Cantilever über der Probe. D.h. bei starker Dämpfung fährt die Spitze sehr nah über der Probe, hier spielen die kurzreichweitigen Kräfte, Abstoßung an Atomrümpfen, eine bedeutendere Rolle, während bei vorgegebener schwacher Dämpfung mehr weitreichendere Kräfte, z.b. Van-der-Waals Kräfte oder elektrostatische Kräfte bedeutender werden.

Neben der vorgegebenen Dämpfung kann auch die Schwingungsamplitude selbst reduziert werden, was u.U. günstig sein kann, wenn die Spitze sich sehr nah an der Probe bewegt. Weiterhin kann mittels P-I Regler die Erwidern der Cantileverbewegung in vertikaler Richtung

bestimmt werden, wobei der P Regler die Geschwindigkeit der Reaktion auf Änderungen der Topographie vorgibt und der I-Regler über verschiedene Ereignisse mittelt. Die beiden Regler werden so eingestellt, dass eine maximale Auflösung bei minimalem Rauschen erfolgt.

Mit dieser Methode werden hervorragende Auflösungen erreicht. Allerdings ist es notwendig, die so genannte AC-Mode unter Vakuumbedingungen durchzuführen, da unter atmosphärischen Bedingungen die Schwingung enorm gedämpft wird. In der Praxis wurde daher sowohl mit dem SIS, als auch mit dem Mikroskop von Joel ein Tapping Modus verwendet. Dieser ist leicht unterschiedlich zur oben beschriebenen AC-Mode. Hier erfolgt die Dämpfung der Schwingungsamplituden an den abstoßenden Kräften der Probenoberfläche, d.h. die ansonsten harmonische Schwingung wird im unteren Teil abgeschnitten, da die Spitze die Oberfläche leicht berührt, wodurch natürlich auch die Schwingungsamplitude reduziert wird [78].

Neben den detaillierten Abbildungen der Oberfläche wird zur quantitativen Erfassung der Rauigkeit meistens die mittlere quadratische Rauigkeit angegeben. Diese berechnet sich nach Formel 3.13 mit der quadratischen Abweichung eines jeden Bildpunktes vom Mittelwert und wird auch als RMS-Wert bezeichnet.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad 3.13$$

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Das Rasterelektronenmikroskop arbeitet i.A. nicht wie das TEM in Transmission. Hier werden die Elektronen an der Probe zurückgestreut oder es werden sekundäre Signale aufgefangen. Die Energie des Primärelektronenstrahls liegt dabei zwischen 1 – 20keV. Die Elektronen werden auf einen sehr kleinen Strahldurchmesser von 1 – 10nm fokussiert. Räumliche Informationen erhält man durch Rastern des Elektronenstrahls über die Probe, was durch eine Ablenkspule erreicht wird, die sich in der Optik des Mikroskops befindet.

Folgende Prozesse geschehen, sobald der Elektronenstrahl die Probe trifft [72]:

1. Elastische Rückstreuung. Viele Elektronen werden von der Probe zurückgestreut, ohne ihre ursprüngliche Energie zu verlieren.
2. Inelastische Rückstreuung: Einige Elektronen werden mit unterschiedlicher Energie zurückgestreut. Ein Energieverlust (< 50eV) kommt infolge von Plasmonenanregung zustande. Diese Anregungen sind sehr spezifisch zu dem entsprechenden Festkörper, der dadurch erleuchtet wird.
3. Charakteristische Röntgenstrahlung: Elektronen ionisieren Atome. Die Leerstelle wird unmittelbar wieder durch ein anderes Elektron von der äußeren Schale gefüllt, wodurch Fluoreszenzstrahlung frei wird.
4. Auger Elektronen: Anstelle der Emission einer charakteristischen Röntgenstrahlung wird diese Energie zu einem Hüllenelektron übertragen, die sogenannten Auger Elektronen verlassen das Atom, das nun zweifach geladen ist.
5. Alle angeregten Elektronen haben, nachdem sie verschiedene Streueignisse hinter sich haben, eine breite Energieverteilung mit einem Maximum unter 50eV und diese Elektronen sind es, die gewöhnlicherweise zur Abbildung der räumlichen Strukturen verwendet werden.

Der Kontrast zwischen verschiedenen Gebieten ist der wesentlichste Parameter. Liegt z.B. eine Kante im Brennpunkt oder ist die Oberfläche dem Detektor zugeneigt, werden viel mehr Sekundärelektronen emittiert, als auf einer flachen und abgeneigten Fläche. Dies bezeichnet man als Schattenkontrast. Der Materialkontrast hängt mit der Auswertung der unelastischen Rückstreuung oder Auger Elektronen zusammen. Und letztendlich kann mit der Beobachtung von sehr niederenergetischen Elektronen auch der Potentialkontrast festgestellt werden [80].

Ein großes Problem bei Isolatoren stellen Aufladungseffekte dar. Ist die Energie zu niedrig, werden nur sehr wenige Sekundärelektronen abgestrahlt und die Probe lädt sich negativ auf. Dasselbe passiert aber auch, wenn der Primärstrahl zu stark ist, dann können Teile der Oberfläche leicht positiv geladen werden. Um Aufladungseffekte zu vermeiden kann die Probe mit einer dünnen Goldschicht bedeckt werden. Die hier verwendeten Proben wurden mit Leitsilber auf einen metallischen Träger gespannt, um diese zu erden, was lokale Aufladungseffekte allerdings nicht vermieden hat.

Das hier verwendete Gerät ist ein Zeiss DSM 982 Gemini. Die maximale Vergrößerung der gemessenen Proben beträgt etwa 1:100.000. Eine höhere Vergrößerung lieferte nicht mehr Informationsgehalt.

3.2.8 Elektrische Charakterisierung

Die elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Filme wurden an Hand von Kondensatorstrukturen bestimmt. Dazu wurden Platinelektroden durch Magnetronspattern aufgebracht: Bei den auf Platin abgeschiedenen Schichten ergeben sich damit Metall-Isolator-Metall (MIM) Strukturen, bei den auf Silizium abgeschiedenen Schichten Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Strukturen. Die Topelektroden haben eine Fläche von $0,008 - 1,00\text{mm}^2$, siehe Abbildung 3.17 und eine Dicke von 100nm. Im Fall der BST Filme wurde hierzu der Lift-Off Prozess verwendet. Dabei wird erst der Photolack unter einer entsprechenden Maske belichtet und dann ausgehärtet. Aber erst eine zweite Belichtung und anschließende Entwicklung der gesamten Probe bewirkt das Freilegen, der ursprünglich durch die Maske verdeckten Stellen. Die so erhaltenen Löcher werden durch Sputtern mit Platin aufgefüllt und der verbleibende Photolack wird in einem Azetonbad entfernt.



Abbildung 3.17 zeigt den für die elektrischen Messungen benutzten Schichtaufbau.

Bei der Untersuchung der SrTa_2O_6 Proben wurde eine Schattenmaske verwendet. Das Aufbringen der Elektroden ist wesentlich zeitsparender, dafür unterliegen die Strukturgrößen einer größeren Schwankung, je nachdem wie die Proben in den Halter eingespannt wurden. Im Vergleich mehrerer Messungen der mittleren Elektrodengröße wurde eine Abweichung von $\leq 5\%$ gefunden.

Prinzipiell wurden die Proben thermisch nachbehandelt, um Schäden, die durch das Sputtern in der Schicht hervorgerufen wurden, auszugleichen. Die Temperatur beim Ausheizen sollte niedriger, als die Wachstumstemperatur der Schichten sein, um die bestehende Kristallstruktur nicht zu beeinflussen. Meistens wurde eine Temperatur von 550°C für 20 Minuten unter Sauerstoff gewählt.

Bei den auf Platin abgeschiedenen MIM Strukturen wurde die Grundlektrode in der Regel mit einer $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4) Lösung an einer Ecke der Probe freigelegt. Bei den auf p-Si abgeschiedenen MIS Strukturen wurde das Schichtpaket an einer Ecke mit einem Diamantschneider mechanisch aufgeraut. Anschließend wurde zur Kontaktierung eine flüssige GaIn Legierung aufgebracht. (Dieselbe Prozedur wurde übrigens auch bei der Kontaktierung der Grundlektrode von einigen STA Proben verwendet, bei denen es nach dem Tempern nicht möglich war die Schicht wegzuzätzen).

Die so hergestellten Proben können als Plattenkondensatoren angesehen werden, da die laterale Ausdehnung der Elektroden der Schichtdicke bei weitem überwiegt. Aus der Kapazität lässt sich die Permittivität ϵ_r bestimmen:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A} \quad 3.14$$

Hierbei sind t die Dicke der isolierenden Schicht und A die Fläche der Topelektrode. Die hier durchgeführten Charakterisierungen beinhalten Messungen der spannungsabhängigen Kapazität, C-V Kurven, des Verlustfaktors, $\tan\delta$, und des spannungs- bzw. feldabhängigen Leckstroms, I-V Kurven.

a) Messungen der Kapazität

Zur Bestimmung der Kapazität und des Verlustfaktors $\tan\delta$ wurde eine LCR-Messbrücke HP4284A von Hewlett Packard [81] verwendet. Um gegenseitige Störungen des Messsignals, insbesondere bei hohen Frequenzen auszuschließen, wurde die Vierleitertechnik angewendet, womit Phasenfehler durch die Zuleitung zur Probe vermieden werden können, siehe Abbildung 3.18.

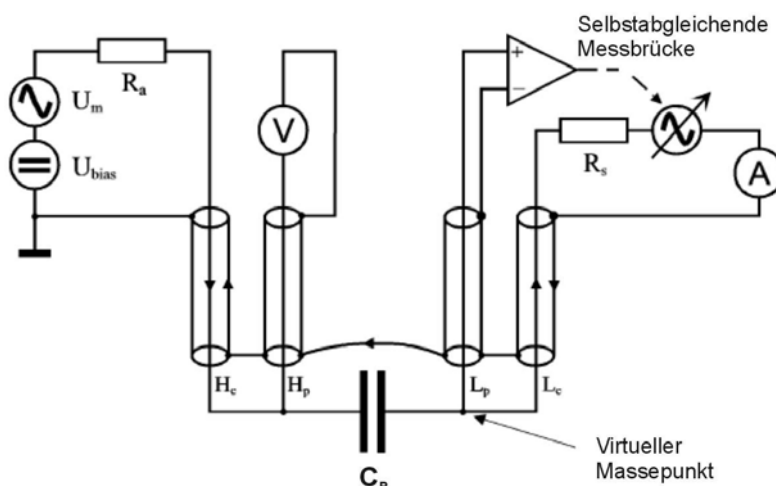


Abbildung 3.18: Funktionsprinzip der LCR Messbrücke HP4284A. Der Bias Spannung ist eine AC-Messspannung überlagert. Die zu messende Probe wird mit C_p bezeichnet.

Die Messleitungen H_P und L_P sind stromlos, ihre Impedanz kann daher nicht zu Messfehlern führen. Um eine induktive Kopplung der stromdurchflossenen Leiter H_C und L_C zu vermeiden, fließen die Messströme jeweils durch Innen- und Außenleiter der Koaxialkabel. So heben sich die induzierten Magnetfelder gegenseitig auf.

Die Messspannung wurde auf eine Amplitude von 50mV gesetzt und die Frequenz dieser Spannung kann zwischen 20Hz und 1MHz variiert werden. Wenn nichts Weiteres angegeben ist, wurde die Messung gewöhnlich bei 1kHz für BST und 100kHz für STA durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass die Verluste bei diesen Frequenzen am geringsten sind. Der Messspannung überlagert ist die Bias-Spannung U_{BIAS} und über diesen Parameter wird die C-V Charakteristik bestimmt, d.h. die Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung, s. Abb.1.3.

Die relative Dielektrizitätszahl kann nach Gleichung 3.15 in einen Realteil und einen Imaginärteil aufgeteilt werden. Wobei der Realteil direkt aus der Kapazität berechnet wird (vergleiche mit Gleichung 3.14), taucht im Imaginärteil der Verlustwiderstand R_P auf, der in einem Ersatzschaltbild als ohmscher Widerstand parallel zur Kapazität liegt. Die Bildung des Quotienten aus Imaginär- und Realteil erlaubt es Geometriefaktoren wegzulassen. Diesen Quotienten bezeichnet man als Verlustfaktor, $\tan\delta$, siehe Gleichung 3.16.

$$\epsilon_r = \text{Re}(\epsilon_r) + j \text{Im}(\epsilon_r) = \frac{t}{\epsilon_0 \cdot A} \left(C_P + \frac{1}{2\pi f \cdot R_P} \right) \quad 3.15$$

$$\tan \delta = \frac{\text{Im}(\epsilon_r)}{\text{Re}(\epsilon_r)} = \frac{1}{2\pi f C_P R_P} \quad 3.16$$

b) Auswertung der C-V Charakteristiken

Für ein lineares Dielektrikum ($D = \epsilon E$, mit $\epsilon = \text{const}$) zwischen zwei metallischen Elektroden erwarten wir keine Spannungsabhängigkeit der Kapazität. Bei den hier betrachteten hoch- ϵ Materialien, und speziell den Perowskiten, wird die DK jedoch spannungsabhängig (s.Abb.1.3). Die Angabe der Kapazität bei den MIM Strukturen erfolgt deshalb bei verschwindender Vorspannung.

Zusätzlich beobachtet man bei dünnen Schichten oft die ebenfalls in Abbildung 1.3 gezeigte Dickenabhängigkeit der DK. Für eine abschließende Bewertung der Schichteigenschaften in bezug auf die dielektrische Konstante ϵ_r sind deshalb Dickenserien nötig. Die Dickenabhängigkeit lässt sich phänomenologisch durch die Serienschaltung zweier verschiedener Dielektrika verstehen. Dies wird in diesem Zusammenhang oft als 'dead layer model' bezeichnet. Hier wird davon ausgegangen, dass an den Elektroden eine Grenzschicht mit verminderter Kapazität vorliegt und durch serielltes Schalten dieser beiden Grenzflächenkapazitäten mit der Schichtkapazität, die der monolithischen Keramik entspricht, vermindert sich die Gesamtkapazität, siehe Abbildung 3.19 [28, 82, 83].

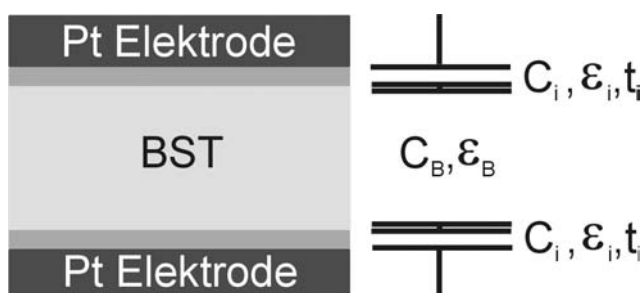


Abbildung 3.19 zeigt den Aufbau des Kondensators unter der Annahme, dass die Grenzflächen zur Elektrode hin unterschiedliche dielektrische Eigenschaften gegenüber der monolithischen Keramik aufweisen.

Zur Berechnung der Gesamtkapazität C_{eff} werden nach Gleichung 3.17 die inversen Kapazitäten von C_i (Interface) und C_B (Bulk) addiert. Die Umformung erfolgt auf der Grundlage von Gleichung 3.14, der Kapazität des Plattenkondensators, mit der Dicke t und ϵ_i und ϵ_B als entsprechende Dielektrizitätszahlen von Interface und Bulk. Der zweite Summand kann zudem vereinfacht werden, da die Dicke der Grenzsicht t_i vergleichbar dünn zur Gesamtdicke ist, d.h. die Dicke der hoch- ϵ Schicht wird gleich der Gesamtdicke gesetzt.

$$\frac{A}{C_{\text{eff}}} = \frac{2 \cdot A}{C_i} + \frac{A}{C_B} = \frac{2 \cdot t_i}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i} + \frac{(t - 2 \cdot t_i)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_B} \approx \frac{2 \cdot t_i}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i} + \frac{t}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_B} \quad 3.17$$

Werden nun die Messwerte A/C_{eff} gegenüber der Dicke aufgetragen und die Punkte mit einer Ausgleichsgeraden verbunden, entspricht der erste Summand aus Gleichung 3.17 dem y-Achsenabschnitt, woraus sich das Verhältnis ϵ_i / t_i berechnen lässt, während der Vorfaktor der Steigung entspricht, was ϵ_B ergibt.

Das elektrische Ersatzschaltbild des MIS Kondensators setzt sich aus der Reihenschaltung der festen Kapazität C_{ox} der Oxidschicht und der spannungsabhängigen Raumladungskapazität C_{si} im Siliziumsubstrat zusammen [84]. Abhängig von der angelegten Spannung beobachtet man in der C-V Charakteristik die Bereiche von Akkumulation bzw. Anreicherung, Verarmung und Inversion, der Ladungsträger im grenzsichtnahen Halbleiterbereich, siehe Abbildung 3.20. In Fall des p-dotierten Siliziums sind die Majoritätsladungsträger positiv, das bedeutet, um den Akkumulationsbereich anzufahren muss eine negative Gatespannung an der Topelektrode angelegt werden.

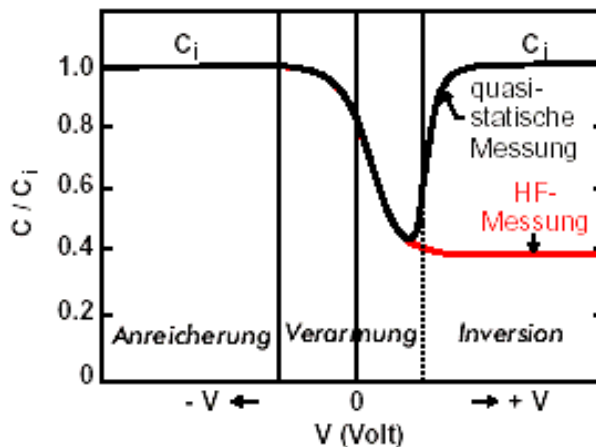


Abb. 3.20: Theoretischer Verlauf der quasistatischen bzw. Hochfrequenz CV Kurve am Beispiel eines p-Halbleiters [85].

Im Akkumulationsbereich ist die Raumladungszone (RLZ) noch nicht ausgeprägt ($d_{\text{RLZ}} = 0$), dementsprechend gilt $C = C_{\text{ox}}$. In der Verarmung ist $d_{\text{RLZ}} > 0$. Es bilden sich ortsfeste Ladungsträger, die die Gesamtkapazität zu einem Minimum zwingen. In der Inversionsphase bilden die Minoritätsträger eine zweite Kondensatorplatte, die die RLZ abschirmt. Nun gilt wieder $C = C_{\text{ox}}$, allerdings nur bei genügend niedrigen Frequenzen ($f < 10\text{Hz}$). Sobald die Frequenz hoch genug ist, wirken die Generations-Rekombinationsraten limitierend und die Kapazität behält weiter den minimalen Wert.

Zur Charakterisierung der Oxidschichten wird nur die Hochfrequenz C-V Kurve gemessen. Die DK der Schicht ergibt sich somit direkt aus der Sättigungskapazität im Akkumulationsbereich. Darüber hinaus kann aus dem Verlauf der C-V Kurve die Flachbandspannung, V_{fb} , die Dichte der Interface-Haftstellen, D_{it} , und die Zahl der Haftstellen im Oxid, N_{ot} , bestimmt werden.

Die Flachbandspannung ist die Spannung bei der keine Ladungen in der Raumladungszone des Dielektrikums induziert werden und bei der die Energiebänder flach sind. Die V_{fb} wird durch nach einem von D.K.Schröder [86] angegebenen Verfahren ermittelt. Dabei wurde gezeigt, dass die Flachbandspannung durch das Maximum der invertierten, quadrierten und doppelt differenzierten C-V Kurve gegeben ist.

Die Dichte der Interfacezustände kann durch Gleichung 3.18 beschrieben werden [87]:

$$D_{it} = \frac{(C_0 - C_{fb}) \cdot C_{fb}}{3 \cdot \partial C / \partial V|_{fb} \cdot qkTA} - \frac{C_0^2}{C_0 - C_{fb}} \cdot \frac{1}{Aq^2} \quad 3.18$$

Mit q als Elektronenladung, T als Temperatur (300K), k die Boltzmannkonstante, A die effektive Elektrodenfläche und C_0 als Kapazität im Sättigungsbereich der Akkumulation. Der Term $\partial C / \partial V|_{fb}$ stellt die Steigung der C-V Kurve bei der Flachbandspannung dar. Die Steilheit der C-V Kurve ist somit ein direktes Kriterium für die Qualität der Grenzfläche.

Die umladbaren Haftstellen im Oxid äußern sich in einem Hystereseverhalten der C-V Charakteristik. Es kommt es zu einer Verschiebung der Flachbandspannung, ΔV_{fb} , woraus N_{ot} berechnet werden kann:

$$N_{ot} = \frac{C_o \Delta V_{fb}}{qA} \quad 3.19$$

Beim Wachstum der hier betrachteten Oxide auf Silizium bildet sich immer eine Grenzschicht aus SiO_x mit einer DK von $\sim 3,9$. Deshalb können auch diese dielektrischen Schichten als Serienschaltung zweier Schichten behandelt werden, bei denen mittels Dickenserie die Trennung der Beiträge erreicht werden kann. In diesem Falle wird im Allgemeinen EOT (Gleichung 1.2) als Maß für die reziproke Kapazität aufgetragen. Damit gibt der Achsenabschnitt direkt die $EOT_{(i)}$ der zusätzlichen Grenzschicht.

c) Messungen des Leckstromes

Die Spannungsversorgung liefert ein Burster 4462 Spannungsgenerator [88] und bei dem Elektrometer handelt es sich um einen Keithley 6517A [89]. Beide Geräte sind in Reihe mit der Probe geschaltet. Die Ansteuerung der Geräte und Speichern der Messergebnisse erfolgt über einen PC, siehe Abbildung 3.21.

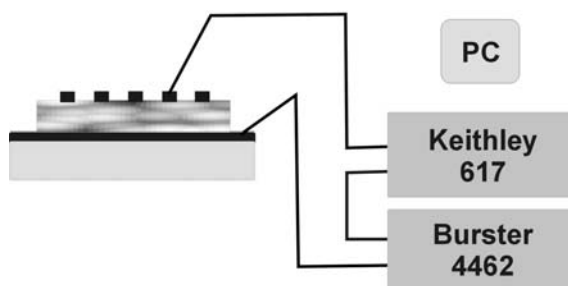


Abbildung 3.21: Mittels PC wird nach einem vorgegebenen Ablauf die Spannung eingestellt und die Stromantwort abgelesen. Das Elektrometer ist in Reihe mit der Probe geschaltet.

An den Elektroden der Probe wird eine Gleichspannung angelegt und die Stromantwort wird aufgezeichnet. In Abbildung 3.22 ist ein typischer Verlauf der Stromantwort aufgezeichnet. Als erstes beobachtet man den Relaxationsanteil, der durch das Aufladen, bzw. Entladen des Kondensators bestimmt wird. Die nach einem Potenzgesetz verlaufende Kurve wird auch als Curie-von Schweidler Verhalten bezeichnet. Zur Messung des Leckstromes muss abgewartet werden, bis der Relaxationsstrom ganz abgeklungen ist (konstanter Bereich). Nach unbestimmter Zeit geht der Leckstrom in einen Degradationsstrom über. Dieser wird, neben den Eigenschaften der Probe, durch das angelegte Feld und die Temperatur bestimmt.

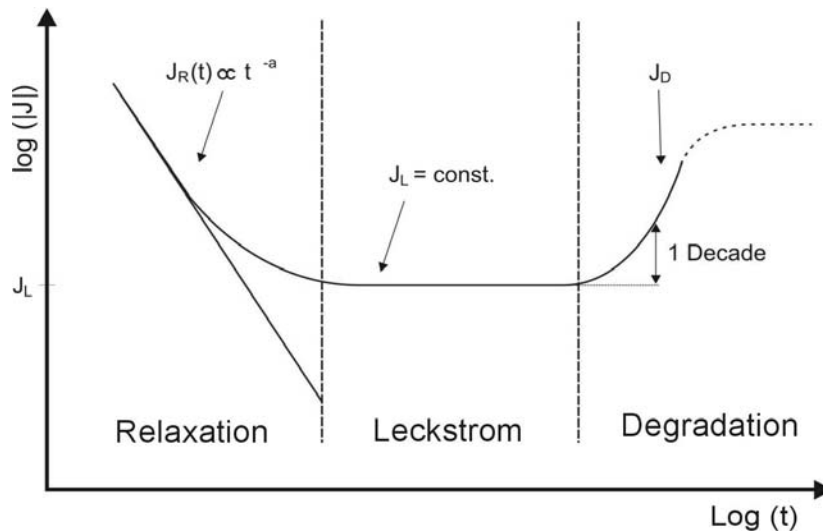


Abbildung 3.22: Die Stromantwort nach angelegter Gleichspannung. Erst nach Abklingen des Ladestromes (Relaxation) kann der Leckstrom bestimmt werden [90].

Die Spannungsversorgung wird so eingestellt, dass es zu einer stufenweisen Erhöhung der Gleichspannung kommt. Eine geeignete Funktion wird mit Gleichung 3.20 beschrieben. Entscheidend für die Zeitkonstante ist das vollständige Abklingen des Relaxationsstromes. Typische Werte liegen im Bereich zwischen 1 – 100s.

$$V(t) = V_s \cdot \text{int}\left(\frac{t}{t_s}\right) \cdot \text{sgn}(\text{sgn}(t_{\max} - t) + 1) \quad 3.20$$

Hier steht V_s für die Höhe der Spannungsstufe, t_s die Länge einer Zeitstufe und $t_{\max}$ ist die totale Messzeit. Die Ausdrücke für int und sgn sind folgendermaßen definiert:

$$\text{int}\left(\frac{t}{t_s}\right) = n, \text{ mit } n \cdot t_s \leq t \leq (n+1) \cdot t_s, n = 0, 1, 2, \dots \quad 3.21$$

$$\text{sgn}(t) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } (t) > 0 \\ 0 & \text{wenn } (t) = 0 \\ -1 & \text{wenn } (t) < 0 \end{cases} \quad 3.22$$

In Abbildung 3.23 auf der linken Seite ist die Spannungserhöhung gegenüber der Messzeit aufgetragen, dabei wurde alle 100s die Spannung um 0,1V erhöht. Die rechte Seite zeigt das Verhalten der Stromantwort. Bei der gemessenen Probe handelt es sich um 60nm BST. Deutlich erkennt man den Relaxationsanteil am Anfang einer jeden Spannungserhöhung. Für die Auftragung des Leckstromes werden aber nur die letzten 5s vor der nächsten Spannungserhöhung berücksichtigt. Diese Werte werden gemittelt und gegenüber der Spannung aufgetragen.

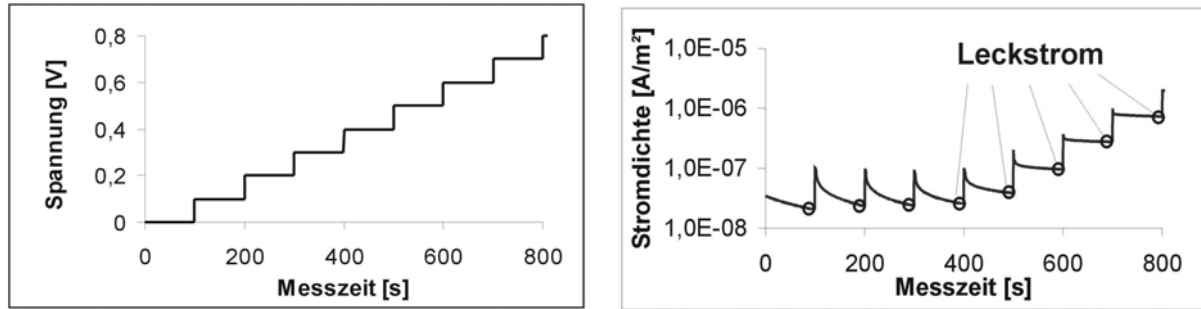


Abbildung 3.23: Eine stufenweise Erhöhung der angelegten Spannung (links), führt zu einer typischen Stromantwort, rechts. Nach Abklingen des Relaxationsstromes kann der Leckstrom (hier eingezeichnete Kreise) abgelesen werden.

d) Interpretation des Leckstromverhaltens

Bei den MIM Strukturen mit beidseitigen Platinelektroden erwartet man symmetrische, d.h. von der Stromrichtung unabhängige, Leckstromkurven. Jedoch ergeben sich im Experiment manchmal deutliche Unterschiede, die mit den unterschiedlichen Wachstumsbedingungen und der unterschiedlichen thermischen Geschichte erklärt werden können. Da diese Unterschiede nicht modellmässig erfasst und quantifiziert werden können wird i.A. über beide Zweige gemittelt. Bei den MIS Strukturen wird das Leckstromverhalten im Akkumulationsbereich zur Charakterisierung der Schicht herangezogen.

Das Leckstromverhalten von MIM Strukturen mit hoch- ϵ Dielektrika lässt sich derzeit nicht durch ein geschlossenes Modell in all seinen Abhängigkeiten, z.b. von elektrischem Feld und Temperatur, darstellen. Numerische Simulationen erreichen eine teilweise Beschreibung durch Überlagerung von elektrodenlimitierten und 'bulk-limitierten' Leitungsmechanismen. Bei beiden ist die Auftragung der Leckstromkurve gegenüber der Feldstärke sinnvoll, weil hier die Dickenabhängigkeit herausfällt. In den meisten Fällen wird über einen gewissen Bereich der Feldstärke ein Verhalten beobachtet das qualitativ einer elektrodenlimitierten Leitfähigkeit und damit der Schottky Gleichung entspricht [7, 91].

$$J_{Schottky} = A^* T^2 \cdot \exp\left(-\frac{e_0(\Phi_B - \Delta\Phi)}{kT}\right) \quad 3.23$$

Mit A^* als Richardson Konstante, T als Temperatur, e_0 elektrische Ladung, Φ_B Barrierenhöhe, $\Delta\Phi$ die Absenkung der Barriere und k die Boltzmann Konstante. Die Barrierenabsenkung $\Delta\Phi$ ist dabei gegeben durch:

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e_0 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad 3.24$$

In geeigneter Darstellung ($\log J$ gegenüber $E^{1/2}$) kann eine lineare Abhängigkeit gefunden werden und ϵ_r kann über die Steigung der Geraden berechnet werden, während die Barrierenhöhe am y-Achsenabschnitt abgelesen wird.

Die damit erhaltenen Parameter sind zum Teil unphysikalisch (z.b. $\epsilon_r < 1$) oder im Falle des $\Delta\Phi$ nicht im sinnvollen Wertebereich. Zudem wird oft eine Dickenabhängigkeit beobachtet: ein besseres Leckstromverhalten für dünnere Filme [92]. Dies kann in der Simulation durch die Einfügung einer *dead layer* Schicht an den Grenzflächen zu den Elektroden berücksichtigt werden, die zu einem Anstieg des elektrischen Feldes an den Elektroden führt. Für einige der hier hergestellten Proben wurde von Schroeder und Schmitz [93] das Leckstromverhalten mit detaillierten Simulationsrechnungen verglichen und ausführlich diskutiert.

4 Ergebnisse der Prozessentwicklung

In diesem Kapitel geht es darum, die Prozessparameter der AIX 2600G3 Anlage in Bezug auf die erwünschten Schichteigenschaften zu optimieren. Die technischen Forderungen der Anwender beziehen sich in erster Linie auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten. Daneben werden Aspekte der Produktionstechnik und Produktionskosten wie z.B. die Effizienz der Abscheidung, sowie die Homogenität und Reproduzierbarkeit der Filme betrachtet. Zwischen den einzelnen Prozessparametern besteht kein direkt nachvollziehbarer Zusammenhang zu den einzelnen geforderten Eigenschaften, da, wie in Abbildung 4.1 schematisch durch die Verbindungslinien dargestellt, die Kombination vieler Prozessparameter letztlich die Schichteigenschaften bestimmt. Auf der untersten Ebene in der Pyramide stehen die Eigenschaften, die direkt von den Prozessparametern beeinflusst werden. Diese können unterteilt werden in mehr MOCVD spezifische Eigenschaften, die direkt zur Spitze führen und die chemischen und strukturellen Eigenschaften, die über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen mit den elektrischen Eigenschaften verbunden sind. Letztere sollten nicht vom Herstellungsprozess abhängig sein und erlauben somit den Vergleich mit Schichten, die mit anderen Methoden (s. Tab. 2.2) abgeschieden wurden.

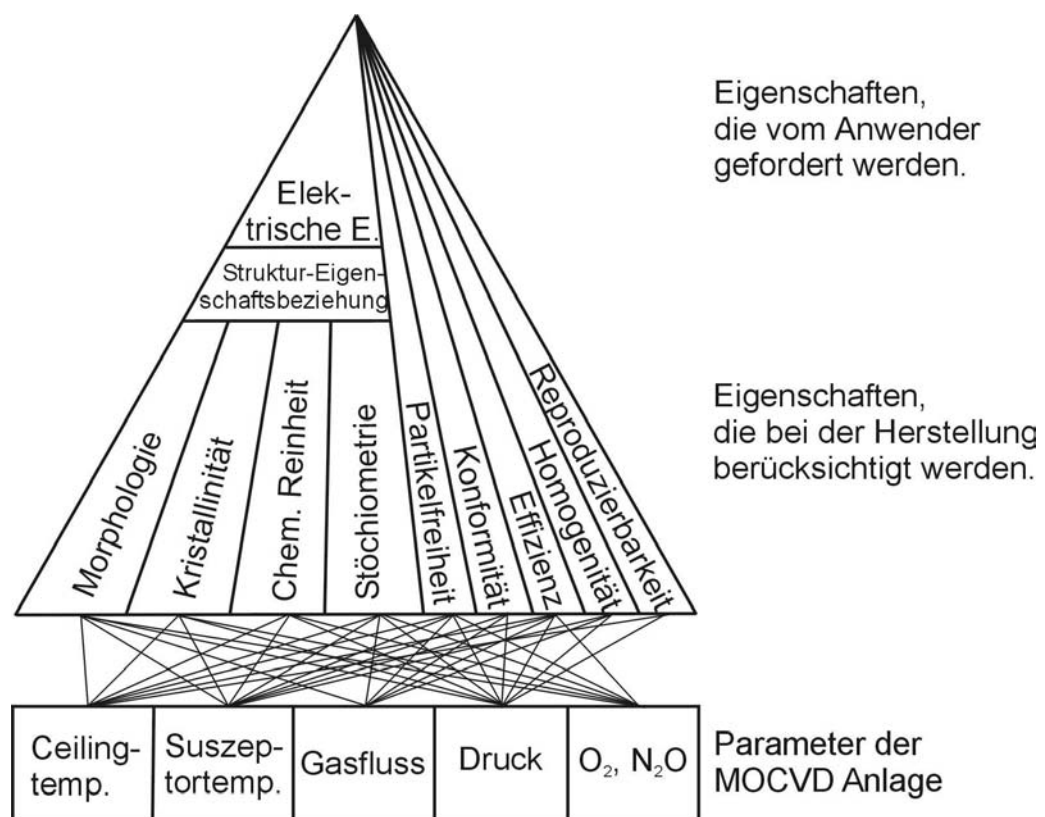


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und denen durch die Anwender der IT Branche geforderten Schichteigenschaften.

Aufgrund der großen Zahl an Prozessparametern ist die Optimierung des Prozessfensters sehr aufwändig und erfordert zusätzlich eine sehr stabile Prozessführung. Bei einer Anzahl m an zu untersuchenden Parametern und einer Anzahl n an Testexperimenten pro Parameter kommt man auf eine Gesamtzahl von n^m Experimenten. Also bei den eingezeichneten fünf wichtigsten Parametern und drei bis vier Testexperimenten pro Parameter wären dies 243 bis 1024 Experimente. Daher ist es wichtig eine sinnvolle Abwägung des Einflusses der einzelnen Pa-

parameter gegeneinander durchzuführen, so dass möglichst früh einige vernachlässigt werden können, weil ihre Auswirkung vergleichbar klein ist gegenüber der Auswirkung eines anderen Parameters. Danach wurden gezielte Versuchsreihen bei vordefinierten Standardbedingungen durchgeführt, um die Einflüsse der einzelnen Parameter zu verstehen und zu optimieren. Die alternative Methode einer statistischen Variation aller Parameter und anschließender Auswertung der Korrelationen (DOE, 'design of experiment') schien nicht erfolgversprechend, da dafür eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Bedingungen über viele Experimente erforderlich ist. Ein entscheidender Faktor ist dabei, dass der Reaktor über kein 'load-lock' verfügt und zwischen den Beschichtungen belüftet und geöffnet werden muss.

Trotz der gegenseitigen Abhängigkeiten der einzelnen Parameter sollen hier einige Trends nochmals zusammengestellt werden (s. Kap. 2.2.3):

Der bedeutendste Parameter ist die Suszeptortemperatur. Diese bestimmt die Energie, die für die Zersetzung des Prekursors und die Oberflächendiffusion auf der wachsenden Schicht bereitgestellt wird. Damit kann über amorphes bzw. kristallines Wachstum entschieden werden. Aber auch das gesamte thermische Profil im Reaktor ändert sich über die Suszeptortemperatur und damit die kinetische Energie und die freie Weglänge der Gasteilchen, siehe Gleichung 2.14. An dieser Formel für die freie Weglänge sieht man aber auch die direkte Korrelation von Temperatur und Druck; beide Größen müssen berücksichtigt werden um Vorreaktionen in der Gasphase möglichst zu vermeiden.

Im Weiteren kann die Konzentration des Prekursors in der Gasphase durch die verschiedenen Flüsse an Inert- und Reaktionsgasen verändert werden. Ein verstärkter Fluss an Trägergas vermindert die Konzentration der Prekursormoleküle, was Vorreaktionen unterdrückt. Auf der anderen Seite vermindert eine erhöhte Gasgeschwindigkeit die Zeit, die dem Prekursor verbleibt, um zum Substrat zu gelangen und dort zu reagieren. Eine weitere Größe, die in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden muss und maßgeblich vom Trägergasfluss abhängt ist die Homogenität über 6“, sowohl in Dicke, als auch in der Elementzusammensetzung.

Dann gibt es natürlich noch die Reaktionsgase, wie Sauerstoff und N_2O , die so eingestellt werden, dass genügend Oxidationsgas zur Verfügung steht, damit die Prekursoren sich vollständig zersetzen und im Optimalfall kein Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird; andererseits ergibt die Forderung nach Unterdrückung von Vorreaktionen in der Gasphase ein oberes Limit. Der minimale Wert ist abhängig von der Wahl der Prekursoren und der Wachstumstemperatur und liegt i.A. um ein bis zwei Größenordnungen über der Konzentration der Prekursormoleküle.

4.1 Prozessparameter für BST

In der nachfolgenden Tabelle werden die wesentlichen Prozessparameter zusammengefasst. In Spalte 2 ist der Bereich angegeben, in dem der entsprechende Parameter variiert wurde und Spalte 3 enthält die Werte für die optimierte Standardabscheidung für hoch texturiertes BST. Die Suszeptortemperatur wurde über einen weiten Bereich variiert da sowohl amorphe als auch kristalline Schichten hergestellt werden sollten. Deshalb wird die Temperatur nicht als Optimierungsparameter im engeren Sinne betrachtet; vielmehr werden die restlichen Prozessparameter bei vorgegebener Temperatur optimiert. Mit Trägergasfluss wird der gesamte Argonfluss (Summe aus dem in Tabelle 4.2 gegebenem Fluss durch den Verdampfer und dem zusätzlichem Einlass in den Reaktor) durch die Quarzdüse bezeichnet. Die Reaktionsgase werden unterhalb der Düse eingelassen. Die optimalen Werte für die Gasflüsse sind unterschiedlich für den ATMI und den TRIJET Verdampfer, was zum größten Teil auf den Unterschied zwischen weitgehend kontinuierlicher und gepulster Verdampfung zurückzuführen ist.

Prozessparameter	Bereich	Standardabscheidung
Suszeptortemperatur	350° – 750°C	655°C
Ceilingtemperatur	100° – 280°C	220°C
Prozess Druck	1 – 6 mbar	2mbar
Summe-Trärgasfluss	200 - 2400sccm	ATMI: 2400 / TRIJET: 1440sccm
Sauerstoffflussrate	0 – 500sccm	ATMI: 55 / TRIJET: 70sccm
Lachgasflussrate	0 – 500sccm	ATMI: 55 / TRIJET: 70sccm
Suszeptorrotation	8 U/min	8 U/min
Satellitenrotation	40sccm	40sccm
Wachstumsrate: ATMI	1,5 – 3,0 nm/min	2,4 nm/min
TRIJET	1,1 – 24,7 nm/min	3 nm/min

Tabelle 4.1: Prozessparameter für die Arbeiten mit dem AIX 2600G3. In der zweiten Spalte ist der gesamte genutzte Bereich des entsprechenden Parameters beschrieben und in der dritten Spalte die Werte einer optimierten Abscheidung für die Herstellung von (100)-texturiertem BST. Die optimierten Gasflüsse unterscheiden sich für die verschiedenen Verdampfer.

Neben den reaktorspezifischen Parametern, sind auch die verdampferspezifischen Parameter für die Effizienz des Prekursorreinbaus von Bedeutung. Daher ist ein optimal eingestelltes thermisches Profil im Verdampfer sehr wichtig. In diesem Fall bleibt die Effizienz über viele Abscheidungen konstant und es werden keine Ablagerungen im Verdampfer gefunden. Die insgesamt neun verschiedenen Heizzonen beim TRIJET Verdampfer müssen so eingestellt werden, dass eine einigermaßen gleichmäßige Leistungsabnahme an den einzelnen Heizzonen gewährleistet wird und dass ein zunehmender Temperaturgradient von oben nach unten besteht. Z.B. im Fall der Abscheidung von SrTa_2O_6 wurde eine Temperatur von 170° an den Einspritzdüsen und 230°C an der Unterseite des Verdampfers gewählt.

ATMI Verdampfer	Bereich	Standardabscheidung
Verdampfertemperatur	220° – 250°C	240°C
Anzahl der Quellen	1 – 4	3 (BST), 2 (STO)
Prekursorflussrate (0.35molar)	0,08 – 0,32 ml/min	0,08 ml/min
Ar Trärgasfluss	200sccm	200sccm
TRIJET Verdampfer		
Verdampfertemperatur	150° – 250°C	240°C
Anzahl der Quellen	1 – 4	3 (BST)
Druck an den Tanks	1,10bar	1,10bar
Zeitspanne zwischen den Pulsen	0,06 – 2,00s	0,32s (eine Quelle)
Öffnungszeit der Pulse	0,8 – 20ms	0,8ms
Mittlere Prekursorflussrate (3 Quellen, 0.05molar)	0,15 - 5,00ml/s	0,94ml/min
Ar Trärgasfluss (immer durch alle 4 Injektoren)	200 -1200sccm	1000sccm

Tabelle 4.2: Prozessparameter für den ATMI, bzw. den TRIJET Verdampfer. Analog zu Tabelle 4.1 zeigt die mittlere Spalte den gesamten Variationsbereich und die rechte Spalte den Wert für einen Standardprozess.

4.1.1 Optimierungsschritte

Im Folgenden werden die Abhängigkeiten der Schichteigenschaften von den einzelnen Prozessparametern zuerst für die Kombination des Reaktors mit dem ATMI Verdampfer dargestellt und anschließend werden die Änderungen bei Nutzung des TRIJET diskutiert.

a) Prekursorfluss und Verdampfungsrate

Im Fall des ATMI Verdampfers wurde in Absprache mit dem Hersteller eine relativ kleine Fördermenge von 0,08ml/min verwendet, um eine spontane, vollständige Verdampfung zu erreichen und Verunreinigungen der Fritte zu vermeiden. Die Verdampfer Temperatur wurde nach der in Kap 3.1.2 beschriebenen verbesserten thermischen Ankopplung auf 240°C festgelegt. Aus einer einfachen Abschätzung für das Butylazetat ergeben sich ca. 14sccm an Lösungsmitteldampf. Dieser Wert ist damit bei der Betrachtung der Gasflüsse im Reaktor gegenüber dem Trägergasfluss vernachlässigbar.

b) Reaktionsgase

Als Reaktionsgase wurden Sauerstoff und Lachgas eingesetzt. N₂O ist bei tieferen Temperaturen inert gegenüber den Prekursoren und zeigt damit gegenüber Sauerstoff eine geringere Tendenz zu Vorreaktionen im Gasraum. Bei Zersetzung wird dagegen sehr reaktiver atomarer Sauerstoff freigesetzt [94]. Es wird deshalb bei der CVD speziell bei Temperaturen oberhalb 650°C erfolgreich eingesetzt. Bei der Abscheidung von BST Filmen bei 650°C wurden gegenüber reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel glattere Oberflächen beobachtet [95]. Zur Bewertung der Abscheidreaktion wird hier zuerst die Effizienz des Einbaus der Metallatome in die Schicht verwendet. Die Effizienz ist dabei der Quotient aus den im Film gebundenen Metallen durch die Masse des verdampften Metalls:

$$Eff_i = \frac{M_i(XRF)}{M_i(Evap)} \quad 4.1$$

und kann für jede Komponente separat bestimmt werden. Die mit XRF an kleinen Stücken gemessenen Werte müssen entsprechend auf die Fläche von fünf sechs Zoll große Substrate hochskaliert werden. Die Metallmasse des verdampften Prekursors kann über die Flussmengen und die Konzentration berechnet werden.

Abbildung 4.2 zeigt die bei einer Suszeptortemperatur von 565°C aufgenommenen Werte der Einbaueffizienz als Funktion des Sauerstoffdurchflusses. Während die Effizienz bei Barium und Strontium mit steigendem Fluss leicht abfällt, zeigt das Titan einen leichten Abfall unterhalb eines Flusses von 100sccm und bleibt bei höheren Flüssen praktisch konstant.

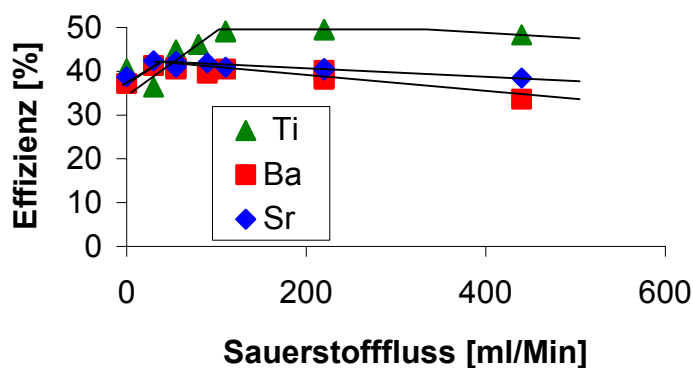


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Prekursoreffizienz vom Sauerstofffluss bei 565°C.

Mit der Zumischung von Lachgas wurde schnell deutlich, dass bei 565°C Lachgas nicht als Reaktionsgas wirkt, da es sich vermutlich kaum zersetzt. So wurde z.B. in zwei ansonsten identischen Versuchen ($O_2 = 55\text{sccm}$ und $N_2O = 55\text{sccm}$) der Lachgasfluss durch Argon ersetzt, was zu keiner Änderung der Effizienz geführt hat. Bei Verwendung von reinem Lachgas (110sccm, hier als O_2 Fluss = 0 eingezeichnet)) ergaben sich ebenfalls keine signifikanten Änderungen. Dies kann mit dem Sauerstoff der schon in den Prekursormolekülen enthalten ist erklärt werden. Auffallend an diesen Schichten ist aber, dass große Mengen an Kohlenstoff mit SNMS in der Schicht gefunden werden konnten. D.h. die Prekursoren haben sich nicht vollständig zersetzt bevor sie in die Schicht eingebaut wurden. Ein solches Material müsste bei hoher Temperatur unter Sauerstoff nachbehandelt werden, um den Kohlenstoff zu oxidieren. Ein Fluss von 100sccm kann deshalb als Minimalwert bei gegebener Suszeptortemperatur betrachtet werden. Die Experimente bei 565°C wurden daher mit einem Sauerstofffluss von 100 – 200sccm durchgeführt.

Bei höherer Wachstumstemperatur (z.B. 655°C) wird wesentlich weniger Sauerstoff benötigt. Ein Wert von 55sccm an O_2 gilt als ausreichend kohlenstofffreie Schichten zu erzeugen. In der Regel wurde der O_2 / N_2O Fluss auf 55 / 55sccm, bzw. auf 110sccm an reinem Sauerstoff gesetzt, wobei zwischen diesen beiden Variationen auf Platin kein Unterschied festgestellt wurde. Auf Siliziumsubstraten konnte jedoch ein Unterschied in Bezug auf das Wachstum der amorphen Grenzsicht gefunden werden, siehe dazu Kapitel 6.3.

c) Trägergasflüsse

Nun verbleibt noch der Trägergasfluss durch den Verdampfer und der weitere Argonfluss, der die Reaktionsgase unterstützt. Die Summe aus diesen Flüssen hat einen direkten Einfluss auf die laterale Homogenität der Schichten. Um die radiale Abhängigkeit der Abscheidung über dem Suszeptor zu bestimmen, wurde in Vorversuchen die Rotation eines Satelliten gestoppt. Auf dem Satelliten befanden sich von der Mitte nach außen drei 1zöllige Platinsubstrate in jeweils 1zölligem Abstand voneinander. In Abbildung 4.3 sind die unterschiedlichen Gradienten der verschiedenen Elemente aufgetragen wie sie nach einer Abscheidung bei 595°C beobachtet wurden. Dabei fällt auf, dass die Elemente aus der 2. Hauptgruppe im selben Punkt auf Null zu laufen. Die Extrapolation dieses Punktes liegt leicht außerhalb der Waferscheibe. Der Titan Prekursor kommt aber erst weiter außerhalb auf null. Man kann sich vorstellen, dass sich dadurch das Gr-II / Ti Verhältnis in der Mitte und am Rand leicht unterscheidet. Diese Abweichungen liegen innerhalb von 2%. Zudem liegen die Punkte nicht ganz genau auf einer Geraden. Auch bei vielen anderen Versuchen wurde durchgehend eine Abweichung der Mitte nach unten von der Ausgleichsgeraden gefunden.

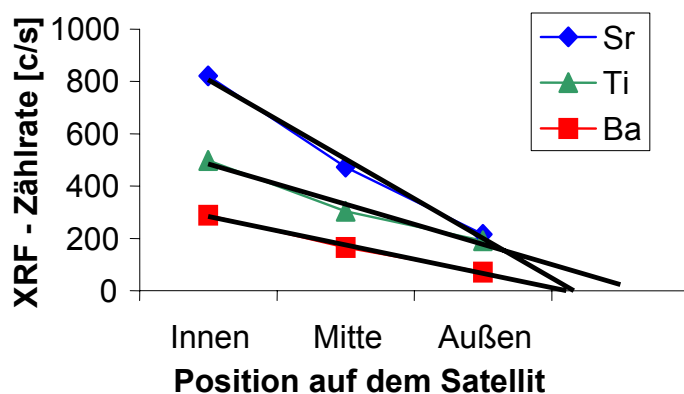


Abbildung 4.3: Die Einbau-raten der einzelnen Elemente in radialer Richtung. Diese konnten durch Anhalten der Satellitenrotation aufgenommen werden. Die Abscheidung erfolgte bei 595°C.

Durch die Satellitenrotation werden diese Abweichungen teilweise verschmiert. Die Homogenität wurde dabei über die relative Abweichung, $r.A.$, der einzelnen XRF Stückchen bestimmt, wobei eins in der Mitte (M) und ein Weiteres am Rand (A) auf dem Satelliten rotiert:

$$r.A. = \frac{(M - A) \cdot 2}{(M + A)} \quad 4.2$$

In Abbildung 4.4 wird die Abhängigkeit der Homogenität über die rotierenden Wafer gegenüber der Trägergasflussrate aufgetragen, wobei der Wert null die optimale Homogenität darstellt. Die beste Homogenität wird bei hohen Trägergasflüssen, d.h. entsprechend hohen Gasgeschwindigkeiten, erreicht.

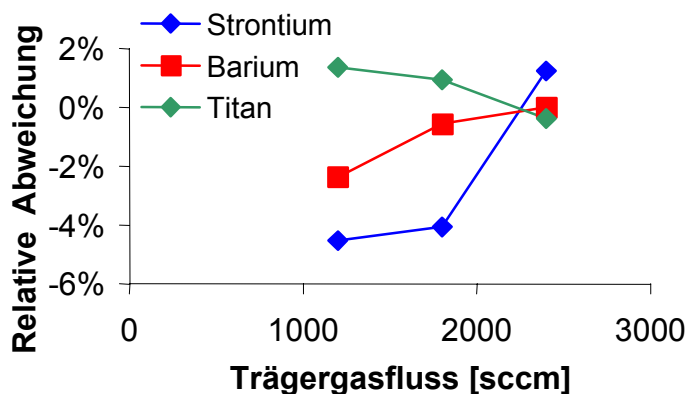


Abbildung 4.4: Einstellung der Homogenität mit der gesamten Trägergasflussrate.

d) Effizienz

Bei ansonsten für die betreffende Temperatur optimal eingestellten Parametern wurde die Abhängigkeit der Effizienz für verschiedene Suszeptortemperaturen untersucht. In Abbildung 4.5 sind die Effizienzen der einzelnen Komponenten gegenüber der Temperatur aufgetragen. Für Temperaturen oberhalb von 520°C beobachtet man eine erstaunlich hohe Effizienz der einzelnen Precursoren über einen sehr breiten Temperaturbereich. Der kleine Knick bei 550°C erklärt sich durch Nachsteuern der Ceilingtemperatur, d.h. unterhalb von 550°C wurde versucht, dem Absinken der Effizienz durch Erhöhung der Ceilingtemperatur entgegenzuwirken und oberhalb von 600°C wurde versucht, die Ceilingtemperatur nach unten auf 220°C zu stabilisieren.

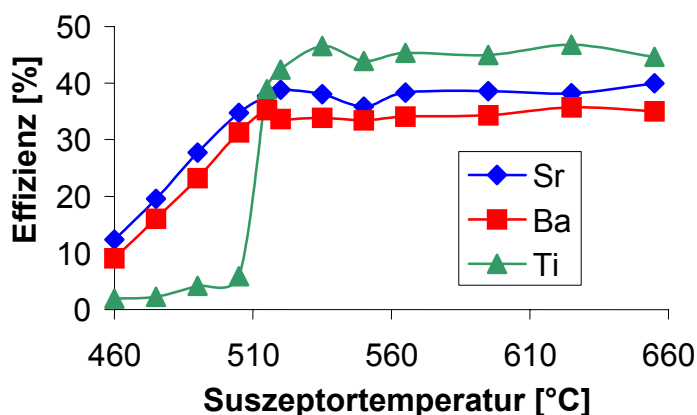


Abbildung 4.5: Effizienz der einzelnen Elemente bei Abscheidung von BST gegenüber der Suszeptortemperatur.

Um den Einfluss der Ceilingtemperatur (= Temperatur der oberhalb des Suszeptors sich befindenden Glasscheibe) genauer zu untersuchen wurden u.a. drei Abscheidungen von BST bei 565°C hintereinander gemacht. Die Ceilingtemperatur wurde von 215, 240 auf 265°C erhöht. Interessanterweise beobachtet man bei den Elementen der 2. Hauptgruppe keine wesentliche Veränderung der Effizienz. Nur das Element Titan steigt erst um 7% dann um weitere 5% zur jeweils höheren Temperatur.

Sinkt die Suszeptortemperatur unter 520°C, beobachtet man eine deutliche Reduktion der Einbaueffizienzen für alle Elemente. Während Strontium und Barium langsam absinken, fällt die Titaneffizienz dramatisch zwischen 500°C und 515°C auf Werte unter 5% ab. Ein ähnliches Verhalten wurde von Kang et. al. [96] beobachtet, jedoch bei einer 60 bis 80° niedrigeren Temperatur, was vermutlich auf Ungenauigkeit in der Messung der absoluten Temperatur zurückzuführen ist. Hier fügt sich die Überlegung den Titanprekursor durch einen geeigneten zu ersetzen, um auch bei niedriger Temperatur Perowskit Materialien herzustellen zu können, siehe Kapitel 4.2.2.

e) Chemische Verunreinigungen

Insbesondere bei tieferen Temperaturen verstärkt sich der Kohlenstoffanteil im Film. Mit FTIR konnten bei 565°C abgeschiedenen Filmen Karbonatverbindungen beobachtet werden. Diese sind umso stärker, je mehr sich das Gr.-II / Ti Verhältnis zu größeren Werten hin verschiebt. Durch nachträgliches Tempern ist es gelungen, oberhalb von 650°C die Karbonatverbindung wieder aufzubrechen.

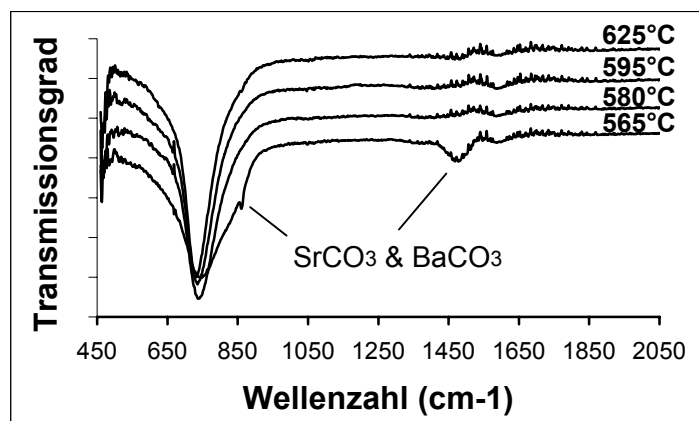


Abbildung 4.6: Fouriertransformierte Infrarotmessung an BST Materialien, die bei unterschiedlicher Suszeptortemperatur gewachsen wurden.

f) Änderungen für den Trijet Verdampfer

Im Gegensatz zum ATMI, kann beim TRIJET Verdampfer die Verdampfungsrate enorm variiert werden. Die Verdampfungsrate wird im Wesentlichen durch die Prekursorflussrate bestimmt (Tabelle 4.2), wobei die Druckbeaufschlagung und die Öffnungszeit nur in Ausnahmefällen variiert wurden. Der hier interessante Parameter ist demnach die Pulsfrequenz. Für die Standardabscheidung errechnet sich 170sccm Lösungsmitteldampf. (In dieser Rechnung wird ein einzelner Puls mit 5µl an Butylazetat angenommen und die Konzentration der Prekursoren wird vernachlässigt. Über die Dichte von Butylazetat ($\rho = 0,8826 \text{ g/cm}^3$) und die Molekülmasse ($M = 116,16 \text{ g/mol}$) kann die Molzahl, die pro Minute verdampft, und über das molare Volumen eines idealen Gases (1 Mol = 22,4 l) das Gasvolumen berechnet werden.) Dieser Fluss kann je nach Variation der Pulsfrequenz bis zu 1000sccm betragen. Sie kann deshalb nicht mehr gegenüber dem Fluss des Trägergases vernachlässigt werden und beeinflusst so auch die Homogenität der Schichten. Es besteht aber der Verdacht, dass durch

extrem große Verdampfungsraten, bzw. sehr hohe Wachstumsraten mehr Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird und die Filme porös werden. Außerdem wird die Bildung von Hillocks, bzw. Partikel begünstigt. Von daher wurde die Pulsfrequenz auf einen Wert gestellt, der eine vergleichbare Wachstumsrate wie der ATMI Verdampfer liefert ($\sim 3\text{nm/Min}$).

Beim TRIJET Verdampfer gibt es insgesamt fünf verschiedene Gasflüsse durch die Einlassdüse, die alle genau eingestellt werden müssen. Im Untertitel (a) wurden bereits die Reaktionsgase behandelt. Das mit dem TRIJET Verdampfer hergestellte BST wurde bei 655°C mit 70sccm O_2 und N_2O abgeschieden und unter (f) wurde der Gasfluss, der durch das Lösungsmittel verursacht wird abgeschätzt. In der nachfolgenden Abbildung wird die Abhängigkeit der Homogenität von der Trägergasflussrate (Summe aus Verdampfereinlass + Reaktoreinlass) aufgetragen. In Abschnitt 3.1.4d wurde betont, dass im Optimalfall das Gasflussverhältnis an der Einlassdüse gleich dem geometrischen Verhältnis sein soll, um einen möglichst laminaren Fluss zu gewähren. Das geometrische Verhältnis der Vollglasdüse beträgt $A:B = 2:1$. Beim TRIJET ist der Einlass des zusätzlichen Treibgases in den Reaktor gegenüber dem Aufbau mit dem ATMI Verdampfer geändert: Während das Argon beim ATMI mit dem Prekursor in Einlass A vermischt wurde, strömt es hier zusammen mit dem Oxidationsmitteln durch Einlass B. Um die Strömungsverhältnisse nicht zu stören wurde ein Teil des benötigten Argonflusses direkt durch die Injektoren geleitet. Die vom Hersteller empfohlene Flussrate durch die einzelnen Injektoren liegt bei 200sccm . Deshalb wurde zur Erhöhung der Flussrate der weitere Gasfluss auch durch die nicht benutzten Injektoren geleitet. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung zu höheren Flussraten. Selbst bei einer Erhöhung der Trägergasflussrate auf $1000 + 440\text{ sccm}$ sind keine nachteiligen Wirkungen beobachtet worden. Die Gesamtheit der Gase, die durch die Düse bei A strömen berechnet sich zu 1170sccm und die Summe der Gase, die unterhalb der Düse bei B einströmen ergibt 580sccm . Das berechnete Flussverhältnis liegt damit sehr nah an dem geometrischen Verhältnis. Eine Abschätzung der Reynoldszahl ergibt $10 - 20$, d.h. auch in dieser Hinsicht können turbulente Strömungen ausgeschlossen werden.

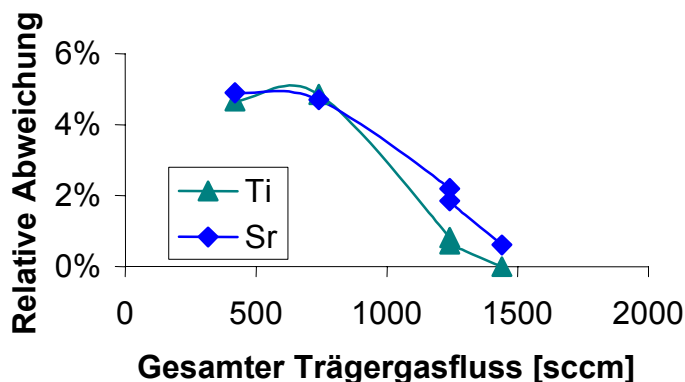


Abbildung 4.7 zeigt die Abhängigkeit der Homogenität vom Trägergasfluss. Die Homogenität wird dabei über die beiden $1''$ großen Stücke auf Platinsubstrat nach Gleichung 3.1 bestimmt.

4.1.2 Bewertung des Standardprozesses

Die Abscheidung bei 600 - 655°C wurden als Standardprozesse verwendet, da in diesem Bereich die Effizienz des Prekursorereinsbaus hoch und konstant war, der Kohlenstoffgehalt sehr gering war und die in Kap. 5 diskutierten Schichteigenschaften die optimalen Werte erreichen.

a) Reproduzierbarkeit und Homogenität

Die Reproduzierbarkeit verschiedener Abscheidungen wird in Abbildung 4.8 dargestellt. Hier wurde das aus Tabelle 4.1 beschriebene Standardrezept verwendet. Die Herstellung dieser BST Schichten erfolgte mit dem ATMI Verdampfer auf 1“ großen Pt/Zr Substraten. Die relative Standardabweichung der Schichtdicke beträgt für diese Serie 0,7% und liegt damit in der Größenordnung des Messfehlers der XRF Analyse. Die gute Reproduzierbarkeit zeigt, dass ein sehr stabiles Prozessfenster gefunden wurde.

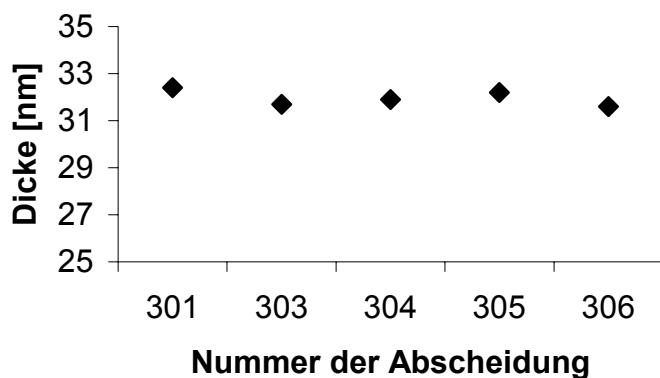


Abbildung 4.8: Reproduzierbarkeit der Schichtdicke für BST Abscheidungen. Die relative Standardabweichung dieser fünf Abscheidungen beträgt 0,7%.

In dem letzten Versuch aus Abbildung 4.8 wurden zusätzlich vier 6“ Pt/Ti Wafer beschichtet. Abbildung 4.9 zeigt die Homogenität der Dicke der BST Schichten. Diese wurde an 17 verschiedenen Punkten entlang des Querschnitts durch Ellipsometrie bestimmt. Um das Diagramm übersichtlicher zu gestalten, sind diese Messpunkte mit einer Linie verbunden. Die relative Standardabweichung Δ dieser BST Schichten liegt zwischen 1,6% und 2,1%. Aus dem Vergleich der mittleren Dicken untereinander ergibt sich eine relative Standardabweichung von 0,7%.

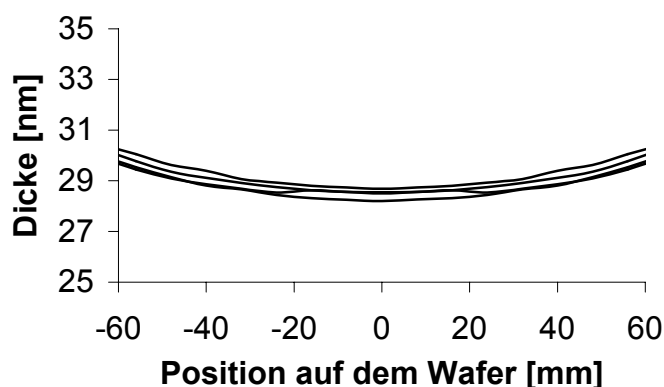


Abbildung 4.9: Verlauf der ellipsometrisch bestimmten Dicke der BST Schicht entlang des Querschnitts von vier simultan beschichteten 6“ Wafern.

Es ist bemerkenswert, dass die Filme, die mit dem ATMI Verdampfer hergestellt wurden, durchweg konkav gekrümmt sind, während die Filme die später mit dem TRIJET Verdampfer hergestellt wurden, sowohl für BST als auch STA, in der Regel konvex gekrümmt sind. Dies erscheint als eine der Auswirkungen der gepulsten Injektion, da die Depositionsrate im Maximum des Pulses relativ hoch ist und so am Orte des Einlasses (Rand des Wafers), wo beim Planetenreaktor die Deposition sowieso schon hoch ist, stärker begrenzt wird als bei kontinuierlicher Deposition.

Ergänzend zeigt Abbildung 4.10 die Homogenität der Stöchiometrie obiger Schichten. Der prozentuale Anteil an Titan ist gegenüber der Position auf dem Wafer aufgetragen (ohne Sauerstoff). Die Filme sind wie gewünscht leicht Titanreich. Die relative Standardabweichung über einen Querschnitt von 128mm an den 17 verschiedenen Punkten liegt zwischen 0,12 und 0,20%. Die rel. Standardabweichung der Mittelwerte der vier Proben untereinander liegt bei 0,12%.

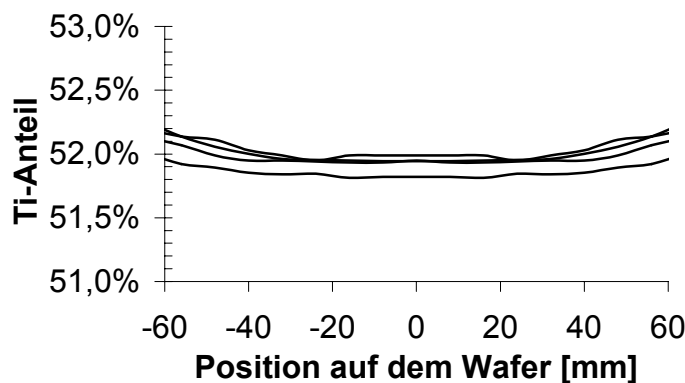


Abbildung 4.10: Verlauf der Ti Konzentration entlang des Querschnitts von vier simultan beschichteten 6“ Wafern.

b) Partikelbildung

In unregelmäßigen Abständen kam es zur Bildung von Partikeln oder Hillocks auf den BST Schichten wobei kein klarer Zusammenhang zwischen der Bildung dieser topographischen Unregelmäßigkeiten und den oben beschriebenen Prozessparametern besteht. Vielmehr ergaben sich Hinweise auf einen Zusammenhang mit der Vorgeschichte des Reaktors wie dem zeitlichen Abstand zur letzten Abscheidung, die darauf hindeuten, dass es sich hierbei um Partikel handelt, die aus Prekursorresten aus dem vorangegangenen Versuch im Reaktor gebildet wurden.

Um dies näher zu untersuchen wurde mit dem ATMI Verdampfer drei aufeinander folgende Abscheidungen bei 655°C auf Platin gemacht ohne zusätzliche Einleitung von Prekursoren. Die Topographie der Filme wurde mit AFM ausgewertet, siehe Abbildung 4.11. Der erste Versuch nach einer vorangegangenen Abscheidung mit BST liefert bis zu 60nm hohe Hillocks. Ein zweites und drittes Aufheizen mit jeweils neuem Substrat liefert nur die bekannte Platinoberfläche.

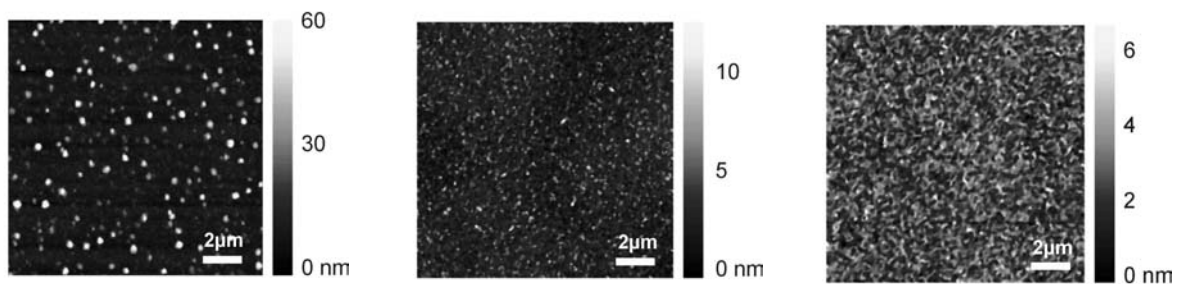


Abbildung 4.11: Entstehung von bis zu 60nm hohen Hillocks auf Platinsubstrat ohne zusätzliche Abscheidung von Prekursoren.

Dies deutet daraufhin, dass Prekursorrückstände z.B. im Zuleitungsrohr zwischen Verdampfer und Reaktor bzw. im Eingangsbereich des Reaktors (Glasdüse) verblieben, die erst im nächsten Versuch wieder freigespült werden. Da auch mit dem neuen TRIJET Verdampfer ähnliche Hillocksbildung beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass dies kein spezielles Problem des Verdampfers ist, sondern mit dem Belüften und Öffnen des Reaktors zu tun hat. Dabei können u. U. dünne, sonst stabile Adsorbatschichten reagieren und Partikel bilden. Es ist deshalb anzunehmen, dass dieses Problem bei einem Produktionsreaktor mit Waferschleuse nicht auftritt.

Eine Auswertung mit EDX von einer mit dem TRIJET Verdampfer hergestellten Schicht, auf der übermäßig viele Hillocks beobachtet wurden, ergab, dass die ansonst kohlenstofffreie Schicht, auf dem Hillock einen bis zu 30%-haltigen Kohlenstoffanteil enthielt. Diese stark kohlenstoffhaltigen Partikel sind chemisch stabil und ließen sich selbst mit Flusssäure nicht entfernen.

4.1.3 Prozessvariation: Modifizierte Grenzschichten

In diesem Unterkapitel werden kurz einige Variationen der Abscheidung vorgestellt, die mit dem TRIJET Verdampfer möglich wurden, siehe Abbildung 4.12. Die Auswertung der Filmeigenschaften ergab aber, dass nur ein Teil dieser Variationen einen signifikanten Einfluss auf die Filmeigenschaften hat.

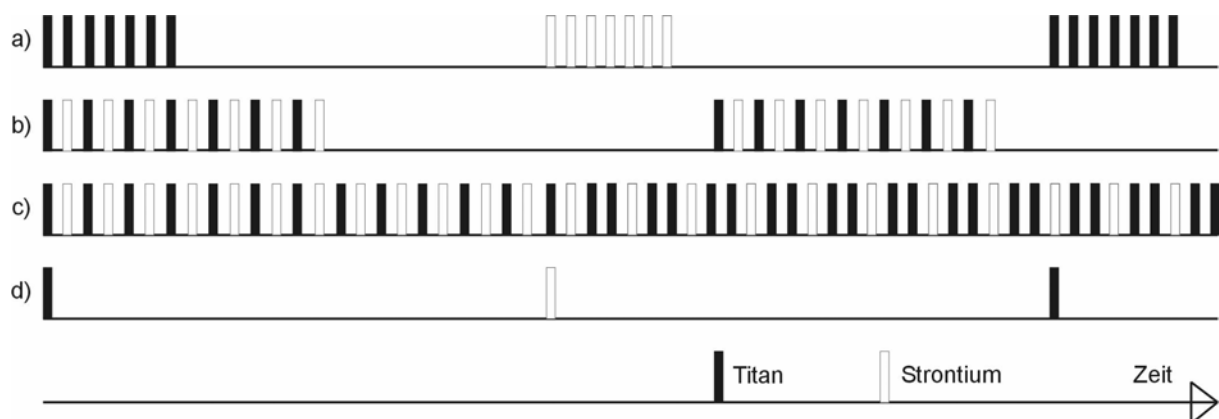


Abbildung 4.12: Verschiedene Möglichkeiten der Filmabscheidung. Die Balken stellen die einzelnen Pulse dar, die auf der Zeitachse liegen. Die Darstellung ist nicht Maßstabgetreu.

a) Alternierendes Wachstum

Hier wird eine Atomlage TiO_2 und eine Atomlage SrO alternierend abgeschieden. Die dabei nötige Pulszahl wird aus der Gesamtpulszahl, der gemessenen Dicke und der Dicke einer SrTiO_3 - Monolage berechnet. Bei gegebener Effizienz wurden sieben Pulse benötigt, eine Ebene abzuschneiden. Zwischen jeder Pulsserie, die mit hoher Pulsfrequenz abgeschieden wurde, lag eine 5s lange Pause. Die so hergestellten Schichten zeigen keine wesentliche Veränderung gegenüber normal hergestellten Schichten. Allerdings scheint das alternierende Wachstum die Homogenität leicht zu verändern. Während ansonsten vorwiegend konvexe Oberflächen gefunden wurden, erzeugt dieses Wachstum eine eher konkave Dickenverteilung über 6“.

b) Schrittweises Wachstum

Da die Prozessparameter so eingestellt waren, dass die Einbaueffizienzen für die Elemente Strontium und Titan etwa gleich groß sind, konnten dünne Schichten mit demselben Pulszahlenverhältnis abgeschieden werden. In diesem Wachstum wurde praktisch eine Monolage STO auf Platin abgeschieden und zwischen jeder Monolage 1, 5, 10, 20 und 40 Sekunden gewartet. Bei diesen Versuchen war von Interesse, ob durch unterschiedlich lange Pausen, mittels Oberflächendiffusion die entsprechenden Lücken im Gitter besser geschlossen werden konnten. Hier konnte allerdings keine Abhängigkeit festgestellt.

c) Schichtfolgen mit unterschiedlicher Stöchiometrie

Die besondere Stärke des neuen Verdampfersystems besteht in der erweiterten Möglichkeit die Schichtabfolge in Wachstumsrichtung zu variieren. Dies geschah im Hinblick auf den im dritten Kapitel beschriebenen Dead-Layer. Hier wurde die Zusammensetzung an der Grenzfläche in einem 2nm dicken Bereich gegenüber der dazwischenliegenden Zusammensetzung variiert.

d) Wachstum mit extrem langer Pulstrennung

Um auszuschließen, dass verschiedene Prekursoren miteinander wechselwirken, wurde die Zeit zwischen den Pulsen von normalerweise 0,3s auf über 20s gesteigert. Dieser Mode wurde notwendig für die Herstellung von STO mit dem neuen Titanprekursor, siehe kommendes Unterkapitel.

4.2 Prekursortest: M-(O-Prⁱ)₂(tbaoac)₂

In einem gemeinsamen Projekt mit dem Institut von Prof. Fischer von der Rur-Uni in Bochum wurden neue Prekursoren für die Gruppe IVb Metalle getestet. Eine genauere Beschreibung der Prekursoren erfolgte bereits in Kapitel 3.1.1. Hier sollen nur die Ergebnisse der Optimierung der Schichtherstellung vorgestellt werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Prozessparameter zur Herstellung von TiO₂ aufgelistet, die mit dem TRIJET Verdampfer durchgeführt wurden. Die Herstellung von ZrO₂ und HfO₂ erfolgte mit geringfügig abweichenden Werten.

Prozessparameter	Für die Herstellung von TiO ₂
TRIJET	
Verdampfertemperatur	240°C
Trärgasfluss	1000sccm
Pulslänge	0.8ms
Zeitspanne zwischen den Pulsen	0,16s
Reaktor	
Suszeptortemperatur	350° – 750°C
Ceilingtemperatur	140° – 250°C
Prozess Druck	1mbar
Sauerstoffflussrate	200sccm
Lachgasflussrate	0sccm
Summe Argonfluss	1440sccm
Suszeptorrotation	8 U/min
Satellitenrotation	40sccm

Tabelle 4.3: Prozessparameter, die zur Herstellung von TiO₂ verwendet wurden.

4.2.1 TiO₂, ZrO₂, HfO₂

Die ersten Versuche beschäftigen sich mit der Abscheidung von TiO₂, um die Vergleichbarkeit des Prekursors zum bereits bekannten Ti(O-*i*Pr)₂(thd)₂ zu zeigen. In Abbildung 4.13 wurde die Effizienz gegenüber der Wachstumstemperatur aufgetragen. Dabei erkennt man deutlich, wie sich die Wachstumstemperatur um ca. 150° nach unten verschiebt. Dieser Prekursor verspricht gute Resultate ab 400°C. Zwischen 450 und 550°C liegt ein temperatur-unabhängiger Bereich vor und oberhalb von 600°C nimmt die Wachstumsrate infolge von Dekomposition und Reaktionen in der Gasphase des Prekursors wieder ab. Die XRD Ergebnisse zeigen, dass der Übergang von amorphen zu kristallinen Schichten ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist: Er liegt hier zwischen 450° und 500°C und beim thd-Prekursor zwischen 500°C und 550°C.

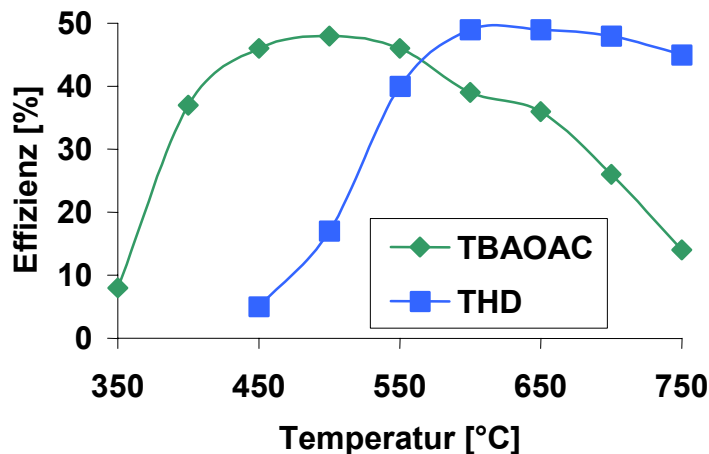


Abbildung 4.13: Die Effizienz zweier Titanprekursoren für die Herstellung von TiO_2 gegenüber der Wachstumstemperatur.

Zwischen 350 - 450°C beim neuen Prekursor und von 450 - 600°C bei dem herkömmlichen Prekursor zeigt das Wachstum einen exponentiellen Verlauf mit der Suszeptortemperatur. Dieser Bereich kann damit als kinetisch kontrolliert betrachtet werden. Über die Steigungen in der entsprechenden Arrhenius Darstellung (Abbildung 4.14) ergibt sich die Aktivierungsenergie E_A mit 0,66eV, bzw. 1eV. Dabei wird kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Wachstum auf Platin und dem Wachstum auf Silizium gefunden.

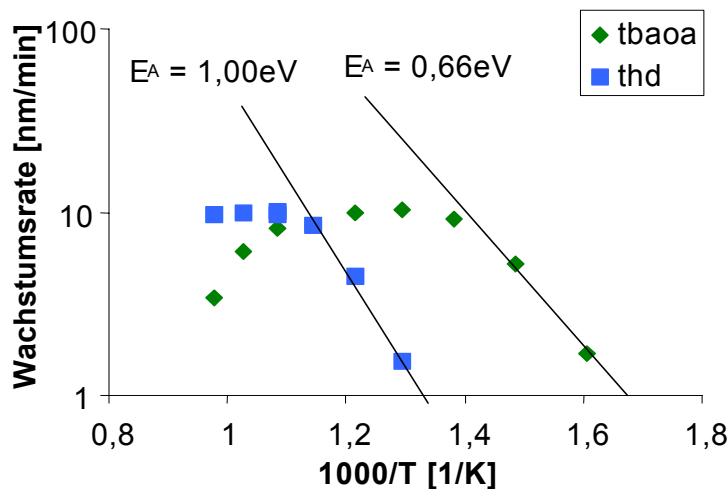


Abbildung 4.14: Arrheniusdarstellung der Wachstumsrate. Über die Steigung bei tiefen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie berechnet werden.

Bei der Abscheidung von ZrO_2 und HfO_2 ist die Aktivierungsenergie mit Werten zwischen 0,72 und 0,78eV leicht erhöht gegenüber Titan, siehe Abbildung 4.15. Auch hier wurde kein bedeutender Unterschied zwischen der Abscheidung auf den verschiedenen Substraten gefunden. Daneben fällt die verminderte Wachstumsrate im Sättigungsbereich auf. Dies kann an der etwas schlechteren Verdampfungscharakteristik (siehe Kap. 8) und auch an der nach längerer Lagerung festgestellten schlechteren Verträglichkeit mit dem Lösungsmittel liegen. Deshalb wird empfohlen in weiteren Versuchen von Butylacetat auf Toluol zu wechseln.

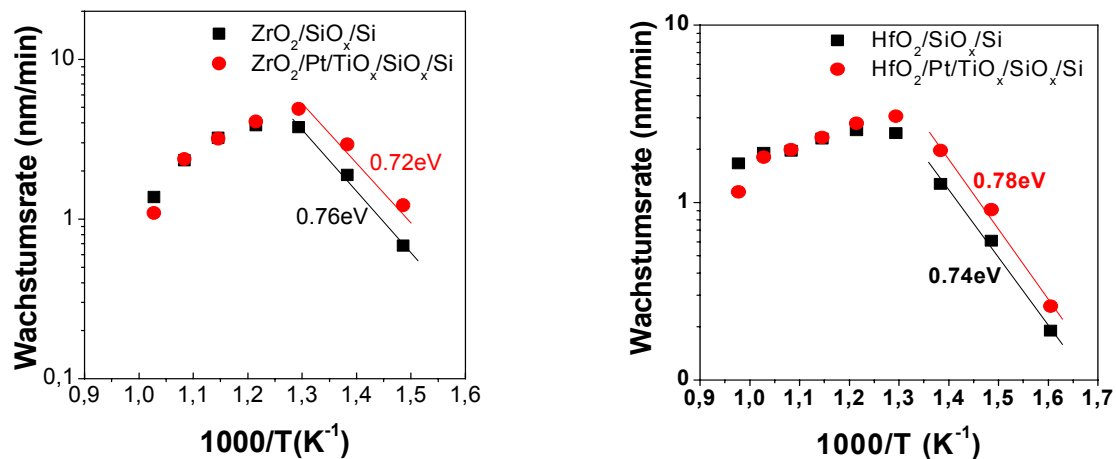


Abbildung 4.15: Wachstumsrate in Arrhenius Darstellung für ZrO₂ und HfO₂ Schichten auf Platin und Siliziumsubstraten.

4.2.2 Kompatibilität mit Sr(thd)₂

In einem nächsten Schritt wurde versucht, den neuen Prekursor mit dem bereits verwendeten Strontium Prekursor zu kombinieren. Das Ziel war vor allen Dingen eine stochiometrische Abscheidung unterhalb von 500°C zu erreichen, da dies für technologische Anwendungen von großem Interesse ist und die Effizienz des Ti(O-iPr)₂(thd)₂ Prekursors unterhalb 500°C stark gesunken ist (siehe Abb. 4.5). Die Ergebnisse der ersten Tests zeigten bei 450°C eine drastische Abnahme der Effizienz verglichen mit der Abscheidung von reinem TiO₂ (Abbildung 4.16). Hier scheint es eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Prekursoren zu geben. In dieser Temperaturregion sind die Reaktionen nahe der Oberfläche oder auf dem Substrat kinetisch limitierte Adsorptionen des Prekursormoleküls und Desorptionen der organischen Liganden. Daher beeinflusst die Anwesenheit jedes weiteren Prekursors die Abscheidung des anderen.

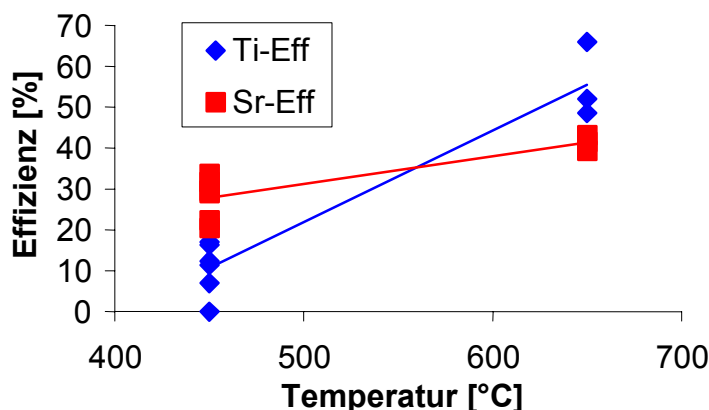


Abbildung 4.16: Die Effizienz der einzelnen Prekursoren von Ti(O-iPr)₂(tbaoac)₂ und Sr(thd)₂, die zusammen abgeschieden wurden.

Um dieses Verhalten besser zu verstehen wurde bei 450, 500 und 650°C die Zeit zwischen den einzelnen Pulsen bei gleichzeitigem Beibehalten der Injektionsrate extrem verlängert. Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 4.17a, b und c dargestellt. Wie in der letzter Abbildung gut zu sehen ist, liegt eine stabile Effizienz bei 650°C vor. Hier wird stöchiometrisches

STO schon bei einer Pulsverzögerung von 0,2s zwischen Strontium und Titan gefunden. Bei 500°C wird diese Stabilität erst bei einer Pulsverzögerung von 5s gefunden. Jedoch ist eine zusätzliche Änderung der eingestellten Zusammensetzung notwendig, um exakte Stöchiometrie zu erreichen. Bei 450°C wird eine Verzögerungszeit > 10 s benötigt um in den Sättigungsbereich zu kommen.

Hier konnte gezeigt werden, wie die Gasphasenreaktion durch die weitere Trennung der Pulse reduziert werden kann. Es wird eine bestimmte Zeit benötigt, bis Desorptionsprodukte die Oberfläche für Reaktionen mit dem nächsten Prekursor freimachen. Die entsprechende Reinigungsrate der Oberfläche, $1/\text{Verzögerungszeit}$, ist in Abbildung 4.20d dargestellt. Im Arrhenius Diagramm wird eine Aktivierungsenergie von etwa 0,86eV gefunden. Diese effektive Aktivierungsenergie liegt in derselben Größenordnung, wie sie für die TiO_2 Abscheidung gefunden wird (0,66eV). Hier wird verständlich, dass der Desorptionsprozess für die Wachstumsrate limitierend wirkt. Obwohl versucht wird stöchiometrische Filme durch zusätzliche Korrektur des Sr/Ti Verhältnisses zu erreichen, verlangt die Tieftemperaturabscheidung (450°C) lange Abscheidungszeiten, was für industrielle Anwendung unerwünscht ist.

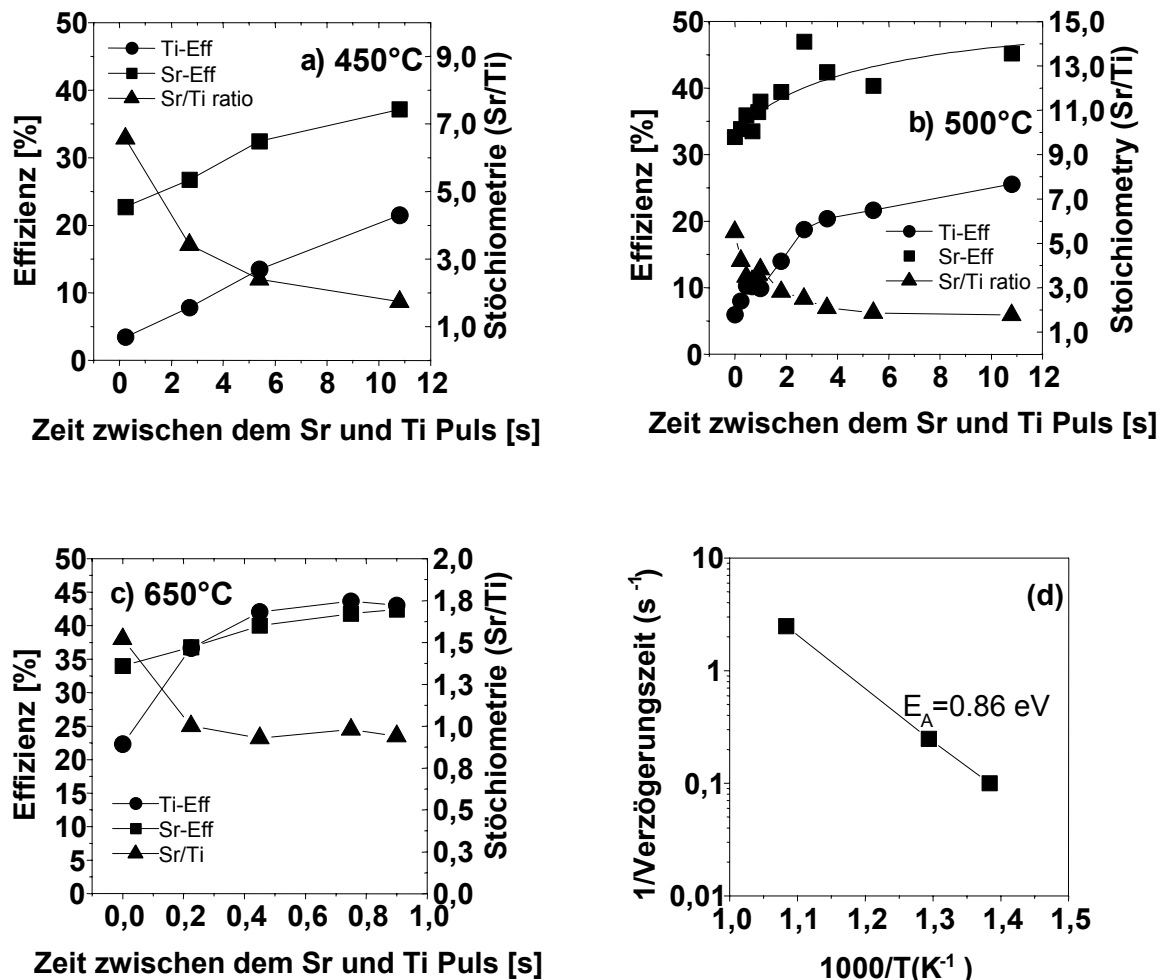


Abbildung 4.17: Auftragung der Elementeffizienz für Titan und Strontium bei 450, 500 und 650°C in Abhängigkeit von der Zeit zwischen den einzelnen Pulsen. Die Dreiecke geben die Sr/Ti Zusammensetzung an. In Abbildung d) wird die Reinigungsrate für Desorptionsprodukte auf der Oberfläche dargestellt.

4.3 STA Abscheidung aus mono-molekularem Prekursor

Zur Herstellung von SrTa_2O_6 wurde der im 3. Kapitel beschriebene Kombinationsprekursor verwendet. Da der Prekursor mit konstanter Zusammensetzung bereits vorliegt, kann die Schichtzusammensetzung nicht über die Verdampferparameter eingestellt werden; eine Einschränkung, die zwangsläufig hingenommen werden muss. Im Nachfolgenden wird die Vorgehensweise bei der Prozessentwicklung für die Abscheidung von STA beschrieben und im siebten Kapitel werden die Resultate des amorphen oder kristallinen Materials diskutiert.

Das erste Ziel bestand darin, die optimale Filmstöchiometrie ($\text{Sr}/\text{Ta} = 1/2$) durch die Variation der Prozessparameter zu erreichen und dies bei möglichst niedriger Temperatur und hoher Wachstumsrate. Dazu haben wir uns im Wesentlichen auf drei Parameter (Temperatur, Sauerstoffflussrate und Prozessdruck) konzentriert. Daneben wurde noch der Trägergasfluss, mit dessen Hilfe die Homogenität eingestellt wird, und die Temperatur der Ceiling betrachtet.

Zusätzlich wurde die Abscheidung auf verschiedenen Substraten untersucht. Hierbei kommt die Eigenschaft des Planetenreaktors vorteilhaft zum Tragen, dass fünf verschiedenen Wafer gleichzeitig beschichtet werden können. Für die XRF Auswertung wurden standardmäßig Platinwafer mit einer ZrO_2 Haftschrift und unbehandelte Siliziumwafer verwendet. Weiterhin erfolgte die Abscheidung auch auf den standard Platin/ TiO_2 Wafern und auf mit TiN Elektroden beschichteten Wafern.

Für die XRF-Messung konnte auf alte SBT Standards zurückgegriffen werden: Die Zusammenhänge zwischen der Zählrate und der Massenbelegung für die Elemente Strontium und Tantal wurden übernommen und in der Dickenberechnung wird die unterschiedliche Dichte von STA berücksichtigt.

a) Sauerstoffflussrate

Erste Tests der Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Sauerstoffflussrate wurden bei einer Reaktortemperatur von 400°C und einem Druck von 6mbar durchgeführt. Wie Abbildung 4.18 zeigt, wurde insgesamt eine große Abweichung von der gewünschten Stöchiometrie aber nur eine kleine Veränderung in der Sr/Ta Zusammensetzung mit dem O_2 Fluss festgestellt. Damit wurde dieser Parameter im Nachfolgenden nicht weiter untersucht und auf einem Fluss von 500sccm belassen.

Ähnlich liefert auch die Wachstumsrate keine relevante Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Diese lag im Schnitt auf den Platinwafern bei $\sim 9\text{nm}/\text{Min}$ und auf den Siliziumsubstraten bei $\sim 8\text{nm}/\text{Min}$. Generell beobachtet man also etwas mehr Wachstum auf der Platinoberfläche als auf Silizium, was auf die erhöhte Temperatur des Platinsubstrats zurückzuführen ist, siehe Kap. 3.1.4.

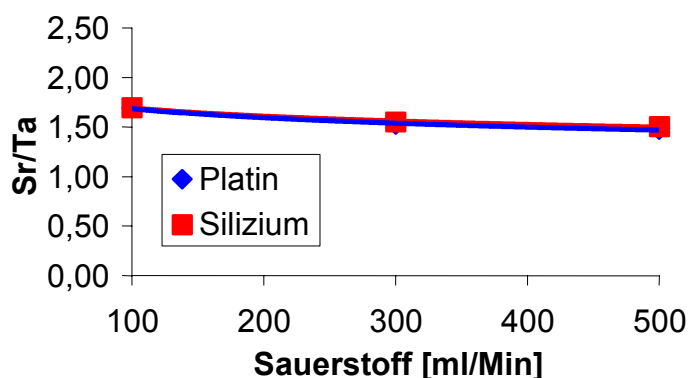


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Zusammensetzung, Sr/Ta , von der Sauerstoffflussrate. Die Temperatur (400°C) und der Druck (6mbar) wurden konstant gehalten.

b) Prozesstemperatur

Die Stöchiometrie der Schicht zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Prozesstemperatur, siehe Abbildung 4.19. Trotz der exakten Stöchiometrie im Prekursormolekül ist die Einbaueffizienz von Strontium bei tiefen Temperaturen deutlich größer verglichen mit Tantal. Die gewünschte Stöchiometrie wird bei gegebenem Druck von 6mbar bei einer Temperatur zwischen 460 – 470°C erreicht. Abb. 4.19 b) zeigt einen ähnlichen Verlauf bei einem Prozessdruck von 2mbar mit einer geringen Verschiebung der Abscheidetemperatur für den stöchiometrischen Film.

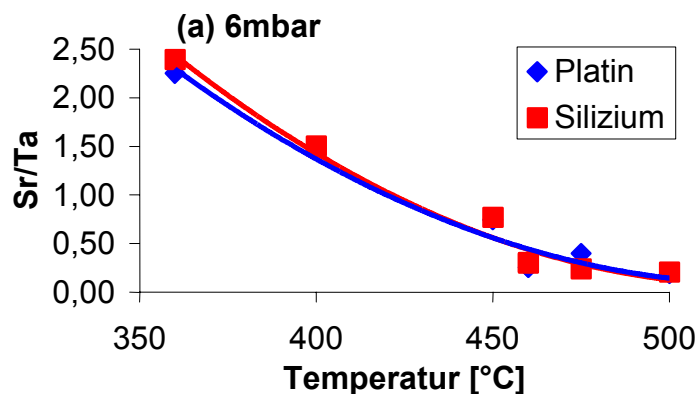
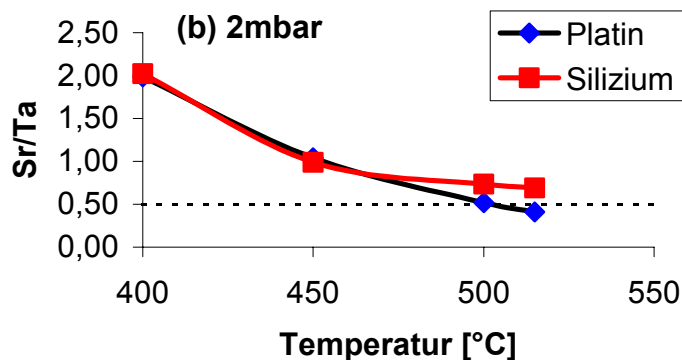


Abbildung 4.19: Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie und der Prozesstemperatur.

a) Bei 6mbar



b) Bei 2mbar

In der Auftragung der Effizienz, kann das Temperaturverhalten für die einzelnen Elemente getrennt betrachtet werden. Die optimale Zusammensetzung wird dann erreicht, wenn die Effizienz beider Metalle gleichgroß ist. In diesen Fall stimmt die Prekursorstöchiometrie mit der Filmstöchiometrie überein. Abbildung 4.20 a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Elementeffizienz bei einem Prozessdruck von 6mbar und Abb. 4.20 b) bei 2mbar. Der Überschneidungspunkt wandert von etwa 470 nach 500°C..

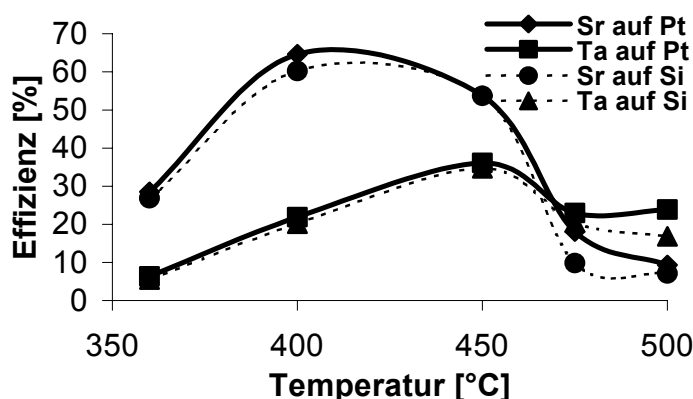


Abbildung 4.20: Auftragung der Effizienz für die Elemente Strontium und Tantal sowohl auf Platin, als auch auf Silizium Substraten gegenüber der Suszeptortemperatur.

Bei 6mbar

Bei 6mbar wird das Maximum für das Element Strontium bei etwa 400°C und für Tantal bei etwa 450°C gefunden. Die angestrebte Zusammensetzung wird aber erst oberhalb von 450°C in einem Bereich mit sehr steilen Änderungen gefunden. Bei 2mbar (Abbildung 4.21) dagegen liegen beide Maxima bei etwa 450°C und der stöchiometrische Wert wird in einem Bereich gefunden, in dem die Änderungen weniger stark verlaufen. Um diesen steilen Bereich und das damit verbundene enge Prozessfenster zu vermeiden, wurde ein stabiler Bereich > 470°C und 2mbar anvisiert.

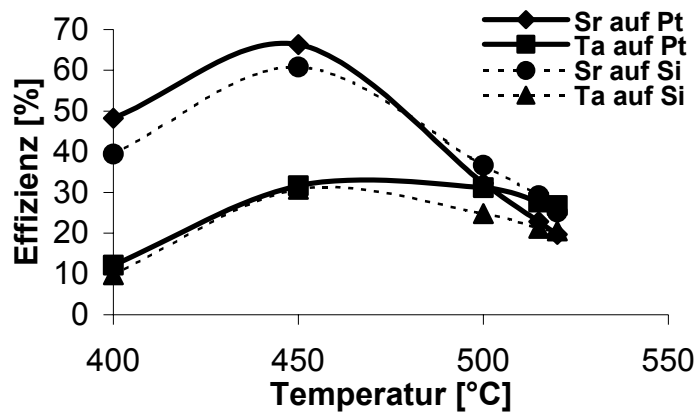


Abbildung 4.21: Auftragung der Effizienz für die Elemente Strontium und Tantal sowohl auf Platin, als auch auf Silizium Substraten gegenüber der Suszeptortemperatur.

Bei 2mbar

c) Druck

In Abbildung 4.22 werden diese Zusammenhänge nochmals zusammengefasst. Hier wird die Druckabhängigkeit für mehrere Wachstumstemperaturen dargestellt. Bei den eingezeichneten Isothermen (Ausgleichsgeraden) sinkt das Sr/Ta – Verhältnis mit steigendem Druck. Dieser langsame Abfall erlaubt es allerdings kaum, die starke Temperaturabhängigkeit des Prozessfensters zu kompensieren. Dies wird deutlich, wenn man die Isobare bei 6mbar entlanggeht.

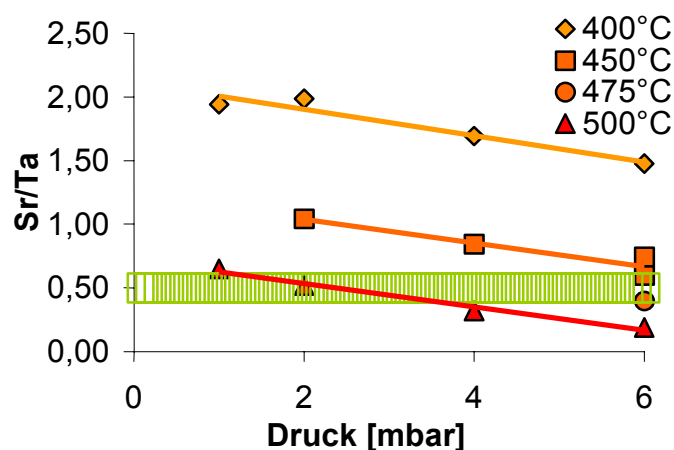


Abbildung 4.22: Abhängigkeit der Stöchiometrie von Druck und Temperatur. Der schraffierte Bereich zeigt die mögliche Parameterwahl, die zu einem stöchiometrischen Ergebnis führt.

Der Bereich, in dem die gewünschte Stöchiometrie gefunden wird, ist hier schraffiert eingezeichnet. Die gewünschten Werte werden zwischen 470°C / 6mbar und 500°C / 2mbar gefunden. Aus obiger Begründung und der Überlegung, dass niedrigere Drücke eine entsprechend höhere Gasgeschwindigkeit und damit bessere Homogenität verursachen, haben wir uns für letzteren Werte entschieden. Für stöchiometrisches STA auf TiN wurde eine Suszeptortemperatur von 515°C benötigt, was zeigt, dass auf dem Platinwafer eine um 15°C höhere Temperatur vorliegt.

d) Trägergasflussrate

Mit der Trägergasflußrate lässt sich die Homogenität über die 6“ Wafer beeinflussen. Zur Untersuchung wurden fünf ein Zoll große Stücke entlang des Durchmessers der 6“ großen Wafer herausgebrochen und mittels XRF analysiert. Die Position 3 ist dabei in der Mitte. In Abbildung 4.23 ist zu sehen, wie mit zunehmendem Trägergasfluss sich die Homogenität über dem Wafer erhöht. Die relative Standardabweichung, Δ , ändert sich dabei von 4,8 auf 1,2%.

Wie Abbildung 4.23b zeigt, führt die Erhöhung des Flusses jedoch zu einer leichten Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Eine Erhöhung auf 1200ml/Min bewirkt eine Verschiebung der Sr/Ta-Zusammensetzung von $\sim 0,50$ auf $\sim 0,57$. Für amorphe Schichten konnte diese Stöchiometrieabweichung hingenommen werden. Bei exakt stöchiometrischen Schichten konnte dagegen die Dickeninhomogenität von $<5\%$ akzeptiert werden.

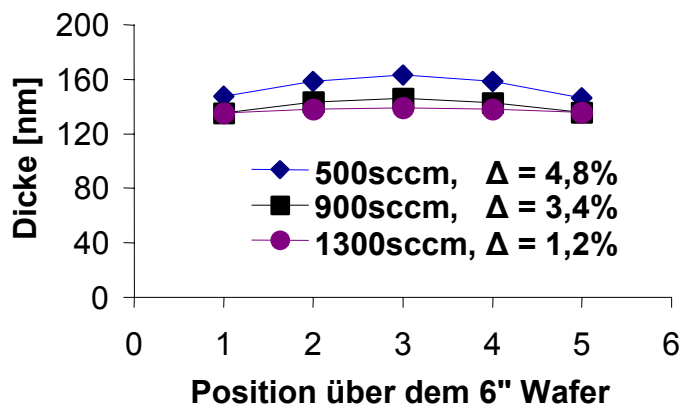
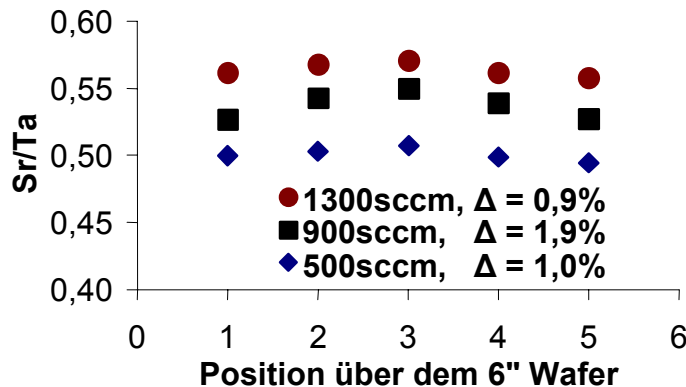


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Homogenität vom Trägergasfluss über einen 6 Zoll Wafer. Unterhalb der Kurven befinden sich die Angaben der relativen Standardabweichung Δ .

a) Untersuchung der Dichte



b) Untersuchung der Stöchiometrie

e) Zusammenfassung der Prozessparameter

In der nachfolgenden Tabelle (4.4) werden die wichtigsten Prozessparameter für die Herstellung von SrTa_2O_6 nochmals zusammengefasst. Die optimierte Wachstumstemperatur unterscheidet sich leicht für Platin und TiN-Substrat.

Prozessparameter für SrTa_2O_6	Bereich	Standardabscheidung
TRIJET Verdampfer		
Verdampfertemperatur	Gradient von 170° (oben) – 225° C (unten)	
Anzahl der Quellen	1	1
Zeit zwischen den Pulsen	0,5s	0,5s
Pulslänge	0,8ms	0,8ms
Trärgas	400 – 1200sccm	1000sccm
Reaktor		
Suszeptortemperatur	350° – 520°C	500°C auf Platin 515°C auf TiN
Temperatur an der Glasscheibe	140° – 190°C	180°C
Prozess Druck	1 – 6mbar	2mbar
Summe Trärgas	400 – 1640sccm	1440sccm
Sauerstoffflussrate	100 – 500sccm	500sccm
Wachstumsrate	3 – 12 nm/min	~ 9 nm/min auf Platin ~ 8 nm/min auf Si, TiN

Tabelle 4.4: Übersicht der Prozessparameter für die Herstellung von SrTa_2O_6 .

5 Schichteigenschaften - 1: (Ba,Sr)TiO₃ (BST) auf Platin

5.1 Keimbildung und Wachstum

In diesem Abschnitt werden die Keimbildung und die ersten Stadien des Wachstums von BST Schichten auf Platinsubstraten beschrieben. Die im MOCVD Verfahren hergestellten Schichten wurden bei 565°C und 655°C gewachsen. Zur Analyse wurden verschiedene Rastersondenmethoden, sowie HRTEM und XPS eingesetzt. Da die Eigenschaften der Substratoberfläche von entscheidender Bedeutung für die Nukleation und die ersten Stadien des Wachstums der Schichten sind, beginnt das Kapitel mit der Beschreibung der Eigenschaften des Platinsubstrats.

5.1.1 Platinsubstrat

Die Schichtfolge der hier verwendeten Platinsubstrate ist Pt/TiO₂/SiO₂/Si mit einer 10nm dicken TiO₂ Haftschrift und einer 100nm dicken Platinschicht. In den nachfolgenden Abbildungen 5.1a-d wird die mit der Pico-Station von SIS verfolgte Entwicklung der Oberflächenmorphologie während der einzelnen Wachstumsschritte dargestellt: (a) zeigt die Oberfläche des Siliziumwafers, (b) die Oberfläche der thermisch oxidierten SiO₂ Schicht, (c) die Oberflächenstruktur nach Deposition der TiO₂ Haftschrift (gesputtertes Titan und anschließende Oxidation) und (d) die endgültige Platinoberfläche. Die mittlere quadratische Rauigkeiten für die einzelnen Schichten beträgt RMS = 0,32, 0,15, 1,09 bzw. 0,96nm. Ein wesentlicher Anstieg der Rauigkeit erfolgt also mit der Deposition der TiO₂ Haftschrift. Die Sputterdeposition der Platinschicht bei 150°C führt dagegen zu keiner weiteren Erhöhung der Rauigkeit.

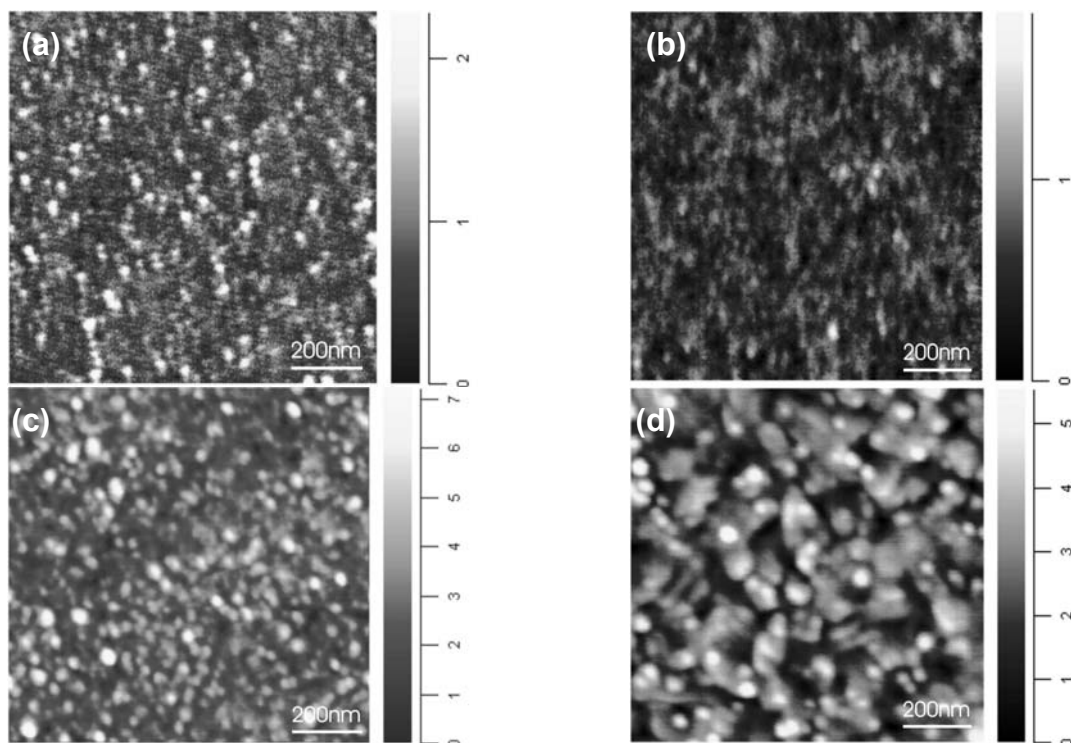


Abbildung 5.1: RKM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie der einzelnen Schichten des Pt/TiO₂/SiO₂/Si Substrats: (a) Si, RMS = 0,32nm, (b) SiO₂/Si, RMS = 0,15nm, (c) TiO₂/SiO₂/Si, RMS = 1,09nm, (d) Pt/TiO₂/SiO₂/Si, RMS = 0,94nm

Der Sputterprozess für Platin muss soweit optimiert werden, dass möglichst glatte Oberflächen und eine einheitliche Textur entstehen. Zusätzlich muss beachtet werden, dass bei der Anwendung als Substrat für keramische Materialien hohe Abscheidtemperaturen nötig werden. Hierbei kommt es zur Rekristallisation des Platins und im ungünstigsten Fall entstehen aufgrund von thermisch induzierten Spannungen Spitzen, sog. Hillocks, und/oder Löcher im Platinsubstrat. Dieses Verhalten von gesputterten Platinschichten wird von verschiedenen Autoren untersucht [97 - 101] und generell können bei mittleren Sputtertemperaturen optimale Substrate bzgl. Rauigkeit und Textur hergestellt werden. Sie wurden anschließend bei einer Temperatur, die der höchsten effektiven Abscheidtemperatur entspricht, unter Sauerstoff getempert, um Veränderungen in der Mikrostruktur während des MOCVD Wachstums zu vermeiden.

Abbildung 5.2. zeigt die Auswirkung des Temperns auf Korngröße und Rauigkeit der Schichten. Nach der Sputterdeposition bei 150° C erreichen die Platinkörner eine Größe von 50 – 100nm, die vergleichbar mit der Dicke der Platinschichten ist. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen [99] und mit der häufig beobachteten Tendenz einer mit der Filmdicke skalierenden Korngröße. Um die kleinen Körner besser aufzulösen, wurde hier das Jeol 4210 System verwendet. Mittels Tunnelmikroskopie mit selbstpräparierten Pt/Ir Drähten als Spitzen konnte die Auflösung in Aufnahme 5.2a gesteigert werden, während die anderen Abbildungen (5.2b, c) wie üblich mit Kraftmikroskopie untersucht wurden.

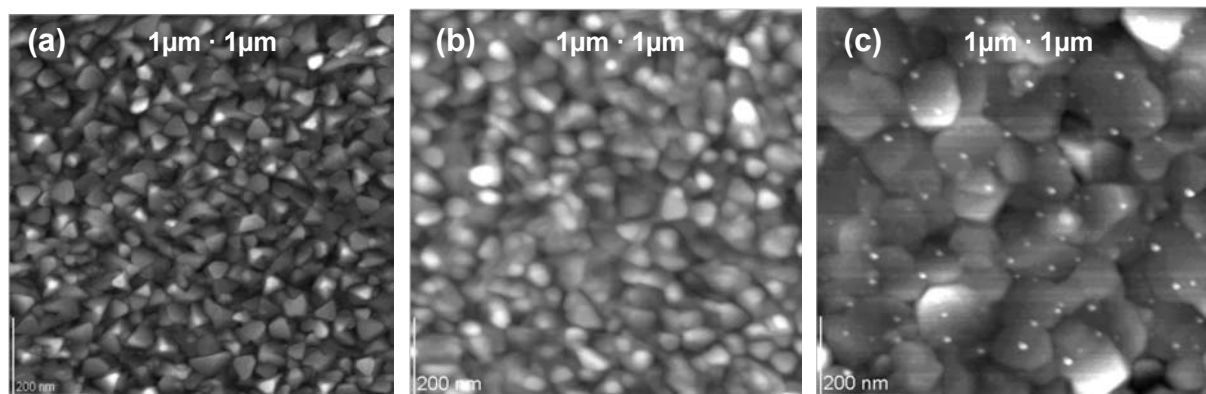


Abbildung 5.2: Topographie des Platinsubstrats nach verschiedener thermischer Behandlung: (a) wie gewachsen, (b) bei einer Temperatur von 600°C und (c) bei einer Temperatur von 700°C getempert. Die thermische Nachbehandlung wurde unter O₂/N₂ – 20/80 Atmosphäre für 30 Minuten im Ofen durchgeführt. Abbildung (a) wurde mit STM aufgenommen, während (b) und (c) mittels AFM untersucht wurden.

Die Größe der Körner der bei 600°C für 30 Minuten unter O₂/N₂ – 20/80 Atmosphäre getemperten Probe (b), kann im Mittel mit 100nm abgeschätzt werden. Hier wird also nur ein leichter Anstieg der Korngröße beobachtet. Diese Temperatur wird auch im nachfolgenden für die zur Abscheidung verwendeter Platinsubstrate angenommen. Diese Struktur bleibt auch während der Abscheidung stabil. Dies konnte in nachträglichen Messungen an Platinsubstraten, von denen BST durch HF-Säure entfernt wurde, gezeigt werden.

Ergänzend zeigt Abbildung 5.3 eine TEM-Aufnahme nach dem standardmäßigen Tempern bei 600°C. Zur Aufnahme in Aufsicht wurde das Substrat von der Rückseite bis in die Platinschicht abgetragen. Deutlich kann man die einzelnen Körner erkennen, deren Größe ungefähr 100nm betragen. Die einzelnen Körner sind jeweils von fünf bis sechs benachbarten Körnern umgeben.

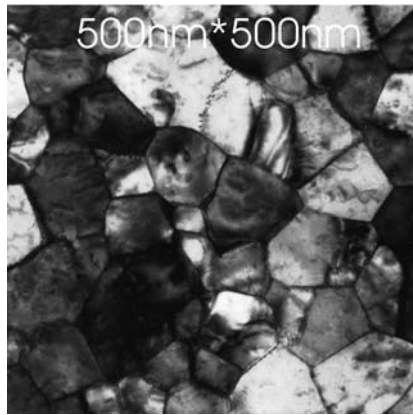


Abbildung 5.3: HRTEM Aufnahme in Draufsicht. Zu sehen ist die Platin-schicht des Substrats. Die Korngröße der Platinkörner beträgt ungefähr 100nm. Die Abbildung zeigt einen 500 x 500nm² großen Ausschnitt.

Das Anlassen bei 700°C (siehe Abbildung 5.2c) zeigt dagegen eine deutliche Veränderung der Strukturen unter ansonsten gleichen Bedingungen. Dieser Temperaturbereich entspricht auch einer deutlichen Stufe, bei der in-situ beobachteten Spannungsrelaxation von Platinschichten auf Silizium [101]. Die Körner haben eine Größe von bis zu 200nm und können im Mittel mit 150nm abgeschätzt werden. Es ist bisher noch nicht verstanden, woher die kleineren Spitzen auf den Körnern kommen, ob es sich um Verunreinigungen oder kleinere Platinhillocks handelt.

Bei Betrachtung der Rauigkeiten fällt auf, dass diese mit wachsender Korngröße sinkt, von einem RMS = 1,7nm in (b) bis zu 1,4nm in (c). Diese Aufnahmen wurden mit dem Jeol 4210 System gemacht. Die mit der Pico-station von SIS durchgeführten Messungen der Platinschicht zeigen durchweg Rauigkeitswerte um 1,0nm, was auf eine verminderte Auflösung schließen lässt.

Auf dem Platin werden keine Hillocks beobachtet, was beweist, dass die Herstellung des Substrates bereits optimiert ist. Nur vereinzelt werden kleinere Erhöhungen von einigen Nanometern gefunden. Die Stärke der beobachteten <111> Vorzugsrichtung nimmt durch das Tempern stark zu. Jedoch stehen die Schichten unter thermisch induzierten Zugspannungen. Der thermische Stress σ_{th} kann mit der Formel 5.1 beschrieben werden.

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_F - \alpha_S) \cdot (T_H - T_0) \quad 5.1$$

Wobei α_F und α_S die thermischen Expansionskoeffizienten von Film und Substrat (in diesem Fall Silizium) sind, T_H die Temperatur beim Tempern und T_0 die Temperatur während der Messung, E ist das Elastizitätsmodul und ν die Poisson Zahl. Die hier verwendeten Schichten zeigen eine tetragonale Verzerrung von 0,5% ($c/a = 0.995$) und die Spannung ergibt sich, in guter Übereinstimmung mit den Spannungswerten nach in-situ Relaxationsmessungen zu 525Mpa [101].

5.1.2 Wachstumsstrukturen

Aufbauend auf dem vorangegangenen Kapitel erfolgt die Beschreibung des Wachstums von BST auf Platinsubstraten. Die Schichten wurden mit dem ATMI Verdampfer hergestellt. Für eine 30nm Schicht bedurfte es einer typischen Wachstumszeit von 660s. Die Abscheidzeit einer 1nm dicken Schicht errechnet sich damit zu 22s. Aufgrund der hohen Schaltverzögerung zwischen dem ATMI und dem AIXTRON System von ± 2 s, kam es zu relativ hohen Fehlern in der so aus der Abscheidzeit errechneten Schichtdicke.

Zur Untersuchung der Keimbildung wurden mit dem Kraftmikroskop Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Dazu wurde das Mikroskop im Kontakt-Modus betrieben und eine leitfähige Spitze aus einer Platin-Iridium Legierung verwendet. Zwischen der Grundlektrode, das ist in diesem Fall das Platinsubstrat, und der Spitze wurde eine Spannung von 0,1V angelegt. Da Platin ein sehr guter elektrischer Leiter ist und BST ein isolierendes Material, konnte über die Abbildung der Stromstärke die Stellen lokalisiert werden, an denen BST gewachsen wurde, während man gleichzeitig Informationen über die Topographie erhalten hat.

Zuerst soll das Wachstum bei 655°C beschrieben werden: In der ersten Abbildung in 5.4 ist die Aufnahme des Platin-Substrats zu sehen. Fast alle Bereiche haben eine maximale Leitfähigkeit von ca. 10nA [102, 103]. Dieser Wert wird letztendlich durch die Berührungsfläche zwischen Spitze und Unterelektrode begrenzt.

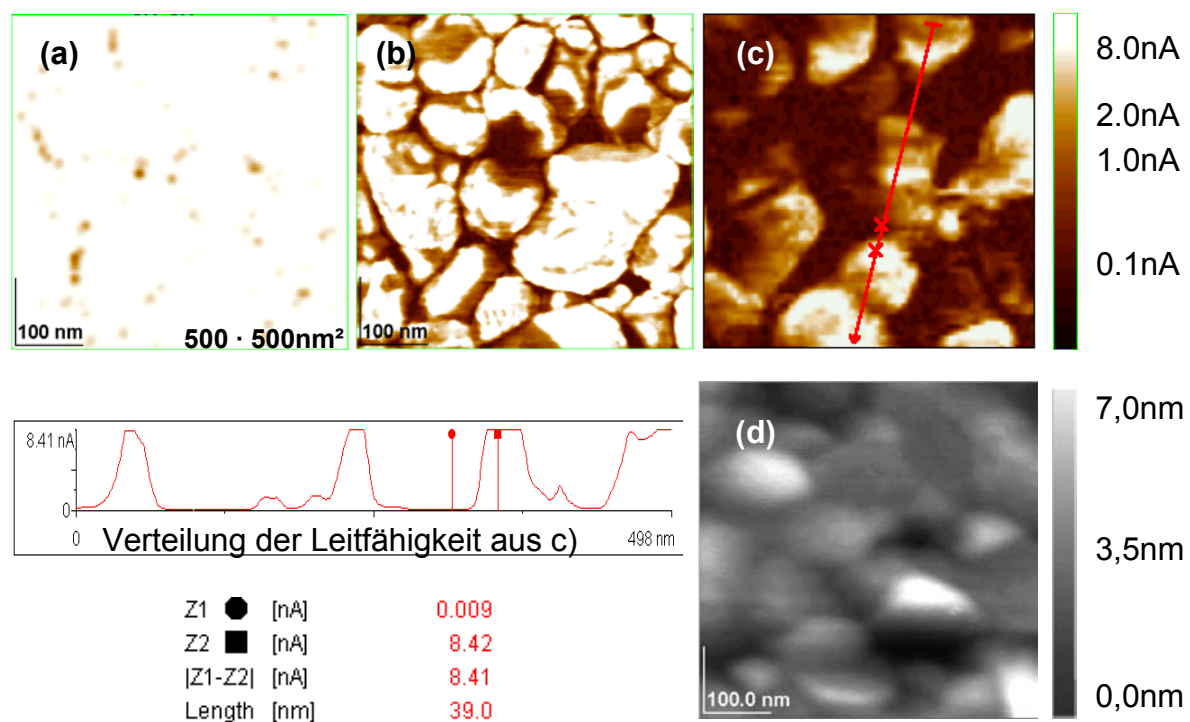


Abbildung 5.4: Leitfähigkeitsmessungen der BST – Pt Oberfläche mit dem Kraftmikroskop. Die Bildgrößen betragen jeweils 500nm x 500nm. (a) Das Platinsubstrat, (b) eine 0,3nm dicke BST Schicht auf Platinsubstrat und (c) eine 0,5nm dicke BST Schicht und (d) eine separat aufgenommene Darstellung der Topographie der 0,5nm dicken BST Schicht auf Platin.

Vereinzelt finden sich Unterbrechungen in der Leitfähigkeit. Dies lässt sich zum einen auf eine Veränderung der Kontaktfläche in der Nähe von Korngrenzen, insbesondere Tripelpunkten, und zum anderen auch auf Adsorbate auf der Platinoberfläche zurückführen. Durch die

starke katalytische Reaktivität mit Adsorbaten aus der Atmosphäre kommt es immer wieder zu Störungen bei AFM Messungen, unabhängig davon, ob die Messung im Kontaktmodus oder im Nichtkontaktmodus durchgeführt wird. Reproduzierbare Messungen konnten in der Regel nur nach thermischer Vorbehandlung, Erhitzen des Substrats für einige Minuten auf 250° - 300°C, durchgeführt werden.

Die rechnerische Dicke der Probe aus Abbildung 5.4b beträgt 0,3nm. Das Substrat ist nicht vollständig mit einer hochhomogenen Schicht bedeckt: Die BST Keime wachsen vorwiegend auf den Korngrenzen des Platinsubstrats und stellen diese wie ein Kontrastmittel heraus. Hier liegt heterogene Keimbildung vor, was mit der Ausbildung von energetisch begünstigten Terrassenstufen in der Nähe der Korngrenzen erklärt werden kann.

Im weiteren Verlauf, nach einer Wachstumszeit von 11s, also einer errechneten Dicke von 0,5nm (Abbildung 5.4c) hat das BST bereits einzelne Platinkörner überlagert. Nur noch Teilbereiche von großen Körnern scheinen weitgehend unbedeckt. Insgesamt variiert die Stromstärke um drei Größenordnungen. Man beachte, dass die Helligkeitsskala logarithmisch aufgetragen ist. Dies ist auch im Querschnitt aus (c) zu erkennen. Während einige Bereiche maximale Stromstärke zeigen, haben andere, stark bedeckte Bereiche, Stromstärken von unter 10^{-2} nA.

Generell erlaubt dieses Verfahren zwar die gleichzeitige Aufnahme von Topographie und Leitfähigkeit, allerdings können die Parameter meist nur für ein Aufnahmeverfahren optimiert werden. Deshalb wurde die in Abbildung 5.4d dargestellte Topographie der 0,5nm dicken BST Oberfläche in einer zusätzlichen für die Topographie optimierten Messung aufgenommen. Zu sehen ist im Wesentlichen nur die Struktur der Platinkörner. Die Rauigkeit dieser Oberfläche liegt zwischen 0,9 und 1,5nm und ist damit etwas unterhalb der oben angegebenen Rauigkeit für das Platinsubstrat von 1.7nm. Hier liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich durch das Auffüllen der Vertiefungen an den Korngrenzen die Rauigkeit verringert.

Zwischen der Keimbildung von BST und STO auf Platin wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden. Abbildung 5.5 zeigt als Beispiel eine STO Schicht mit einer errechneten Dicke von 0,5nm. Hier wurden Leitfähigkeit und Topographie simultan aufgenommen.

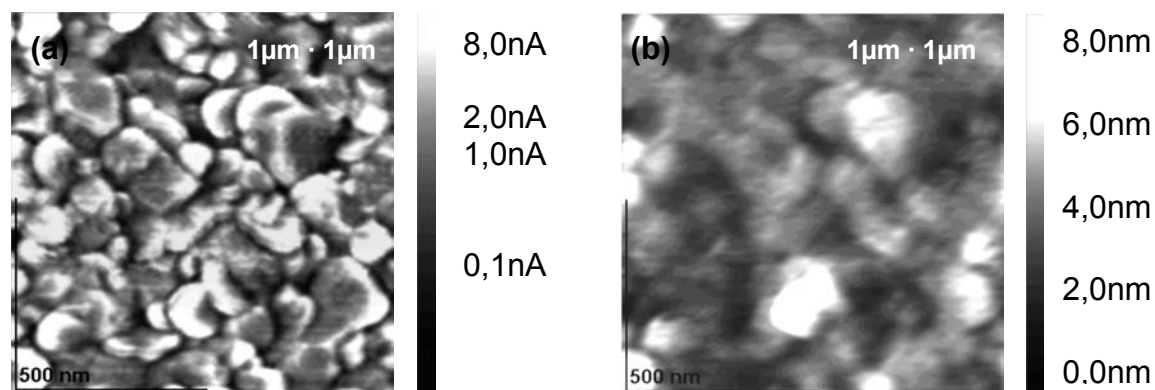


Abbildung 5.5: Leitfähigkeitsmessung (a) einer 0,5nm dicken STO Schicht im Vergleich zur Topographie (b). Beide Bilder wurden in einer Messung aufgenommen. Die Skala für (a) zeigt die Stromstärke in logarithmischer Auftragung. In (b) ist die Hörskala linear dargestellt. $RMS = 0,7nm$

Trotz der dabei etwas geringeren Auflösung in der Topographie, erkennt man gewisse Korrelationen zwischen den beiden Abbildungen. Ähnlich zu Abbildung 5.4b sind bereits große Bereiche des Substrats bedeckt. Die hohe Leitfähigkeit und damit schlechte Bedeckung wird in den glatten Bereichen auf größeren Körnern beobachtet. Dies kann damit erklärt werden, dass bei einer angenommen Diffusionslänge in der Größenordnung der Platinkörner die Atome gerade die Korngrenze erreichen, sodass die Schicht von den Korngrenzen aus nach innen wächst. Dabei scheint es nicht wichtig wie hoch oder wie niedrig die Körner absolut liegen, entscheidend ist vielmehr die relative Höhe des Korns gegenüber den umgebenden Korngrenzen.

Ab einer nominellen Dicke von 1,5nm können die Filme als geschlossen angesehen werden, und die Leitfähigkeit zeigt bis auf einzelne Platinkörner die weiterhin herausstechen keinen Kontrast mehr (siehe Abbildung 5.6a). Durch eine Erhöhung der Spannung an der Spitze ist es jedoch gelungen, Platinkörner, die unterhalb der STO Schicht liegen, sichtbar zu machen, Abb. 5.6 b-d. Die einzelnen Spannungen sind 0,5V in (a), 0,8V in (b), 1,3V in (c) und 2,0V in (d). Bei der niedrigsten Spannung sind praktisch keine Strukturen zu erkennen, da fast die ganze Oberfläche bedeckt ist. Erst bei 2V tritt die Kornstruktur des Platins wieder hervor, was verständlich ist, da eine Spannungserhöhung auch den Tunnelstrom vergrößert. Dieser ist nach Gleichung 5.2 im Wesentlichen von der Potentialbarriere durch die Oxidschichtdicke W und der Spannung U abhängig.

$$D \propto e^{-d\sqrt{W-U}}$$

5.2

Somit zeigt diese Aufnahmeserie, dass auch bei dünnen geschlossenen Schichten die Homogenität der Schicht noch sehr empfindlich nachgewiesen werden kann.

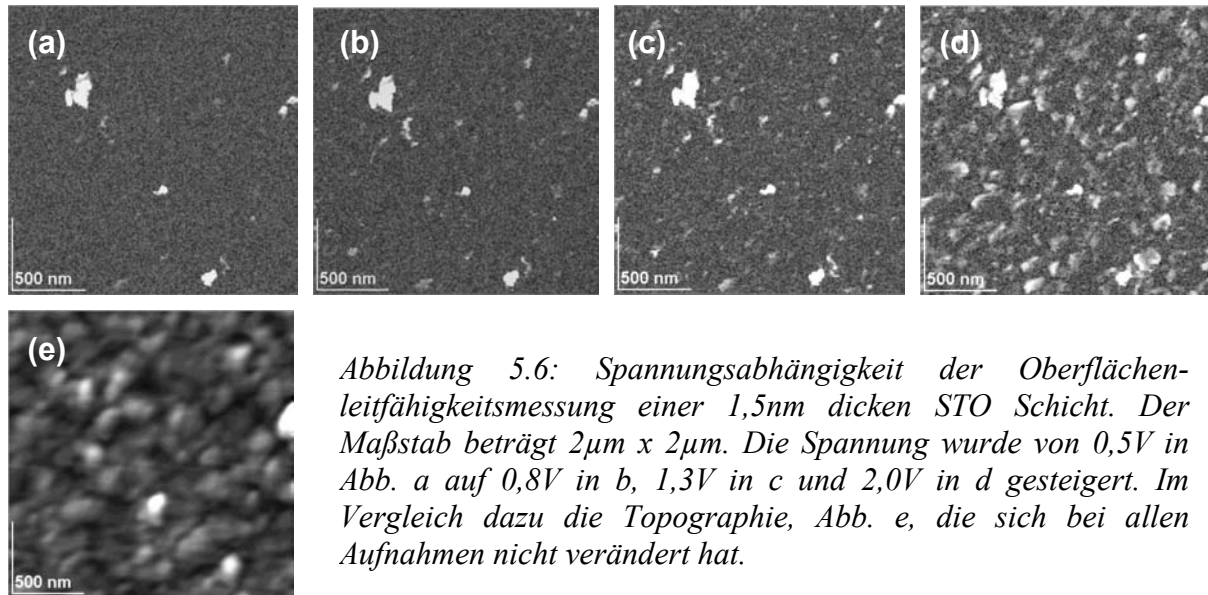


Abbildung 5.6: Spannungsabhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeitsmessung einer 1,5nm dicken STO Schicht. Der Maßstab beträgt $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. Die Spannung wurde von 0,5V in Abb. a auf 0,8V in b, 1,3V in c und 2,0V in d gesteigert. Im Vergleich dazu die Topographie, Abb. e, die sich bei allen Aufnahmen nicht verändert hat.

Dieses sehr glatte Schichtwachstum konnte auch durch HRTEM bestätigt werden. In Abbildung 5.7 wird ein 1,5nm dicker BST Film in Seitenansicht gezeigt, der bei 655°C aufgewachsen wurde. Um diese dünne Schicht zu stabilisieren, den Kontrast zu erhöhen und ein kristallines Gegenüber bereitzustellen, musste die Schicht mit Platin bedeckt werden. Das BST befindet sich in einem etwa 2nm dicken Bereich zwischen diesen beiden Schichten. Einzelne Stellen weisen auf kristalline Strukturen hin (siehe Pfeile im Bild). Über die Orientierung des Gitters und die Werte des Gitterabstandes kann man schlussfolgern, dass es sich hierbei tatsächlich um kristallines BST handelt.

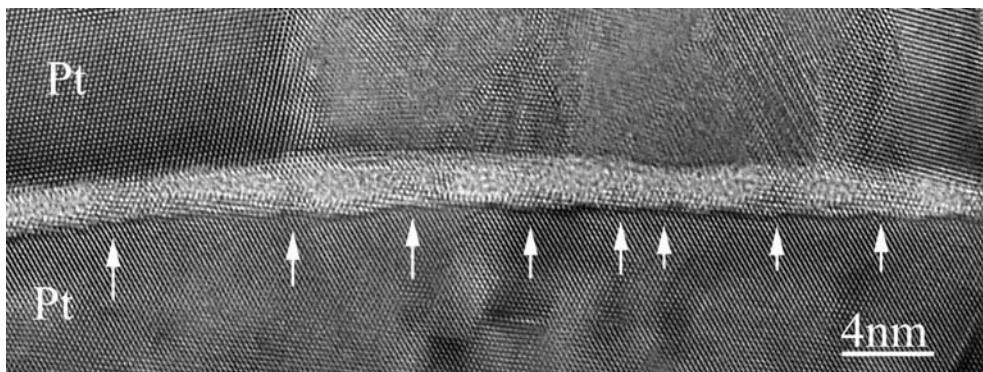


Abbildung 5.7: HRTEM Querschnittsaufnahme einer nominell 1,5nm dicken BST Schicht, eingebettet zwischen gesputterten Platinschichten. Die Pfeile zeigen die kristallinen Bereiche im BST an.

Die nicht kristallinen Bereiche können entweder amorph oder schlichtweg so orientiert sein, dass sie nicht als sich wiederholende Muster abgebildet werden können. Obwohl auch einzelne Bereiche beobachtet wurden (allerdings nicht in dieser Abbildung zu sehen), in denen die Orientierung des Platins von oben nach unten durchgehend und somit der BST Film unterbrochen war, zeigt dieses Bild einen sehr homogenen Film und unterstützt die RKM Beobachtungen von bei einer Dicke von 1,5nm weitestgehend geschlossenen Schichten. Die gleichorientierten Bereiche, die man auch als die ersten kristallinen Keime bezeichnen kann, sind nur wenige Nanometer groß. Qualitativ sind diese Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit SFM und HRTEM Untersuchungen von Shen et. al. [104], wobei hier allerdings keine genauen Angaben über die Abscheidbedingungen gemacht wurden.

Als zweites wurden Leitfähigkeitsmessungen an Schichten gemacht, die bei einer niedrigen Wachstumstemperatur von 565°C hergestellt wurden. Das BST lagert sich nun nicht nur in den Korngrenzen als vielmehr auf der gesamten Oberfläche an, siehe Abbildung 5.8. Nur vereinzelt bleiben einzelne Stellen gänzlich frei von BST. Darüber hinaus fällt auf, dass Unterstrukturen in einer typischen Längenskala von ca. 30nm existieren. Dies könnte man sehr gut mit der reduzierten Diffusionslänge bei niederen Temperaturen erklären, wohingegen bei 655°C die Diffusionslänge ausreicht die nächste Korngrenze zu erreichen.

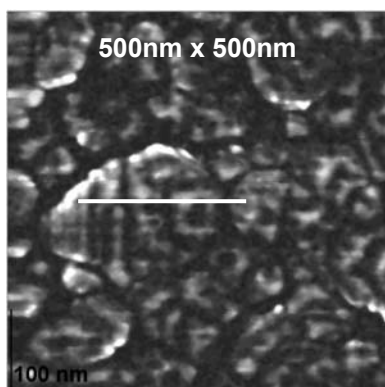
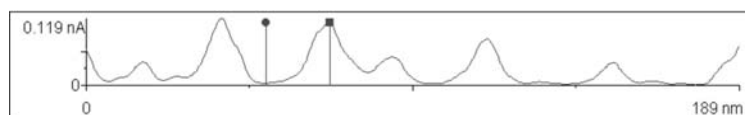
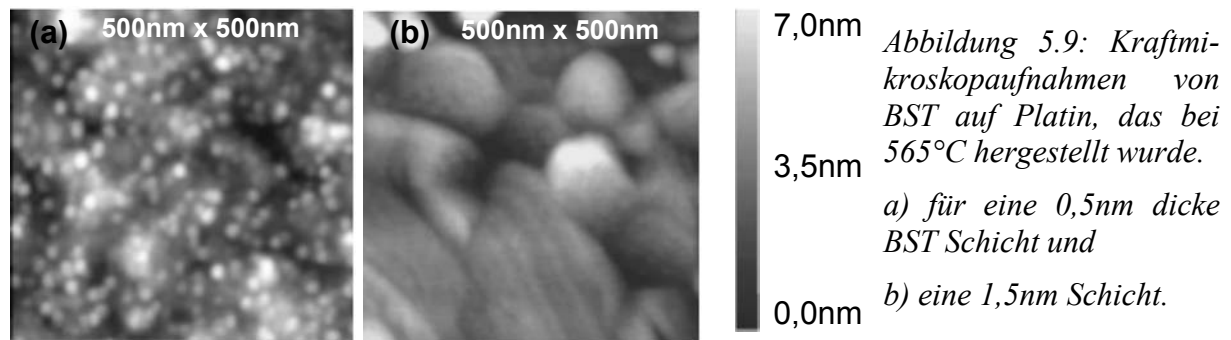


Abbildung 5.8: Oberflächenleitfähigkeit einer 0,3nm dicken BST Schicht auf Platin, die bei einer Temperatur von 565°C gewachsen wurde. Links Aufsicht auf einen 500nm x 500nm großen Bereich. Unter dem Text ist der Querschnitt des Stromprofils entlang der eingezeichneten Linie.



Ergänzend zu den Leitfähigkeitsmessungen wurden auch von den bei 565°C abgeschiedenen BST Schichten hochauflösende Kraftmikroskopbilder aufgenommen (siehe Abbildung 5.9). Die rechnerische Dicke in (a) beträgt 0,5nm und in (b) 1,5nm. Auffallend in (a) sind vor allen Dingen die Keime, deren Größe zu 10 – 25nm nach oben hin abgeschätzt werden kann. Bei der dickeren Schicht in (b) verschwinden diese Strukturen, schließlich erwartet man eine geschlossene Schichtdicke. Daher geben die groben Strukturen in dieser Aufnahme die Kornstruktur des Platins wieder.



Bei genauerem Hinsehen erkennt man auch feinere Linien in einem typischen Abstand von ~ 30nm, also genau derselben Strukturgröße, wie sie schon bei der Keimbildung in Abbildung 5.8 beobachtet wurden. Die Keime wachsen demnach als erstes zu linienförmigen Gebilden zusammen und im nächsten Schritt werden dann die Zwischenräume aufgefüllt. Die hier beobachteten Unterstrukturen werden bei den Proben, die bei 655°C gewachsen wurden, nicht gefunden (vergleiche dazu Abbildung 5.4d), was die Annahme der Korrelation mit der mittleren Diffusionslänge unterstützt.

Zusammenfassend ergeben sich aus den erstmals durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen im RKM deutliche Unterschiede in der Nukleation von BST auf Platin zwischen den beiden Abscheidetemperaturen von 565 und 655°C: Der Übergang von einer homogenen Nukleation zur heterogenen Nukleation, der durch den Anstieg der Oberflächendiffusion erklärt werden kann. In beiden Fällen beobachtet man geschlossene Schichten schon ab einer mittleren Bedeckung von 1.5nm. Diese glatte Bedeckung deutet auf vorwiegendes Lagenwachstum hin. Da die Absolutgröße der Stufenhöhen jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte, ist eine klare Unterscheidung zwischen Schichtwachstum oder Inselwachstum weder für das Wachstum der ersten Schicht von BST auf Pt noch für das weitere Wachstum von BST auf BST möglich.

5.1.3 Chemische Zusammensetzung

Um ein genaues Bild des Wachstums zu erhalten, ist bei den mehrkomponentigen Schichten neben den strukturellen Eigenschaften auch die chemische Zusammensetzung von Bedeutung. Diese wurde mit Hilfe der XPS untersucht. Als erstes wird mit Abbildung 5.10 ein Übersichtsspektrum einer BST Schicht auf Platinsubstrat gezeigt. Oftmals geschieht eine Eichung der Elektronenenergie über die C1s Linie. Diese wird auf allen Proben gefunden, die an Luft aufbewahrt wurden und damit kohlenstoffhaltige Adsorbate an der Oberfläche aufgenommen haben. In dem Spektrum sind die für die Auswertung mit dem ‚Multipack‘ Programm relevanten Linien eingetragen.

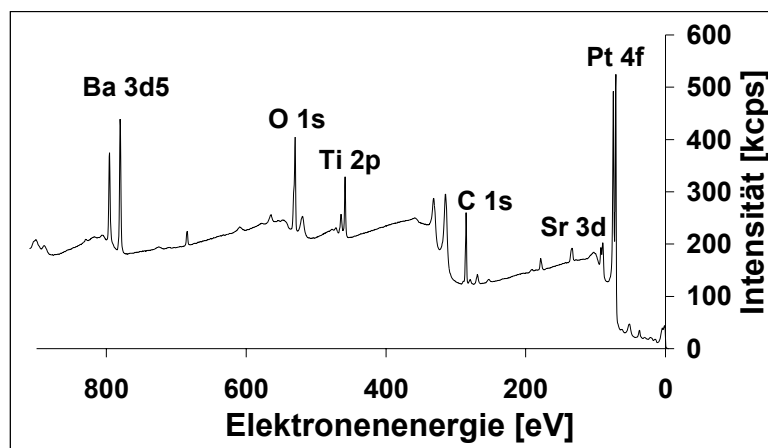


Abbildung 5.10: XPS Übersichtsspektrum einer dünnen BST Probe auf Platinsubstrat. Die für die Auswertung relevanten Linien sind beschriftet.

Zum gegebenen Zeitpunkt war es nicht möglich die Probe in-situ unter Vakuum zu beheizen, um Adsorbate zu entfernen. Deshalb tragen diese wesentlich zum Signal bei und fließen prozentual in die Zusammensetzung mit ein. Eine Messung an unbehandeltem Platinsubstrat ergibt Werte zwischen 30 – 34% Platin. Der Sauerstoff liegt bei 17% und Kohlenstoff bei 46%. Vereinzelt finden sich Spuren von Fluor, Stickstoff, Chlor, Schwefel oder Natrium, allerdings ohne ersichtliche systematische Zusammenhänge. Für BST Schichten liegt der Wert an Sauerstoff verständlicherweise höher, zwischen 24 und 62%, und der Kohlenstoffanteil mit 24 - 40% etwas tiefer.

In Abbildung 5.11 sind die relativen Atomanteile der wichtigsten Elemente für eine 86nm dicke Probe, die bei 655°C abgeschieden wurde, gegenüber der Sputterzeit aufgetragen. Da der Kohlenstoff durch kurzes Sputtern ganz entfernt werden kann, zeigt dies, dass der hier beobachtete Kohlenstoff nicht aus der Abscheidung stammt, sondern nachträglich adsorbiert wurde. Bei einer genaueren Betrachtung der Elementverhältnisse (Ba/Sr und (Ba+Sr)/Ti) zeigt sich in den ersten 16 Minuten an Sputterzeit kaum eine Veränderung; hier wird ein homogenes Tiefenprofil gefunden.

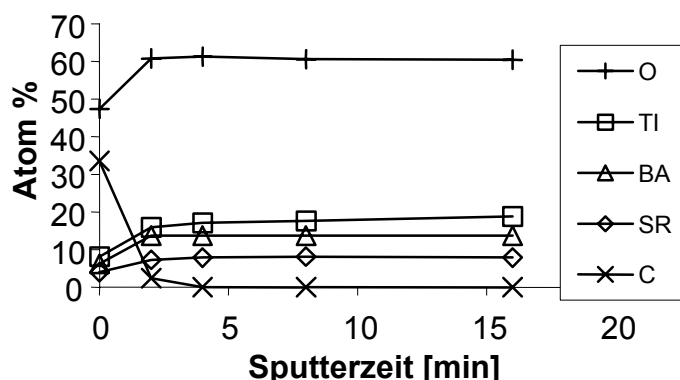


Abbildung 5.11: Elementverteilung nach verschiedenen Sputterzeiten einer 86nm dicken BST Probe. Die Kohlenstoffkonzentration ist nach einer Sputterzeit von 4 Minuten auf null abgesunken, was zeigt, dass bei hohen Wachstumstemperaturen kein Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird.

Die wesentliche Fragestellung für die XPS Messungen waren jedoch die chemische Zusammensetzung der Keime und der ersten Monolagen. Zum einen wurden dazu winkelabhängige Messungen an einer 1,5nm dicken BST Schicht durchgeführt und zum anderen die bereits in Abbildung 5.4 beschriebene Dickenserie verwendet.

Abbildung 5.12 fasst die winkelabhängigen Messungen an einer 1,5nm dicken BST Schicht, die bei 655°C gewachsen wurde, zusammen. Hier wurden zwei Messungen mit Aufnahme-winkeln zur Probenoberfläche von 5° bzw. 45° durchgeführt. Je flacher der Winkel zur Probenoberfläche, desto flacher ist der Schwerpunkt der Tiefenverteilung der zum Signal beitragenden Elektronen, da der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen mit größerer Weglänge durch das Material zunimmt (siehe Kapitel 3.2.2).

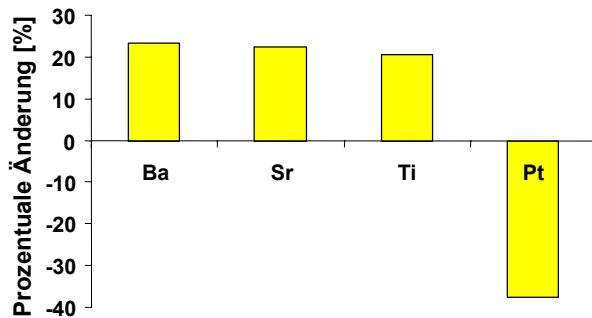


Abbildung 5.12: Winkelaufgelöste XPS Messung. Relative Intensitätsänderung beim Übergang von 5° zu einem Aufnahmewinkel von 45° zur Probenoberfläche, gemessen an einer 1,5nm dicken BST Schicht.

In dieser Abbildung werden die Atomprozent der einzelnen Elemente ins Verhältnis gesetzt (die Messungen unter flachem Winkel gegenüber der Messung von 45°). Wie erwartet haben sich die Intensitäten der Elemente Barium, Strontium und Titan verstärkt und natürlich geht auch die Intensität an Platin zurück, von 16,3 auf 10,2% (rel. Atom %). Die Verhältnisse zwischen den Elementen ändern sich dagegen im Wesentlichen nicht. Dies bedeutet, dass die Elementzusammensetzung in Wachstumsrichtung fast unverändert bleibt.

Die Ergebnisse für die Dickenserie (0,3 – 4nm), die bei einer Suszeptortemperatur von 655°C hergestellt wurden, werden in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Dabei sind die gemessenen relativen Atomanteile gegenüber der nominellen Dicke aufgetragen. Die beobachteten Intensitäten wurden auf eine 86nm dicke Probe normiert, deren Zusammensetzung durch XRF bestimmt wurde.

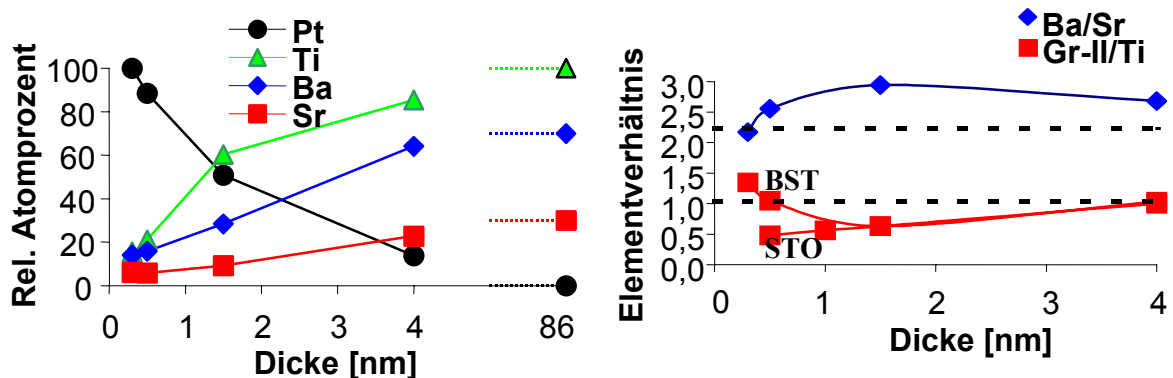


Abbildung 5.13: XPS Messungen dünner BST Schichten. Auf der linken Seite wird die Zusammensetzung der Elemente gegenüber der Filmdicke dargestellt. Dabei wurden alle Werte auf die 86 nm dicke BST Schicht mit idealer Zusammensetzung normiert. Die Wachstumstemperatur dieser Proben lag bei 655°C. Auf der rechten Seite werden die entsprechenden Ba/Sr und Gr-II/Ti Verhältnisse dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die Idealwerte der dicken Probe an.

Das Ti:Ba:Sr Verhältnis dieser Probe ist 100:70:30. Bei dieser Normierung fiel auf, dass die systematische Abweichung im Ba/Sr Verhältnis zwischen XRF und XPS für insgesamt sieben Proben mit 35 - 36% sehr konstant war, während das Gr-II/Ti Verhältnis mit Abweichungen von 50 - 82% größeren Schwankungen unterlag. Dies deutet auf Schwankungen beim Titan hin, die durch Valenzänderungen während der Messung erklärt werden können. Zusätzlich wurden die Werte des Platinsubstrats für die dünnste Probe auf 100% gesetzt; die anderen Werte werden entsprechend skaliert. Dieser Wert ist ein guter Indikator für die Bedeckung der Probe. Bei einer Dicke von 1,5nm hat sich die Intensität halbiert und bei einer Dicke von 4nm ist der Wert etwa auf ein achtel gesunken. Damit ist das Limit für die Eindringtiefe, bzw. die Austrittswahrscheinlichkeit nicht gebremster Elektronen erreicht.

Das wesentliche Ergebnis ist, dass bereits vom Beginn der Abscheidung (bei 0,3nm) alle Elemente beobachtet werden können. Sowohl das Ba/Sr, als auch das (Ba+Sr)/Ti Verhältnis kann hier praktisch als konstant betrachtet werden und auch bei den kleinsten hier beobachteten Keimen liegt das Mischoxid vor und es erfolgt keine bevorzugte Nukleation von (Ba,Sr)O oder TiO_2 . Im Gr-II/Ti Verhältnis werden im unteren Ast zusätzlich die Messungen aus der STO Dickenserie dargestellt. Der Wert bei 0,5nm unterscheidet sich von dem BST Wert, jedoch liegt dies innerhalb der Schwankungsbreiten von sehr dünnen Schichten, so wurde z.B. für die 0,3nm dicke Probe in verschiedenen Messungen Schwankungen im Gr.-II/Ti Elementverhältnis zwischen 0,7 und 1,3 beobachtet.

5.2 Strukturelle Eigenschaften der BST Schichten

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die strukturellen Eigenschaften der auf nahezu perfekt (111)-texturiertem Platin abgeschiedenen BST Schichten. Zuerst werden die Eigenschaften der mit dem Standardprozess bei Temperaturen von 620 - 655°C abgeschiedenen, nahezu stöchiometrischen bzw. leicht titanreichen Schichten mit einer typischen Dicke von 20 - 30nm beschrieben. Danach werden für Schichten ähnlicher Dicke die Änderungen bei Herabsetzung der Abscheidtemperatur bzw. bei Änderung der chemischen Zusammensetzung diskutiert. Zuletzt werden strukturelle Änderungen mit der Veränderung der Schichtdicke behandelt.

Oberhalb einer Wachstumstemperatur von 600°C zeigen die XRD Diagramme stark (100)-texturierte BST Schichten. Abbildung 5.14 zeigt das θ -2 θ Beugungsdiagramm einer 34nm dicken Schicht, die bei 655°C gewachsen wurde. Es werden nur die (h00) Reflexe vom BST gefunden. Andere Peaks wie z.B. die im Pulverdiagramm sehr starken (110)- oder (211)- Reflexe werden nicht beobachtet. Da ein möglicher (111) Peak in Abb. 5.14 vom Platin (111) Reflex verdeckt wäre, wurde ein möglicher Beitrag einer (111) Orientierung durch zusätzliche Messungen mit veränderter Geometrie ausgeschlossen. Diese Beobachtungen wurden durch Beugungsuntersuchungen im TEM (SAD) bestätigt und sind in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen der Textur [101, 105, 106].

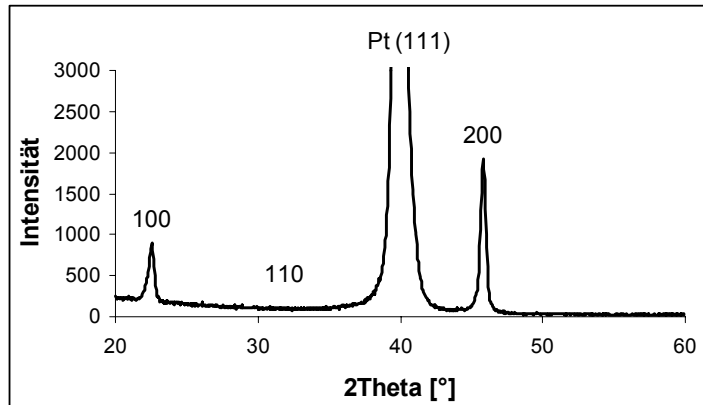


Abbildung 5.14: θ - 2θ Beugungsdiagramm einer 34nm dicken BST Schicht, die bei 655°C auf Platin gewachsen wurde. Sowohl der (100) als auch der (200) Reflex der BST Schicht sind deutlich zu sehen. Der (110) Reflex ist nicht vorhanden. Über den (111) Reflex kann in dieser Geometrie keine Aussage gemacht werden, da er vom Pt-Peak verdeckt wird.

Die Schärfe der Textur wurde durch die sog. ‚rocking curve‘ erfasst. Dabei wird der Detektor auf einen bekannten Bragg-Winkel, 2θ , gesetzt und die Probe durchfährt θ . Die Breite dieser Kurve ist ein Maß für den Grad der Ausrichtung der Körner. Abbildung 5.15 zeigt die rocking Kurve einer $\langle 001 \rangle$ orientierten BST Schicht.

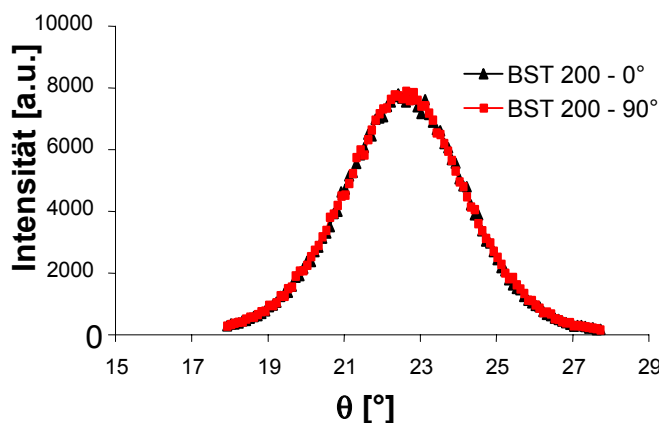


Abbildung 5.15: Rockingkurven am (200) Reflex von $\langle 001 \rangle$ orientiertem BST auf $\langle 111 \rangle$ orientiertem Platin. Messungen erfolgten für $\Phi = 0^\circ$ und $\Phi = 90^\circ$. Die Breite auf halber Höhe ist $< 2^\circ$ und entspricht der des (111) Reflexe des Platinsubstrates.

Die Breite auf halber Höhe ist $< 2^\circ$. Da dieser Wert vergleichbar mit dem Wert für das darunterliegende Platin ist, kann man von einem quasi-epitaktischem Wachstum sprechen [107]. Zudem zeigt Abbildung 5.15, dass die Breite der Rockingkurve unabhängig von einer Drehung der Probe ist, wie man es für eine Faserstruktur erwartet.

Der Wert des Gitterparameters in der Filmmormalen (c-Achse) ist kleiner als der Literaturwert für BST. Dieser Unterschied resultiert aus der thermisch induzierten Zugspannung im Film, die während des Abkühlens infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten für BST und Silizium hervorgerufen wird, siehe Gleichung 5.1. Die röntgenographische Spannungsermittlung in der $\sin^2\psi$ Darstellung wird in der nachfolgenden Abbildung gezeigt. Der extrapolierte Wert von Δd bei $\sin^2\psi = 1$ entspricht der tetragonalen Verzerrung des Filmes, die durch die Verzerrung $\epsilon = \Delta d/d$ oder durch das c/a Verhältnis $= (d+\Delta d)/d$ quantifiziert werden kann. Dabei wurden Werte zwischen -0,6 und -1,1% für ϵ gefunden. Entsprechend liegt das c/a Verhältnis zwischen 0,994 und 0,989. Dieses Verhältnis ist durchweg kleiner als eins und damit entgegengesetzt zur ferroelektrischen Phase, welche durch die längere c-Achse charakterisiert wird. Dies ist damit eine plausible Erklärung für den unterdrückten Phasenübergang.

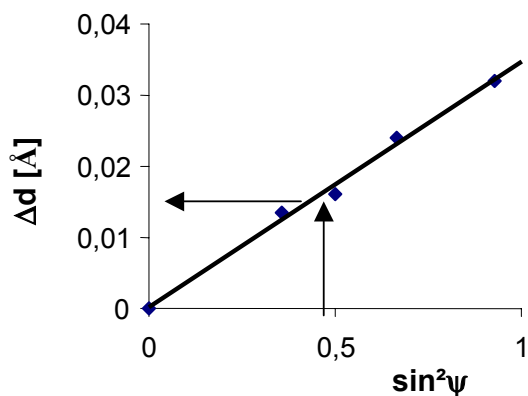


Abbildung 5.16: Dehnung des Gitters in der $\sin^2\psi$ Darstellung für eine bei 625°C gewachsene BST Schicht auf Platin. Der extrapolierte Wert für Δd bei $\sin^2\psi=1$ ergibt die tetragonale Verzerrung verglichen mit dem Bulk.

Mit dieser Verzerrung kann nach Gleichung 5.3 die Spannung im Film berechnet werden:

$$\sigma = E / (\nu + 1) \epsilon$$

5.3

Bei angenommenem Elastizitätsmodul $E = 107 \text{ GPa}$ und einer Poissonzahl von $\nu = 0,3$ [108] ergibt sich eine Zugspannung von 500 bis 900 MPa. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem Wert von 610 MPa überein, der aus der Messung der Krümmung des Substrates erhalten wurde [109]. Dabei ist zu beachten, dass die elastischen Konstanten des BST nicht genau bekannt sind, so dass sich aus den direkt gemessenen Dehnungen auch höhere Spannungen ableiten lassen: Nimmt man den aus Einkristalldaten abgeleiteten Mittelwert zwischen kubischem STO und BST, $E = 210 \text{ GPa}$ [110], so ergeben sich doppelt so hohe Werte für die Spannungen, die mit ebenfalls aus Dehnungsmessungen abgeleiteten Werten von $\sim 2200 \text{ MPa}$ [111] übereinstimmen.

Zusätzlich kann aus dem $\sin^2\psi$ -plot der Gitterparameter des unverzerrten BST entnommen werden, der mit den Werten für die monolithische Keramik verglichen werden kann. Dieser Wert ergibt sich aus Gleichung 3.10 für $\epsilon_\psi = 0$ unter Berücksichtigung der freien Schichtoberfläche ($\sigma_3 = 0$) zu: $\sin^2\psi = 2\nu/(1+\nu)$, für $\nu = 0,3$ also, wie in Abbildung 5.16 eingezeichnet, bei $\sin^2\psi = 0,46$.

Weitere Details der Mikrostruktur wurden mit Hilfe der HRTEM untersucht. Abbildung 5.17 zeigt eine Querschnittsaufnahme (cross section) des Übergangs zwischen dem $\langle 111 \rangle$ orientierten Platinsubstrat und dem $\langle 001 \rangle$ orientierten BST. Wir beobachten keine amorphe oder anders orientierte Grenzschicht zwischen den beiden kristallinen Phasen. Neueste Untersuchungen (H.Z. Jin et al. [112]) haben gezeigt, dass der Gitterabstand der ersten Atomlage von BST auf Platin um 22% größer ist, als der sonstige Gitterabstand. Es muss noch gezeigt werden, ob sich hier eine Erklärung für das im 3. Kapitel vorgestellte phänomenologische „dead layer model“ findet.

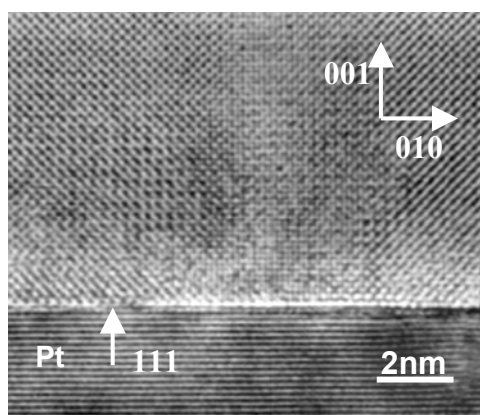


Abbildung 5.17: HRTEM zeigt den Übergang zwischen dem Platin-Substrat und der $\langle 001 \rangle$ orientierten BST Schicht. Es wird keine anders geartete Zwischenschicht beobachtet.

Abbildung 5.18 zeigt die Kornstruktur einer 30nm dicken, titanreichen BST Schicht (Gr-II/Ti = 0,95) in Aufsicht. Die hier beobachteten Körner haben einen Durchmesser von 10 – 30nm. Im Ausschnitt (b) sieht man die vierzählige Symmetrie der Atomreihen, was auf eine $\langle 001 \rangle$ Orientierung des kubischen Gitters schließen lässt. Die Gitter der einzelnen Körner sind um die 001-Achse gegeneinander verdreht, so dass es zu Fehlanpassungen zwischen den einzelnen Körnern kommt. In (c) sind mehrere Übergangsbereiche mit verschiedener starker Verkipfung der Gitterebenen zu sehen. Teilweise gehen die Atomreihen von einem Korn zum nächsten über, teilweise bedarf es mehrerer Gitterzellen um die Fehlanpassung auszugleichen.

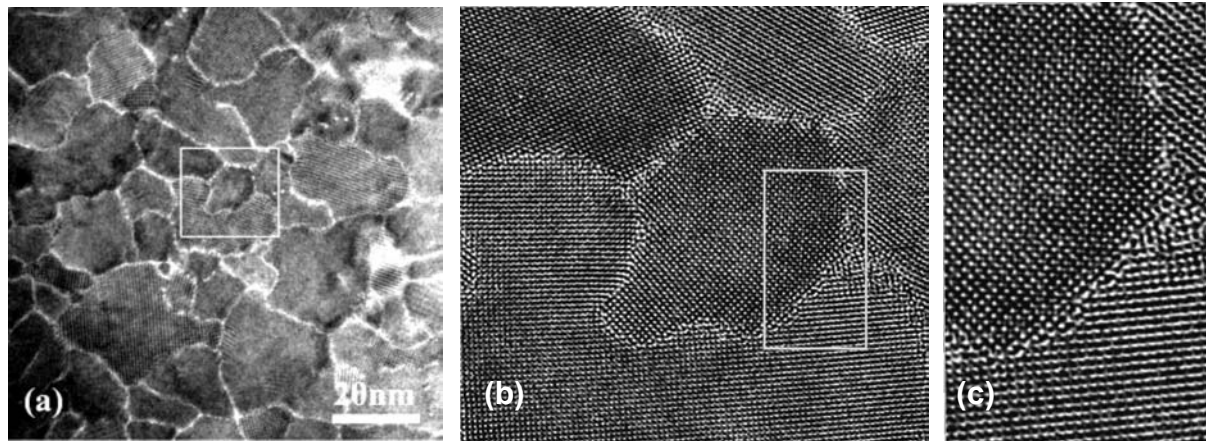


Abbildung 5.18: HRTEM Aufnahme einer 30nm dicken BST Schicht mit einem Gruppe-II zu Titan Verhältnis von 0,95. Zu sehen sind in (a) die Korngrößen, in (b) die Atomreihen des Perowskit Gitters, das $\langle 001 \rangle$ orientiert ist, und in (c) die Korngrenzen zwischen leicht zueinander verdrehten Körnern.

Einen zusätzlichen Eindruck über die Kornstruktur und ihren Verlauf über die Schichtdicke liefert die an der Bruchkante durchgeführte SEM Messung (Abbildung 5.19a). Die Korngröße dieser Proben ist mit SEM kaum aufzulösen, kann aber auch hier zu ca. 30nm abgeschätzt werden. Es wird ein sehr homogenes, kolumnares Wachstum gefunden. Abbildung 5.19b zeigt eine RKM Aufnahme der Oberflächenmorphologie. Die gröberen Strukturen sind Replika der Platinoberfläche, die feineren Strukturen dagegen werden kaum aufgelöst. Mit einem RMS Wert von 1,6nm liegt die Rauigkeit nur leicht über der des Platinsubstrats.

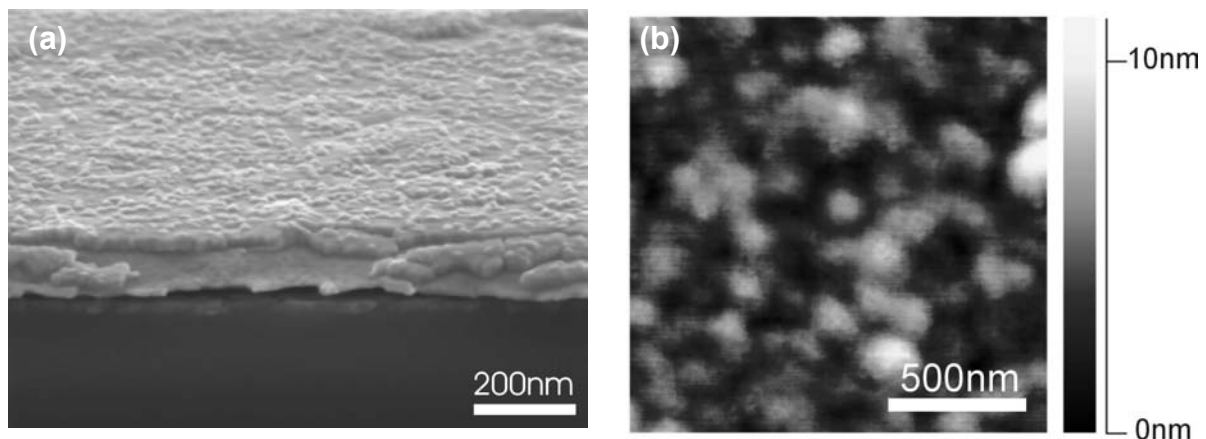


Abbildung 5.19: (a) SEM in Kantenansicht und (b) RKM von ca. 25nm dicken, leicht titanreichen BST Schichten.

5.2.1 Abhängigkeit von der Abscheidtemperatur

Abbildung 5.20 fasst die Entwicklung der Kristallstruktur mit der Abscheidtemperatur zusammen. Bei der tiefsten Temperatur von 520°C beobachten wir nur einen breiten Nahordnungspeak bei $2\theta \approx 28^\circ$, der dem amorphen Material zugeordnet werden kann. Hier werden aber noch keine kristallinen Braggreflexe beobachtet. Bei 565°C erkennt man den (110) und im Ansatz den (200) Reflex von BST. Bei dickeren Proben werden auch die übrigen Reflexe beobachtet. Es handelt sich somit um polykristallines Material. Bei höheren Temperaturen nimmt die Peakhöhe und die Schärfe der Reflexe zu und ab 625°C, bzw. 655°C beobachtet man, wie bereits oben diskutiert, stark ausgeprägte $\langle 001 \rangle$ Textur. Über die Einstellung der Abscheidtemperatur lassen sich somit Schichten der unterschiedlichsten Struktur herstellen.

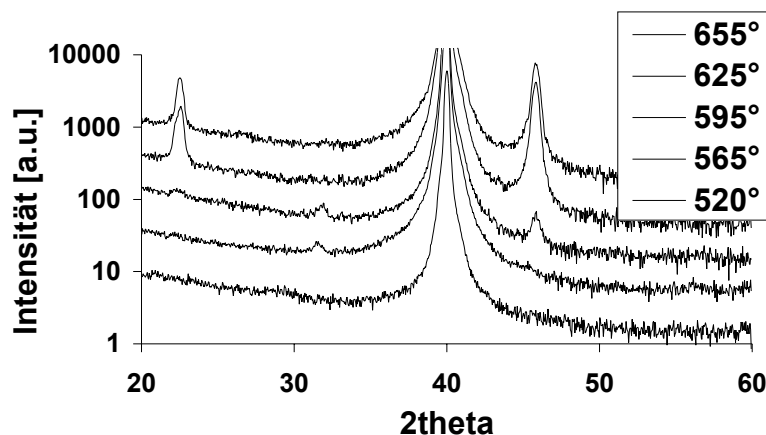


Abbildung 5.20: Röntgenbeugungsdiagramme in logarithmischer Auftragung für bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen BST Schichten mit einer Dicke von $\sim 25\text{nm}$.

Im Vergleich zu oben beschriebenem, hoch-texturiertem Material zeigt Abbildung 5.21 die HRTEM-Aufnahme für eine bei 565°C gewachsene, ebenfalls ca. 30nm dicke Probe. Während in den Bildern der linken Seite eine Übersicht über mehrere Körner zu sehen ist, zeigt der Ausschnitt auf der rechten Seite ein einzelnes Korn. Bei 565°C sind die Körner zufällig orientiert, es geht aus der Abbildung nicht klar hervor, ob es sich um durchgehend polykristallines Material handelt, oder ob auch amorphe Anteile vorhanden sind. In der Vergrößerung auf der rechten Seite sind zudem deutlich mehrere Zwillings- oder Antiphasengrenzen innerhalb des Korns zu sehen. D.h. bei tieferen Temperaturen wird nicht nur eine deutliche Änderung der Textur beobachtet, sondern es entstehen auch planare Fehler innerhalb der einzelnen Körner.

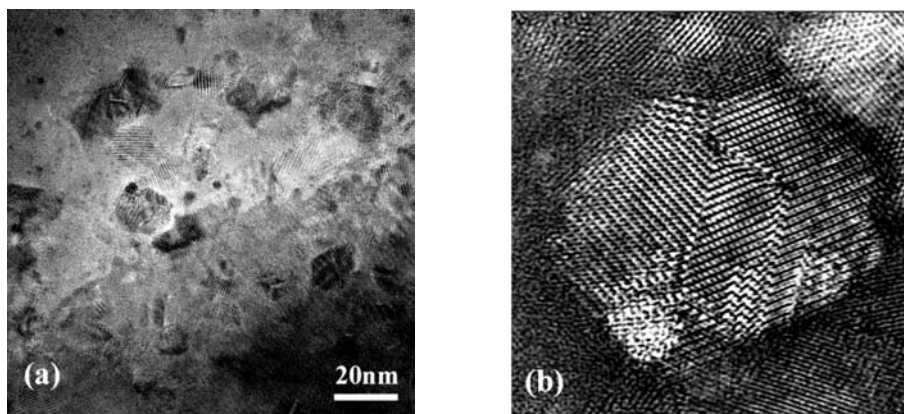


Abbildung 5.21: HRTEM in Draufsicht einer 30nm dicken BST Schicht, die bei 565°C gewachsen wurde.

5.2.2 Stöchiometrieabhängigkeit

a) Mikrostruktur bei Veränderung des Gr.-II/Ti Verhältnisses

Zuerst soll der Einfluss der Gr.-II/Ti Zusammensetzung auf den Gitterparameter diskutiert werden. Abbildung 5.22 zeigt den gemittelten ($a_m = V^{1/3}$) und auf Spannungen korrigierten Gitterparameter gegenüber der Filmzusammensetzung. Titanreiche Proben zeigen keine Veränderung im Gitterparameter gegenüber stöchiometrischen massiven Proben. Im Gegensatz dazu steigt der Gitterparameter oberhalb von eins stetig mit dem Gruppe-II Gehalt an. Ähnliche Beobachtungen wurden für STO beschrieben, was mit der Bildung von Ruddlesden-Popper Phasen erklärt werden kann [113, 114].

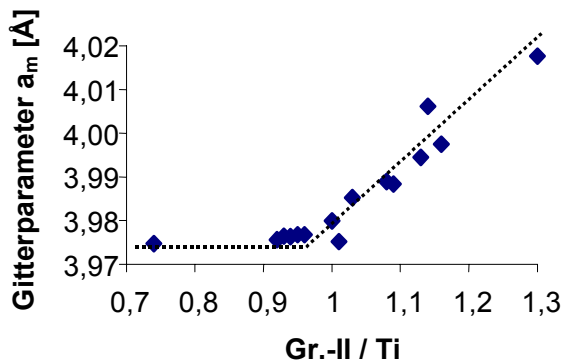


Abbildung 5.22: Abhängigkeit des gemittelten Gitterparameters von der Filmzusammensetzung. Die Werte wurden aus dem (200) Reflex von etwa 30nm dicken Filmen entnommen

Die fehlende Änderung des Gitterparameters auf der titanreichen Seite ließe sich damit erklären, dass sich wie bei den bei hoher Temperatur angelassenen monolithischen Keramiken Ausscheidungen bilden. Trotz detaillierter Suche im HRTEM wurden solche Ausscheidungen aber erst bei sehr hohem Titanüberschuss beobachtet [115], sodass die Frage nach dem möglichen Einbau des Titans offen blieb. Jedoch wurde vor kurzem an STO Einkristallen neben den zu den Ruddlesden-Popper Phasen führenden zusätzlichen SrO Ebenen auch TiO₂ Ebenen entdeckt [116], die letztlich zur Bildung von Magneli Phasen führen. Damit kann ein ähnlicher Einbau in die Schichten angenommen werden. Bemerkenswert bleibt aber, dass dies ohne Änderung des Gitterparameters erfolgt.

Die Beschreibungen der Kornstruktur kann nicht unabhängig von der Betrachtung der Elementzusammensetzung diskutiert werden. Hier ist es vor allen Dingen die Gr.-II/Ti Zusammensetzung, welche einen deutlichen Einfluss auf die Kornstrukturen hat. Abbildung 5.23 zeigt SEM Aufnahmen der Bruchkante von auf Platinsubstrat gewachsenem BST. Trotz der für dünne Schichten schlechten Auflösung der Querschnitte erkennt man die kolumnare Struktur bei unterschiedlicher Rauigkeit.

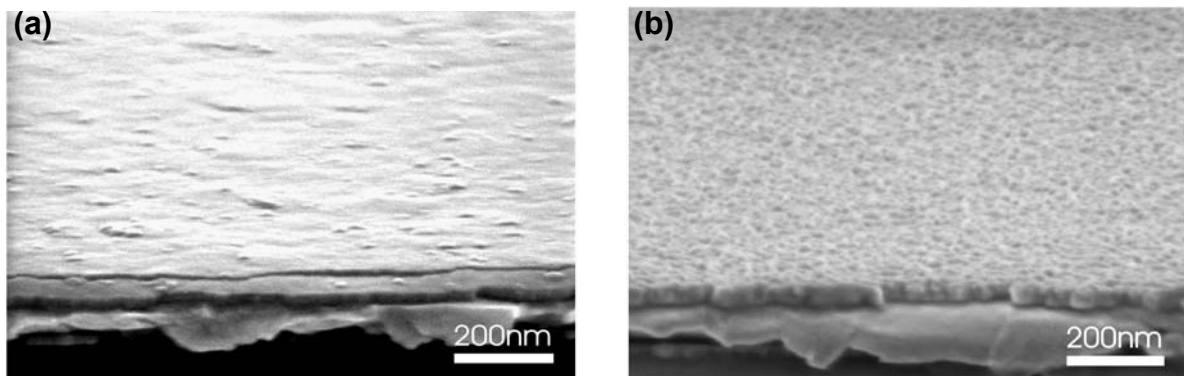
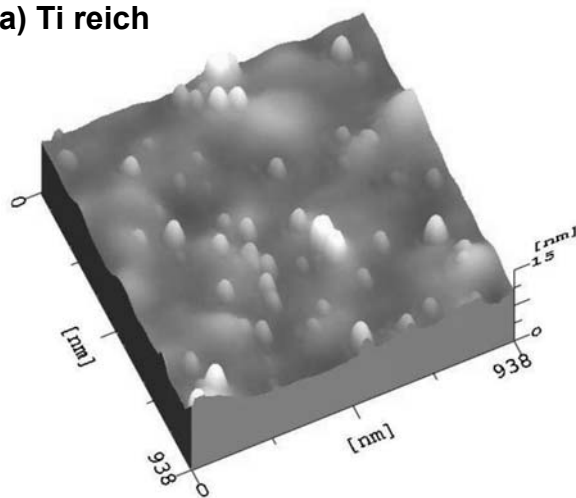


Abbildung 5.23: SEM von BST das bei 655°C abgeschieden wurde. (a) 31nm dicke, titanreiche Schicht und (b) Gr.-II reiche, 33nm dicke Schicht.

Diese Unterschiede werden mittels RKM in der Darstellung der Oberflächentopographie noch deutlicher. In Abbildung 5.24 wird die titanreiche Probe der Gr.-II reichen Probe aus Abb.5.23 gegenübergestellt. Bei der Gr.-II reichen Probe beobachten wir regelmäßige, scharfe Strukturen, die, obwohl die Kanten nicht aufgelöst werden können, ein facettierendes Wachstum der Körner vermuten lassen. Bei der titanreichen Schicht konnten mit Kraftmikroskopie die einzelnen Körner nicht aufgelöst werden, sodass sich große, sehr flache Bereiche ergeben. Allerdings finden sich unregelmäßige Erhöhungen, die durch einzelne schneller wachsende Körner erklärt werden können [117]. Dies deutet auf Parallelen zu den bei titanreichen Keramiken beobachteten irregulärem Kornwachstum hin [118-120]. Diese Unterschiede werden im Zusammenhang mit der Dickenabhängigkeit weiter diskutiert.

(a) Ti reich



(b) Gr.-II reich

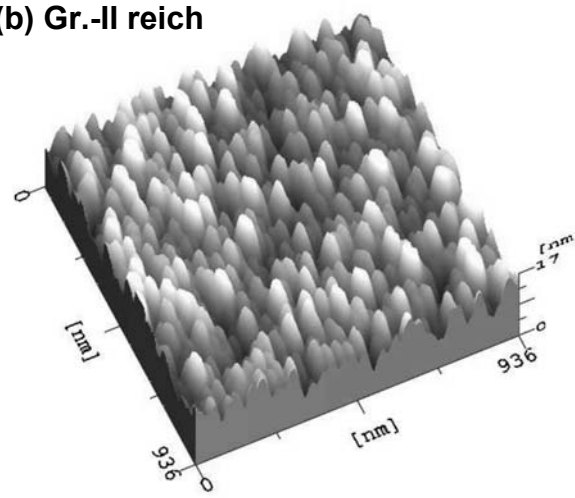


Abbildung 5.24: Unterschiedliche Topographie durch unterschiedliches Gr.-II/Ti Verhältnis in den Schichten. In (a) ist eine titanreiche Schicht und in (b) eine Barium- und Strontium reiche Schicht mit jeweils 5%iger Abweichung von der idealen Stöchiometrie abgebildet. Die Rauigkeit, RMS-Werte von (a) liegen bei 3,26nm und von (b) bei 2,46nm.

b) Mikrostruktur bei Veränderung des Ba/Sr Verhältnisses

Als zweites betrachten wir den Einfluss des Ba/Sr-Verhältnisses. Das $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ System kann als lückenloses Mischungssystem betrachtet werden, so dass die Änderung des Gitterparameters zwischen den beiden Randsystemen entsprechend dem Vegardschen Gesetz interpoliert werden kann [121]. Mit den Werten von $a_m = 3.905\text{\AA}$ für STO und $a_m = (a^2c)^{1/3} = 4.01\text{\AA}$ für BTO liegt der Gitterparameter des Platinsubstrates mit $a = 3.9237\text{\AA}$ (im spannungsfreien Zustand bei RT) zwischen diesen Werten. So kann der Gitterparameter des BST dem Substrat genau angepasst werden, bzw. kann zwischen positiver und negativer Fehlanpassung variiert werden. Damit ist es möglich den Einfluss der Spannungen auf das Schichtwachstum und insbesondere auf die Textur untersucht werden.

Es ist es schon sehr erstaunlich, dass das auf Platin $\langle 111 \rangle$ abgeschiedene BST(70/30) eine so starke $\langle 001 \rangle$ Textur aufweist, obgleich das Platingitter eine dreifache Symmetrie besitzt und BST eine vierfache. Hier könnte man u.U. bei einer Verringerung der Fehlanpassung der Gitter ein Umklappen der Orientierung in eine $\langle 111 \rangle$ Orientierung des BST erwarten. Abbildung 5.25 zeigt die Ergebnisse einer Experimentreihe in der versucht wurde den Gitterparameter des BST durch das Angleichen des Ba/Sr-Verhältnisses an das Platingitter abzustimmen. Mit steigendem Strontium Gehalt verschieben sich die Reflexe wie erwartet zu höheren Winkeln und die relative Intensität des (100) Reflexes nimmt entsprechend der Abnahme des Struktur-

faktors dieses Überstrukturefflexes ab. Ausgehend von den Raumtemperaturwerten der Gitterparameter wird eine optimale Gitteranpassung bei einem Barium zu Strontium Verhältnis von 20 / 80 erwartet. In diesem spannungsfreien Fall sollten optimale Bedingungen für ein epitaktisches Wachstum bzw. der Ausbildung einer $\langle 111 \rangle$ Vorzugsrichtung im BST herrschen. Durchweg wird aber nur die $\langle 001 \rangle$ Zusammensetzungen gefunden. Für schwach bariumhaltige Schichten und STO beobachtet man manchmal einen schwachen (110) Reflex, jedoch werden meistens reine (100) Texturen beobachtet [122].

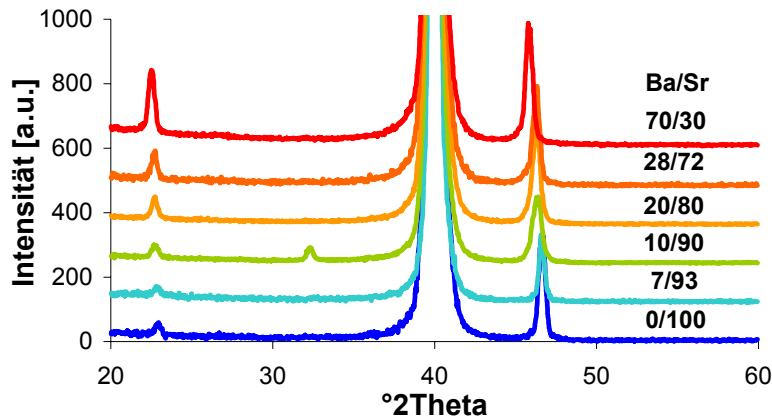


Abbildung 5.25: Röntgenbeugungsdiagramm für Proben verschiedener Ba/Sr Zusammensetzung bei etwa gleichbleibendem (Ba+Sr)/Ti Verhältnis.

Die Absolutwerte der Gitterparameter werden in Abbildung 5.26 mit denen des massiven Materials verglichen. Gezeigt ist zum einen der bei Raumtemperatur gemessene Gitterparameter der c-Achse der Schichten und zum zweiten ist die 'Vegardsche Gerade' für das massive Material gestrichelt eingetragen. Zum direkten Vergleich wurden zusätzlich die auf die tetragonale Verzerrung ($a_m = (a^2c)^{1/3}$) und auf die – damit verbundene – spannungsinduzierte Volumenvergrößerung korrigierten experimentellen Werte eingetragen. Dabei wurde das an vielen Schichten bestimmte mittlere c/a Verhältnis von $0,9915 \pm 0,0025$ verwendet. Innerhalb der Fehler ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der monolithischen Keramik.

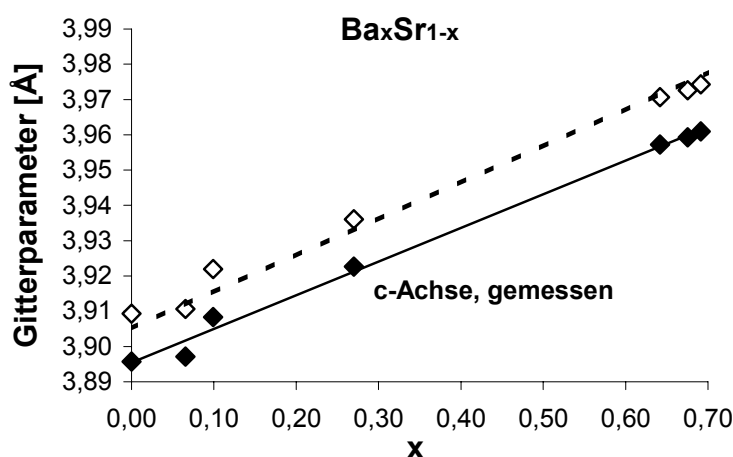


Abbildung 5.26: Der gemessenen Gitterparameter der c-Achse. Durch die Messpunkte geht eine Ausgleichsgerade, die unterhalb der Geraden für das Bulk-Material liegt (gestrichelt). Die gemittelten Werte für den Gitterparameter werden über $c/a = 0,9915 \pm 0,0025$ berechnet.

Aus der beobachteten Unempfindlichkeit der Textur vom Übergang von Druckspannung zu Zugspannung während des Wachstums lässt sich schlussfolgern, dass die Wachstumsrichtung beim MOCVD-Prozess nicht in erster Linie mit der Gitterfehlanpassung und der damit verbundenen Filmspannung im Zusammenhang steht. Zusätzlich ist zu beachten, dass diese $\langle 001 \rangle$ Textur nach Abscheidung bei ähnlichen Temperaturen ($\geq 660^\circ\text{C}$) mit Sputtertechniken

[123] oder PLD [124] nicht beobachtet wird. Hier werden eher (110) und (111) Orientierungen beobachtet. Auch bei der bei höheren Temperaturen durchgeführten Kristallisation (750°C) von CSD Schichten wurde für BST eine Zufallsverteilung gefunden. Für STO konnte jedoch eine perfekte (111)-Textur gefunden werden [125]. Deshalb liegt es nahe die bevorzugte Nukleation der (100) Körner auf die Veränderung der Oberflächenenergien durch Adsorption der Prekursormoleküle bzw. deren intermediären Reaktionsprodukte zu erklären.

5.2.3 Dickenabhängigkeit

Bei Abscheidung oberhalb von 600°C wachsen die Schichten kolumnar und ohne Störungen bis zu großen Dicken. Dies wird durch die in hochauflösenden Röntgenbeugungsuntersuchungen beobachteten Dickenoszillationen demonstriert. In Abbildung 5.27 werden die Oszillationen um den (100) Reflex für vier verschiedene Dicken, die alle bei 655°C gewachsen wurden, gezeigt. Deutlichere Oszillationen werden bei dünneren Schichten beobachtet, aber selbst bei der 71nm dicken Probe sind die Oszillationen noch sichtbar. Diese Ergebnisse zeigen einkristalline, <001> orientierte Körner und scharfe Grenzschichten. Über Gleichung 3.8 kann die Wellenlänge dieser Oszillationen bestimmt werden. Die so berechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den durch XRF bestimmten Werten für die Schichtdicke, bei denen zur Berechnung die theoretische Dichte von $\rho_{\text{BST}} = 5,758\text{g/cm}^3$ eingesetzt wurde.

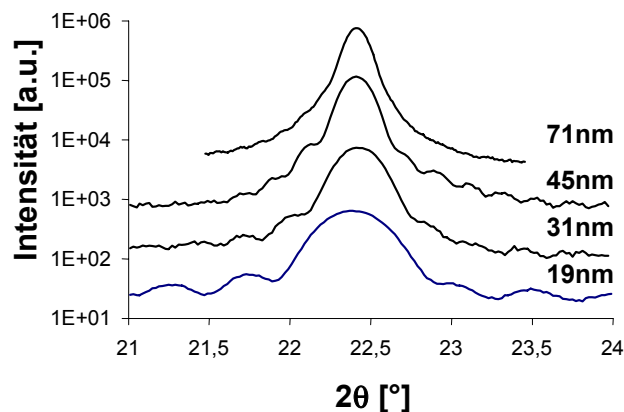


Abbildung 5.27: Dickenoszillationen um den (100) Reflex für verschieden dicke BST Proben. Die daraus berechnete Dicke entspricht der mit XRF gemessenen.

a) Kornstruktur

Die Entwicklung der Kornstruktur wurde durch SEM an den Bruchkanten verfolgt. Ergänzend zu den Betrachtungen aus Kapitel 5.2.2 stellen die nachfolgenden Abbildungen aus 5.28 den Wachstumsverlauf von titanreichem BST dar, das bei 655°C auf Platinsubstrat abgeschieden wurde. Für die 1,5nm und 4nm dicken Schichten kann die BST Schicht an den Bruchkanten nicht aufgelöst werden und die Oberflächenstruktur ist durch das Platinsubstrat bestimmt. Die mit der Schichtdicke anwachsenden Körner werden erst ab einer Dicke von 8nm gefunden (5.28c). Bei den dickeren Proben, Abbildung 5.28e, f, werden wieder die oben beschriebenen Erhöhungen beobachtet. Insgesamt ist die Korngröße der titanreichen Schichten am Rande des Aufnahmelimits der SEM.

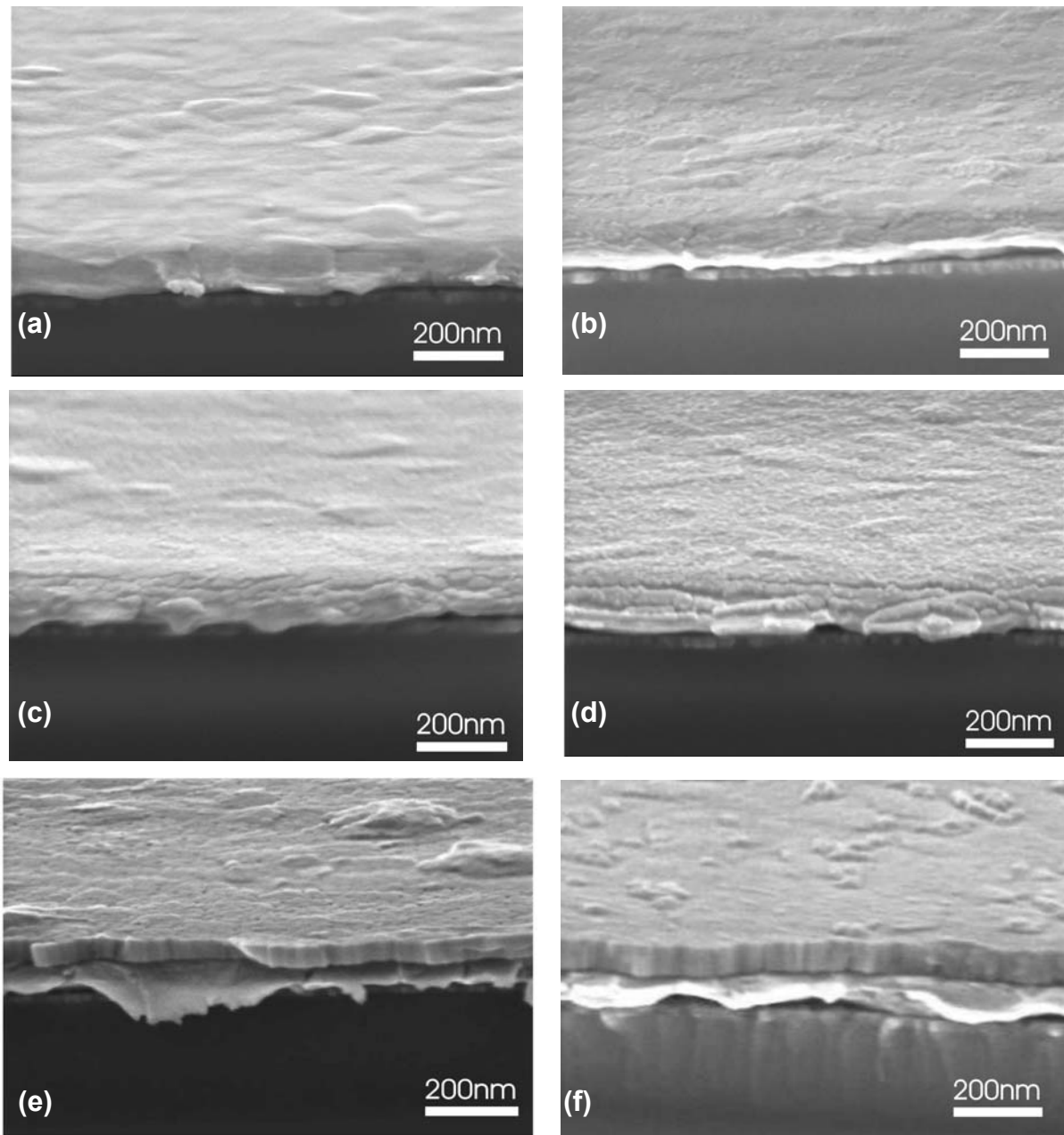


Abbildung 5.28: Die ersten Wachstumsstadien von titanreichem BST, das bei 655°C auf Platinsubstrat gewachsen wurde. Mit einer Dicke von 1,5nm (a), 4nm (b), 8nm (c), 17nm (d), 48nm (e) und 75nm (f). Der Aufnahmemaßstab beträgt 1:100000.

Abbildung 5.29 zeigt die entsprechende Dickenserie für die Gr.-II reichen Schichten. Die hügelartigen Erhöhungen werden bei den Gr.-II reichen Proben nicht beobachtet. In dieser Dickenserie wird die Entwicklung des Korndurchmessers mit der Korngröße erkennbar. Der Korndurchmesser korreliert dabei mit der Schichtdicke, d.h. ab ca. 30nm können die einzelnen Körner im SEM aufgelöst werden. Die Korrelation mit der Schichtdicke kann dadurch erklärt werden, dass schneller wachsende Körner zurückbleibende überlagern. Der Querschnitt der Körner wächst allerdings nur bis zu einem Grenzwert von etwa 50nm. Die Schicht in (d) wurde im Gegensatz zu den anderen Schichten mit dem TRIJET Verdampfer hergestellt. Im Allgemeinen wird kein Unterschied in der Kornstruktur zwischen den Schichten, die mit unterschiedlichen Verdampfersystemen hergestellt wurden, gefunden.

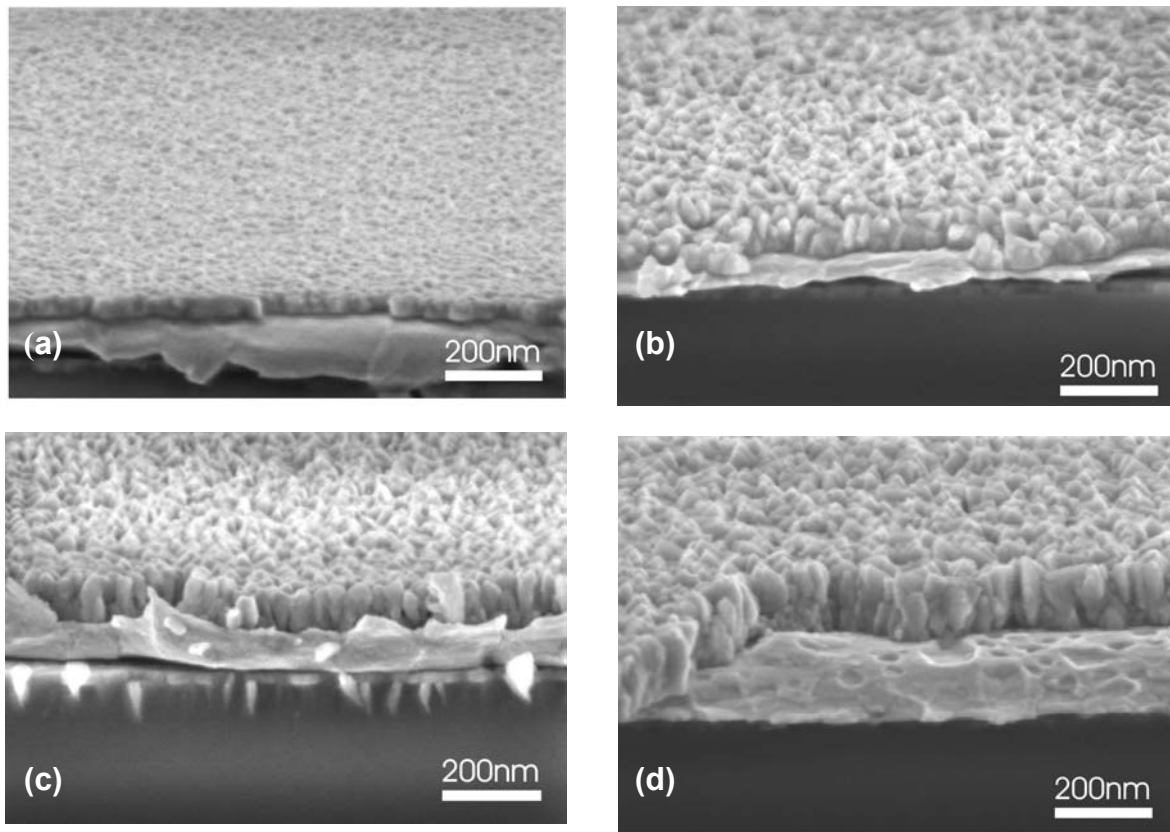


Abbildung 5.29: Dickenserie Gr.-II reicher Proben auf Platinsubstrat. Mit 33nm (a), 54nm (b), 91nm (c) und 130nm (d). Die Probe (d) wurde mit dem TRIJET Verdampfer hergestellt.

b) Rauigkeit

Abbildung 5.30 zeigt die Dickenabhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von titanreichen- und Gr.-II reichen Schichten, die bei 655°C bzw. bei 565°C abgeschieden wurden. Die Messung erfolgte über einen Bereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. In diesem Bereich konnten größere, unregelmäßige Schwankungen wie z.B. vereinzelte Hillocks umgangen werden. Ausgehend vom unbehandelten Platinsubstrat mit einem RMS von etwa 1,0 – 1,5nm steigt die Rauigkeit mit größer werdender Schichtdicke stetig an. Bis etwa 60nm erkennt man deutlich eine erhöhte Rauigkeit der bei 565°C abgeschiedenen Filme. Zwischen den titanreichen und den Gr.-II reichen Schichten, die bei 655°C abgeschieden wurden, werden geringfügig glattere Oberflächen für titanreiche Schichten zwischen 10 und 50nm gefunden.

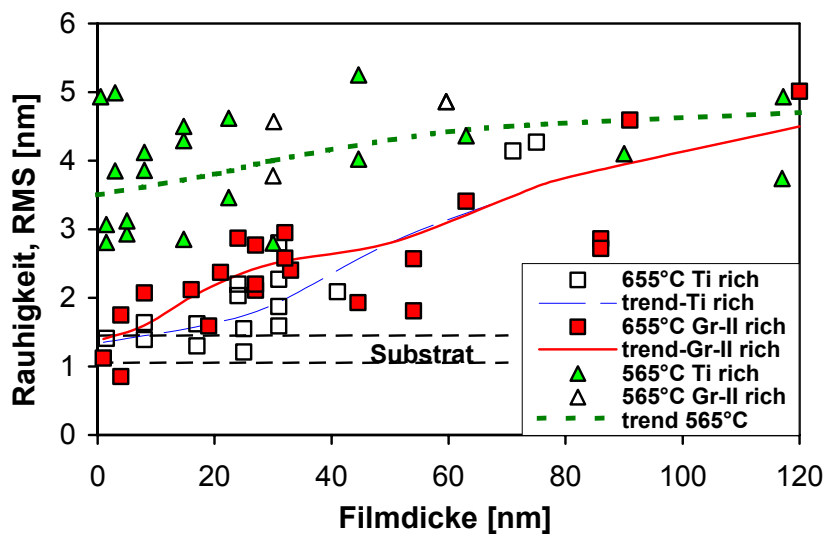
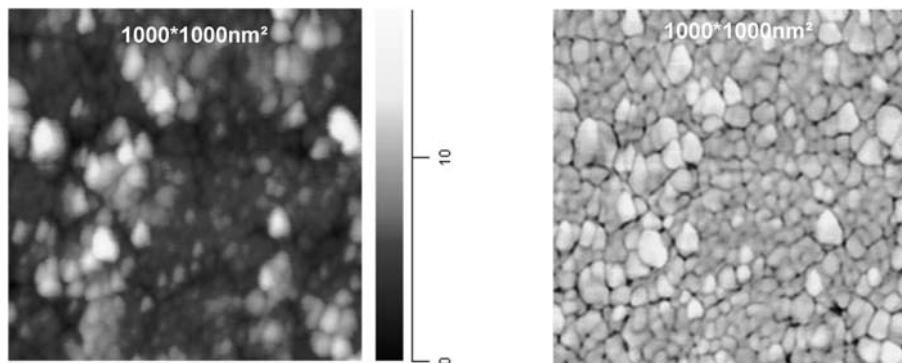


Abbildung 5.30: Auftragung der mittleren quadratischen Rauigkeit gegenüber der Dicke für Ti- und Gr.-II reiche BST Schichten nach Abscheidung bei 655°C bzw. bei 565°C.

Die Oberflächenstruktur der Gr.-II reichen Schichten wird hauptsächlich durch die Korngröße bestimmt. Zwischen Korngröße und Schichtdicke besteht ein Zusammenhang, der in Abbildung 5.31 näher beschrieben wird. Hier wird eine 16nm dicke Probe mit einer 130nm dicken Probe verglichen. Diese Abbildung ist insofern interessant, da sie zeigt, wie mit Hilfe der Phasenverschiebung die Kornstruktur deutlich sichtbar gemacht werden kann. In der hier vorliegenden Vergrößerung sind die feineren Strukturen nur schlecht erkennbar, aber in der Darstellung der Phasenverschiebung wird der Kontrast zwischen den einzelnen Kolumnen deutlicher. Die Größe der Kolumnen aus (a) liegt bei ~20nm; nur einzelne haben bereits den Wert von 50nm erreicht, während die Kolumnen der 130nm dicken Probe in (b) im Mittel auf eine Größe von 50nm angewachsen sind.

(a) 16nm



(b) 130nm

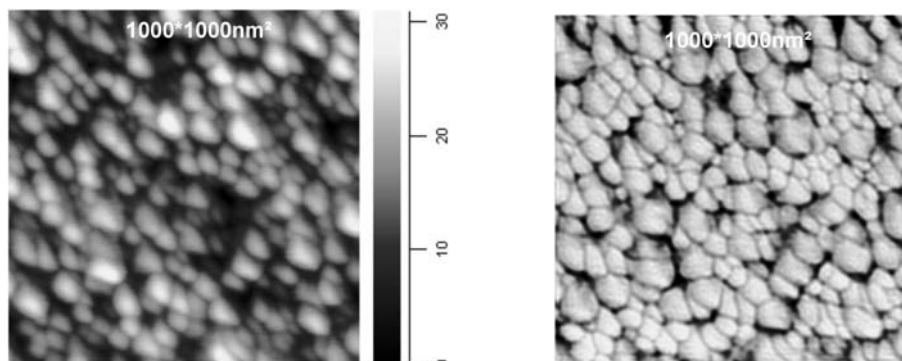


Abbildung 5.31: Darstellung der Topographie und der entsprechenden Phasenverschiebung einer 16nm (a) und 130nm (b) dicken Gr.-II reichen (Gr.-II/Ti = 1,07) BST Schicht auf Platin.

5.3 Elektrische Eigenschaften

Zur elektrischen Charakterisierung wurden Platin-Topielektroden durch Magnetronspütern aufgebracht und zur Strukturierung wurde das Lift-Off Verfahren verwendet. Die Fläche der Elektroden variiert zwischen 0,008mm² und 1,017mm². In der Regel wurden die Elektroden danach auf 550°C für 20min unter Sauerstoff getempert, um entstandene Schäden durch das Sputtern 'auszuheilen'. Bei deutlich niedrigerer Wachstumstemperatur wurde das Elektroden-tempern entsprechend nach unten angepasst.

Die Diskussion der elektrischen Ergebnisse konzentriert sich auf dielektrische Eigenschaften und das Leckstromverhalten. Dabei sollen insbesondere Korrelationen zwischen der Mikrostruktur und den elektrischen Eigenschaften aufgezeigt werden. Am Anfang stehen wieder die Eigenschaften der 'Standardschichten', d.h. stöchiometrische bis leicht titanreiche Schichten, die oberhalb von 600°C abgeschieden wurden. Danach werden die Änderungen der Wachstumstemperatur und der Stöchiometrie, sowohl des Gr-II/Ti- als auch des Ba/Sr-Verhältnisses, diskutiert. Abschließend werden Versuche zur Verbesserung der Eigenschaften des Schichtpakets durch spezielle Grenzschichtstrukturen vorgestellt.

Zur Messung der C-V Charakteristik wurde immer ein ganzer Spannungszyklus durchfahren und zwar von maximal positiven Werten beginnend, zu negativen Werten, bis wieder zum Ausgangswert. Abbildung 5.32 zeigt einen typischen Verlauf. Hier fällt als erstes auf, dass die beiden Kurven exakt übereinander liegen, d.h. es wird kein Hystereseverhalten gefunden. Die leichte Unsymmetrie der Kurve kann durch die Unterschiede in den Platinelektroden erklärt werden. Das effektive ϵ_r der 30nm dicken leicht titanreichen BST Schicht liegt bei etwa 200. Damit errechnet sich ein EOT von ~0,60nm.

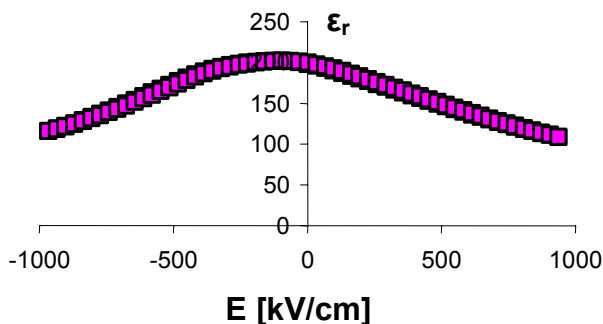


Abbildung 5.32: Messung der Kapazität einer 30nm dicken BST Probe gegenüber der angelegten Vorspannung, hier auf die Feldstärke umskaliert.

Eine weitere Größe, die in diesem Zusammenhang betrachtet werden kann, ist die sog. 'tunability', die Abhängigkeit der Kapazität von der Feldstärke, siehe Gleichung 5.4. In dem hier angegebenen Beispiel beträgt der maximal gemessene Wert 45%.

$$Tunability = \frac{\epsilon_r(0V) - \epsilon_r(xV)}{\epsilon_r(0V)} \cdot 100\% \quad 5.4$$

Der im dritten Kapitel beschriebene Verlustwinkel, $\tan\delta$, liegt zwischen 0,002 – 0,004 für 30nm dicke, texturierte Schichten und zeigt nur eine geringe Variation in Bezug auf die Stöchiometrieabhängigkeit.

In der Messung der Frequenzabhängigkeit wird praktisch keine Dispersion bis 200kHz beobachtet. Abbildung 5.33 zeigt die Abhängigkeit der Permittivität von der Frequenz, sowohl ohne, als auch mit angelegter Vorspannung von 1V.

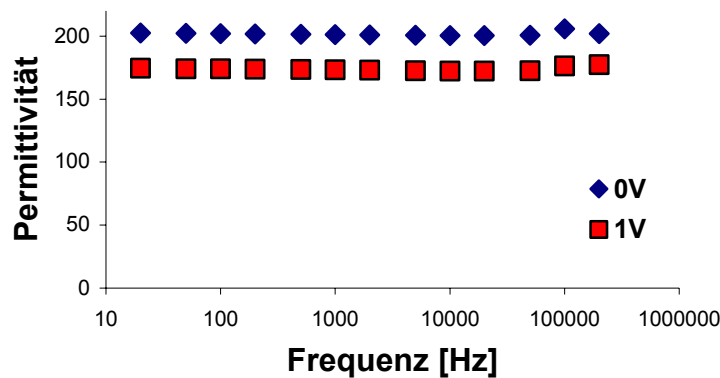


Abbildung 5.33: Dispersion der 30nm dicken Probe bei unterschiedlicher Vorspannung.

Das im dritten Kapitel beschriebene ‚dead layer model‘ erlaubt eine Separation von Bulk- und Interfacekapazität. Dazu werden die inversen Kapazitätswerte gegenüber der Dicke aufgetragen und durch eine Ausgleichsgerade miteinander verbunden, siehe Abbildung 5.34. Die über die Ausgleichsgerade berechneten Bulk- und Interfacekapazitäten ergeben für die hier betrachteten Schichten Werte von $\epsilon_B = 827$ und $\epsilon_i/t_i = 14$. Der Bulkwert der BST Schichten ist in der Regel sehr hoch, die Interfacekapazität dagegen ist noch verbesserungswürdig. Daher resultiert auch die Motivation, die Kapazität durch Variation der Grenzfläche zu verbessern.

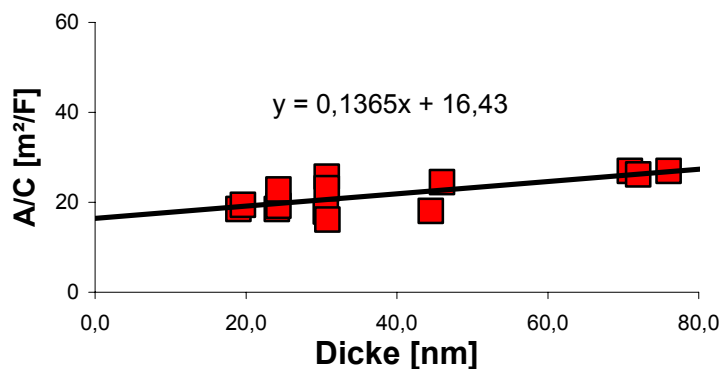


Abbildung 5.34: Auftragung der inversen Kapazität für stöchiometrische Proben gegenüber der Dicke. Nach dem dead layer model kann die Grenzschichtkapazität und die Bulkkapazität aus der Geradengleichung bestimmt werden.

Neben den dielektrischen Eigenschaften wurden auch die Leckströme untersucht. Zum einen interessieren die Absolutwerte bei angelegter Betriebsspannung, diese sollten $<10^{-7} \text{ A/cm}^2$ für eine erfolgreiche Integration der Materialien sein, zum anderen ist das Verständnis der zugrundeliegenden Verlustmechanismen eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Optimierung der Leckströme. Zur Aufnahme von Leckstromkurven wurde die im dritten Kapitel beschriebene schrittweise Erhöhung der angelegten Spannung angewendet. Abbildung 5.35a zeigt die Abhängigkeit der Leckströme vom angelegten Feld für verschieden dicke, bei 655°C abgeschiedene Schichten. Das Abknicken bei 10^{-10} A/cm^2 wird durch das Aufnahme-limit am Elektrometer hervorgerufen, d.h. unterhalb dieses Wertes kann der Leckstrom nicht mehr genau bestimmt werden. Die leichte Unsymmetrie der Kurven kann qualitativ auf die unterschiedliche Vorgeschichte der Platinkontakte zwischen der Grund- und Topelektrode zurückgeführt werden. Jedoch ist eine genaue Erklärung schwierig, da die Asymmetrie bei verschiedenen Proben ohne erkennbare Systematik wechselt. Zusätzlich zeigt die Abbildung eine überraschende Abhängigkeit des Leckstromes von der Filmdicke: Je dünner der Film ist, desto niedriger ist der Leckstrom. Dieses Verhalten wurde bei MOCVD Schichten auf Pt/Si bisher nicht beobachtet [110]. Jedoch wurden bei gesputterten Schichten auf Pt/Si [111] und auch bei etwas dickeren epitaktischen Schichten auf Pt/MgO ein ähnliches Verhalten beobachtet [126-128].

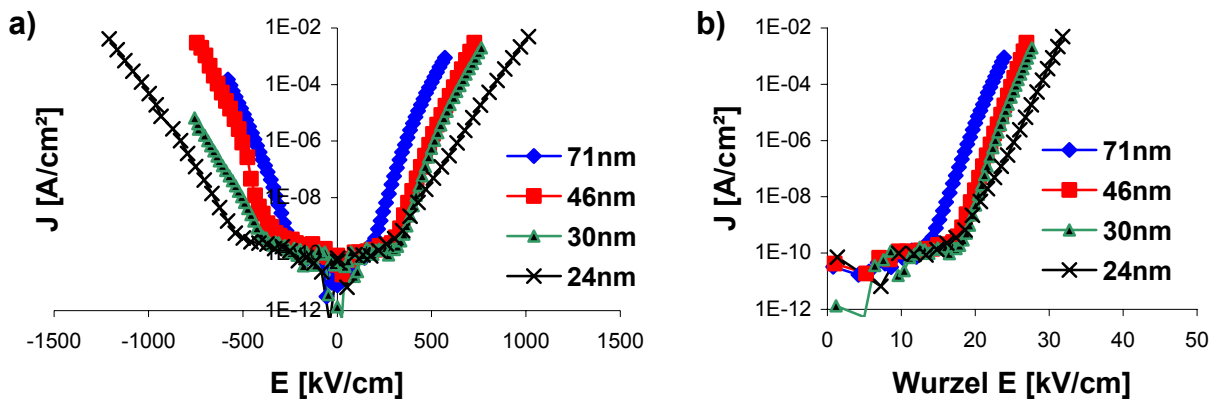


Abbildung 5.35: Leckströme für verschieden dicke, titanreiche BST Schichten, die bei 655°C gewachsen wurden. Auf der rechten Seite, in Schottky Darstellung, wird der Leckstrom gegenüber der Wurzel aus der Feldstärke aufgetragen.

Viele Gruppen schlagen vor, dass die Ströme, zumindest bei hohen Feldern, durch die im dritten Kapitel beschriebene thermionische Emission (Schottky Emission) begrenzt sind. Deshalb werden die gemittelten Leckstromkurven in Abbildung 5.35b gegenüber der Wurzel aus der angelegten Feldstärke gezeichnet. Wir erkennen bei hohen Feldern einen gut linearen Verlauf, was darauf hinweist, dass es sich hier um Schottky Verhalten handeln könnte. Jedoch ergeben sich aus der Steigung bei hohen Feldern Werte der DK kleiner 1 sind und aus dem Achsenabschnitt bei gegebener Richardsonkonstante zu kleine Werte für die Austrittsarbeit.

In der Dissertation von Sam Schmitz [129] wurde das Leckstromverhalten von BST Schichten, u.a. auch von einigen der hier hergestellten MOCVD Schichten, genauer untersucht und mit Simulationsrechnungen verglichen. Die Leckstrommessungen wurden bei etwas höheren Temperaturen durchgeführt, um den Bereich der Relaxationsströme (Abbildung 3.19, Kapitel 3.2.8) schneller zu verlassen. Dabei wurden größere Topelektroden verwendet (1mm^2), um die Genauigkeit bei kleinen Feldern zu erhöhen. Abbildung 5.36 zeigt die Darstellung im Schottkyplot von einer 55nm dicken BST Probe, die bei 595°C abgeschieden und bei 425K untersucht wurde.

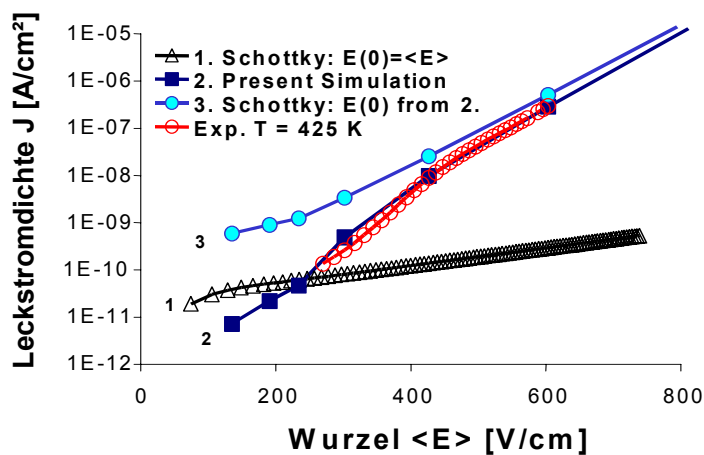


Abbildung 5.36: Vergleich der experimentellen Leckströme für eine 55nm dicke BST Schicht mit Simulationen nach [129, 130]. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind: Dicke und DK der Grenzschicht: $t_i = 1,1\text{nm}$ und $\epsilon_i = 12,1$, für den Bulk: $t = 55\text{nm}$, $\epsilon_B = 550$. Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger: $N_d = 10^{18}\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0,74\text{cm}^2/\text{Vs}$, Barrierenhöhe: $\Phi_B = 1,52\text{eV}$

Obwohl der Messbereich auf etwas kleinere Felder begrenzt ist ($600\text{V/cm} \approx 19\text{kV/cm}$), erkennt man wie in Abbildung 5.35, dass der Verlauf bei höheren Feldern qualitativ wieder ei-

nem Schottkyverhalten entspricht. Wie zuvor ergibt die direkte Auswertung jedoch keine physikalisch sinnvollen Materialparameter. Daneben sind mehrere Modellrechnungen eingezeichnet. Kurve 2 stellt die Ergebnisse eines numerischen Modells dar, das die Randschicht mit dem Dead-layer und die damit bedingte Felderhöhung an der Elektrode berücksichtigt. Unter dieser Annahme wurde die Poissongleichung und die Kontinuitätsgleichung für den stationären Elektronenstrom in finite Differenzengleichungen umgewandelt und numerisch gelöst. Die dabei verwendeten Parameter sind im Bild angegeben. Konsistent mit dem ‚dead layer model‘ wurden die für diese Proben ($T_{\text{dep}}=595^\circ\text{C}$, Gr.-II reich) aus den CV Kurven erhaltenen Werte von $\epsilon_i/t_i = 11\text{nm}$ und $\epsilon_B = 550$ verwendet. Dabei ist zu beachten, dass in die Simulation nicht nur das aus der CV-Messung erhaltene ϵ_i/t_i eingeht, sondern dass sowohl ϵ_i als auch t_i variiert werden können. Die somit erhaltene Simulation beschreibt die experimentellen Daten über den gesamten Messbereich sehr gut. Zum Vergleich zeigt Kurve 1 den Verlauf des Schottkystromes bei Annahme eines bis zur Grenzfläche konstanten Feldes. Diese Kurve stellt den experimentellen Verlauf nicht richtig dar und liegt Größenordnungen unter den experimentellen Werten. Kurve 3 zeigt den Schottkystrom bei Berücksichtigung der Feldverteilung in Anwesenheit des Dead layers, wie er aus der Simulation folgt. Bei hohen Feldern beobachten wir das richtige Verhalten. Bei niedrigen Feldern sind die Ströme aber viel kleiner. Daraus wird geschlossen, dass der Strom bei niedrigen Feldern ‚Bulk limitert‘ ist [126, 128, 130].

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Tendenzen gut verstanden sind: Zum einen durch die Erhöhung des Feldes an der Grenzschicht durch den konsistent mit den CV Daten behandelten ‚dead layer‘ [129, 130, 131] und durch die zusätzliche Strombegrenzung durch die ‚Bulkleitfähigkeit‘ bei kleineren Feldern. Dieses Modell beschreibt insbesondere auch die Dickenabhängigkeit des Leckstromes [126, 127]. Jedoch besteht noch kein geschlossenes Bild, d.h. kein einheitlicher Parametersatz, für alle Temperaturen und Dicken.

Zusätzlich ist die quantitative Analyse durch eine limitierte Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten erschwert. Bei den Messungen werden immer wieder kleine Sprünge in den Kurven, Schwankungen im Leckstrom von 1-2 Größenordnungen [129], sowie die oben erwähnte Asymmetrie, d.h. eine Abhängigkeit von der Elektrodenstruktur, die nicht quantitativ erfasst werden kann, beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass zusätzlich ein zweiter Ansatz betrachtet werden muss: Lokale Unterschiede in der Leitfähigkeit, die durch Inhomogenitäten, d.h. lineare oder planare Fehlstellen wie Versetzungen und Stapelfehler oder Antiphasengrenzen, bestimmt wird. Diese Dominanz der lokalen Leitfähigkeit wurde von K. Szot bereits an STO Kristallen demonstriert [132]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei ferroelektrischen Schichten gemacht [133].

5.3.1 Einfluss von Abscheidtemperatur und Gr.-II/Ti Zusammensetzung

Die Dielektrizitätszahl ϵ_r ist stark von der Wachstumstemperatur und in geringerem Maße von der Stöchiometrie abhängig (siehe Abbildung 5.37). Die unterschiedliche Kapazität bei tieferen Temperaturen korreliert sehr gut mit den strukturellen Beobachtungen aus Kapitel 5.2. Hier sind es vor allen Dingen die polykristallinen Proben (565°C Wachstumstemperatur), die sich von den texturierten Schichten (595°C, 655°C) unterscheiden. Dieser Unterschied wird vor allen Dingen bei dickeren Schichten bedeutsam.

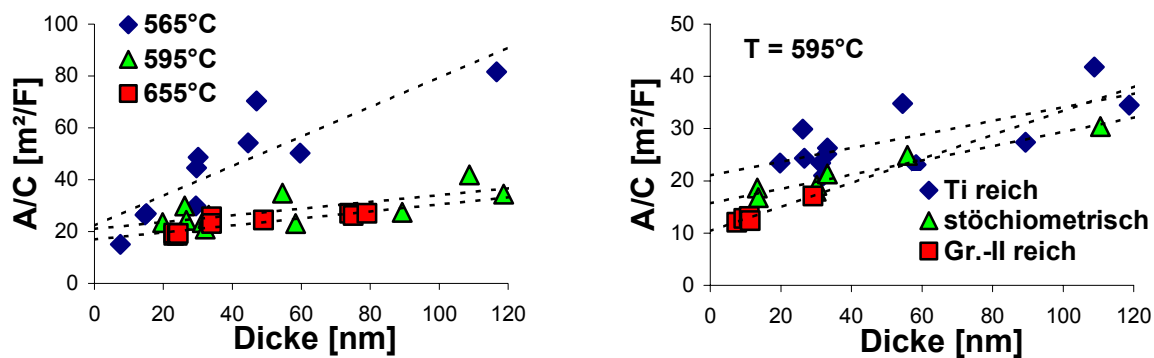


Abbildung 5.37: (a) Dickenabhängigkeit der reziproken Kapazität für titanreiche Schichten die bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden. (b) Stöchiometrieabhängigkeit für Schichten, die bei 595°C abgeschieden wurden.

Eine Übersicht der nach dem dead layer model separierten Bulk- und Grenzflächenkapazitäten zeigt Tabelle 5.1. Dabei wird deutlich, wie die unterschiedliche Textur des Materials einen Einfluss auf die Bulkpermittivität hat. Der Wert für die bei 565°C abgeschiedenen Schichten liegt bei etwa 250 und steigt für die texturierten Proben auf über 800 [15, 114].

Wachstumst. [°C]	Gr.-II/Ti	ϵ_B	ϵ_i/t_i [nm^{-1}]
565	0,90 – 1,05	250 ± 100	10 ± 3
595	0,93 – 0,97	750 ± 60	11 ± 3
595	0,98 – 1,02	800 ± 60	14 ± 3
595	1,03 – 1,11	400 ± 80	22 ± 5
655	0,91 – 0,95	750 ± 30	13 ± 4
655	0,97 – 1,03	830 ± 50	14 ± 4
655	1,03 – 1,10	500 ± 50	22 ± 6

Tabelle 5.1: Auswertung der verschiedenen Dickenserien nach dem dead layer model.

Der Vergleich verschieden stöchiometrischer BST Schichten, die bei 595°C abgeschieden wurden (siehe Abbildung 5.37b) zeigt vor allen Dingen ein Anstieg der Grenzflächenkapazität zu höherer Gr.-II Zusammensetzung. Der Unterschied in der Bulkpermittivität ist mit Vorsicht zu genießen, da für Gr.-II reiche Proben nur sehr wenige und zudem nur sehr dünne Proben vorlagen und bei den titanreichen Schichten große Schwankungen beobachtet wurden, die

auf einen Abfall der DK hindeuten. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die dünnsten Proben, die ohne Kurzschluss gemessen werden konnten, Dicken von $\sim 8\text{nm}$ hatten und Gruppe-II reich waren. Dies lässt sich u.U. durch die bei diesen Bedingungen sehr homogene Oberflächenstruktur erklären (vergleiche mit Kapitel 5.2).

In nächsten Schritt (Abbildung 5.38) wird die Stöchiometrieabhängigkeit der effektiven DK und des Verlustfaktors für $\sim 30\text{nm}$ dicke Schichten zusammengefasst. Die polykristallinen Filme, die bei 565°C gewachsen wurden, zeigen keine Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung.

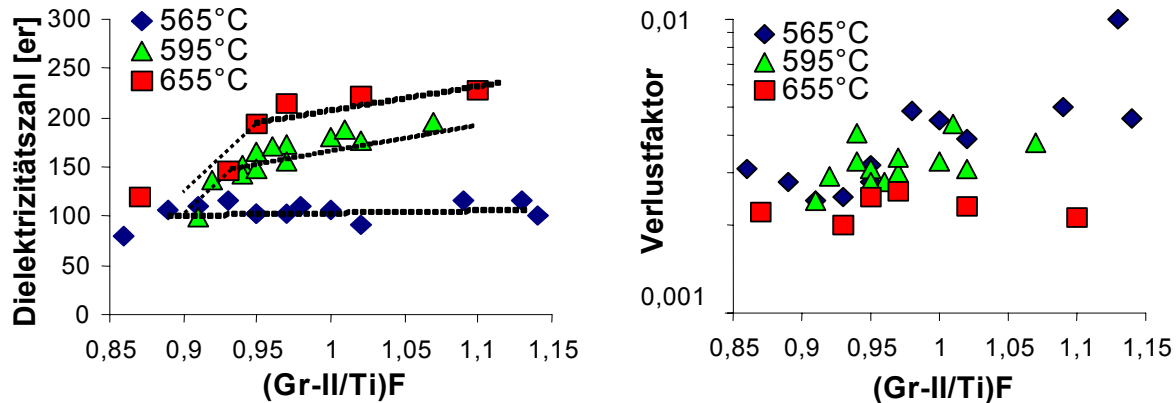


Abbildung 5.38: Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl 30nm dicker Filme von der Wachstumstemperatur und der Gr.-II/Titan Zusammensetzung. Auf der rechten Seite ist der Verlustfaktor $\tan\delta$ für die entsprechenden Proben dargestellt.

Oberhalb von 595°C wird zwischen $\text{Gr-II/Ti} = 0,95$ und $1,10$ nur eine schwache Abhängigkeit von der Titanzusammensetzung gefunden. Jedoch unterhalb von $0,95$ beobachtet man eine deutliche Reduktion der DK. Die Werte im stöchiometrischen Bereich steigen leicht mit höherem Barium- und Strontiumgehalt. Gleiches kann für Proben bei 655°C gesagt werden, jedoch liegen hier die absoluten Werte noch etwas darüber. Diese Unterschiede zwischen den bei 595°C und 655°C hergestellten Schichten sind bei Benutzung des TRIJET Verdampfers etwas größer als bei den mit dem ATMI Verdampfer hergestellten Schichten. Die zum Erreichen der optimalen Schichteigenschaften benötigte, etwas höhere Temperatur könnte auf den größeren Anteil an Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Diese Beobachtungen des leichten Anstiegs der effektiven DK mit dem Gr.-II Gehalt stehen scheinbar im Gegensatz zur Literatur [1, 134], wo über ein Maximum bei stöchiometrischer Zusammensetzung berichtet wird. Hier zeigt sich jedoch der Einfluss der Dickenabhängigkeit, die quantitative Vergleiche der Daten nur für Messungen über größere Dickenbereiche erlaubt. Die Daten aus [1] beziehen sich auf 60nm dicke Schichten. Bei den hier betrachteten etwa 30nm dicken Schichten überwiegt auch der Abfall der DK des massiven Materials, ϵ_B , mit höherer Gr.-II Konzentration, während dies aber durch den Anstieg der Grenzflächenkapazität kompensiert wird. Somit ergibt sich bei Berücksichtigung der Dickenabhängigkeit ein konsistentes Bild.

Trotz der größeren Streuung der Werte erkennt man auch beim Verlustfaktor (Abbildung 5.38b) einige Tendenzen: Bei 655°C ist $\tan\delta$ unabhängig von der Stöchiometrie und sehr niedrig. Die Werte liegen i.A. zwischen $0,2$ und $0,4\%$. Mit sinkender Abscheidetemperatur steigt der Verlustfaktor etwas an und zeigt zusätzlich einen Anstieg mit dem Gr.-II Anteil.

Ergänzend zu Abbildung 5.35 werden in der nachfolgenden Abbildung (5.39) die Leckströme bei 565°C und 595°C gezeigt. Zudem sind die Schottkydiagramme in Abbildung 5.40 dargestellt. Dabei zeigt sich eine Tendenz zu größerer Steigung für die bei hoher Temperatur abgeschiedenen Schichten. Damit sind die bei tiefer Temperatur abgeschiedenen Schichten nur bei kleinen angelegten Feldern schlechter im Leckstromverhalten. Bei hohen Feldern ergibt sich kein signifikanter Unterschied. Die für dicke Schichten und niedrigen Felder deutlich höheren Leckströme lassen sich mit einer aufgrund der höheren Defektdichte erhöhten Bulkleitfähigkeit erklären.

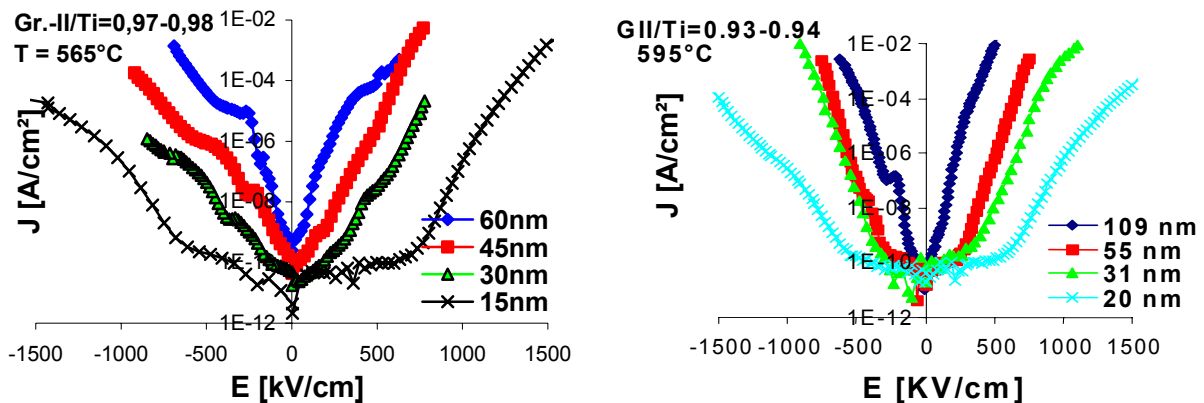


Abbildung 5.39: Dickenabhängigkeit des Leckstromes der bei 565°C und bei 595°C abgeschiedenen, leicht titanreichen Schichten.

Die Stöchiometrieabhängigkeit ist für die bei 595°C abgeschiedenen Schichten in Abbildung 5.40b dargestellt. Auch hier ergibt sich ein komplexes Verhalten: Die titanreichen Schichten haben bei kleinen Feldern deutlich kleinere Leckströme, jedoch haben sie im Bereich niedriger Felder auch eine größere Steigung. Bei hohen Feldern dreht sich somit diese Tendenz um. Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit den Literaturdaten [1, 134], in denen für 60nm dicke Schichten bei einer niedrigen angelegten Spannung von 1,6V eine Verringerung der Leckströme mit zunehmendem Titangehalt festgestellt wurde. Wie Abbildung 5.40b zeigt gilt diese oft zitierte Tendenz jedoch nur unter den angegebenen eng begrenzten Bedingungen.

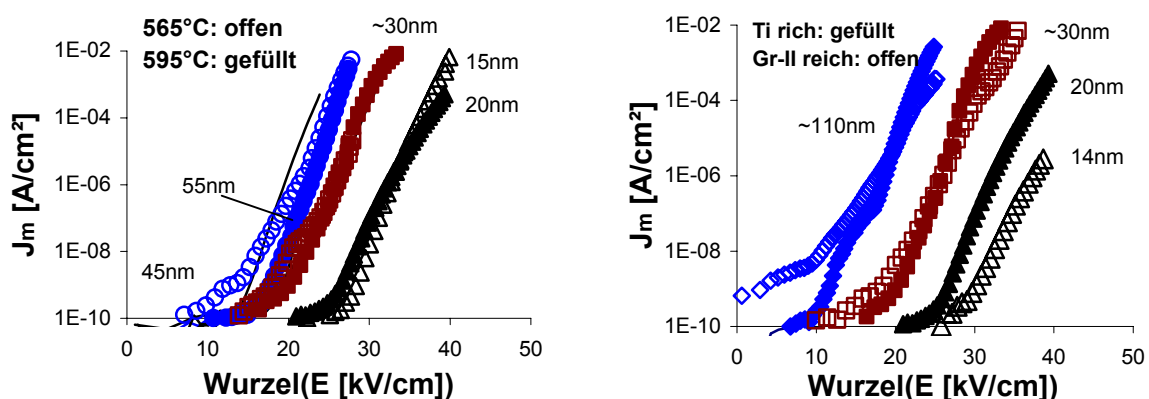


Abbildung 5.40: Schottkydarstellung für verschieden dicke Proben. Links titanreiche Proben, die bei 565°C und 595°C gewachsen wurden. Die Daten der bei 655°C abgeschiedenen Schichten aus Abbildung 5.35b werden durch Linien dargestellt und sind außer im Fall der 71nm dicken Schicht durch die entsprechenden Kurven der bei 595°C abgeschiedenen Schichten verdeckt. Auf der rechten Seite werden die bei 595°C gewachsenen Proben mit leicht Titan- und leicht Gr.-II-reicher Zusammensetzung verglichen.

5.3.2 Einfluss der Ba / Sr Zusammensetzung

Die Variation der Ba_xSr_{1-x} Zusammensetzung ist im ganzen Bereich von 0 bis 1 möglich. Jedoch erfolgt bei Raumtemperatur für größere Bariumanteile als 70% der Phasenübergang zum Ferroelektrikum, zumindest in der massiven Keramik. Die Variationen beschränken sich daher auf einen Bereich zwischen 0 und 70%. Für die 70/30 Zusammensetzung werden neben der 50/50 Zusammensetzung in der Literatur zahlreiche Beispiele gefunden. Innerhalb der großen Streubreite der veröffentlichten Daten wird aber kein signifikanter Unterschied festgestellt. Dieses Kapitel konzentriert sich daher auf den Vergleich zwischen BST(70/30) und STO.

a) C-V Charakteristik

Abbildung 5.41 zeigt den typischen Verlauf einer 60nm dicken BST, bzw. STO Schicht. Bei gleicher Dicke vergrößert sich ϵ_r um einen 2,6fachen Wert. Allerdings ist, was auch deutlich wird, bei angelegter Spannung von z.B. 3V ist dieser Wert nur noch 1,6mal so groß. Die sog. 'tunability' zwischen 0 und 5V, die nach Gleichung 5.4 berechnet werden kann, liegt für STO bei 32% und für BST bei 60%.

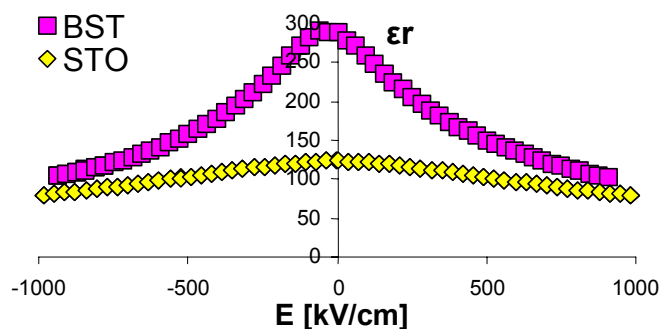


Abbildung 5.41: Vergleich von 60nm dickem Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO₃ mit SrTiO₃ bei gleichem Gr.-II/Ti Verhältnis.

In den nachfolgenden Abbildungen (5.42a, b) werden sowohl die STO, als auch die BST Schichten mit dem oben beschriebenen 'dead layer model' ausgewertet. Die STO Schichten wurden bis zu einer Dicke von 150nm abgeschieden, während BST Proben nur bis 90nm vorlagen, was aber keinen Einfluss auf die Auswertung hat.

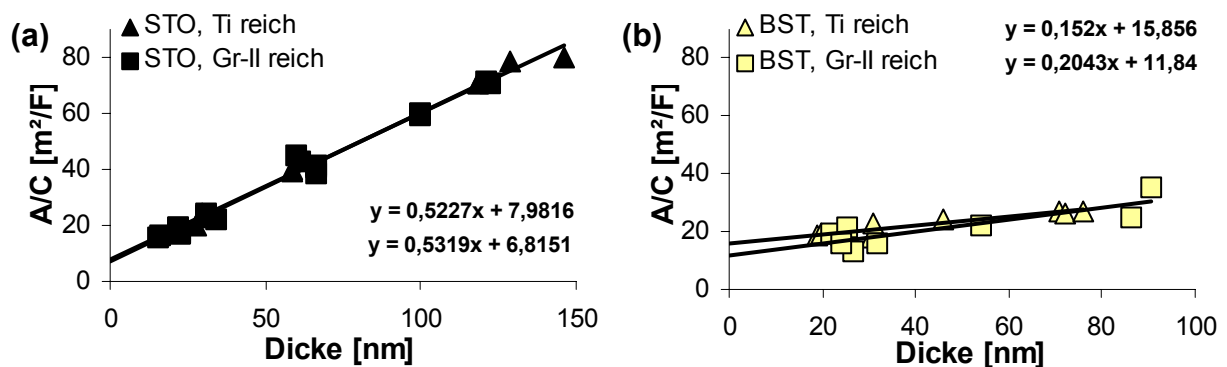


Abbildung 5.42: Auftragung der inversen Kapazität sowohl titanreicher, als auch Gr.-II-reicher STO und BST Filme, die bei 655°C deponiert wurden. Aus der Geradengleichung kann die Grenzschiebtkapazität und die Bulkkapazität bestimmt werden.

Für jedes Material wurde auch die Gr.-II/Ti Zusammensetzung leicht variiert. Dabei fällt auf, dass die beiden Ausgleichsgeraden in Abbildung 5.42a fast übereinander liegen. Als ein erstes wesentliches Ergebnis kann daher festgestellt werden, dass die Änderungen der Stöchiometrie in STO Filmen fast keine Wirkung auf Änderungen der Kapazität haben, wohingegen BST Filme eine leichte Abhängigkeit im Bulk und im Interface zeigen. Die Ergebnisse aus den Abbildungen 5.34 und 5.42 sind in der nachfolgenden Tabelle zum Vergleich von STO und BST nochmals zusammengefasst.

	Gr.-II / Ti	ϵ_B	$\epsilon_i / t_i (\text{nm}^{-1})$
STO, Ti reich	0,95 – 0,99	216 ± 10	28 ± 3
STO ~ stöch	0,95 – 1,05	214 ± 10	30 ± 3
STO, Gr.-II reich	1,00 – 1,05	212 ± 10	33 ± 3
BST, Ti reich	0,93 – 0,99	750 ± 30	13 ± 4
BST ~ stöch	0,97 – 1,03	830 ± 50	14 ± 4
BST, Gr.-II reich	1,00 – 1,10	500 ± 50	22 ± 6

Tabelle 5.2: Übersicht der nach dem dead layer model separierten Bulk- und Interface Kapazität für STO und BST (70/30) Filme aus Abbildung 5.42.

Für das STO erhalten wir wie erwartet eine deutlich niedrigere Dielektrizitätszahl im Bulkbereich. Zusätzlich ergibt sich eine schwächere Abhängigkeit in dem Gr.-II/Ti Verhältnis. Der wesentliche Vorteil von STO liegt in der Interfacekapazität. Dies wurde zum Anlass genommen, Schichten mit unterschiedlichem Ba/Sr Verhältnis zwischen Bulk und Interface zu wachsen, um die positiven Eigenschaften der verschiedenen Materialien zu kombinieren (siehe Kapitel 5.3.3).

b) Leckstromverhalten

Die Leckstromkurven aus Abbildung 5.43 zeigen das bereits oben diskutierte bessere Leckstromverhalten für dünnere Schichten. Die wesentliche Beobachtung in diesem Zusammenhang ist, dass bariumfreie Filme deutlich besseres Leckstromverhalten zeigen. Trotz der Schwankungen in den Leckstromdaten gilt dies unabhängig von der Filmdicke und auch unabhängig vom Gr.-II/Ti Verhältnis.

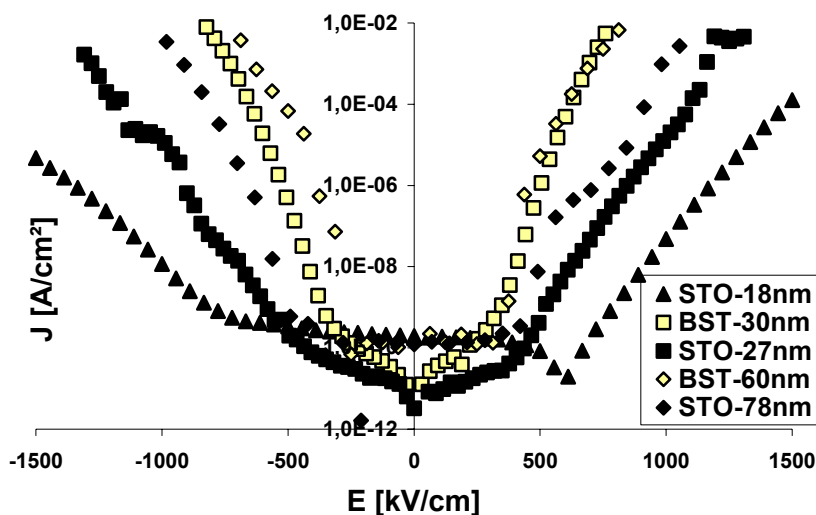
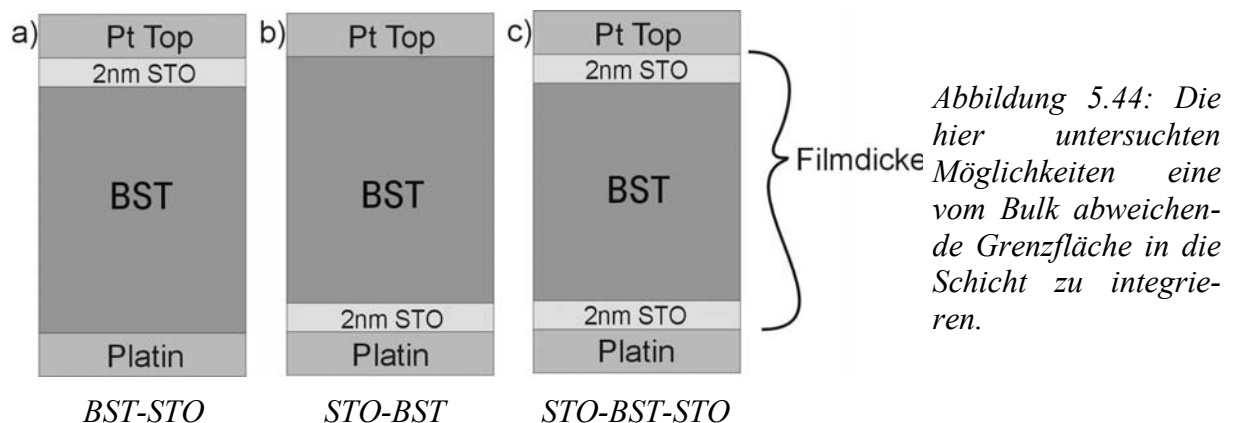


Abbildung 5.43: Abhängigkeit des Leckstroms von der Dicke und der Ba-Sr Zusammensetzung für etwa stöchiometrische Proben (Gr-II/Ti = 0,97 – 1,03)

Auch in Bezug auf die Leckströme ist aufgrund der Dickenabhängigkeit der Vergleich mit Literaturdaten schwierig. So wurden sowohl von Dietz [135] als auch von Schmitz [129] ~150nm dicke STO Proben, die mit CSD hergestellt wurden, mit etwa 50nm dicken BST Schichten, die mit MOCVD hergestellt wurden, verglichen, wodurch die hier beobachteten Unterschiede völlig verdeckt sind. Ein ähnlich direkter Vergleich wurde jedoch für Ba₅₀Sr₅₀TiO₃ und STO nach Sputterdeposition durchgeführt [136]. Für 60nm Schichten wurde bei einer angelegten Spannung von 3,3V ebenfalls niedrigere Leckströme für STO beobachtet, jedoch wurde bei derselben Spannung für 120nm Schichten das umgekehrte Verhalten beobachtet. Die Durchbruchspannungen waren jedoch für STO Schichten durchgehend höher.

5.3.3 Modifizierte Grenzflächen

Die Ergebnisse aus obiger Tabelle führen zu der Überlegung, die Schichten gezielt so zu wachsen, dass sowohl die positiven Eigenschaften von STO an der Grenzfläche, als auch die positiven Eigenschaften von BST im Bulk zur Geltung kommen können. In Abbildung 5.44 werden die hier behandelten Schichtfolgen skizziert. Die aus STO bestehende Interface hat dabei immer eine Dicke von 2nm. Dünnere Schichten wurden nicht betrachtet, da, wie oben gezeigt, erst ab 1,5nm von einer geschlossenen Oberfläche gesprochen werden kann. Die nachfolgenden Angaben zur Dicke und zum Gr.-II/Ti Verhältnis betrachten jeweils das gesamte Schichtpaket. Das mit der XRF bestimmte mittlere Ba/Sr Verhältnis variiert dagegen, wie für 2nm dicke STO Grenzsichten erwartet, systematisch mit der Schichtdicke (von 2,3 für reines BST(70/30) bis zu 1,5 für 15nm dicke Schichten mit einer STO Elektrode bzw. 1,05 für zwei STO Elektroden).



Im nachfolgenden wurden die C-V Charakteristiken dieser Schichtpakete ausgewertet. Abbildung 5.45 zeigt die entsprechenden Dickenserien. Die Werte für die STO-BST und die STO-BST-STO Proben sind praktisch identisch. Die 15nm dicke STO-BST-STO Probe konnte nicht gemessen werden, da sie kurzgeschlossen war. Insgesamt zeigt sich eine leichte Verbesserung der Permittivität gegenüber den oben betrachteten BST Schichten. Für die 30nm dicke STO-BST-STO Probe wurde ein ϵ_{eff} von 225 gemessen. Bei der 60nm dicken Probe ist der Unterschied zum reinen BST nur minimal. Die zusätzliche Grenzsicht macht sich also hauptsächlich bei den dünneren Proben bemerkbar. Die sog. 'tunability' der 30nm dicken Probe erreicht 60% und die der 60nm Probe Werte um 70%.

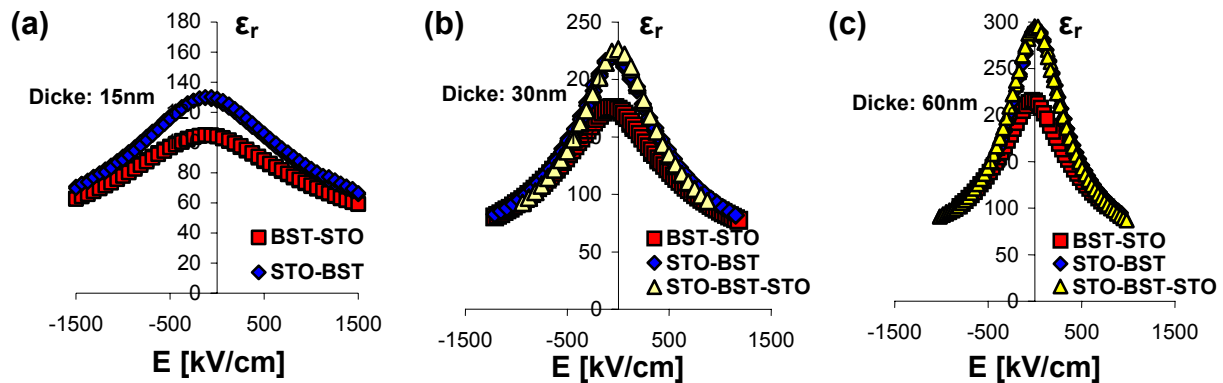


Abbildung 5.45: Verlauf der Dielektrizitätszahl ϵ_r mit der Feldstärke für drei verschiedene Dicken der in Abbildung 5.44 beschriebenen Schichtabfolgen.

In Abbildung 5.46 sind die Messwerte als Funktion der Dicke aufgetragen. Ein wesentlicher Unterschied scheint zwischen den Proben mit der STO-Schicht an der Grundlektrode und dem BST an der Grundlektrode zu bestehen. Die STO-BST und die STO-BST-STO Proben dagegen zeigen praktisch gleiche Bulk- und Interfacekapazität. Etwas überraschend liegen die Werte der BST-STO Proben deutlich darüber. Aufgrund der wenigen Messwerte sind die Fittgeraden jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet. Die Ausgleichsgerade führt je nach Berücksichtigung des Wertes für die dickste Schicht zu verminderter Bulk- oder Interfacekapazität (siehe Tabelle 5.3). Da nicht anzunehmen ist, dass sich der Bulk-Bereich verändert hat, gehen wir von einer fehlerhaften Kapazitätsbestimmung, möglicherweise aufgrund von veränderter Elektrodenpräparation, bei der 60nm dicken Probe aus. Die Ausgleichsgerade, die nur durch die unteren beiden Punkte verläuft, liegt fast parallel zu den anderen Geraden und führt auf diese Art zu der erwarteten verminderten Interfacekapazität. Dieses Verhalten muss noch genauer untersucht werden.

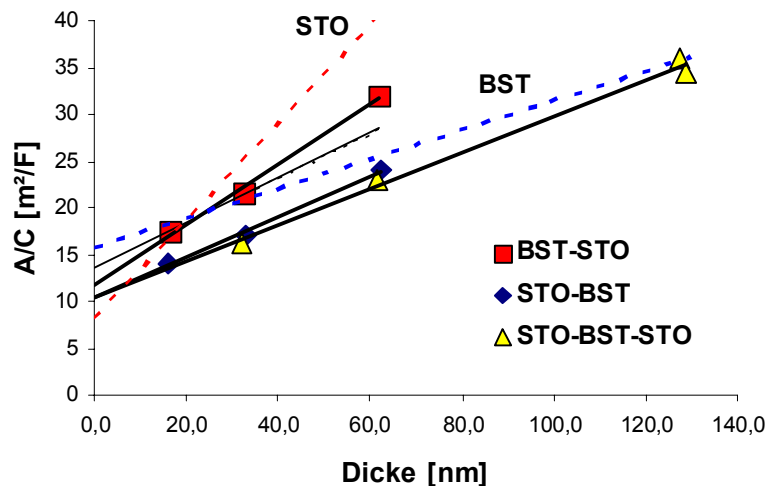


Abbildung 5.46: Vergleich der mit dem STO Interface modifizierten Proben. Zusätzlich sind gestrichelt die Ausgleichsgeraden aus 5.42 für reines STO bzw. BST mit in das Diagramm eingefügt.

	Gr.-II / Ti	ϵ (bulk)	ϵ_i / t_i (nm ⁻¹)
BST-STO	0,92 - 0,96	470 ± 100	17 ± 3
STO-BST	0,92 - 0,96	510 ± 50	22 ± 3
STO-BST-STO	0,99 - 1,00	580 ± 50	22 ± 3

Tabelle 5.3: Einfluss der Grenzschicht auf die dielektrischen Eigenschaften

Abbildung 5.47 zeigt die Leckstromkurven der hier betrachteten Proben mit veränderter Interface im Vergleich mit den reinen BST und STO Proben aus Abbildung 5.43. Generell zeigen die Mehrlagenschichten sehr gutes Leckstromverhalten. Die Werte liegen im Allgemeinen zwischen denen, die für die BST und STO Proben gefunden wurden und zeigen damit generell eine Verbesserung gegenüber den BST Schichten. Auffallend ist, dass die Asymmetrie der Kurven sich nicht systematisch mit der STO Grenzschicht ändert: Die Äste auf der rechten Seite in der obigen Abbildung, die der Injektion aus der Grundlektrode entsprechen, liegen praktisch übereinander und auf dem Ast der STO Kurve. Auf der linken Seite, was der Injektion aus der Topelektrode entspricht, liegen die Werte näher am BST. Hier zeigt die BST-STO Schicht, mit dem STO Interface an der Topelektrode die niedrigsten Werte. Ähnlich wie im dielektrischen Verhalten zeigen die BST-STO Schichten auch hier ein nicht erwartetes Verhalten.

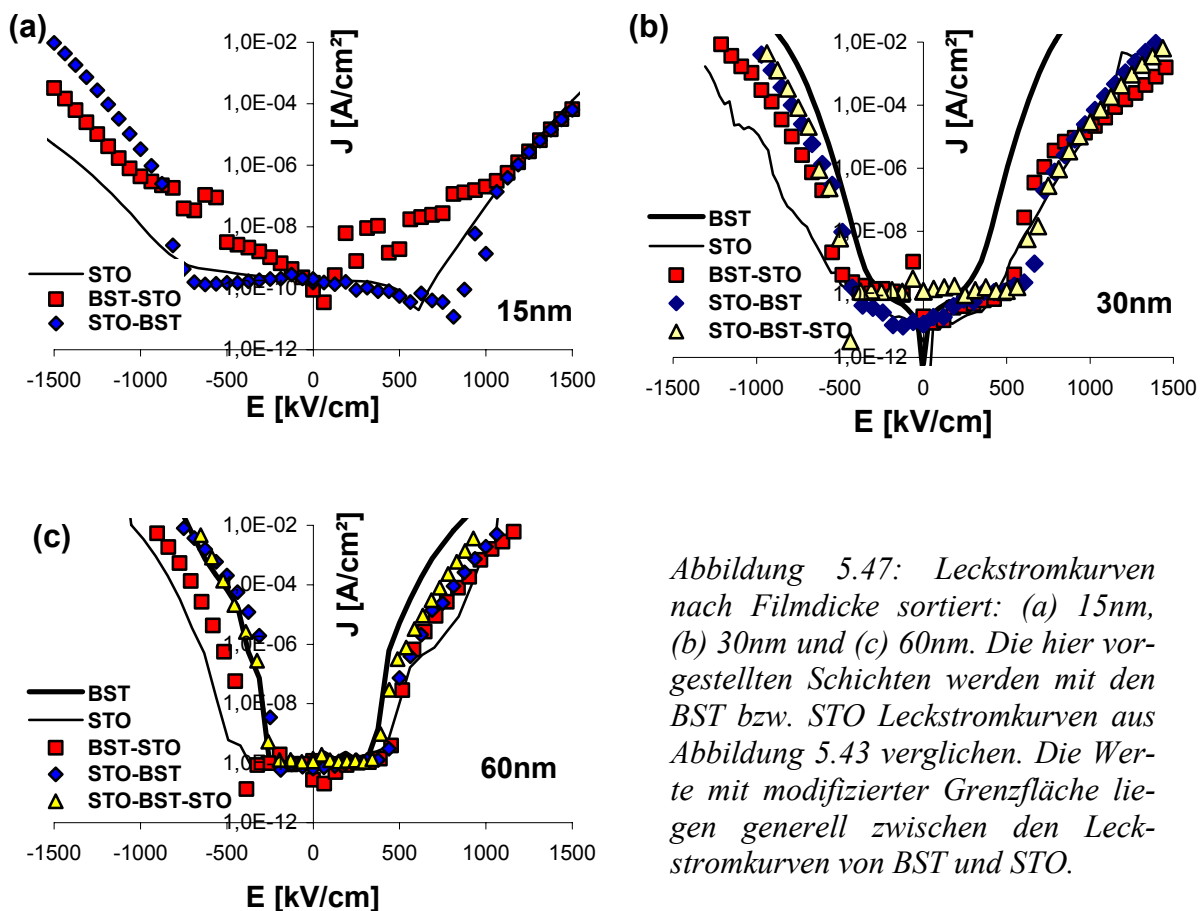


Abbildung 5.47: Leckstromkurven nach Filmdicke sortiert: (a) 15nm, (b) 30nm und (c) 60nm. Die hier vorgestellten Schichten werden mit den BST bzw. STO Leckstromkurven aus Abbildung 5.43 verglichen. Die Werte mit modifizierter Grenzfläche liegen generell zwischen den Leckstromkurven von BST und STO.

Damit ergibt sich für die STO Grenzschicht an der unteren Elektrode ein konsistentes Verhalten: Wir beobachten zum einen eine signifikante Verbesserung der Grenzschichtkapazität, die sich natürlich für verschiedene Schichtdicken verschieden stark in der effektiven DK bemerkbar macht und darüber hinaus eine deutliche Verbesserung im Leckstromverhalten. Obwohl einige Details der Beeinflussung durch die obere Elektrode noch nicht verstanden sind, werden hier Möglichkeiten für eine weitere Optimierung der Schichteigenschaften aufgezeigt.

5.4 Zusammenfassung

Das 5. Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung des BST Systems und dabei insbesondere von BST(70/30) und reinem STO, mit dem Ziel auf zukünftige Anwendungen als Dielektrikum in DRAMs. Hier wird die Nukleation auf Platin <111> im Detail untersucht. Unter Benutzung der neuen Methode der Leitfähigkeitsmessung mit RKM konnten dabei zwei Nukleationsbereiche unterschieden werden: Bei Temperaturen unter 600°C beobachteten wir homogene Nukleation und bei Temperaturen oberhalb 600°C, wo die Oberflächendiffusion sehr viel schneller wird, wird heterogene Nukleation an den Korngrenzen des Platins beobachtet. Bei diesen hohen Temperaturen wächst BST mit einer praktisch perfekten <001> Faserstruktur auf Platin <111>. Diese Orientierungsbeziehung ist unabhängig von der durch Änderung des Sr/Ba Verhältnisses einstellbaren Gitteranpassung an das Platin und kann mit den MOCVD spezifischen, durch Adsorbate veränderten Oberflächenenergie erklärt werden. HRTEM zeigt perfekte Grenzflächen und das Verschwinden der bei tiefen Temperaturen beobachteten planaren Defekte, d.h. Antiphasen- und Zwillingsgrenzen, innerhalb der Körner. Die Schichten wachsen mit sehr geringer Rauigkeit, sodass bei dünnen Schichten die Rauigkeit weitgehend durch das platierte Substrat bestimmt ist.

Abschließend zeigt Abbildung 5.48 die für den Anwender interessante Darstellung der Kapazitätsdichte gegenüber der Leckstromdichte. Dazu werden die Leckströme bei $\pm 2V$, sowohl vom positiven, als auch über den negativen Ast gemittelt. Für die Kapazitätswerte werden die Maximalwerte angegeben. Die Dicken der verschiedenen Serien variiert zwischen 15 und 125nm. Die hier eingezeichneten BST Filme sind alle leicht titanreich. Zusätzlich sind die Serien aus Kapitel 5.3.4 mit dem STO Interface eingetragen.

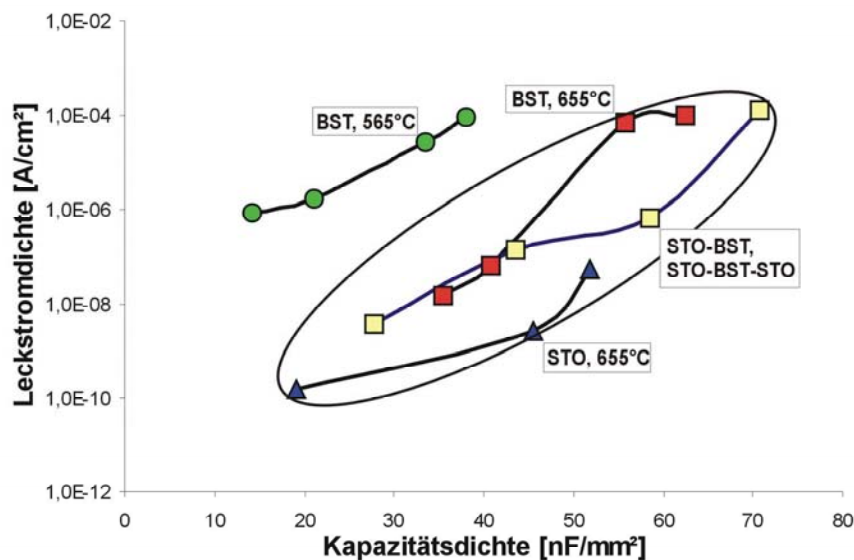


Abbildung 5.48: Leckstrom bei $\pm 2V$ gegenüber der Kapazitätsdichte im Überblick verschieden dicker Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen und mit verschiedenem Aufbau gewachsen wurden.

Im Wesentlichen befinden sich alle bei hohen Temperaturen abgeschiedenen kristallinen BST Filme innerhalb der eingezeichneten Ellipse. Die bei 565°C abgeschiedenen Schichten sind deutlich schlechter, was mit den beobachteten Unterschieden in der Mikrostruktur erklärt werden kann. In dieser Auftragung der Kapazitätsdichte gegenüber dem Leckstrom bei einer vorgegebenen Spannung ist die oben diskutierte Dickenabhängigkeit bei konstantem Feld nicht mehr direkt sichtbar und der Anstieg des Leckstromes mit der Kapazität entspricht im Wesentlichen der Dickenabnahme. Jedoch ist der detaillierte Verlauf wegen der starken Feldabhängigkeit des Leckstromes stark von der gewählten Spannung abhängig. Die STO Proben

liegen wie bereits oben beschrieben bei niedrigen Leckströmen, aber kleineren Kapazitätswerten. Die Schichten mit der unteren Grenzfläche aus STO zeigen einen charakteristischen Verlauf: Bei niedriger Kapazitätsdichte (= dicke Schichten) liegen sie nahe beim BST, da hier der ‚Bulkwert‘ des BST dominiert; bei hoher Kapazitätsdichte (= dünne Schichten) nähern sie sich der STO Kurve an, da hier die Grenzfläche wichtiger wird. Insgesamt erreicht man eine deutliche Ausdehnung des Bereichs zu hohen Kapazitäten bei niedrigen Leckströmen.

6 Schichteigenschaften - 2: STO auf Silizium

Neben den binären Oxiden der Nebengruppe IVb (Kapitel 8), wird auch STO als ein mögliches Gate-Oxid betrachtet. Vorteil ist die wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante von kristallinem STO. Jedoch erlaubt die geringe Stabilität des Oxids auf Silizium nur den Einsatz in Kombination mit Gate-Elektroden, die keinen Hochtemperaturprozess benötigen. Es kann deshalb als längerfristige Alternative betrachtet werden und wurde zum Modellsystem für mit MBE Methoden epitaktisch gewachsenen Oxiden [137–140], (siehe auch Kapitel 2). In diesem Zusammenhang war es für diese Arbeit von primärem Interesse zu untersuchen inwieweit die Bildung von SiO_x Zwischenschichten beim MOCVD kontrollierbar sind und weniger die Optimierung der Schichteigenschaften.

Obwohl die Leitfähigkeit des Bor dotierten p-Siliziumsubstrats ($\sim 10\Omega\text{cm}$) ausreichen sollte, konnten für die Untersuchungen der Nukleation und des Wachstums keine SPM-Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt werden, da sich die amorphe, isolierende Zwischenschicht sehr schnell bildet. Deshalb basiert die in Kapitel 6.1 vorgestellte Entwicklung der Zwischenschicht auf HRTEM Methoden, die in Zusammenarbeit mit der Gruppe um C.L. Jia durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind bereits veröffentlicht [141] und werden hier nochmals zusammengefasst. In Kapitel 6.2 werden weitere strukturelle Details der STO Schichten und in Kapitel 6.3 erste elektrische Charakterisierungen von MIS Kondensatoren mit Platin Topelektroden vorgestellt.

6.1 Entwicklung der Grenzschicht zwischen STO und Si

Die Siliziumsubstrate wurden generell in gepufferter 3%er HF-Lösung vorbehandelt, um bereits vorhandenes, natürliches SiO_x zu entfernen. Dazu wurden die Stücke für eine Minute in dieser Lösung bewegt. Der Ätzprozess musste anschließend im Wasserbad gestoppt werden, um ein Anätzen des Substrats zu vermeiden. Die Stücke wurden mit Stickstoff trockengeblasen. Zum Vergleich wurden in einigen Fällen auch Wafer mit ihrer natürlichen Oxidschicht verwendet.

Der Sauerstoffpartialdruck wird bei diesen Untersuchungen als der entscheidende Parameter betrachtet. Es wurde sowohl der Partialdruck, als auch die Gasmischung und die Einlasszeit variiert. Zusätzlich wurde die Entwicklung der Dicke der Zwischenschicht mit der Dicke der Gesamtschicht verfolgt. Die Suszeptortemperatur lag bei 655°C , wobei zu beachten ist, dass die wahre Temperatur der Waferoberfläche hier noch etwas niedriger liegt als im Falle der platinieren Wafer. Grundsätzlich wurde der Reaktor vor dem Aufheizen evakuiert und mit Argon (Reinheitsklasse 5.7) gespült. Damit liegt der O_2 Partialdruck immer noch um einige Größenordnungen über den UHV Bedingungen, die zu Beginn der MBE Abscheidung typischerweise vorliegen. Da die verwendeten Prekursoren ($\text{Sr}(\text{thd})_2$ und $\text{Ti}(\text{O-}i\text{pr})_2(\text{thd})_2$) und das Lösungsmittel ebenfalls Sauerstoff, der bei Reaktionen im Reaktor frei wird, enthalten, erscheint eine höhere Gasreinheit nicht sinnvoll.

Die Untersuchungen der amorphen Grenzschicht erfolgten im TEM. In der Querschnittsaufnahme (Abbildung 6.1) ist der Kontrast der amorphen Grenzschicht gegenüber STO und Silizium zu sehen. In hochauflösender Darstellung (Abbildung 6.2a und 6.2b) kann man deutlich die kristalline Struktur des Siliziums, die polykristalline Struktur des STO und die dazwischenliegende amorphe Grenzschicht erkennen.

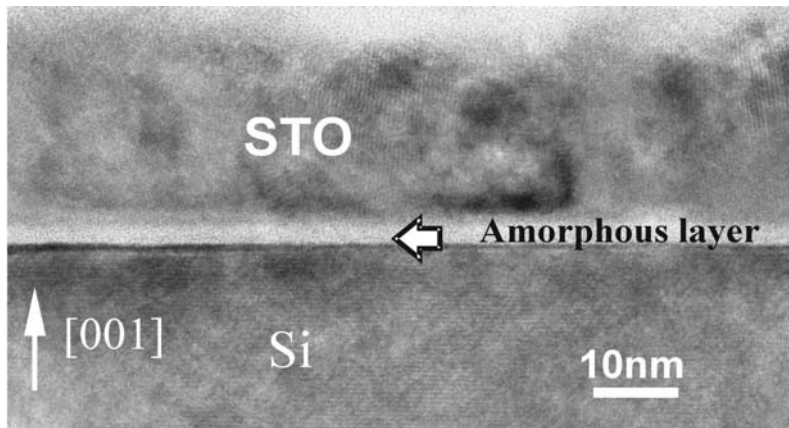


Abbildung 6.1: TEM Querschnittsaufnahme: Kontrast zwischen der amorphen Schicht zum Substrat und zum Strontiumtitanat.

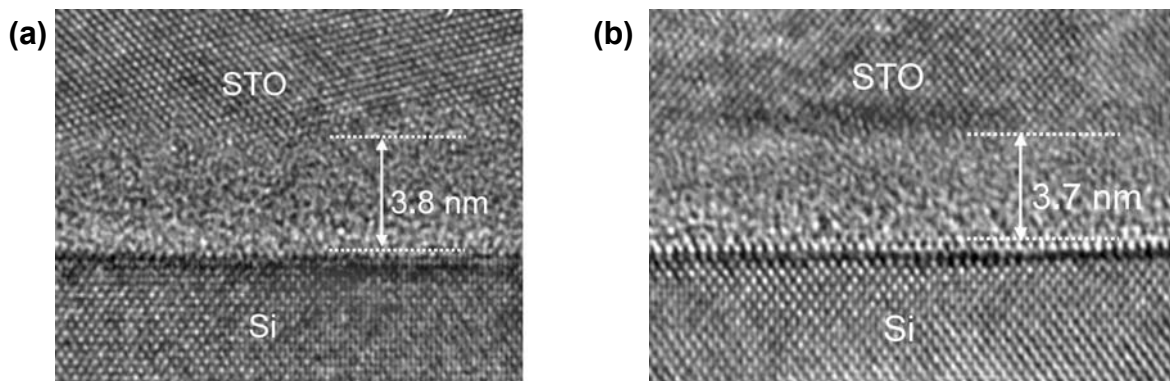


Abbildung 6.2: HRTEM Querschnitt der amorphen Grenzschicht zwischen den kristallinen Bereichen von STO und Silizium. Der Sauerstofffluss während der Abscheidung betrug 110sccm. (a) Sauerstoffeinlass 60s vor dem Start der Abscheidung und (b) Sauerstoffeinlass erst 120s nach dem Beginn der Abscheidung.

Die erste Strategie, die wir verfolgt haben, war einen STO Film anfänglich ohne Sauerstoff zu wachsen, um anschließend das Wachstum unter Sauerstoffatmosphäre fortzusetzen. Die sauerstofffreie Schicht sollte dabei eine Diffusionsbarriere darstellen und damit hemmend auf das weitere Wachstum der amorphen Grenzschicht wirken. Dazu wurde der Einlasszeitpunkt des Sauerstoffs relativ zum Beginn der Abscheidung variiert. In der Tabelle 6.1 sind dies die ersten fünf Versuche, 1a-1e. Der Sauerstoffeinlass wurde von einer Minute vor dem Abscheidungsbeginn bis zu zwei Minuten danach eingestellt. In 1e wurde die ganze Schicht ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschieden, was einer Verzögerung um die gesamte Abscheidzeit entspricht.

Ausgehend von den Wachstumsraten auf Platin (Kapitel 5.2) sollte im Fall 1d zum Zeitpunkt des O₂ Einlasses bereits eine etwa 5nm dicke STO Schicht gewachsen sein, d.h. man kann von einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit STO ausgehen. Vergleicht man die mittleren Dicken der amorphen Grenzschichten miteinander, so fällt auf, dass dieser Parame-

ter keinen oder nur einen sehr vernachlässigbaren Einfluss auf das Wachstum der SiO₂ Schicht hat. Jedoch zeigt die Abscheidung 1e, die vollständig ohne zusätzlichen O₂ erfolgt ist, eine deutliche Reduzierung der Schichtdicke auf Werte <1nm. Die Dicke hat allerdings eine große Schwankungsbreite und es gibt sogar einige Stellen an denen gar keine amorphe Grenzschicht gefunden werden konnte. Dies bedeutet, dass die Dicke der Schicht reduziert werden kann, dass aber die ohne O₂ abgeschiedene Schicht keine gute Diffusionsbarriere darstellt.

Schicht #	Prekursor-flusszeit [s]	O ₂ Flusszeit Verzögerung* [s] / Gesamte Zeit [s]	O ₂ / N ₂ O Flussrate [sccm]	Dicke der a-SiO _x Schicht [nm]
1a	440	-60* / 500	110 / 0	3,8
1b	440	0 / 440	110 / 0	3,8
1c	440	30 / 410	110 / 0	3,7
1d	440	120 / 320	110 / 0	3,7
1e	440	440+ / 0	0 / 0	0,0 – 1,0
2a	0	0 / 0	0 / 0	0,6
2b	0	0 / 700	55 / 55	0,9
2c	0	0 / 700	110 / 0	1,5
2d	0	0 / 700	500 / 0	2,2
3a	22	0 / 22	55 / 55	1,9
3b	110	0 / 110	55 / 55	2,1 – 2,3
3c	220	0 / 220	55 / 55	2,7
3d	330	0 / 330	55 / 55	2,6
3e	440	-180 / 620	55 / 55	2,7
3e-no**	440	-180 / 620	55 / 55	2,8
4a	220	0 / 220	60 / 0	3,2
4b	440	0 / 440	60 / 0	3,2
4c	660	0 / 660	60 / 0	3,1

*negative Verzögerungszeit = Vorlauf, ** native oxide

*Tabelle 6.1: Einfluss der Prozessparameter auf die Dicke der amorphen Zwischenschicht. In der ersten Spalte sind die Probennummern und in der zweiten Spalte die Prekursorabscheidzeiten, wobei 22s etwa dem Wachstum einer Dicke von 1nm entspricht, angegeben. In der dritten Spalte ist die Verzögerung des Sauerstoffeinlasses relativ zur Abscheidung, bzw. die gesamte Flusszeit zu sehen, in der vierten Spalte ist Menge und Art des entsprechenden Oxidationsmittels und in der fünften Spalte sind die Mittelwerte der gemessenen Dicken der amorphen Grenzschicht eingetragen. Der jeweils variierte Parameter ist **fett** markiert.*

Allerdings hat diese Probe 1e einen bedeutenden Nachteil: Die STO Schicht enthält einen großen Anteil an Kohlenstoff. Dies wird durch die SNMS Messung in Abbildung 6.3 belegt. Im Tiefenprofil aus Abbildung 6.3a kann man deutlich den erhöhten Kohlenstoffanteil gegenüber einer mit zusätzlichem Oxidationsmittel abgeschiedenen Schicht erkennen, bei der nur die unter atmosphärischen Bedingungen gebildeten Oberflächenadsorbate ein signifikantes Signal liefern. Damit sind derartige Proben für die Integration in die CMOS Technologie unbrauchbar. Hier wäre ein Nachtempern unter Sauerstoff notwendig, um den Kohlenstoff aus der Schicht zu entfernen.

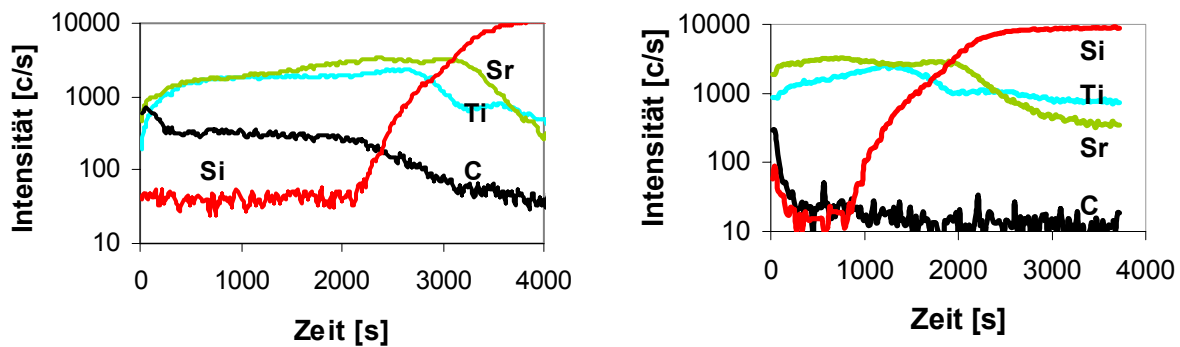


Abbildung 6.3: SNMS Tiefenprofile der Proben 1e, links, bzw. 3e, rechts. Die ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschiedene Probe zeigt einen stark erhöhten Kohlenstoffanteil.

Das oben beschriebene Ergebnis aus Serie 1 bedeutet, dass der Sauerstoffpartialdruck ein maßgeblicher Faktor für die Bildung der amorphen Schicht ist und dass der in den aktuellen Prekursoren enthaltene Sauerstoff nicht ausreicht. Vor einem Versuch der Optimierung wurde deshalb untersucht, ob die Oxidationsraten bei Anwesenheit des Prekursors und ohne Prekursor voneinander unabhängig sind. Daher wurden vier Versuche, 2a - 2d, zum Wachstum der SiO_x Schicht unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemacht, wobei kein Prekursor eingelassen wurde. Die Proben wurden identischen Bedingungen ausgesetzt, d.h. abpumpen, aufheizen, den Sauerstoff eine definierte Zeit lang einlassen und dann die Heizung abschalten. Mit Ausnahme von 2a (Haltezeit = 0) wurde eine Haltezeit von 700s gewählt, die den längsten Depositionsversuchen entspricht.

Zur Verbesserung des Kontrastes in der HRTEM Auswertung an den dünnen amorphen Schichten war es bei Fehlen der STO Schicht notwendig, die Oberfläche mit Platin zu besputtern, um eine definierte, kristalline Gegenseite zu erhalten. Der Versuch 2a wurde vollkommen ohne Sauerstoff und Prekursor durchgeführt. Hier bildet sich aufgrund des Restgases im Reaktor (Totaldruck ~ 1 mbar) eine amorphe SiO_x Schicht von 0,6nm. Dies ist deshalb die minimale Schichtdicke, die sich schon vor jedem Start einer Abscheidung bildet.

Wie zu erwarten war, gab es einen leichten Anstieg der SiO_x Schichtdicke mit wachsendem Partialdruck (siehe Abbildung 6.4). Dieser Anstieg erreicht bei 110sccm eine amorphe Schichtdicke von nur 1,5nm und ist damit vergleichbar klein gegenüber der Dicke von 3,8nm, die bei vergleichbarer Abscheidung, 1a bzw. 1b, beobachtet wurde. Ein ähnlicher Anstieg der Dicke ergab sich auch bei niedrigeren Sauerstoffflüssen. Die Ergebnisse für Schichten mit gleicher Abscheidungszeit von 440s (1e, 3e, 4b), bzw. mit ähnlicher Dicke von 20nm sind ebenfalls in Abbildung 6.4 zu sehen.

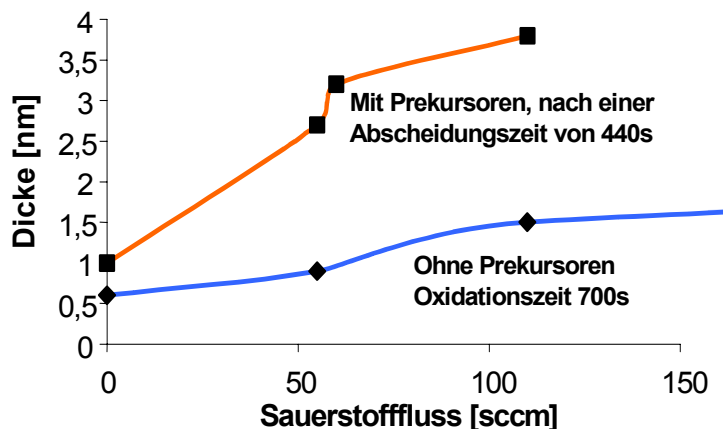


Abbildung 6.4: Wachstum der amorphen Grenzschicht in Abhängigkeit von der Sauerstoffflussrate. Reine thermische Oxidation ist zum Vergleich zur Schichtabscheidung gezeigt.

Der Ausgangswert von 0,6nm wird alleine durch das Aufheizen erreicht. Eine Abscheidung ohne Sauerstoff ergibt eine 1nm dicke Grenzschicht und Aufheizen ohne Abscheidung unter relativ hohem Sauerstofffluss von 110sccm ergibt eine 1,5nm dicke Grenzschicht. Eine Abscheidung unter Sauerstoff dagegen ergibt 3,0 - 3,8nm und ist damit doppelt so groß, wie bei reiner thermischer Oxidation in der Reaktorumgebung [142].

Um zusätzlich die Kinetik des Wachstums zu untersuchen, wurden zwei Dickenserien unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt (siehe Tabelle 6.1 und Abbildung 6.5). Es fällt auf, dass sich die Dicke der amorphen Schicht sehr schnell bildet und dann in ein Sättigungsverhalten einmündet. Die Abscheidungszeit der Probe 3a beträgt 22s, was einem 1nm dicken STO Film entspricht. Die Dicke der amorphen Grenzschicht beträgt in diesem Fall schon 1,9nm. Die Kurve verläuft asymptotisch auf einen Grenzwert von 2,7nm zu und dieser Wert wird bereits bei einer Filmdicke von 10nm erreicht. Das heißt man beobachtet ein schnelles anfängliches Wachstum, was man mit einem kinetisch kontrollierten Wachstum beschreiben kann, das aber nach kurzer Zeit zu langsamen diffusions-kontrollierten Wachstum übergeht, sobald sich ein genügend dicker STO Film gebaut hat [143].

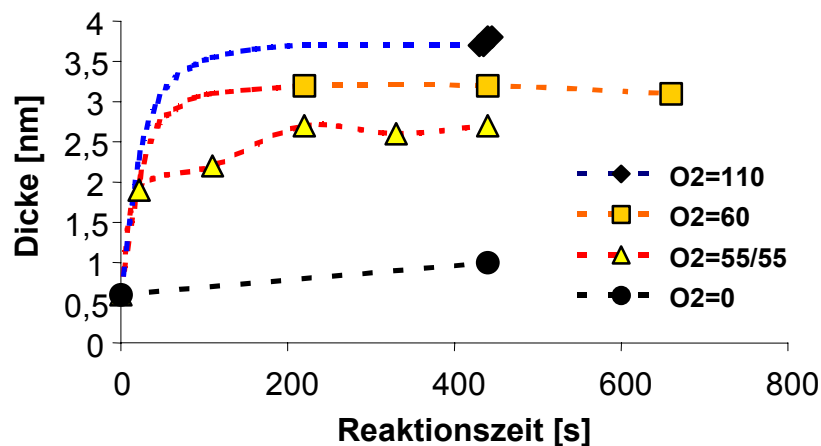


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Dicke der amorphen Schicht von der Abscheidungszeit für verschiedene Sauerstoffflüsse [sccm]. Den Startpunkt für alle Kurven stellt die Schicht 2a dar. Die gestrichelten Linien sind nur Hilfslinien.

Den gleichen Sättigungseffekt beobachtet man auch für die Schichten 4a – 4c aus Tabelle 6.1. Hier besteht kein Unterschied zwischen der 10, 20 oder 30nm dicken Schicht. Allerdings variiert die Sättigungsdicke der amorphen Grenzschicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung. Ein interessantes zusätzliches Detail ergibt sich aus dem Vergleich der beiden Dickenserien 3 und 4. Obwohl der Fluss der Oxidationsgase von Serie 3 nach 4 von 55sccm O₂ + 55sccm N₂O nach 60sccm O₂ verringert wurde, kann man eine sichtbare Verminderung der amorphen Grenzschicht beobachten. Wie schon in Kap. 4.1.1 diskutiert, zeigt sich auch unter diesen Bedingungen, dass das N₂O bei diesen Temperaturen noch kein effektives Oxidationsmittel ist.

Mit dem beobachteten Sättigungsverhalten kann auch die oben diskutierte geringe Abhängigkeit vom Einlasszeitpunkt des Sauerstoffs erklärt werden. In Abbildung 6.5 sind dies die oberen vier Punkte aus der ersten Serie, die praktisch alle zusammenliegen. Der bei hoher Temperatur wachsende STO Film stellt damit keine gute Diffusionsbarriere für Sauerstoff dar. Konsistent ergibt sich, wie der Vergleich von Schicht 3e mit 3e-no zeigt, auch kein signifikanter Unterschied für Substrate, die wasserstoffterminiert wurden, zu solchen, die ihr natürliches Oxid behalten haben.

6.2 Strukturelle und chemische Schichteigenschaften

6.2.1 Mikrostruktur

Hier stellt sich die Frage, inwiefern das Wachstum auf Siliziumsubstrat vergleichbar zu dem im 5. Kapitel diskutierten Wachstum auf Platin ist. Abbildung 6.6 zeigt ein typisches XRD Diagramm, das in Dünnschichtgeometrie aufgenommen wurde, da bei den dünnen, polykristallinen Schichten in der Bragg-Brentano Anordnung die Reflexe kaum zu erkennen waren. Das Material ist polykristallin, was man daran erkennt, dass alle Reflexe auftreten. Dies ist nicht überraschend, da, wie oben diskutiert, das STO auf der in-situ gebildeten, amorphen SiO_x Schicht aufwächst und somit vom Substrat keine Vorzugsrichtung vorgegeben ist.

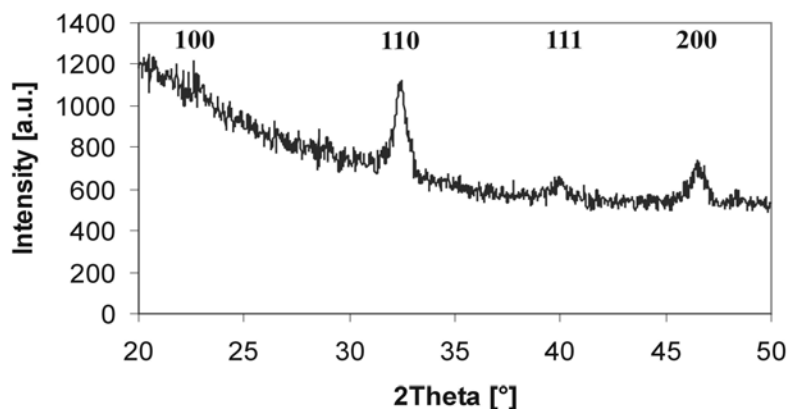


Abbildung 6.6: XRD Messung in Dünnschichtgeometrie einer 16nm dicken STO Schicht auf Silizium.

Um die genaue Korngröße zu bestimmen, wurde HRTEM hinzugezogen (siehe Abbildung 6.7). Für eine 19nm dicke Schicht wurde eine Korngröße mit lateraler Ausdehnung von 10 – 15nm gefunden. Die dunklen Flecken werden durch die unterschiedliche Auslenkung des Elektronenstrahls hervorgerufen und resultieren aus unterschiedlich orientierten Gitterebenen der einzelnen Körner. Dies bestätigt, dass STO polykristallin auf Silizium aufwächst.

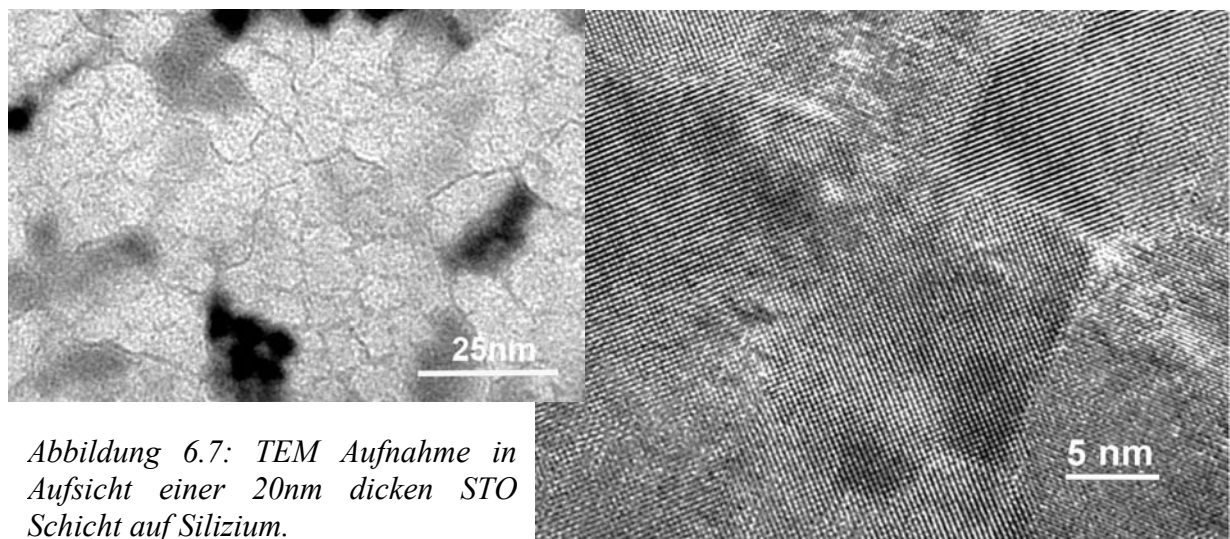


Abbildung 6.7: TEM Aufnahme in Aufsicht einer 20nm dicken STO Schicht auf Silizium.

Die beobachteten Oberflächenrauigkeiten variierten zum Teil erheblich, aber generell liegt die Rauigkeit deutlich unter den Werten auf platinieren Substraten. Abbildung 6.8 zeigt das Beispiel einer 17nm dicken Schicht mit einem RMS Wert von 0,75nm. Ausführliche Untersuchungen dieser Proben erfolgte von S. Lhostis [144], ST-Microelectronics, wodurch die sehr glatte Topographie bestätigt werden konnte.

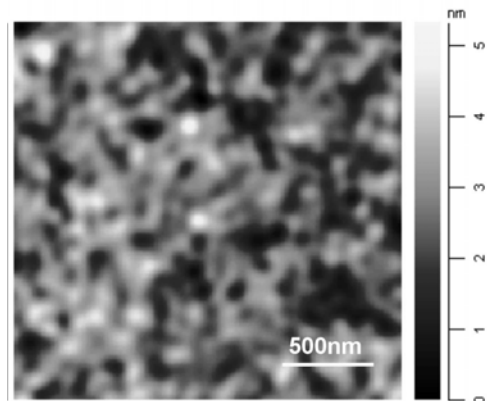


Abbildung 6.8: Kraftmikroskopie einer 17nm STO Schicht auf Silizium. RMS = 0,75nm.

Zusätzlich zu den STO Schichten wurden auch BST Schichten auf Silizium abgeschieden, bei denen generell ähnliche strukturelle Eigenschaften beobachtet werden. Bei genauerer Betrachtung in Abbildung 6.9 lassen sich feinere Unterstrukturen erkennen, die auf die einzelnen Körner schließen lassen. Hier wird das Beispiel einer 8nm dicke BST Schicht, die bei 655°C auf Silizium gewachsen wurde, gezeigt. Die so bestimmte Korngröße liegt in der Größenordnung zwischen 10 – 30nm und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem TEM Untersuchungen aus Kap. 5.2.

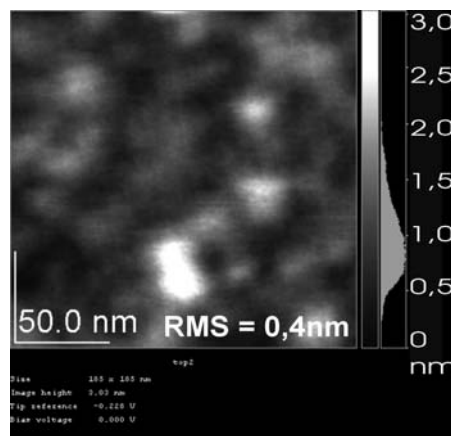


Abbildung 6.9: Kraftmikroskopieaufnahme einer 8nm dicken BST Schicht auf Silizium. Die Topographie korreliert mit der Kornstruktur.

6.2.2 Chemische Analyse mittels XPS

Die chemischen Aspekte der Keimbildung auf Siliziumsubstrat wurden an einer Dickenserie mittels XPS untersucht. Zur direkten Vergleichbarkeit mit dem im fünften Kapitel untersuchten Wachstum auf Platin wurden dazu BST Schichten verwendet. Wie Abbildung 6.10 zeigt, werden in den bei 655°C gewachsenen Schichten bereits ab der dünnsten Probe ebenfalls alle Elemente vorgefunden. Der in Abbildung 6.10a mit aufgenommene Siliziumanteil gibt ein Maß für den Bedeckungsgrad an. In der Auftragung der Elementverhältnisse in Abbildung 6.10b, kann ein deutlicher Unterschied im (Ba+Sr)/Ti-Verhältnis gegenüber den auf Platin abgeschiedenen Proben gefunden werden. Hier wird eine Reduktion an Gr.-II Elementen in den Proben bis 1,5nm beobachtet. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Gr.-II Elemente

verstärkt in das Substrat diffundieren und sich damit der oberflächennahen Messung entziehen, was in Übereinstimmung mit den SNMS Beobachtungen (Abbildung 6.3) ist. Jedoch müssen in diesem Falle auch Effekte des selektiven Sputterns berücksichtigt werden. Die Variation im Ba/Sr Verhältnis wird als nicht signifikant erachtet.

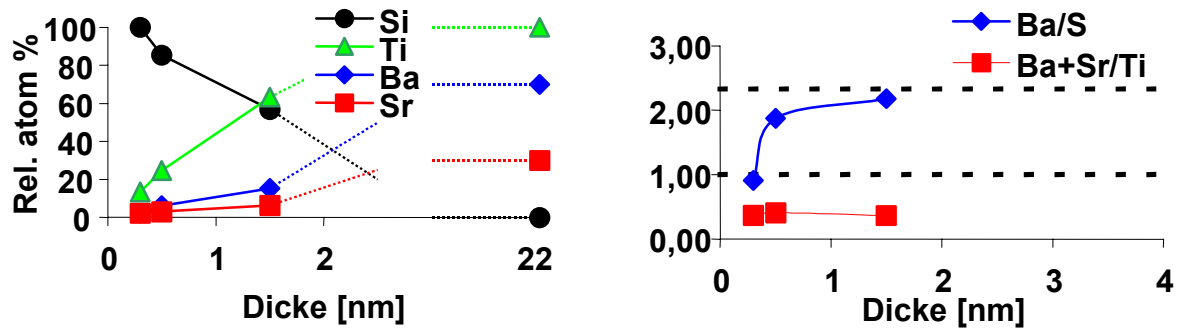


Abbildung 6.10: XPS Messungen verschieden dicker BST Schichten, die bei 655°C auf Siliziumsubstrat gewachsen wurden.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung im Tiefenprofil wurde eine 8nm dicke BST/SiO_x/Si Probe mit Argon gesputtert. Dabei werden charakteristischen Schichttiefen auch durch Änderungen der elektronischen Struktur angezeigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Während wir an der Oberfläche kein signifikantes Signal von Silizium beobachten, zeigt sich nach einer Sputterzeit von 20 Minuten ein Anstieg der Si-2p Linie, die das SiO_x andeutet, und nach 40min wird durch die geänderte Elektronenstruktur das Erreichen des Substrates angedeutet. Beim Titan wird eine Verschiebung des Hauptpeaks von 458,3eV nach 452,6eV beobachtet. Dies entspricht einer Verschiebung der Titan-Valenz von +IV nach +II (TiO). Dieses Phänomen, das durch Sputtern verursacht wird, ist grundsätzlich bekannt.

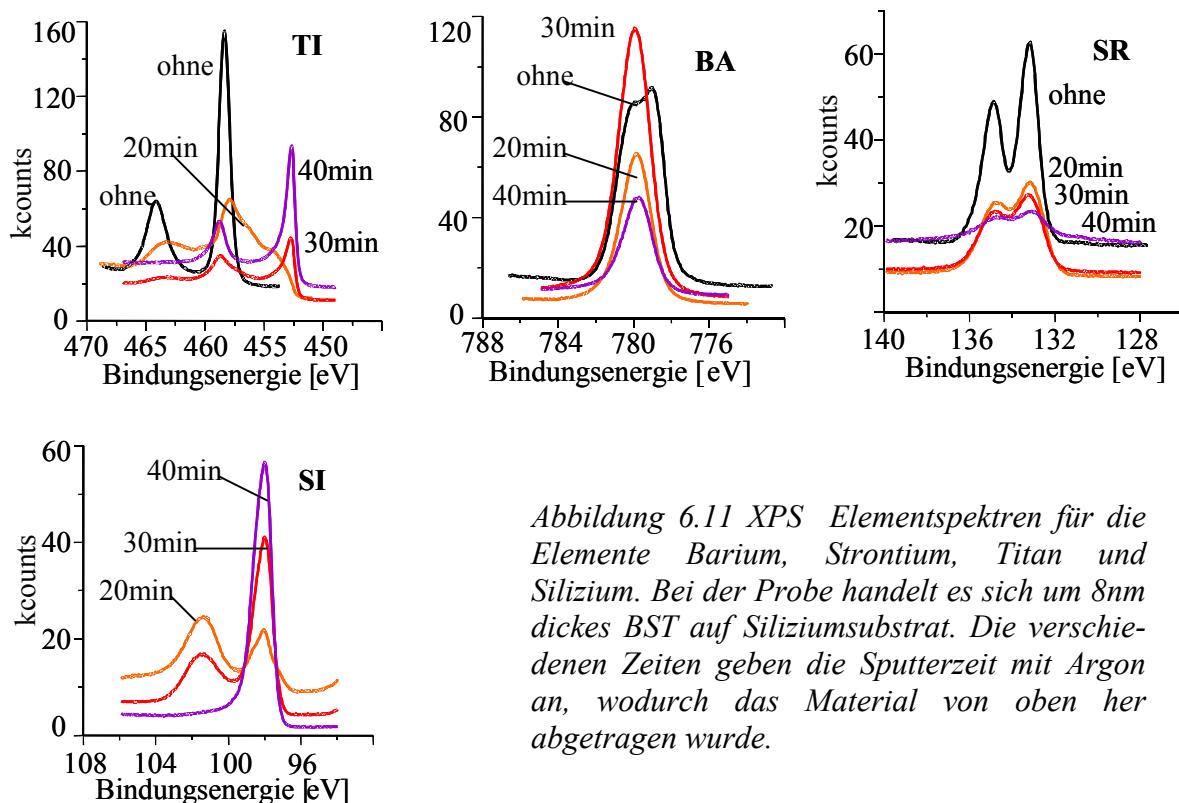


Abbildung 6.11 XPS Elementspektren für die Elemente Barium, Strontium, Titan und Silizium. Bei der Probe handelt es sich um 8nm dickes BST auf Siliziumsubstrat. Die verschiedenen Zeiten geben die Sputterzeit mit Argon an, wodurch das Material von oben her abgetragen wurde.

Die Valenzzustände der Hauptgruppenelemente von Barium und Strontium dagegen bleiben bis zum Übergang ins Silizium unverändert. An der gewachsenen Oberfläche der unbehandelten Probe wird allerdings neben dem BaO-peak (780,2eV) eine weitere Spitze bei 778,9eV beobachtet, die sich auf eine BaO-BaO Phase, ähnlich der Ruddlesden-Popper Phase zurückführen lässt.

Das Tiefenprofil der Elementverhältnisse ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Nach einer Sputterzeit von 20 Minuten beobachten wir einen Anstieg der Siliziumlinie, die das SiO_x andeutet, und nach 40min ist die Schicht weitgehend abgetragen. Im Bereich von 0 bis 20min, was der Schichtdicke entspricht, beobachten wir einen Abfall im (Ba+Sr)/Ti Verhältniss mit der Tiefe. Die SNMS Messungen (Abbildung 6.3b) zeigen für die kohlenstoffarme Schicht ein ähnliches Verhalten (schwaches Abfallen im Sr/Ti Verhältnis). Insgesamt zeigen die Methoden, die auf einer Sputterabtragung beruhen, bei isolierenden Schichten eine große Unsicherheit in der quantitativen Bestimmung eines Tiefenprofils. Nach einer Sputterzeit von 20 Minuten, die dem Erreichen der SiO_x Zwischenschicht entspricht, wird ein deutlicher Anstieg in der (Ba+Sr)/Ti Zusammensetzung gefunden. Dieser Anstieg kann durch die verstärkte Interdiffusion der Erdalkalimetalle während des Wachstums begründet sein und ist ebenfalls in Übereinstimmung mit SNMS (Abbildung 6.3b). Jedoch können andere Erklärungen wie selektives Sputtern oder die oben beschriebene Verschiebung der Titanvalenz nicht ausgeschlossen werden.

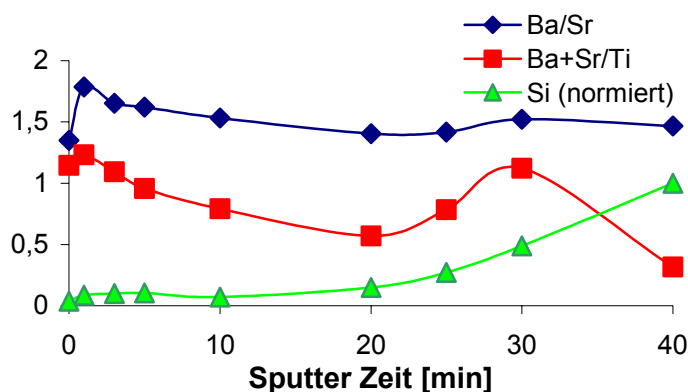


Abbildung 6.12: Auftragung der Elementverhältnisse gegenüber der Sputterzeit. Das Siliziumsubstrat wird nach etwa 20 Minuten erreicht.

6.3 Elektrische Charakterisierung von MOS Strukturen

Zur Charakterisierung der Schichten werden wie bei den MIM Strukturen Platintopoelektroden mit *lift-off* Methoden aufgebracht. Die Kontaktierung der Grundlektrode erfolgte durch einen Tropfen flüssiger GaIn Legierung an einer Ecke der Probe.

a) C-V Charakteristiken

Die C-V Charakteristiken werden entsprechend der in Kapitel 3.2.8 beschriebenen Methoden ausgewertet. Abbildung 6.13 zeigt die C-V Kurven der Proben 3c und 3d aus Tabelle 6.1. Innerhalb der Fehler sind die Kurven glatt und zeigen teilweise ein sehr geringes Hystereseverhalten. Die Zahl der im Oxid gebundenen Ladungsträger erstreckt sich daher von $N_{ot} = 9 \cdot 10^{10}$ bis $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die Dichte der Grenzflächenzustände D_{it} , also gebundene Ladungen an der Grenzfläche zwischen dem Oxid und dem Silizium, liegt bis auf wenige Ausnahmen zwischen $(2 - 7) \cdot 10^{12} \text{ e/Vcm}^2$. Im Allgemeinen konnte keine systematische Abhängigkeit dieser Parameter von der Filmdicke oder der Stöchiometrie gefunden werden. Auf der rechten Seite ist der Verlustwinkel $\tan\delta$ dargestellt. Das Maximum dieser Kurve entspricht der Flachbandspannung, V_{fb} , die generell zu negativen Werten hin verschoben ist.

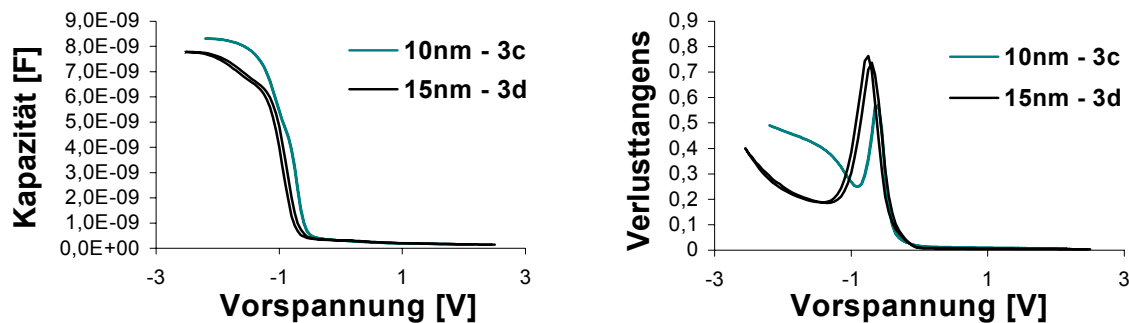


Abbildung 6.13: Beispiele für die C-V Charakteristik der auf Silizium gewachsenen STO Filme. Die hier betrachteten Proben sind 3c und 3d aus Tab. 6.1.

Die Permittivität der Oxidschichten, ϵ_{eff} , berechnet sich aus der im Akkumulationsbereich bestimmten Kapazität und liegt zwischen 11 und 24. Die Bestimmung der äquivalenten Oxidschichtdicke nach Gleichung 1.2 ergibt einen Wert von $EOT = 4 - 5 \text{ nm}$. In der Auftragung gegenüber der Dicke (siehe Abbildung 6.14) kann die Interface- und Bulk-Permittivität analog zum 'dead layer model' aus Kapitel 5.3. bestimmt werden. Aus dem y-Achsenabschnitt lässt sich die Grenzflächenkapazität berechnen, wobei hier nur die SiO_x Schicht berücksichtigt werden muss, da diese limitierend gegenüber der Grenzflächenkapazität zur oberen Elektrode hin ist. Der extrapolierte Wert ergibt ein $EOT_{(i)} = 4,2$. D.h. bei einer Dicke von 3nm für die SiO_x Schicht, entsprechend den Werten aus Tabelle 6.1, erhält man ein ϵ_r von 2,8. Dieser Wert ist damit etwas niedriger als der Wert für SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$), was auf die geringe Dichte des SiO_x und Interdiffusionseffekte zurückgeführt werden könnte. Innerhalb der Fehlergrenzen korreliert die so bestimmte Interfacegrenzschicht damit gut mit den durch TEM bestimmten Dicken der amorphen Grenzschicht. Für die bei der Charakterisierung der MIM Strukturen benutzte Größe ϵ_i/t_i ergibt sich ein vergleichbar kleiner Wert von $3,9/4,2 = 0,92$. Die Messung der Bulk-Kapazität unterliegt einem hohen Fehler, da nur über einen kleinen Schichtdickenbereich gemessen wurde. Trotz des hohen Fehlers erhält man ähnliche Werte, wie bei den MIM Strukturen, mit $\epsilon_B \sim 200$.

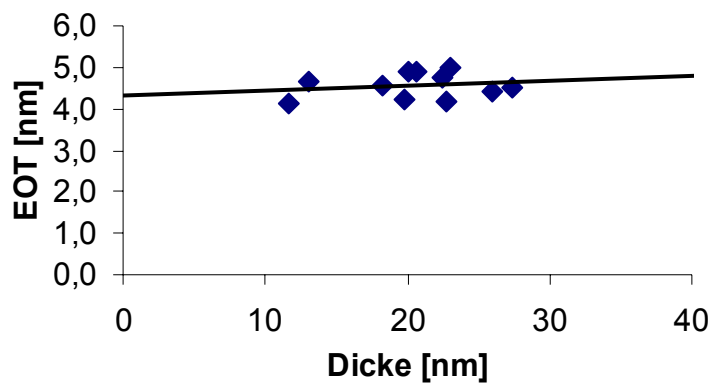


Abbildung 6.14: Auftragung der EOT Werte gegenüber der Dicke. Der Achsenabschnitt entspricht der Grenzsichtkapazität und die Steigung der Bulkkapazität.

b) Leckströme

Erste Untersuchungen der Leckstromeigenschaften werden in Abbildung 6.15 vorgestellt. Auf der linken Seite wird die Anhängigkeit von der Dicke untersucht. Für die Charakterisierung der Oxidschicht wird der Leckstrom im Akkumulationsbereich herangezogen. Die dünnste Probe mit einem EOT von 4nm erreicht ein Wert von $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ bei angelegter Spannung von 1V in Akkumulation. Ähnlich zur Dickenabhängigkeit ergibt sich auch bei einem Vergleich von Schichten verschiedener Stöchiometrie (Abbildung 6.15 auf der rechten Seite) kein signifikanter Trend. Dieses Verhalten lässt sich einfach durch die amorphe SiO_x Schicht erklären, die den Leckstrom bei dünnen Schichten zu begrenzen scheint.

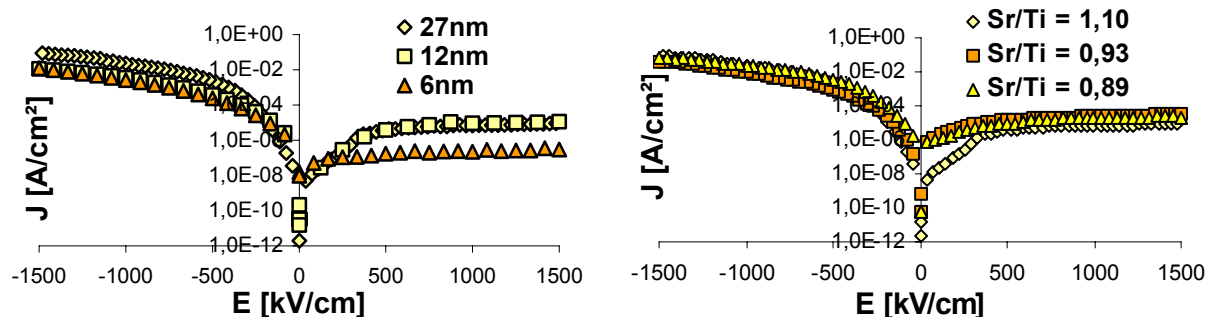


Abbildung 6.15: Dicken- und Stöchiometrieabhängigkeit des Leckstroms von STO auf Silizium.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, die Grenzschicht aus SiO_x wächst sehr schnell und erreicht für die anvisierten Gateoxiddicken von wenigen Nanometern schon nahezu ihren Sättigungswert. Der Sättigungswert hängt jedoch vom Sauerstoffpartialdruck ab und sollte sich damit optimieren lassen. Darüber hinaus wächst die Zwischenschicht in der reaktiven Umgebung der CVD wesentlich schneller als unter rein thermischen Oxidationsbedingungen. Deshalb sind sehr niedrige Partialdrücke nötig, die dann jedoch zur unvollständigen Zersetzung der Prekursoren und damit zu Kohlestoffablagerungen führen. Der entscheidende Schritt zur technischen Anwendung müsste deshalb in der Entwicklung von Prekursoren liegen, die eine größere Reaktivität mit Sauerstoff als das Substrat haben, bzw. die kohlenstofffrei sind. Während es für Titan eine Auswahl an möglichen Alternativprekursoren gibt, ist dies für Strontium leider nicht der Fall. Die STO Schichten selbst zeigen polykristalline Struktur und wachsen sehr gut kontrolliert mit sehr geringer Rauigkeit. Die elektrischen Eigenschaften der dünnen Schichten sind trotz der guten DK von STO (~ 200) durch die Zwischenschicht bestimmt, so dass nur ein effektives EOT von 4nm erreicht wird. Konsistent mit dieser dicken Zwischenschicht scheint auch der Leckstrom dadurch begrenzt und ist somit kaum abhängig von der Stöchiometrie des STO.

7 Schichteigenschaften - 3: SrTa_2O_6 (STA)

Das Strontiumtantalat, SrTa_2O_6 , chemisch ein Mischoxid aus SrO und Ta_2O_5 , kann aufgrund der Mischbarkeit der Oxide über einen breiten Stöchiometriebereich abgeschieden werden. Das STA zeigt interessante elektrische Eigenschaften für Anwendungen als DRAM oder integrierte Entkopplungskondensatoren, u.a. eine geringe Spannungsabhängigkeit (Tunability) verglichen mit BST. Zusätzlich wurde es auch als Gate-Oxid vorgeschlagen [145].

Da ein monomolekularer Prekursor mit fester Zusammensetzung verwendet wurde, kann das Mischungsverhältnis nicht über die Verdampferparameter eingestellt werden. Die Entwicklung eines stabilen Prozessfensters für stöchiometrisches STA wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben. Hier sollen die Mikrostruktur der Schichten und vor allen Dingen die elektrischen Eigenschaften auf verschiedenen Substraten vorgestellt werden.

7.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Abscheidungsbedingungen im Reaktor waren darauf ausgerichtet stöchiometrische Schichten herzustellen, was bei einer Suszeptortemperatur von 500°C gelungen ist. Die so abgeschiedenen Schichten waren auf allen verwendeten Substraten amorph. Um kristalline Schichten zu erhalten war es notwendig die Filme nachträglich zu Tempern. Es wurden mehrere Versuche unternommen, bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) die Filme zu kristallisieren. Dabei wurde kein Unterschied zwischen Sauerstoff und Stickstoff beobachtet.

In Abbildung 7.1 werden die Röntgenbeugungsdiagramme von 70nm dickem STA Proben, die bei verschiedenen Temperaturen (600°C und 700°C) für 30min getempert wurden, dargestellt. Zwischen der amorphen und der bei 600°C getemperten Probe werden nur minimale Unterschiede beobachtet. Zu sehen sind zwei ausgeprägte Nahordnungsmaxima zwischen 25 und 35° bzw. 45 und 60° , sowie die zwei Reflexe, die auf das Platinsubstrat zurückzuführen sind. Bei 650°C waren nur einige Proben kristallisiert. Die zur Kristallisation benötigte Temperatur ist daher 700°C . Die beobachteten sehr scharfen Reflexe entsprechen der, der Wolframbronze verwandten, orthorhombischen Struktur [146].

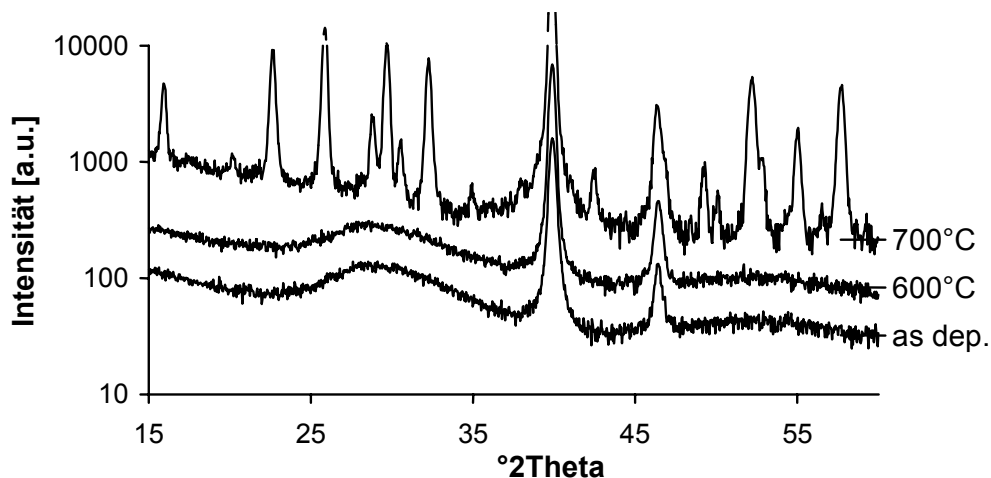


Abbildung 7.1: Kristallisation von stöchiometrischem SrTa_2O_6 auf Platinsubstrat.

Abbildung 7.2 fasst die Stöchiometrieabhängigkeit der nach Anlassen bei 700°C beobachteten Strukturen zusammen. Die Struktur des STA ist auch bei Abweichungen von der exakten Stöchiometrie über einen Bereich im Sr/Ta Verhältnisses von etwa 0,4 bis 0,6 deutlich ausgeprägt zu erkennen. Zu höheren Strontiumanteilen hin beobachtet man aber die zusätzliche Bildung einer Perowskitstruktur die bei Sr/Ta = 1,48 einphasig vorliegt. Die Bildung dieser Struktur, die erstmals von Rodriguez beobachtet wurde [147], ist etwas überraschend und wurde mit der Bildung von Kationenleerstellen erklärt. Auf der Seite sehr niedriger Strontiumanteile beobachten wir nach dem Tempern bei 700°C weitgehend amorphe Schichten. Bei dem Sr/Ta Verhältnis von 0,18 sehen wir zusätzlich die Bildung von Reflexen (bei ~23° und dem Pt (200)-Reflex bei 46° überlagert), die dem Ta₂O₅ zugeordnet werden können.

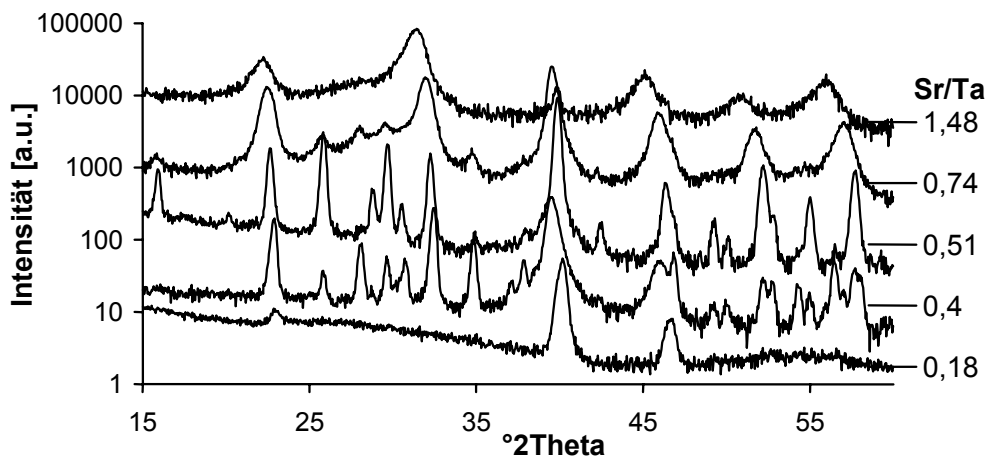


Abbildung 7.2: Änderungen der nach Tempern bei 700°C beobachteten Kristallstruktur mit der Zusammensetzung des STA.

Bei den auf TiN_x Elektroden abgeschiedenen Schichten zersetzt sich, wie Abb.7.3 zeigt, das TiN_x bevor es zur Kristallisation von STA kommt. Die bei 515°C abgeschiedene STA-Schicht zeigt zwei Reflexe, die auf TiN schließen lassen. Ab 600°C kommt es zur Oxidation des Substrats. Hier werden nun Rutilphasen gefunden und die Elektrode wird isolierend. Dabei hat es keinen Unterschied gemacht, ob Stickstoff oder Sauerstoff beim Tempern verwendet wurde. Das STA ist, wie bei den anderen Substraten, erst bei 700°C kristallisiert. Deshalb konnten auf TiN nur amorphe STA Schichten elektrisch charakterisiert werden.

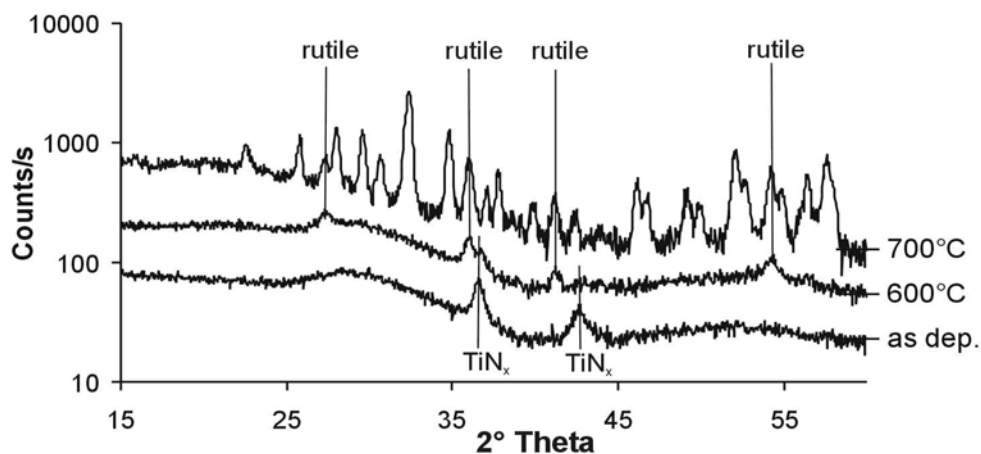


Abbildung 7.3: Tempern von STA auf TiN Substraten: Bei 600°C kommt es zur Oxidation von TiN zu Rutil. STA dagegen kristallisiert erst bei 700°C.

Die Dichte der amorphen Schichten wurde durch XRR Messungen bestimmt. Die amorphen Schichten hatten mit typischen Werten von etwa 95% der Dichte des massiven kristallinen Materials bereits eine hohe Dichte erreicht.

Bei den auf Silizium abgeschiedenen Schichten beobachten wir ein sehr ähnliches Kristallisationsverhalten wie auf den Platinelektroden. Allerdings ergeben sich aus Messungen der XRR für sehr dünne Schichten, $d < 20\text{nm}$, Hinweise auf Interdiffusion an der Grenzfläche: Im Gegensatz zu den dickeren Schichten beobachten wir nach dem Anlassen bei 800°C eine Verschiebung des Grenzwinkels der Totalreflexion zu kleineren Winkeln, die eine Verringerung der Dichte der Schicht andeutet (Abbildung 7.4). Konsistent damit zeigen die Dickenoszillationen eine Zunahme der Schichtdicke an (s. Gleichung 3.9).

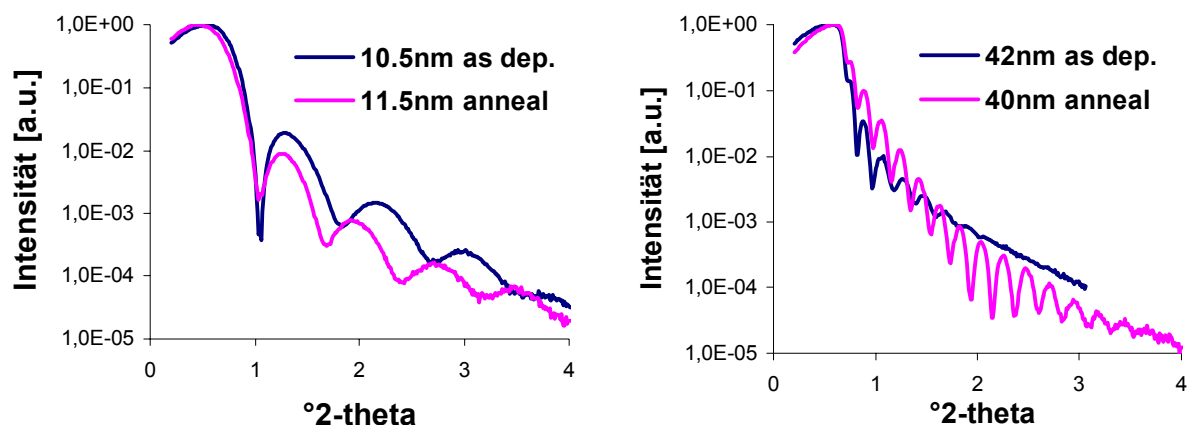


Abbildung 7.4: Änderung der Reflektivität von Röntgenstrahlen beim Anlassen auf 800°C für eine 10,5 und eine 42nm dicke STA Schicht auf Silizium

Die wie gewachsenen, amorphen Schichten haben eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit. Ähnlich wie beim BST ergeben sich jedoch kleine Unterschiede, die auf die ursprüngliche Rauigkeit des Substrats zurückzuführen sind. In Abbildung 7.5 werden 80nm dicke Proben miteinander verglichen. Auf der linken Seite befindet sich die Abbildung einer auf TiN Substrat gewachsenen Schicht und auf der rechten Seite einer auf Platinsubstrat gewachsenen Schicht. Die ähnlich glatte Fläche auf der rechten Seite wird beim Platin durch einzelne Unregelmäßigkeiten, die auf das Substrat zurückzuführen sind, unterbrochen.

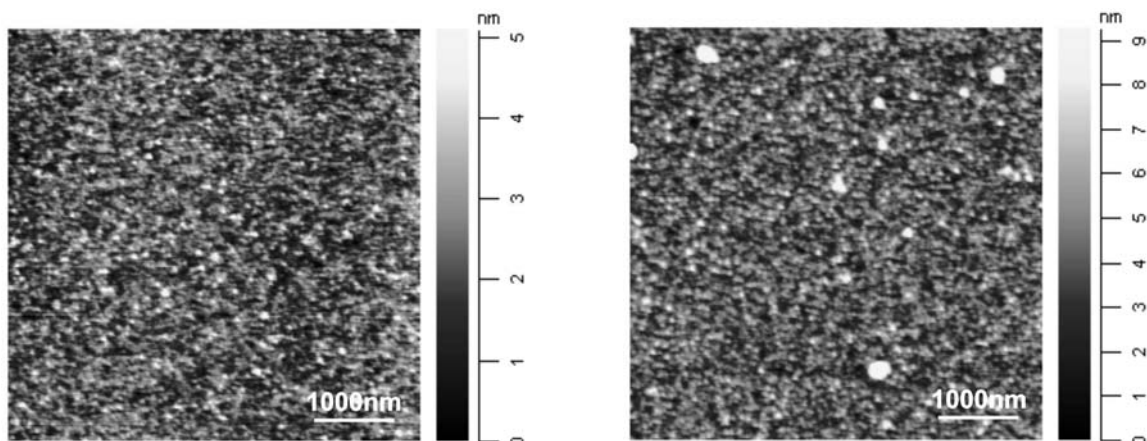


Abbildung 7.5: Kraftmikroskop Abbildung der Oberfläche zweier 80nm dicker STA Proben auf TiN Substrat (links) und Pt Substat (rechts). Die RMS Werte liegen zwischen 1,6 und 2,2nm.

Die in Kapitel 4.3.3 beschriebene Prozessoptimierung hat nicht die Konformität, d.h. die Kantenbedeckung an strukturierten Substraten berücksichtigt. SEM Untersuchungen an der Bruchkante strukturierter Siliziumwafer mit runden Löchern, die ein Kantenverhältnis (Radius/Tiefe) von 1:5 haben, zeigen, dass praktisch kein STA in die tiefergelegenen Bereiche der Löcher eingedrungen ist. Daher wurde in einigen zusätzlichen Abscheidungen versucht den Prozess durch Erhöhung der Prekursorflussrate mehr in den kinetisch limitierten Bereich zu verschieben. Die Idee dabei ist, dass überschüssiges Material im kinetisch limitierten Bereich an der glatten Oberfläche nicht eingebaut wird und damit tieferliegende Stellen im Substrat erreichen kann. Dabei wurden zwei Parameter variiert: Die Öffnungszeit am Einlassventil und die Verringerung der Zeit zwischen den Pulsen (Erhöhung der Pulsfrequenz). In Tabelle 7.1 werden die Parameteränderungen gegenüber der Standardabscheidung, #1, zusammengefasst.

#	Ventilöffnungszeit [ms]	Gesamtpulszahl	Zeit zwischen Pulsen [s]	Filmdicke [nm]	Kantenbedeckung
1	0,8	1800	0,5	150nm	< 5%
2	3,2	1800	0,5	213nm	35%
3	3,2	1800	0,125	142nm	20%

Tabelle 7.1: Ventilöffnungszeit und Pause zwischen den Pulsen zur Erhöhung der Prekursorflussrate. Die Kantenbedeckung ist das Verhältnis zwischen der Abscheidung an der Seitenfläche geteilt durch die Abscheidung an der Oberseite. Die Trägergasflussrate war 1000sccm.

Abbildung 7.6 zeigt die entsprechenden SEM Aufnahmen an den Bruchkanten der zweiten und dritten Abscheidung aus obiger Tabelle. Die Proben wurden mit Gold bedampft, um Überstrahlung durch Aufladungseffekte an den Kannten zu vermeiden. Als erstes kann festgestellt werden, dass durch die Erhöhung der Prekursorflussrate von #1 nach #2 eine sichtbare Kantenbedeckung gefunden werden konnte. Gleichzeitig steigt die mittlere Filmdicke von 150 auf 213nm an. Da dieser Faktor aber deutlich kleiner als die Erhöhung der Gesamtprekursorflussmenge ist, kann daraus geschlossen werden, dass das Wachstum weitgehend kinetisch limitiert ist. Jedoch beobachten wir in den dicken Bereichen eine sehr körnige Schichtstruktur, was auf instabiles Wachstum in den Maxima der Pulse hindeutet.

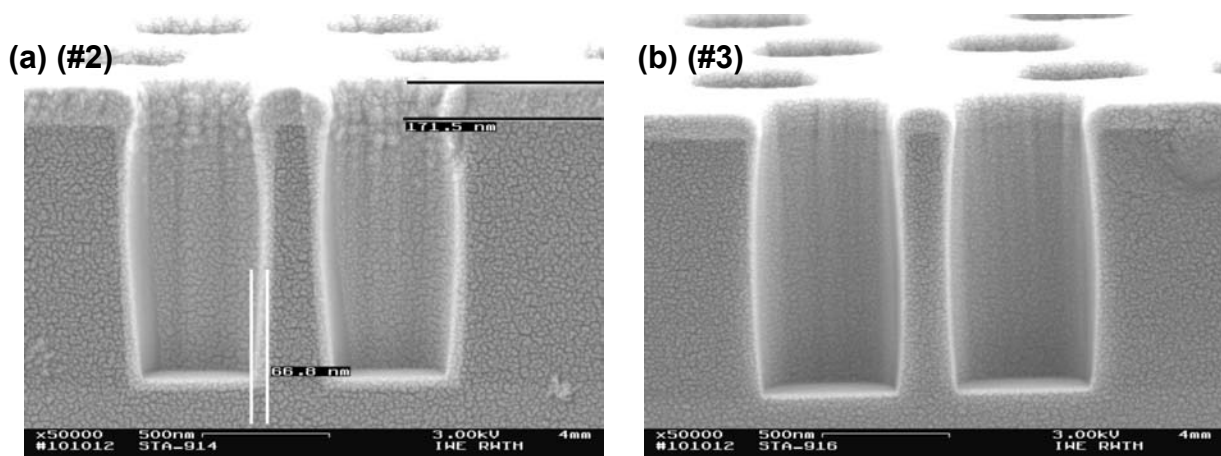


Abbildung 7.6: SEM Aufnahmen der zweiten und dritten Probe aus Tabelle 7.1 im Maßstab 1:50.000.

Mit einer zusätzlichen Erhöhung der Pulsfrequenz und der damit verbundenen weiteren Erhöhung der Prekursorflussrate von #2 nach #3 beobachten wir wieder deutlich glattere Schichten, was durch die größere Überlagerung der Pulse erklärt werden kann. Jedoch scheinen die Kantenbedeckung und auch die Filmdicke aufgrund der erhöhten Gasgeschwindigkeit bzw. einer zu kurzen Verweilzeit der Prekursoren wieder abzunehmen. Da das Lösungsmittel unter diesen Bedingungen einen wesentlichen Beitrag zur Gasbilanz macht, müssten hier Wege gefunden werden die Verweilzeit der Prekursoren zu erhöhen. Daher wird eine drastische Reduktion der Gesamtflussrate vorgeschlagen, was allerdings auch die Homogenität über dem gesamten Wafer nachteilig beeinflussen würde. Darüber hinaus muss geklärt werden, ob in den dünn beschichteten Bereichen die Stöchiometrie erhalten bleibt. Hier sind also weitere Optimierungsschritte nötig.

7.2 Elektrische Eigenschaften

Die Platin-Topielektroden wurden durch Sputterdeposition über Schattenmasken aufgebracht. Die Größe der kreisrunden Elektroden liegt zwischen 0,011 und 1,079mm² und in den meisten Fällen wurde die mittlere Elektrodengröße von 0,053mm² verwendet. Die Größe der Elektroden ist nicht so gut reproduzierbar wie beim Lift-Off Verfahren, sodass Fehler von bis zu 5% angenommen werden können. Die Charakterisierung der STA Proben konzentriert sich auf das Leckstrom- und Kapazitätsverhalten, sowohl der amorphen, als auch der nachkristallisierten Proben. Wie bereits oben erwähnt, mussten die Proben auf 700 – 800°C angelassen werden, um sie zu kristallisieren. In der Regel wurden die 1“ großen Proben geteilt, eine Hälfte wurde kristallisiert, während die andere amorph blieb. Nach dem Aufbringen der Elektroden wurden die Proben bei 500°C für 20min unter Sauerstoff thermisch nachbehandelt. Das Elektrodentempnen hat insbesondere bei den kristallinen Proben die Leckströme und die dielektrischen Verluste deutlich verbessern können. Wegen der möglichen Reaktion des TiN wurden die Proben auf diesen Elektroden nur bei 350°C nachbehandelt.

7.2.1 STA auf Platinelektroden

a) Kapazität und Verlusttangens

Abbildung 7.7 zeigt die Kapazität und den Verlustwinkel einer 78nm dicken Schicht mit einem Sr/Ta Verhältnis von 0,5 als Funktion der Vorspannung. Die Kapazität der amorphen Schichten ist innerhalb des gemessenen Bereichs vollkommen spannungsunabhängig. Der Verlustwinkel liegt im Bereich von 0,001 und ist ebenfalls sehr konstant. Für die kristalline Schicht beobachten wir einen Anstieg der Kapazität um etwa einen Faktor drei, allerdings steigt auch der Verlustwinkel um eine Größenordnung an. Auch die kristallinen Schichten zeigen eine geringe Abhängigkeit der Kapazität von der Vorspannung, d.h. die 'Tunability' liegt zwischen 2 und 3%.

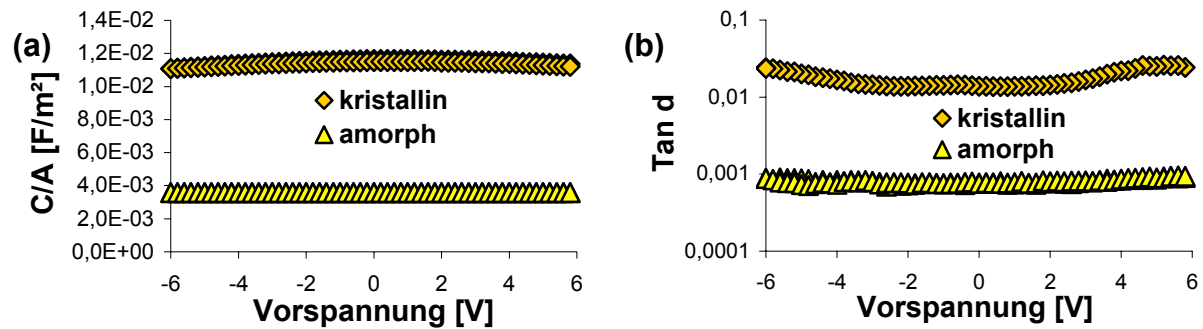


Abbildung 7.7: C-V Charakteristik (a) und Verlustwinkel (b) für eine 78nm dicke STA Schicht: Vergleich der wie-gewachsenen amorphen Schicht mit der nachträglich bei 700°C unter N₂ kristallisierten Schicht.

In der Übersichtsdarstellung, Abbildung 7.8, wird die Abhängigkeit der DK und des Verlustwinkels gegenüber der Schichtzusammensetzung gezeigt. Es ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den kristallinen und den amorphen Proben. Die amorphen Proben zeigen fast keine Stöchiometrieabhängigkeit der DK, jedoch steigt der Verlustwinkel für strontium-arme Schichten deutlich an.

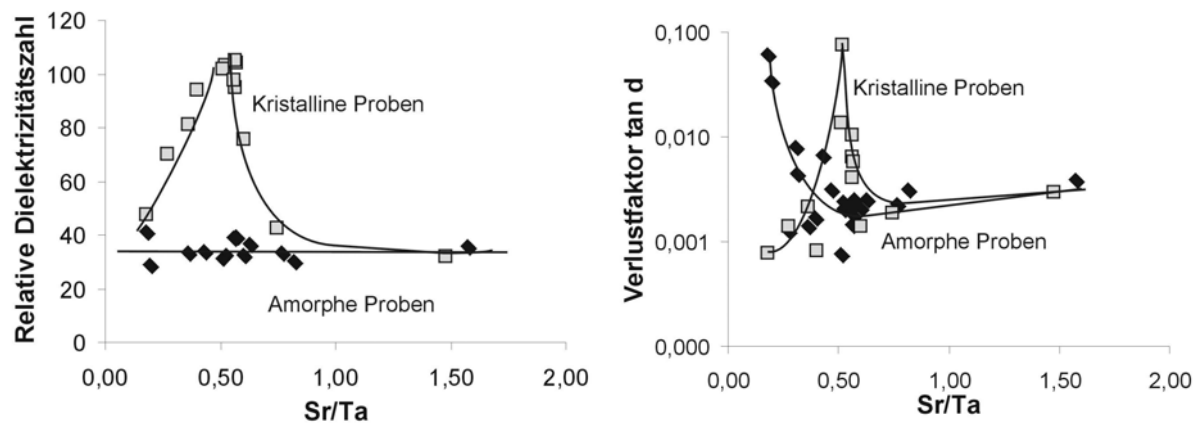


Abbildung 7.8: Relative Dielektrizitätszahl, ϵ_r , und Verlusttangens, $\tan\delta$, in Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Amorphe und kristalline Schichten sind durch verschiedene Symbole gekennzeichnet.

Dagegen ergibt sich bei den kristallinen Schichten ein klares Maximum der DK und auch der zuvor schon diskutierte hohe Verlustwinkel scheint auf den Bereich der stöchiometrischen Zusammensetzung begrenzt zu sein. Optimale Schichteigenschaften in Bezug auf die DK und $\tan\delta$ werden deshalb bei leicht tantalreichen Schichten ($\text{Sr}/\text{Ta} = 0,4 - 0,49$) gefunden, bei denen die STA Phase noch einphasig vorliegt. Bemerkenswert ist, dass sich für die bei hohem Strontiumgehalt beobachtete Perowskitphase kein Maximum ergibt und der Wert der DK sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von denen der amorphen Schichten unterscheidet.

Die Dickenabhängigkeit der Kapazität wurde für die stöchiometrischen Schichten untersucht. Dabei wurde durchgehend die aus der XRF Messung abgeleiteten Dicken verwendet, die für die kristallinen Proben gut mit der direkten Bestimmung durch XRR übereinstimmen. Für die amorphen Proben ergab XRR eine etwa 5% geringere Dichte, bzw. eine entsprechend größere Dicke. Auf eine entsprechende Korrektur der DK wurde in Anbetracht der sonstigen Unsicherheiten verzichtet.

In Abbildung 7.9 werden die Ergebnisse in einer Darstellung $\sim 1/C$ gegenüber der Schichtdicke zusammengefasst. Bei den amorphen Proben liefert die Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf eine Dicke von 0nm keinen Hinweis auf einen ‚dead layer‘. Die Streuung der Werte um die Ausgleichsgerade ist aber relativ groß, was einen Unsicherheitsbereich offen lässt und auch den relativ großen Fehler für ϵ_B erklärt. Dabei fällt auf, dass die höchsten Werte der DK für dünnere Schichten (10 – 30nm) gefunden werden. Diese Proben haben eine effektive relative Dielektrizitätszahl ϵ_r bis 45, während insgesamt ein Mittelwert von 35 angegeben werden kann.

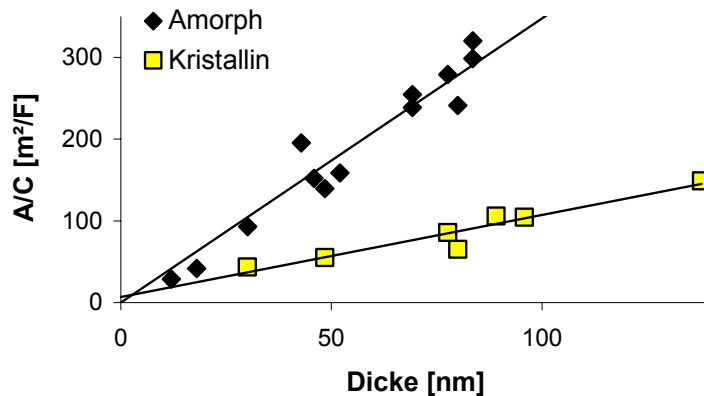


Abbildung 7.9: Inverse Kapazitätswerte gegenüber der Filmdicke für amorphe und kristalline Schichten.

Bei den kristallinen Proben ergibt die Ausgleichsgerade einen Wert von $\epsilon_i/t_i = 10 \pm 10$. Jedoch kann der Wert nur mit großem Fehler angegeben werden und es bleibt unsicher, ob überhaupt eine vom Bulk unterschiedliche Grenzschicht gefunden werden konnte. Die hier bestimmten Werte liegen am unteren Rand der Werte, die für BST gemessen wurden. Die Steigung der Geraden für die kristallinen Schichten, worüber die DK des massiven Materials bestimmt wird, lässt sich dagegen mit einem geringen Fehler von $\pm 5\%$ angeben. Die aus dem Diagramm entnommenen Werte für die DK des massiven Materials und für die Grenzschichtkapazität sind in Tab.7.2 zusammengestellt.

STA	Sr / Ta	ϵ_B (bulk)	ϵ_i / t_i [nm ⁻¹]	EOT _(i) [nm]
Amorph	0,44 – 0,57	36 ± 4	0	0
Kristallin	0,44 – 0,57	108 ± 5	10 ± 10	$0,39 \pm 0,39$

Tabelle 7.2: Werte der aus Abb. 7.8 separierten Bulk- und Interfacekapazität.

b) Leckstrom

Abbildung 7.10 zeigt charakteristische I-V Kurven für eine 48nm dicke amorphe Schicht und eine 30nm dicke kristalline Schicht. Das Leckstromverhalten der amorphen und der kristallinen Probe unterscheidet sich deutlich voneinander. Die amorphe Probe erreicht Werte unter 10^{-8} A/cm² bei angelegten 2500kV/cm, während die kristallisierte Probe diesen Wert schon bei 500kV/cm überschritten hat. Zudem zeigt die kristalline Schicht asymmetrisches Verhalten und vereinzelt Sprünge. Um die Nachvollziehbarkeit zu gewähren, wurden mehrere Leckstromzyklen durchfahren. Die amorphen Proben zeigen sehr gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Zyklen. Bei den kristallinen Proben beobachten wir, dass die anfänglich verschiedenen Steigungen im ersten Zyklus auf dem rechten Ast durch weitere Zyklen geglättet werden konnten. Die Asymmetrie bleibt aber im Wesentlichen erhalten. Dieses Verhalten entspricht qualitativ den Beobachtungen mit den BST Schichten (siehe 5. Kapitel).

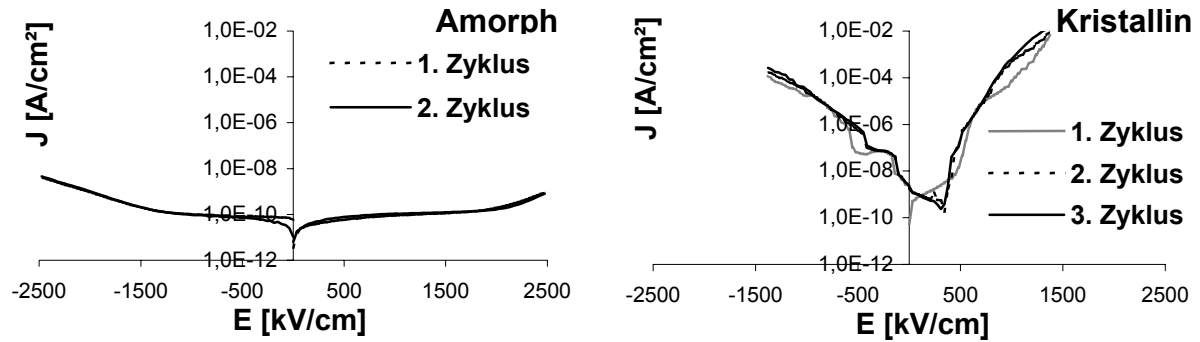


Abbildung 7.10: Verlauf der Leckstromkurve für mehrere Zyklen der 48nm dicken amorphen und 30nm dicken kristallinen Schicht. Diese durchlaufen die Spannungswerte von $0 \rightarrow +$, $0 \rightarrow -$, $0 \rightarrow +$ usw.

Die Asymmetrie scheint dagegen noch ausgeprägter was mit der höheren Kristallisationstemperatur erklärt werden kann. Wie in Kap. 5.1 gezeigt wurde, kommt es bei 700°C zur Rekristallisation der Platinkörner im Substrat sodass die Grenzfläche stark verändert wird und lokale Inhomogenitäten entstehen können. Diese Inhomogenitäten würden auch die schlechte Reproduzierbarkeit der Leckstromkurven (z. B. bei Proben ähnlicher Dicke und Zusammensetzung) erklären. Trotz dieser Unregelmäßigkeiten kann, wie beim BST, ein Trend von verbessertem Leckstromverhalten zu dünneren Filmen hin gefunden werden, siehe Abbildung 7.11. Dies deutet darauf hin, dass der aus den C-V Daten nicht zweifelsfrei nachweisbare 'dead layer' doch vorhanden ist. Innerhalb des Bereichs Sr/Ta: 0,3 - 0,8 ergibt sich jedoch keine signifikante Stöchiometrieabhängigkeit.

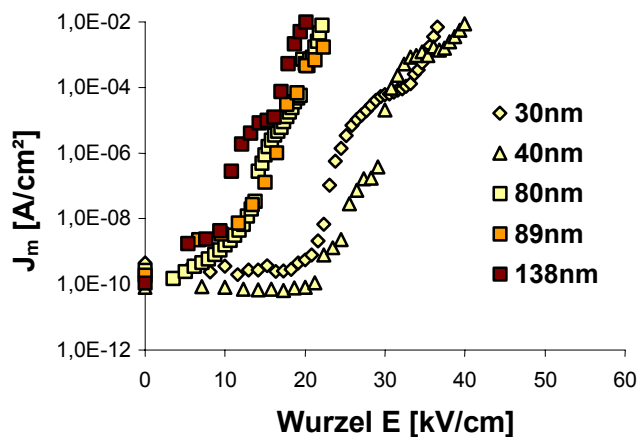


Abbildung 7.11: Dickenabhängigkeit des Leckstromes kristallisierter STA Proben in Schottky Darstellung. Bei den Werten handelt es sich um Mittelwerte zwischen dem linkem und dem rechtem Ast.

Die Leckstromkurven der amorphen Schichten sind weitgehend symmetrisch und sollen etwas genauer diskutiert werden. Abbildung 7.12 fasst die Ergebnisse für Schichten verschiedener Dicke und annähernd idealer Stöchiometrie in der Schottkydarstellung zusammen. Wir beobachten deutliche Schwankungen, jedoch keine systematische Abhängigkeit von der Schichtdicke. Bei allen in Abbildung 7.12 dargestellten Kurven gibt es im Prinzip zwei Bereiche: Der Bereich niedriger Felder befindet sich an der untersten Grenze des Messbereichs, der Bereich hoher Feldstärken folgt in der Schottkydarstellung einem linearen Verlauf. Dieser zweite Bereich konnte für die dickste Probe nicht erreicht werden, da das Limit der Spannungsversorgung bereits erreicht war (30V).

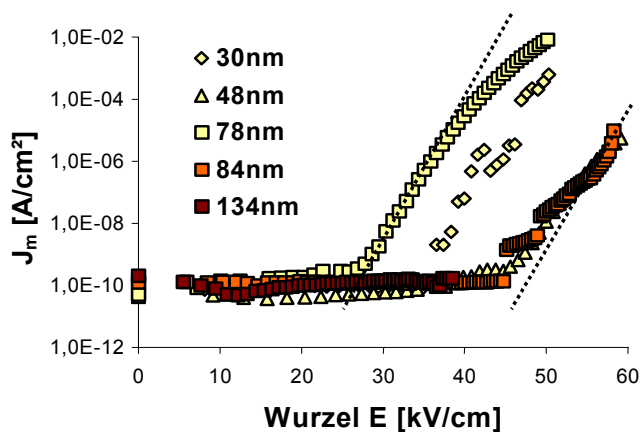


Abbildung 7.12: Darstellung der Leckstromkurven im Schottky Diagramm für verschieden dicke amorphe Schichten. Es ergibt sich kein systematischer Trend mit der Dicke. Der Schwankungsbereich ist durch die gestrichelten Linien markiert.

Auffallend ist die etwa gleiche Steigung im Hochfeld-Bereich der verschiedenen Dicken. Obwohl die Steigung deutlich kleiner ist als im Falle der kristallinen Proben, ergibt die unter Annahme einer Schottkyemission berechnete Dielektrizitätszahl mit Werten zwischen 0,55 und 0,65 immer noch keine physikalisch sinnvollen Werte. Unterschiedlich ist der Punkt, an dem die Steigung ansetzt und damit der auf $E = 0$ extrapolierte Wert.

Abbildung 7.13 zeigt die Abhängigkeit des Leckstromes von der Sr/Ta Zusammensetzung der amorphen Schichten ebenfalls in Schottkydarstellung. Abgesehen von den deutlich höheren Leckströmen für extreme Stöchiometrieabweichungen ($\text{Sr/Ta} = 0,18$ bzw. $1,57$) ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den kristallinen Schichten: Im Bereich zwischen 0,3 und 0,77 wird keine Systematik in der Variation des Leckstroms gefunden.

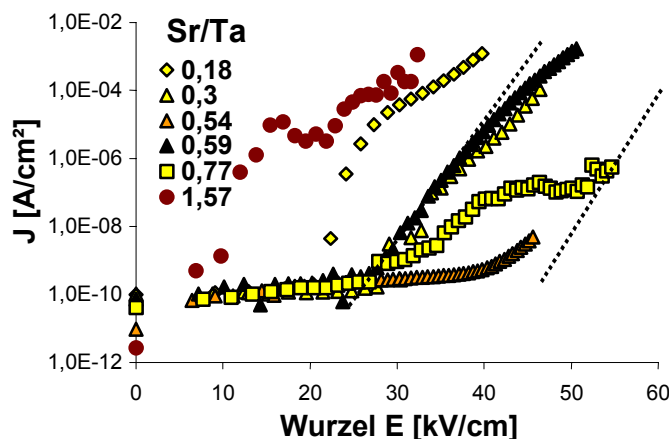


Abbildung 7.13: Abhängigkeit des Leckstromes von der Sr/Ta Zusammensetzung für amorphe Schichten. Die Schichtdicke liegt im Bereich von 48 – 96nm. Der Schwankungsbereich aus Abb 7.12 ist hier ebenfalls gestrichelt angegeben.

Die große Schwankungsbreite der Leckströme bei den amorphen Schichten ist etwas überraschend, da die Oberflächenmorphologie der Schichten ähnlich gut war (Kap. 7.1) und die Mikrostruktur des Platins wie bei der BST Abscheidung stabil sein sollte. Mögliche Erklärungen wären die Inhomogenitäten im Platinsubstrat, die sich aufgrund der insgesamt deutlich niedrigeren Leckströme im Vergleich zum BST bemerkbar machen könnten. Dies wird durch die niedrigen und gut reproduzierbaren Leckströme auf TiN Elektroden gestützt (s. Kap. 7.2.2). Dennoch sind die beobachteten Werte des Leckstroms sehr niedrig und für viele Anwendungen ausreichend. Man muss allerdings mit den in der Abbildung 7.12 und 7.13 gestrichelt eingezeichneten Schwankungen rechnen.

7.2.2 STA auf TiN

a) Kapazität und Verlusttangens

Wie oben bereits dargelegt, konnten keine kristallinen Schichten auf TiN Substraten hergestellt werden. Die Untersuchungen beschränken sich daher auf amorphe Schichten. Der Kapazitätsverlauf gegenüber der Spannung ist vergleichbar mit den Proben auf Platinsubstrat: Die amorphen Filme zeigen praktisch keine Spannungsabhängigkeit. Auch die oben beschriebene Abhängigkeit gegenüber der Filmzusammensetzung bleibt dieselbe. Die Werte für ϵ_r liegen etwa auf derselben Höhe, aber die Werte für den Verlustfaktor sind um ein bis zwei Größenordnungen über denen, die auf Platinsubstrat gemessen wurden. Abbildung 7.14 stellt den Verlauf mit der Strontium Konzentration dar. Wie oben wird auch hier ein Anstieg des Verlustfaktors mit höherer Tantalkonzentration festgestellt.

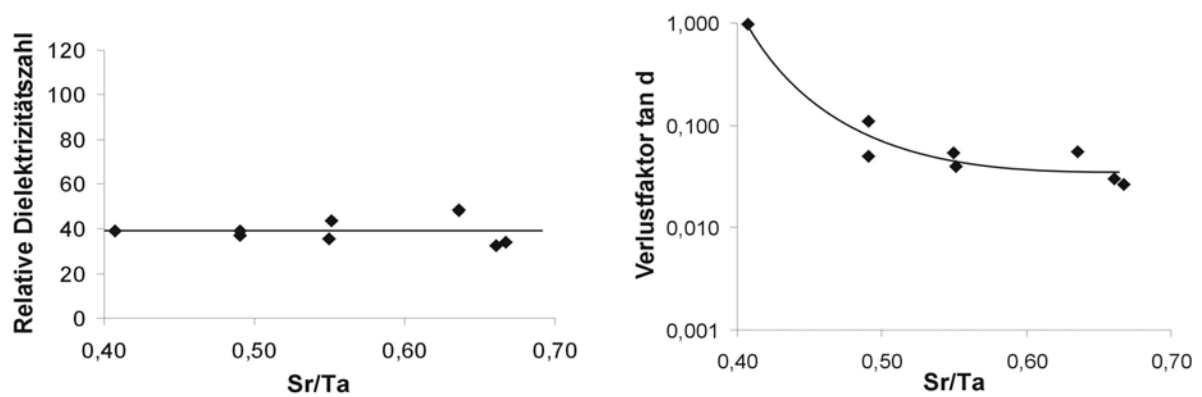


Abbildung 7.14: Relative Dielektrizitätszahl ϵ_r und der Verlustfaktor $\tan \delta$ gegenüber der Sr/Ta-Zusammensetzung für STA auf TiN-Substraten.

Die Dickenauswertung nach dem 'dead layer model' für annähernd stöchiometrische Proben auf TiN-Substrat zeigt keine Grenzflächenkapazität, siehe Abbildung 7.15. Die Permittivität für den Bulk, ϵ_B , ergibt ein Wert von 42 und liegt damit innerhalb der durch die geringe Zahl an Messpunkten bedingten Fehlergrenze im Bereich der Werte, die für STA auf Platin gemessen wurden.

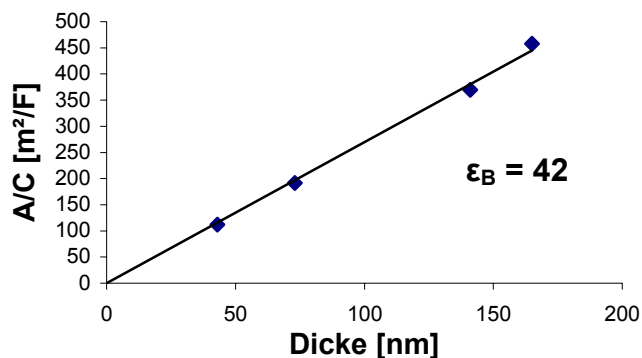


Abbildung 7.15: Inverse Kapazitätswerte gegenüber der Filmdicke für amorphe STA Schichten auf TiN-Substrat.

Aufgrund der unterschiedlichen Barrierenhöhen von Platin und TiN Substrat, kommt es zu einem unsymmetrischen Verhalten bei verschiedener Polung. Deshalb sind die beiden Äste im Schottkyplot getrennt gezeichnet. Obwohl eine etwas verschiedene Potentialverteilung über dem Schichtpaket vorliegt, liegen die Zweige für die Injektion von der Platinelektrode im unteren Bereich des Schwankungsbereichs der Platinelektroden (Abb.7.12). In Abbildung

7.16 sind zwei verschiedene Leckstromkurven für leicht abweichende Elementzusammensetzungen aufgetragen, dabei wird zwischen den beiden Kurven praktisch kein Unterschied beobachtet. Die bessere Reproduzierbarkeit unterstützt die obige Annahme, dass die Unregelmäßigkeiten auf Einflüsse des Platinsubstrats zurückzuführen sind.

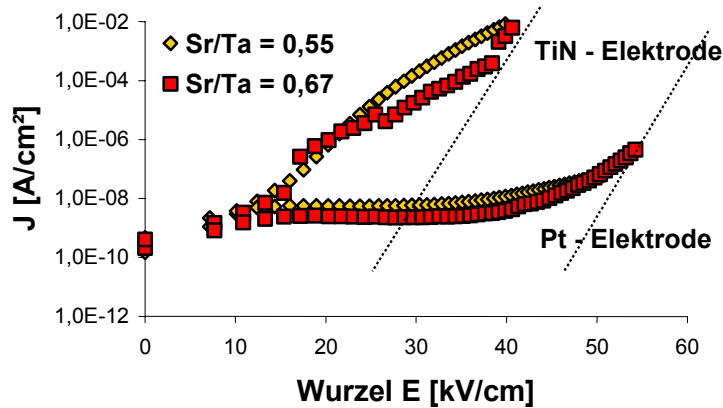


Abbildung 7.16: Leckstromkurven in Schottky Darstellung von 78nm dicken STA Proben mit TiN als Grundelektrode und Platin als Topelektrode. Leichte Abweichungen von der Zusammensetzung haben keinen wesentlichen Einfluss auf das Leckstromverhalten.

7.2.3 STA auf Silizium

Abschließend wird die Charakterisierung von MIS Kondensatoren diskutiert. Die Abscheidung der amorphen Schicht geschah ohne besondere Vorbehandlung des Siliziumsubstrates, d.h. auf das Entfernen der natürlichen Oxidschicht wurde verzichtet. Die Topelektroden wurden wie bereits beim Platinsubstrat mit Schattenmaske aufgebracht und anschließend bei 500°C getempert.

Abbildung 7.17 zeigt die C-V Charakteristik verschieden dicker Schichten. Wie bereits beim STO wird auch hier unabhängig von der Dicke eine negative Flachbandspannung gefunden. Der Verlauf der Hysteresis ist entgegen dem Uhrzeigersinn, was auf positive Ladungsträger und wiederaufladbare Fehlstellen im Oxid schließen lässt. Die Zahl der gebundenen Ladungen an der Grenzfläche zwischen dem Oxid und dem Silizium für die dünnste Probe (6nm) lag bei $D_{it} = 5 \cdot 10^{12}/\text{eVcm}^2$.

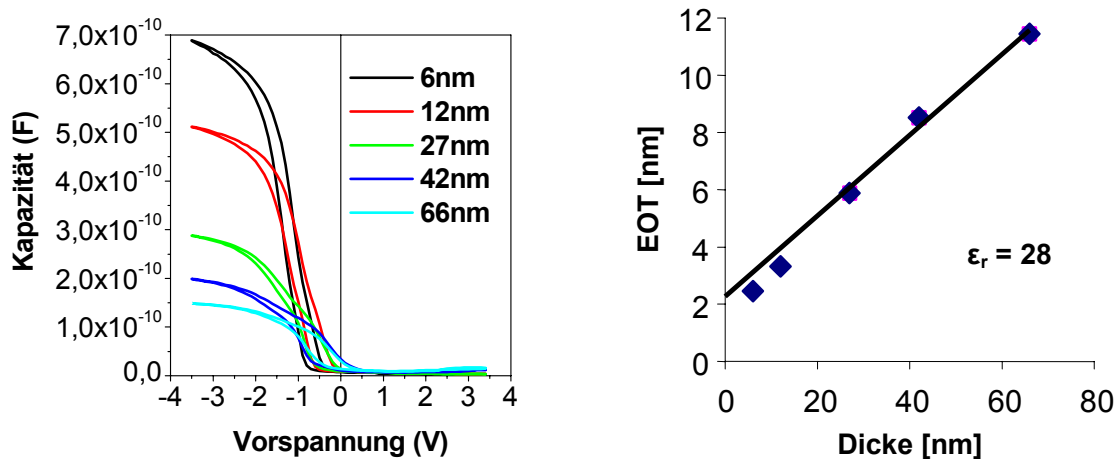


Abbildung 7.17: Kapazität von amorphen STA Schichten auf Siliziumsubstrat. Die EOT Werte werden aus dem Akkumulationsbereich der Kapazitätswerte entnommen.

In der Abbildung auf der rechten Seite werden die Kapazitätswerte aus dem Akkumulationsbereich, hier dargestellt durch die EOT, gegenüber der Dicke aufgetragen. Die Messpunkte liegen nicht genau auf einer Geraden. Bei der Bestimmung der Permittivität des massiven Materials (ϵ_B) aus der Steigung wurden die Werte bei kleinen Dicken nicht berücksichtigt, da diese Schichten mit Sr/Ta Verhältnissen von 0,8 bzw. 1,05 weit von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichen. Dennoch ergibt sich mit $\epsilon_B = 28$ ein kleinerer Wert als auf Platin- bzw. TiN_x -Substraten. Dieses Verhalten deutet auf eine Instabilität der SiO_x Grenzschicht hin: Wenn sich diese mit der STA-Schichtdicke verändert, ist eine einfache Auswertung nicht mehr möglich. Dieses Verhalten wird bei den kristallinen Schichten, wo Interdiffusion sichtbar wird (Abb. 7.4) offensichtlich.

Abbildung 7.18 zeigt den Verlauf der DK und der EOT Werte für die nachkristallisierten Schichten. Wir beobachten einen starken Anstieg der effektiven DK mit der Dicke. Bei geringen Dicken ergibt sich sogar ein Anstieg im EOT. Dies kann damit erklärt werden, dass die nichtstöchiometrischen Schichten in der Perowskit Struktur kristallisiert sind. Durch diese Unterschiede in Schicht und die Interdiffusion an der Grenzfläche (Kap.7.1) ist das einfache Zweischicht 'dead layer model' ist nicht mehr anwendbar.

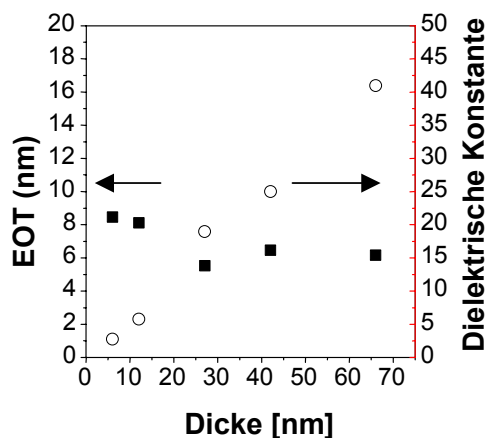


Abbildung 7.18: Die EOT-Werte (Quadrate) und DK-Werte (Kreise) der nachkristallisierten STA Proben auf Silizium.

Abbildung 7.19 zeigt die Leckstromkurven für amorphe STA Schichten auf Silizium. Die Leckströme sind insgesamt sehr niedrig. Wie bereits bei den STO Proben aus Kapitel 6.3, kann nicht direkt eine Dickenabhängigkeit gefunden werden, da der Leckstrom wahrscheinlich im Wesentlichen durch die SiO_x Grenzschicht limitiert wird.

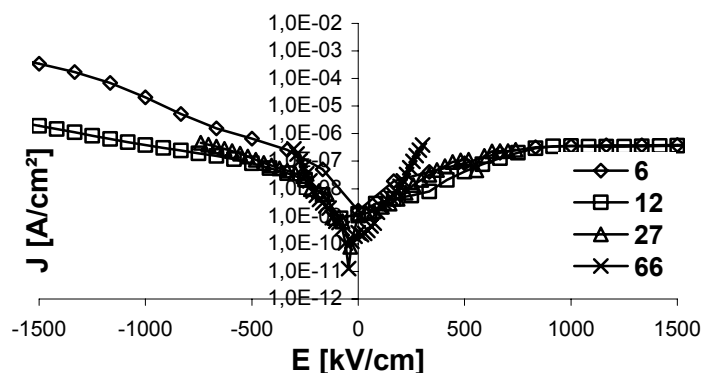


Abbildung 7.19: Leckstromkurven verschieden dicker amorpher STA Schichten auf Siliziumsubstrat.

7.3 Zusammenfassung

Für die MOCVD von STA aus einem mono-molekularen Prekursor wurde bei $\sim 500^\circ\text{C}$ ein Prozessfenster gefunden, in dem sehr glatte, amorphe Schichten abgeschieden werden können. Diese Schichten waren in der Dicke und der Stöchiometrie über 6" Wafer homogen, mit Abweichungen von $\sim 1\%$. Änderungen der Stöchiometrie sind durch geringfügige Änderungen der Abscheidtemperatur einstellbar. Zur Kristallisation der Schichten sind Temperaturen von mindestens 700°C nötig, was hohe Anforderungen an die Stabilität der Unterelektrode stellt.

Die elektrischen Eigenschaften der amorphen Schichten sind vielversprechend sowohl für Anwendungen in MIM als auch in MIS Kondensatoren. Für MIM Kondensatoren mit Platinelektroden ergibt sich eine nicht messbare Abhängigkeit der Kapazität von der Vorspannung. Werte für die DK liegen im Bereich von $\epsilon_r = 32 - 40$ und sind bemerkenswert unabhängig von Abweichungen der Stöchiometrie. Jedoch steigt der Verlustwinkel von den niedrigen Werten ($\tan\delta = 0,0008 - 0,0024$ bei $\text{Sr}/\text{Ta} \sim 0,5$) zu tantalreichen Schichten ($\text{Sr}/\text{Ta} < 0,4$) stark an. Die Leckströme liegen für Felder $< 700\text{kV}/\text{cm}$ unterhalb von $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$, was am Rande der Messempfindlichkeit liegt. Bei höheren Feldern wird im Schottkyplot ein linearer Anstieg beobachtet, dessen Einsatzpunkt jedoch starken Schwankungen unterliegt und möglicherweise mit der Rauigkeit der Substrate zusammenhängt. Diese Erklärung wird durch die bessere Reproduzierbarkeit der Leckströme von Schichten auf den deutlich glatteren TiN_x Elektroden gestützt. Für kristalline Schichten steigt die DK auf Werte um 110 an, jedoch steigen damit auch der Verlustwinkel und die Leckströme an. Die Eigenschaften der MIS Strukturen sind ohne Optimierung der Grenzschicht weitgehend durch diese beeinflusst. Die hier ohne weitere Optimierung erreichten Werte ($\text{EOT} = 2,5\text{nm}$) bei einem Leckstrom von $6 \cdot 10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ (bei 1V) sind jedoch vielversprechend.

8 Schichteigenschaften - 4: Oxide der Gr.-IVb Metalle

Im Zusammenhang mit dem Test der $M-(O-Pr^i)_2(tbaoac)_2$ Prekursoren (Kap. 4.2) wurden Wachstumsuntersuchungen über den Temperaturbereich von 350 bis 750°C durchgeführt. Damit konnten für alle drei Oxide, TiO_2 , ZrO_2 und HfO_2 , sowohl amorphe wie kristalline Schichten in-situ hergestellt werden. Das Wachstum wurde sowohl auf Platinelektroden als auch auf Siliziumwafern untersucht. Erste Tests der elektrischen Eigenschaften wurden vorwiegend an MIS Strukturen durchgeführt, da speziell ZrO_2 und HfO_2 aktuelle Kandidaten für den Einsatz als Gateoxide sind.

8.1 TiO_2

8.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Entwicklung der Kristallstruktur von TiO_2 mit der Abscheidetemperatur ist in Abb. 8.1 für die Abscheidung auf $SiO_2/Si(100)$ Substraten und auf $Pt/ZrO_2/SiO_x/Si$ Substraten dargestellt [56]. Die Diffusionsbarriere, bzw. Haftschrift aus TiO_2 unter dem Platin wurde in diesem Fall durch ZrO_2 ersetzt, um die XRF Messung der Schicht nicht zu verfälschen. Deshalb sind auch die Reflexe von ZrO_2 im Untergrund der Beugungsdiagramme zu sehen. Die Beugungsdiagramme wurden unter streifendem Einfall von 2° aufgenommen. Die Schichten wurden, wie bereits in Kapitel 4.2.1 besprochen, mit konstanter Pulszahl abgeschieden. Da die Filmdicke durch die Wachstumseffizienz beeinflusst ist, variiert die Dicke zwischen dem minimalen Wert von 9nm bei 400°C und dem maximalen Wert von ~ 25nm im Bereich des breiten Plateaus bei 450 - 550°C. Die Abnahme der Peakintensitäten bei den höchsten Temperaturen kann mit der Abnahme der Dicke oberhalb von 650°C erklärt werden.

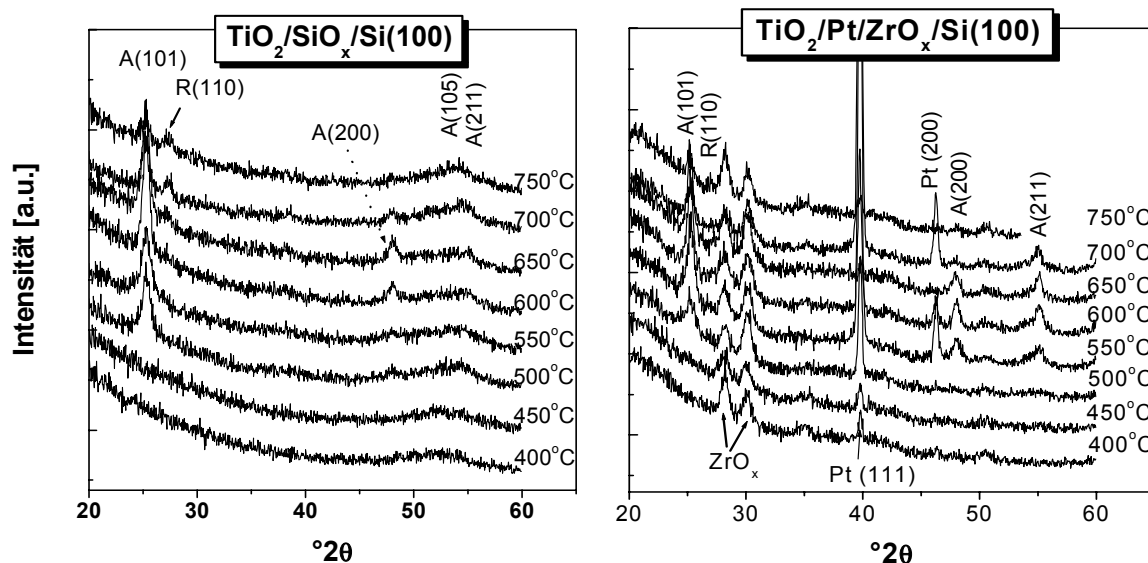


Abbildung 8.1: Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen in Dünnschichtgeometrie von TiO_2 Schichten, die bei verschiedener Wachstumstemperatur und auf verschiedenen Substraten gewachsen wurden. Links: Siliziumsubstrat und rechts: Platinsubstrat.

Für beide Substrate erfolgt der Übergang von amorphen zu kristallinen Schichten im Temperaturbereich zwischen 450 und 500°C. Als kristalline Phase bildet sich zuerst das Anastas (A) und bei Temperaturen oberhalb von 700°C wird ein Zweiphasengemisch beobachtet, da sich zusätzlich die Rutilphase (R) ausbildet. Hier scheint das Substrat einen Einfluss auf die Nukleation der zweiten Phase zu haben, da das Rutil auf Silizium schon bei 700°C deutlich zu erkennen ist, während es sich auf Platin erst bei 750°C andeutet.

Die Kornstruktur wurde an Bruchkanten von relativ dicken Schichten im SEM untersucht. Abbildung 8.2 zeigt als Beispiel eine, bei einer Temperatur von 550°C auf Platin abgeschiedene, ca. 180nm dicke, kristalline TiO_2 Probe. Wie gewachsen beobachten wir eine feinkörnige kolumnare Struktur. Durch nachträgliches Tempern unter Sauerstoff beobachten wir bei 650°C eine Vergrößerung der Kornstruktur. Bei 750°C erfolgt der Übergang von der Anastas Phase zur Rutil Phase und wir beobachten eine deutliche Vergrößerung der Körner und eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit.

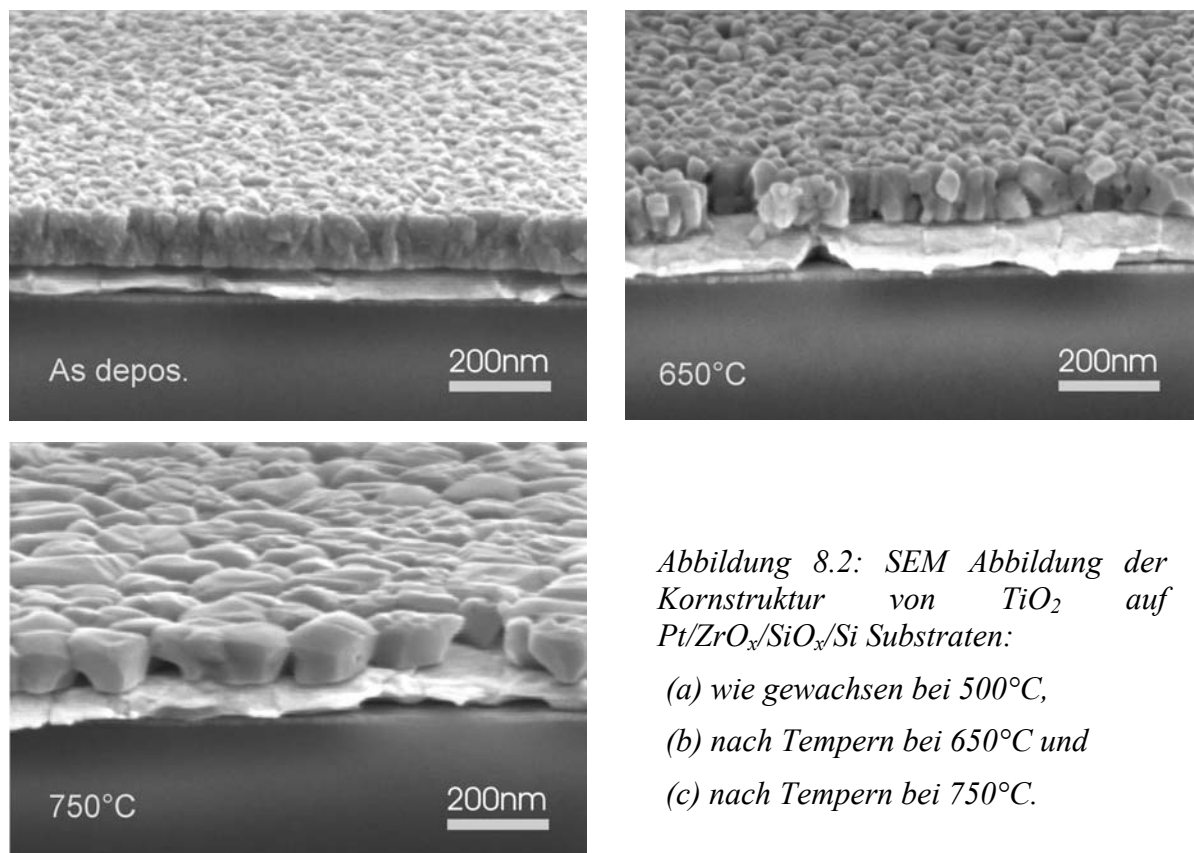


Abbildung 8.2: SEM Abbildung der Kornstruktur von TiO_2 auf $\text{Pt/ZrO}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}$ Substraten:

- (a) wie gewachsen bei 500°C,
- (b) nach Tempern bei 650°C und
- (c) nach Tempern bei 750°C.

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurde die Kraftmikroskopie eingesetzt. Abbildung 8.3 zeigt Beispiele für eine amorphe und eine kristalline Schicht auf Silizium. Hier wird eine sehr glatte Oberfläche mit einzelnen seltenen Unregelmäßigkeiten beobachtet. Abbildung 8.4 zeigt die Abhängigkeit der RMS Werte von der Suszeptortemperatur der sowohl auf Platin-, als auch Siliziumoberflächen abgeschiedenen TiO_2 Filme. Die bei tiefen Temperaturen abgeschiedenen, amorphen und mikrokristallinen Schichten liegen mit einem RMS Wert von $\sim 0,4$ bzw. $\sim 1,0\text{nm}$ in der Größenordnung der Rauigkeit des Substrats (siehe Kap.5.1.1). Bei höhern Temperaturen beobachtet man in Zusammenhang mit dem Kornwachstum und der Ausbildung der zweiten Phase einen deutlichen Anstieg der Rauigkeit.

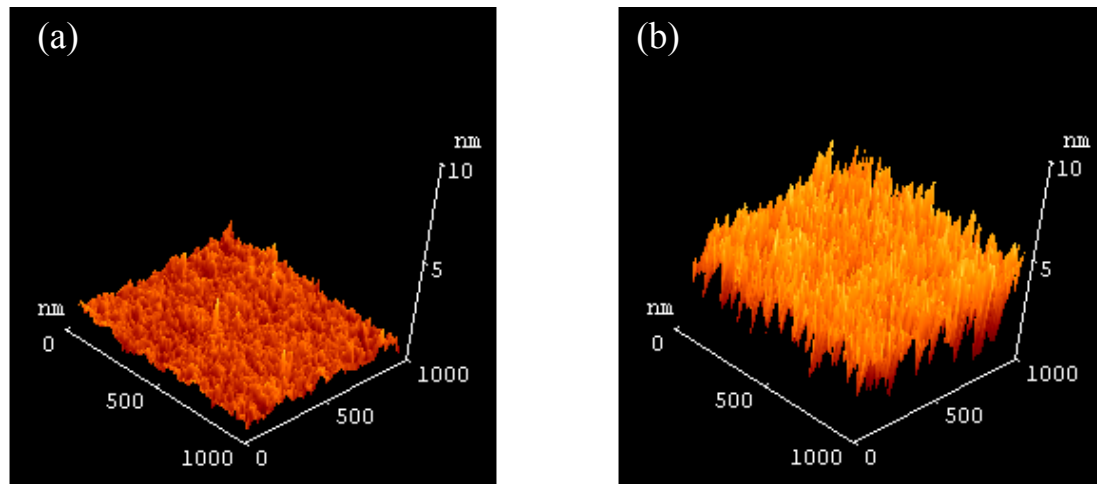


Abbildung 8.3: 3D-Darstellung der Topographie von TiO₂ Schichten auf Siliziumsubstrat:

(a) amorphe Schicht, $T_{dep} = 400^{\circ}\text{C}$, Dicke = 14nm und

(b) kristalline Schicht, $T_{dep} = 700^{\circ}\text{C}$, Dicke = 16nm

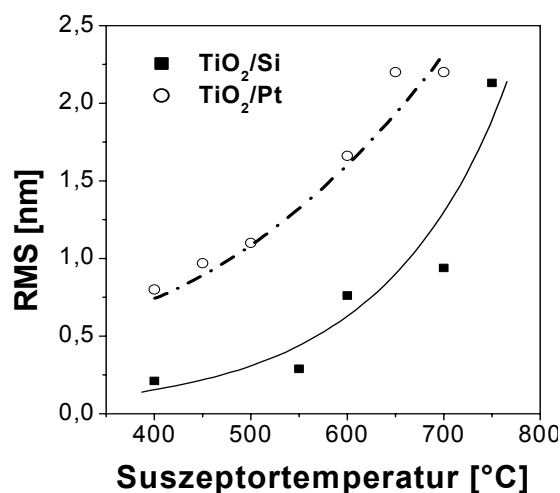


Abbildung 8.4: Abhängigkeit der Rauigkeit der TiO₂ Schichten von der Abscheidetemperatur für Wachstum auf Silizium- und Platinoberflächen. Die Schichtdicke liegt im Bereich zwischen 10 und 20nm.

8.1.2 Elektrische Eigenschaften

Die hier betrachteten Kondensatorstrukturen haben folgenden Aufbau: Pt/TiO₂/SiO_x/p-Si(100)/(Ga-In). Dabei wurde die Grundlektrode über eine GaIn-Legierung mit der Messspitze verbunden. Die Proben wurden grundsätzlich vor dem Aufbringen der Elektroden (lift off) für 10min bei 400°C unter Stickstoff getempert und nach dem Elektrodensputtern weitere 10min unter gleichen Bedingungen nochmals angelassen. In Abbildung 8.5 werden die C-V Charakteristiken verschieden dicker TiO₂ Schichten, die bei 500°C abgeschieden wurden, zusammengefasst. Die Charakteristiken zeigen ohne zusätzliche Temperaturbehandlung einen kleinen Höcker, der nach zusätzlicher Temperbehandlung bei höherer Temperatur verschwindet, und eine sehr kleine Hysterese. Die Flachbandspannung liegt bei 0,2 Volt.

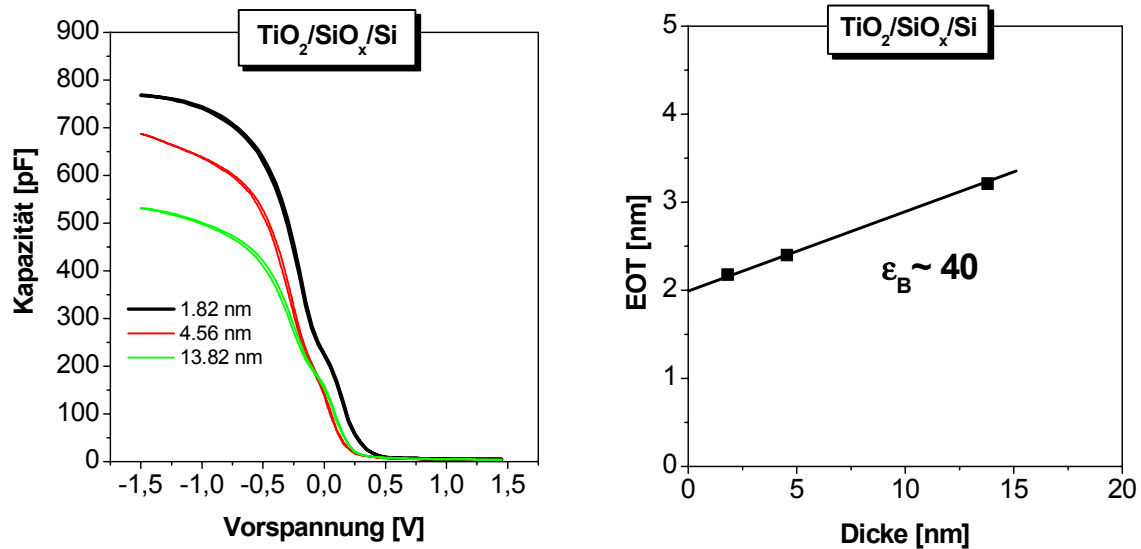


Abbildung 8.5: C-V Charakteristik verschieden dicker TiO_2 Schichten die bei 500°C auf p-Silizium abgeschieden wurden. Rechts sind die EOT Werte aus dem Akkumulationsbereich gegenüber der Dicke aufgetragen. Die aus der Steigung berechnete Permittivität des massiven TiO_2 ergibt sich zu $\epsilon_B = 40$.

Auf der rechten Seite in Abb. 8.5 wird die im Sättigungsbereich gemessene EOT gegen die Dicke der Schichten aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden errechnet sich eine Permittivität für das massive TiO_2 von 40, ein sehr hoher Wert für die Schicht aus vorwiegend Anatas. Ohne zusätzliche Optimierung des Prozesses ergibt sich auch für die Zwischenschicht mit einem EOT von 2nm schon ein recht guter Wert. Wie erwartet wäre TiO_2 von der C-V Charakteristik her ein sehr gutes Gateoxid, jedoch wird es wegen der relativ hohen Leckströme, siehe Abbildung 8.6, und der geringeren thermodynamischen Stabilität auf Silizium für diese Anwendung nicht in die engere Wahl einbezogen [148].

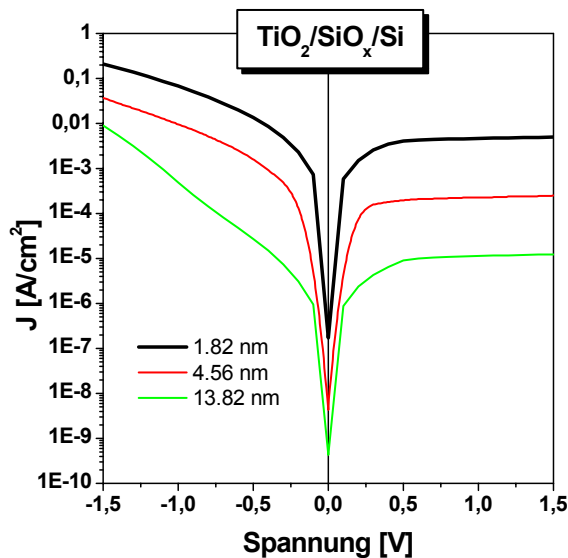


Abbildung 8.6: Leckstromkurven verschieden dicker TiO_2 Schichten auf p-Si(100).

8.2 ZrO₂

8.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Auch für das ZrO₂ erlaubt der neue Prekursor die effektive Abscheidung über einen breiten Temperaturbereich [56, 58]. Abbildung 8.7 fasst die Röntgenbeugungsdiagramme auf Siliziumsubstrat zusammen. Bei 400°C beobachten wir amorphe Schichten. Die kristalline Phase wird ab 450°C, und damit etwa 50°C tiefer als bei TiO₂, angedeutet. Von 450 – 600°C wird die tetragonale Phase (verzernte CaF₂ Struktur) beobachtet, wobei die Verbreiterung der Reflexe und das auftreten aller starken Reflexe auf eine feinkristalline Verteilung hindeutet. Oberhalb 600°C bildet sich zusammen mit einem Kornwachstum eine Vorzugstextur aus, so dass einige Reflexe in der Intensität abnehmen.

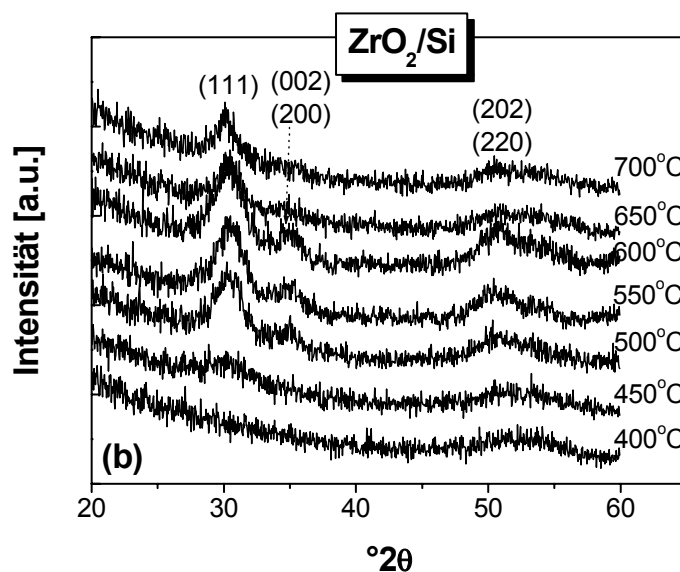


Abbildung 8.7: Unter streifendem Einfall aufgenommene Röntgenbeugungsdiagramme von ZrO₂ Schichten auf Si(100). Die Schichtdicke liegt zwischen 7 und 20 nm.

Ähnlich wie beim TiO₂ beobachten wir bei der amorphen Abscheidung sehr glatte Oberflächen und einen leichten Anstieg der Rauigkeit (RMS-Wert) bei kristallin gewachsenen Proben, siehe Abbildung 8.8.

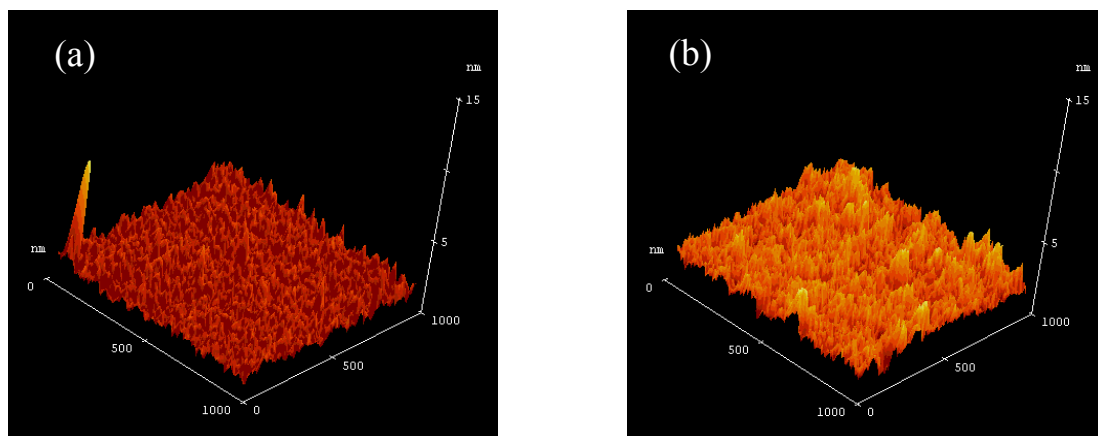


Abbildung 8.8: RKM von ZrO₂ auf Silizium: (a) amorphe Schicht, $T_{dep} = 400^{\circ}\text{C}$, Dicke = 13 nm, (b) kristalline Schicht, $T_{dep} = 600^{\circ}\text{C}$, Dicke = 20 nm.

8.2.2 Elektrische Eigenschaften

Die C-V Charakteristiken verschieden dicker ZrO_2 Schichten sind in Abbildung 8.9 gezeigt. Die Schichten wurden bei 550°C abgeschieden und anschließend bei 400°C für 10min angelassen. Nach der Deposition der Platinelektroden wurden sie nochmals für 10min bei 400°C getempert. Für die beiden dünnsten Schichten erfolgte dies in Formiergas und für die dickeren in N_2 . Man erkennt, dass nach dem Formiergastempen der Höcker in der C-V Kurve verschwindet und auch die Hysteresese reduziert ist. Damit können sehr glatte und steile Anstiege erreicht werden.

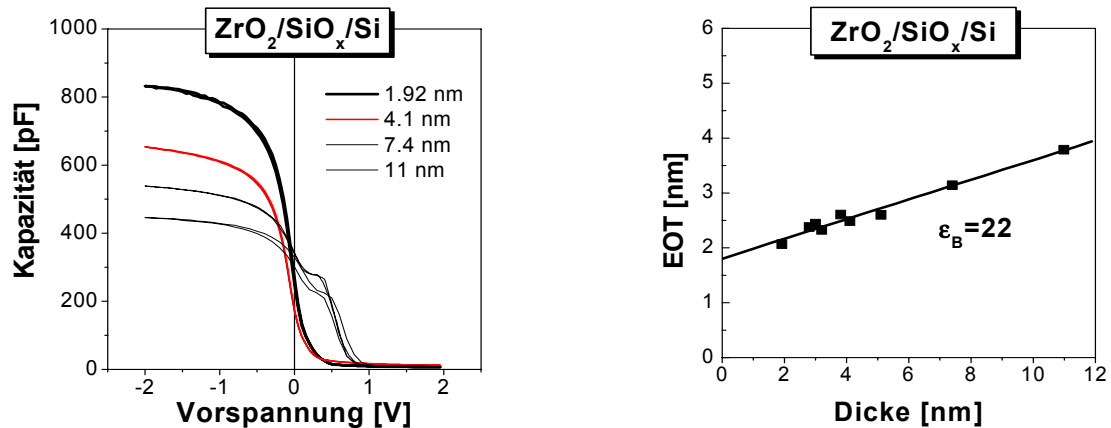


Abbildung 8.9: C-V Charakteristiken von ZrO_2 Schichten verschiedener Dicke. Die beiden dünneren Schichten wurden nach der Elektroden deposition in Formiergas bei 400°C angelassen. Auf der rechten Seite ist die aus der Kapazität in Akkumulationsbereich bestimmte EOT als Funktion der Schichtdicke dargestellt.

Auf der rechten Seite sind die EOT Werte als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Die aus der Steigung berechnete Permittivität des massiven ZrO_2 ergibt sich zu $\epsilon_B = 22$, was in Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist [148]. Der Achsenabschnitt ergibt eine Dicke von $\sim 2\text{nm}$, was sich auch hier auf die SiO_x Grenzschicht zurückführen lässt. Diese Grenzschicht begrenzt somit die Kapazitätswerte bei dünnen Schichten. Abbildung 8.10 zeigt das Leckstromverhalten der Schichten aus Abbildung 8.9. Die für die Oxidschicht charakteristischen Ströme im Akkumulationsbereich sind sehr niedrig. Allerdings beobachten wir einen steilen Anstieg für die dünnste Schicht.

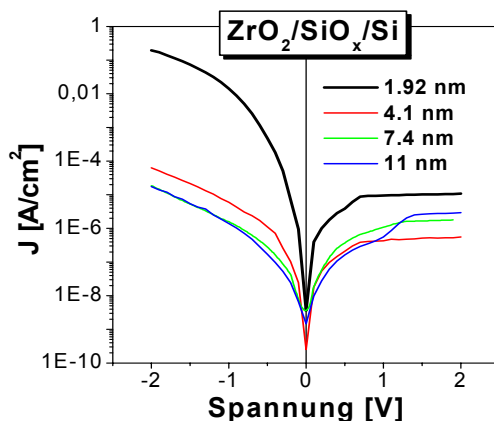


Abbildung 8.10: Leckstromverhalten der in Abb. 8.9 gezeigten ZrO_2 Schichten verschiedener Dicke.

8.3 HfO₂

8.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Die in Abbildung 8.11 zusammengefassten Röntgenbeugungsdiagramme zeigen auch für das HfO₂ unterhalb 400°C amorphe Schichten und zunehmende Kristallisation bei höheren Temperaturen [149]. Bei den gezeigten dünnen Schichten sind die Reflexe stark verbreitert so dass keine Unterscheidung zwischen der oft bei tiefen Temperaturen beobachteten tetragonalen Phase [150, 151] und der bei 700°C beobachteten stabilen monoklinen Phase (wie bei ZrO₂, verzerrte CaF₂-Phase) gefunden werden kann.

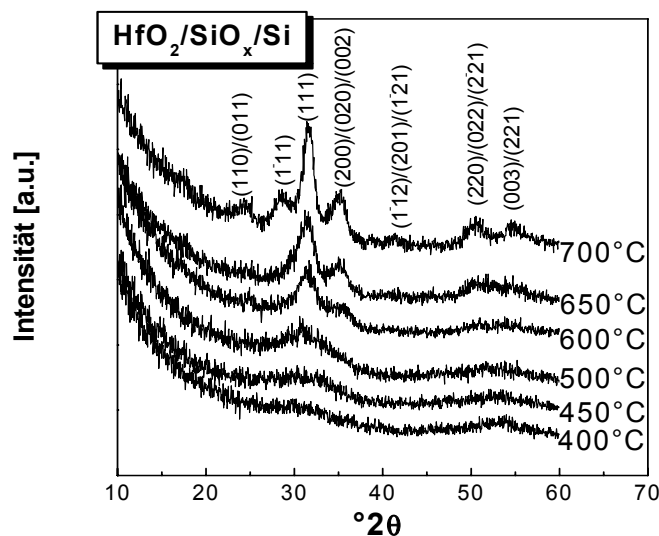


Abbildung 8.11: XRD Diagramme von HfO₂ nach Abscheidung bei verschiedenen Temperaturen. Die Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 7 und 11 nm.

Die Dichte der unbehandelten amorphen Schichten ist beim HfO₂ oft gering [152] und kann durch Tempern bei relativ tiefen Temperaturen deutlich erhöht werden ohne dass die Schicht kristallisiert. Dies wurde auch bei diesen Schichten in Messungen der Reflektivität der Röntgenstrahlen (XRR) beobachtet und ist in Abbildung 8.12 am Beispiel einer bei 400°C abgeschiedenen, amorphen Schicht gezeigt.

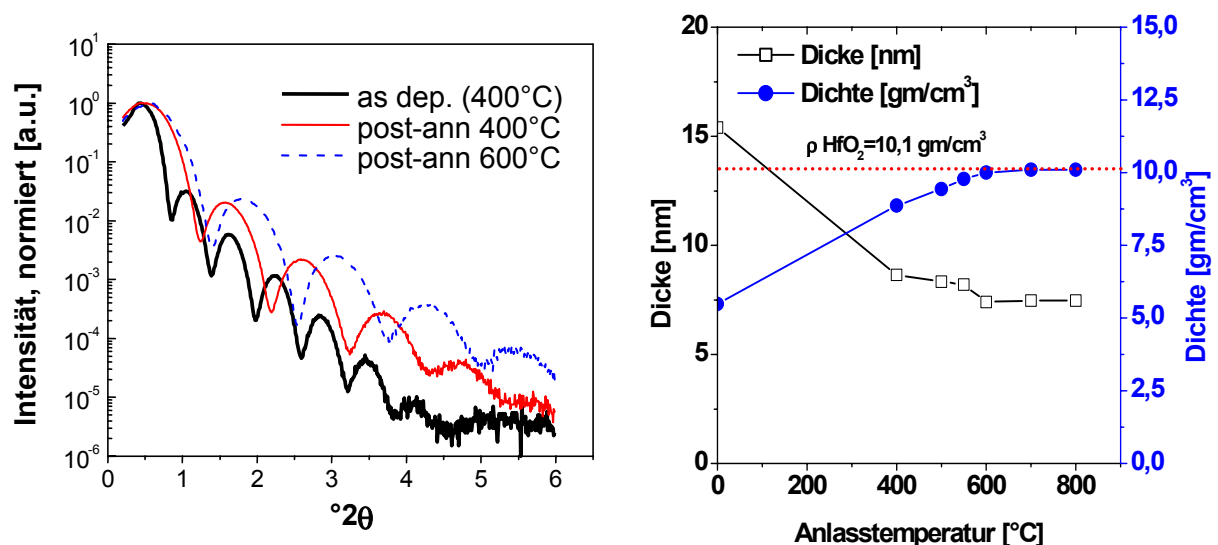


Abbildung 8.12: (a) Änderung der Reflektivität von Röntgenstrahlen, XRR, an einer bei 400°C deponierten Schicht mit dem Anlassen bei 400°C und 600°C. Rechts ist der Verlauf der daraus abgeleiteten Dicke, bzw. Dichte der Schichten dargestellt.

Schon bei einer Anlasstemperatur von 400°C sehen wir eine Verschiebung des Grenzwinkels der Totalreflektion und eine Vergrößerung der Wellenlänge der Dickenoszillationen. Die Verminderung der Schichtdicke ist gleichbedeutend mit der Erhöhung der Dichte. Dies zeigt zudem nochmals deutlich, dass bei diesem Reaktor die Suszeptortemperaturen deutlich unter den Temperaturen an der Waferoberfläche liegen. Eine weitere Erhöhung der Dichte wird dann zusammen mit der Kristallisation bei 600°C beobachtet, wo der Wert für die Dichte des massiven Materials von 9,7g/cm³ erreicht wird, der für die Dickenberechnung mittels XRF verwendet wurde. Um diese Änderungen bei der Auswertung der elektrischen Daten zu minimieren wurden die Schichten vor der Abscheidung der Topelektroden bei 400°C angelassen.

Die Oberflächenmorphologie am Beispiel einer 8nm dicken Schicht, die bei 425°C abgeschieden wurde, wird in Abbildung 8.13 gezeigt. Wir beobachten eine sehr glatte Oberfläche mit einem RMS von 0,35nm. Im Gegensatz zu obigen Ergebnissen für ZrO₂ und TiO₂ wird im Fall von HfO₂ nur eine schwache Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit mit der Wachstumstemperatur gefunden, siehe Abbildung 8.14.

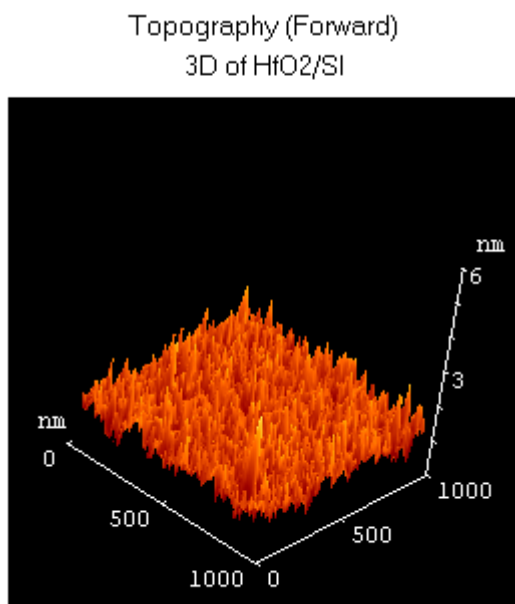


Abbildung 8.13: RKM Abbildung der Oberflächenstruktur einer bei 425°C auf Silizium deponierten 8nm dicken HfO₂ Schicht.

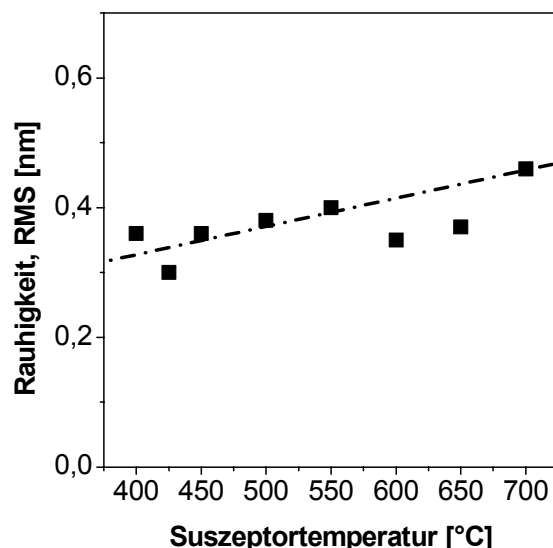


Abbildung 8.14: Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Depositionstemperatur für Schichtdicken von 7 - 11nm.

8.3.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 8.15 zeigt Beispiele der C-V Charakteristiken von verschiedenen dicken Schichten, die bei 550°C abgeschieden wurden. Nach der Deposition der Platintopelektrode wurden diese Schichten für 10min bei 400°C in Formiergas angelassen. Mit zunehmender Dicke wird eine Hysterese in den C-V Kurven sichtbar. Die Flachbandspannung liegt bei 0,5V, ein Wert, der bei allen Schichten beobachtet wurde, die nach der Deposition der Platinelektroden getempert wurden.

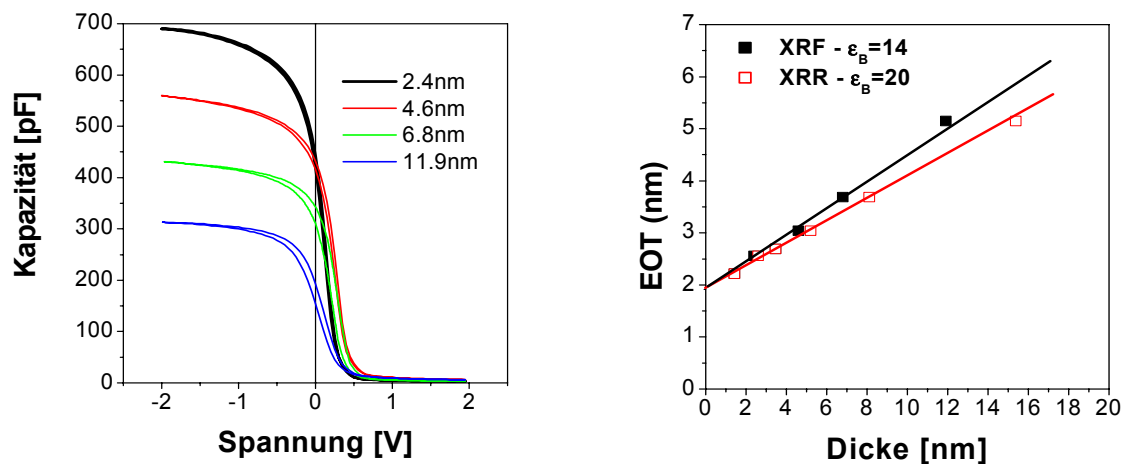


Abbildung 8.15: C-V Charakteristiken für HfO₂ Schichten verschiedener Dicke, die bei 550°C abgeschieden wurden. Rechts die aus dem Akkumulationsbereich bestimmten EOT Werte. Die Schichtdicken wurden sowohl mit XRF (bei Annahme der idealen Dichte), als auch direkt mit XRR bestimmt.

Auf der rechten Seite werden die aus der Sättigungskapazität im Akkumulationsbereich berechneten EOT Werte zusammengefasst. Diese Schichten hatten noch nicht die optimale Dichte erreicht, sodass die Dicke direkt aus XRR bestimmt werden muss. Zum Vergleich ist die aus der XRF bestimmten Dicke verwendet, die einen Minimalwert der Dicke darstellt. Ähnlich zum ZrO₂ erhalten wir ein ϵ_B von 20 das recht gut mit Literaturwerten übereinstimmt [148] und eine Grenzschichtdicke von ~ 2 nm. Der Leckstrom ist für dieselben Schichten in Abbildung 8.16 dargestellt. Wir beobachten einen starken Anstieg der dünnsten Schicht, die durch Nachbehandlung aber noch optimiert werden kann.

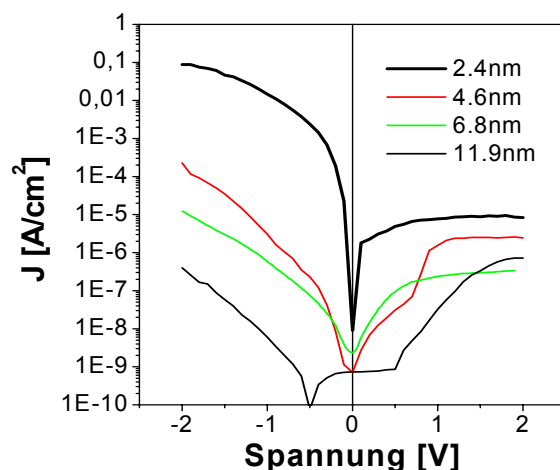


Abbildung 8.16: Leckstrom am Beispiel der oben betrachteten, bei 550°C abgeschiedenen Schichten.

8.4 Zusammenfassung

Mit dem neuen Prekursor konnten Schichten aller drei Metalloxide über einen großen Temperaturbereich abgeschieden werden. Somit können sowohl amorphe wie kristalline Schichten deponiert werden. Das Schichtwachstum ist gut kontrolliert und führt zu sehr glatten Schichten. Die beobachteten elektrischen Eigenschaften entsprechen den Erwartungen: Die aus den Dickenserien extrahierten DK der massiven Materialien entspricht den Literaturwerten für monolithische Keramiken, bzw. den besten Schichten [148]. Jedoch sind die Werte für die effektive Kapazität bzw. die EOT durch die amorphe Grenzschicht aus SiO_x limitiert. Dies wird in Abbildung 8.17 verdeutlicht. Hier werden die EOT Werte gegenüber dem Leckstrom bei 1V für verschiedene Schichten zusammengefasst.

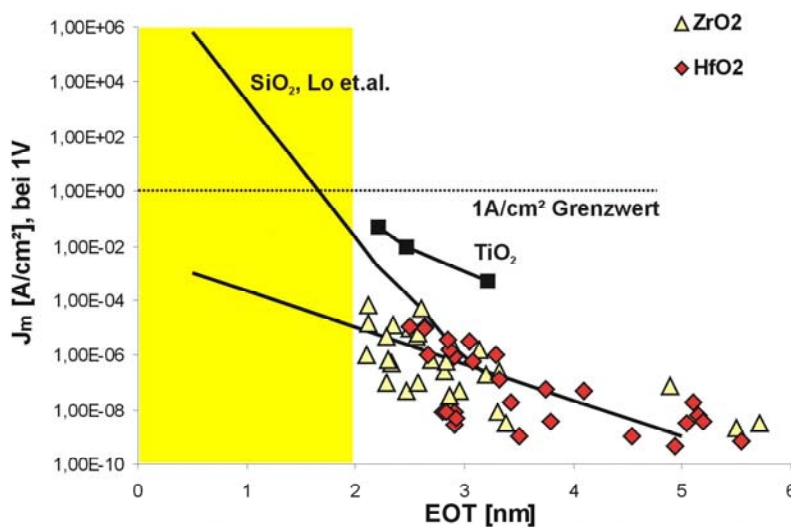


Abbildung 8.17: Die gemessenen EOT Werte gegenüber dem Leckstrom bei 1V für TiO_2 , ZrO_2 und HfO_2 MIS Kondensatoren im Vergleich zu den Werten für reines SiO_2 (dargestellt in der oberen Gerade). Die gepunktete Linie zeigt das Leckstromlimit für technologische Anwendungen. Die untere Gerade zeigt die Extrapolation der hier gemessenen Werte.

Zudem ist in obiger Abbildung das SiO_2 als Referenz eingetragen [153]. Für EOT Werte unterhalb von 2nm erfolgt der Übergang zum direkten Tunneln und man beobachtet einen exponentiellen Anstieg des Leckstromes. Von den Gruppe IVb-Oxiden hat das TiO_2 zwar die höchste DK, es hat aber auch den höchsten Leckstrom. ZrO_2 und HfO_2 erreichen für $\text{EOT} > 2$ ähnliche Leckströme wie das SiO_2 , jedoch setzt aufgrund der größeren physikalischen Dicke das direkte Tunneln später ein, was bedeutet, dass der Anstieg des Leckstromes mit kleinerem EOT langsamer erfolgt, wie durch die untere Extrapolationslinie angedeutet ist. Die elektrischen Eigenschaften der Schichten selbst sind vielversprechend, jedoch beobachten wir hier eine Begrenzung auf $\text{EOT} \sim 2\text{nm}$. Diesem Wert entspricht in etwa der Dicke der Grenzschicht aus SiO_2 die im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert wurde. Für die Anwendung der Schichten ist deshalb die Kontrolle der Grenzschicht von entscheidender Bedeutung, wie es z.B. von Almeida und Baumvol [154] ausführlich diskutiert wird.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden MOCVD Prozesse entwickelt, um dünne Schichten aus verschiedenen hoch- ϵ Materialien abzuscheiden. Der Anwendungsbereich dieser Dielektrika reicht von Kondensatoren mit metallisch leitenden Elektroden, MIM-Strukturen, für DRAMs und integrierten Kondensatoren bis zu MIS-Strukturen, die als Gateoxid in FETs Anwendung finden. Deshalb gliedert sich die Arbeit auch in zwei Aspekte, einen mehr methodischen Teil über die MOCVD von Oxiden und einen weiteren über die Charakterisierung und Bewertung der Schichten. Letzterer wurde nach den Materialien in verschiedene Kapitel aufgeteilt, BST auf Pt, BST auf Si, STA, Gruppe-IVb-Oxide. In dieser Zusammenfassung werden zuerst die MIM danach MIS Anwendungen diskutiert.

Die Prozessentwicklung und -optimierung ist für alle Materialsysteme im 4. Kapitel zusammengefasst. Der Reaktor der Serie AIX-2600G3, der ursprünglich für die Herstellung von III-V Halbleiter konzipiert wurde, konnte erfolgreich für die Abscheidung von oxidischen, hoch- ϵ Materialien modifiziert werden. Wichtigste Veränderungen waren dabei die Abscheidung bei niedrigem Druck und unter Sauerstoff, sowie die Implementierung von ‚liquid delivery‘ Verdampfersystemen. Hier wurden zwei verschiedene kommerzielle Systeme verwendet: Der LDS-300B Verdampfer der Firma ATMI und der von der Firma AIXTRON vertriebene TRIJET Verdampfer. Für beide Systeme wurde der Prozess zur BST Abscheidung mit kommerziellen Prekursoren ($\text{Ba}(\text{thd})_2$, $\text{Sr}(\text{thd})_2$, $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{thd})_2$) optimiert. Durch die Prekursoren bedingt war das Prozessfenster auf $T > 520^\circ\text{C}$ begrenzt. Die genauere Untersuchung beschränkte sich auf kristalline Schichten, die ab 565°C hergestellt wurden. Hier wurde eine gute Homogenität über 6“ Wafer in Bezug auf Dicke und Stöchiometrie erreicht. Als besonderer Vorzug des TRIJET Verdampfers wurde die unabhängige Verdampfung aus mehreren Quellen ausgenutzt, um spezielle Nukleationsschichten zu deponieren.

Im Unterschied zum BST wurde das STA mit einem mono-molekularen Prekursor, Sr-(Ta-methoxy)-ethoxide, abgeschieden. Dabei wurde bei $\sim 500^\circ\text{C}$ ein Prozessfenster gefunden, in dem sehr glatte, amorphe Schichten abgeschieden werden können. Diese Schichten waren in der Dicke und der Stöchiometrie über 6“ Wafer homogen, mit Abweichungen im von $\sim 1\%$. Änderungen der Stöchiometrie sind durch geringfügige Änderungen der Abscheidtemperatur einstellbar. Zur nachträglichen Kristallisation der Schichten waren Temperaturen von mindestens 700°C nötig, was hohe Anforderungen an die Stabilität der Unterelektrode stellt.

Anschließend wurden Tests eines neuen Prekursors für das Titan, und analog für die anderen Gruppe-IVb Metalle, $\text{M}(\text{O-iPr})_2(\text{tbaoac})_2$, die an der RUB hergestellt wurden, vorgestellt. Auch für diese Systeme wurden Prozesse mit kontrolliertem Wachstum glatter Schichten mit exzellenter Homogenität entwickelt. Das breite Prozessfenster erlaubte die Abscheidung sowohl amorpher als auch kristalliner Schichten. Zusätzlich werden neuartige Untersuchungen zur Kompatibilität von Prekursoren am Beispiel des STO vorgestellt. Obwohl der neue Prekursor die Abscheidung von reinem TiO_2 bei deutlich tieferen Temperaturen erlaubt als das $\text{Ti}(\text{O-iPr})_2(\text{thd})_2$, hat sich gezeigt, dass er bei tiefen Temperaturen nicht mit dem Strontiumprekursor kompatibel ist. Diese Beeinflussung ließe sich nur durch unpraktikabel lange Pausen zwischen den Abscheidungen der beiden Metalle verhindern.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen zu Keimbildung und Wachstum der Schichten lag in der Untersuchung des BST Systems, insbesondere bei BST(70/30) und reinem STO. Hier wurde die Nukleation auf Platin $\langle 111 \rangle$ im Detail untersucht. Unter Benutzung der neuen Methode der Leitfähigkeitsmessung mit dem RKM konnten dabei zwei Nukleationsbereiche un-

terschieden werden: Bei Temperaturen unter 600°C beobachten wir eine homogene Nukleation und bei Temperaturen oberhalb 600°C, wo die Oberflächendiffusion sehr viel schneller wird, wurde heterogene Nukleation an den Korngrenzen des Platins beobachtet. Bei diesen hohen Temperaturen wächst BST mit einer praktisch perfekten $\langle 001 \rangle$ Faserstruktur auf Platin $\langle 111 \rangle$. Diese Orientierungsbeziehung ist unabhängig von der, durch Änderung des Sr/Ba Verhältnisses einstellbaren, Gitteranpassung an das Platin, und kann mit der für die MOCVD spezifischen, durch Adsorbate veränderten Oberflächenenergie erklärt werden. HRTEM zeigt perfekte Grenzflächen und das Verschwinden der bei tiefen Temperaturen beobachteten planaren Defekte, d.h. Antiphasen- und Zwillingsgrenzen innerhalb der Körner. Die Schichten wachsen mit sehr geringer Rauigkeit, so dass bei dünnen Schichten die Rauigkeit weitgehend durch das platiniierte Substrat bestimmt wird.

Die für die technische Anwendung interessante Darstellung der Kapazitätsdichte gegenüber dem Leckstrom ist in Abbildung 9.1. zusammengefasst. Dazu werden die Leckströme, hier bei $\pm 2V$, sowohl vom positiven, als auch vom negativen Ast, gemittelt. Für die Kapazitätswerte werden die Maximalwerte angegeben. Die Dicken der hier eingezeichneten, leicht titanreichen BST/STO Filme variiert zwischen 15 und 125nm.

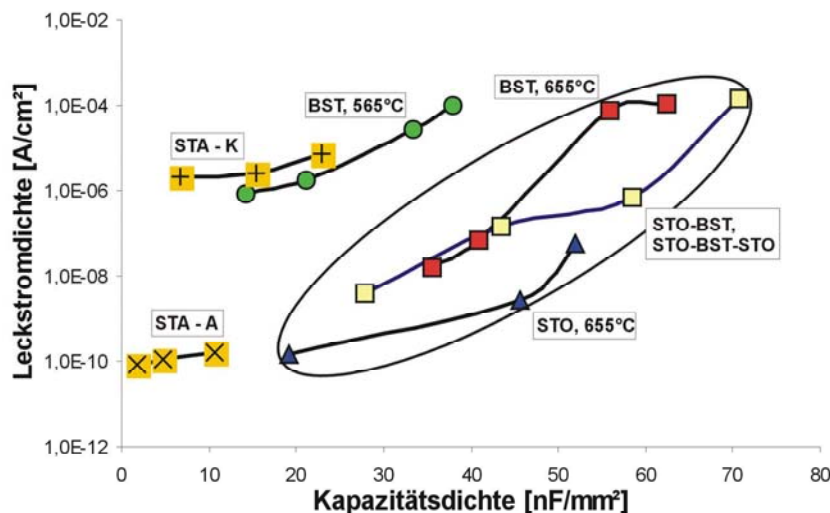


Abbildung 9.1: Leckstrom bei gemittelter Spannung von $\pm 2V$ gegenüber der Kapazitätsdichte im Überblick verschieden dicker Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen und mit verschiedenem Aufbau gewachsen wurden.

Trotz der ungewöhnlichen Zunahme des Leckstromes mit der Dicke kristalliner BST Schichten bei Auftragung gegenüber dem angelegten Feld, zeigt die in Abbildung 9.1 gewählte Auftragung für vorgegebene Spannung einen Anstieg des Leckstroms mit der durch eine Reduzierung der Dicke erhöhten Kapazitätsdichte. Hier gilt es zu beachten, dass sich der Verlauf der Kurven bei anderer vorgegebener Spannung ändern kann. Zudem wird die effektive Kapazität speziell bei den hoch- ϵ Perowskiten durch den Einfluss der Grenzschicht („deadayer“) begrenzt.

Im Wesentlichen befinden sich alle $\langle 001 \rangle$ texturierten BST Filme innerhalb der eingezeichneten Ellipse. Die STO Proben liegen bei niedrigeren Leckströmen, aber kleineren Kapazitätswerten. Das bei 565°C abgeschiedene BST zeigt deutlich schlechteres Verhalten. Dies korreliert mit den Untersuchungen der Mikrostruktur. Hier wurden polykristallines Wachstum und planare Defekte innerhalb der Körner beobachtet. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen normal gewachsenem BST und den hier erstmals untersuchten Mehrlagensystemen mit der 2nm dicken STO Schicht an der Unterelektrode. Bei dicken Schichten, d.h. niedrigen Kapazitätsdichten, ist die Grenzschicht gegenüber den reinen BST Schichten praktisch vernachlässigbar. Jedoch ergibt sich bei dünnen Schichten ($\leq 30\text{nm}$) eine deutliche Erhöhung der

Kapazitätsdichte bzw. eine Verringerung des Leckstromes. Hier besteht noch weiteres Optimierungspotential, insbesondere dann, wenn in diese Betrachtungen noch weitere Materialien miteinbezogen werden.

Das zweite für die technische Anwendung wichtige Problemfeld betrifft die Konformalität der Abscheidung. Während die Schichten sehr gut kontrolliertes Wachstum mit glatten Oberflächen zeigen und die erwarteten hohen Werte für die DK erreichen, wird innerhalb der hier benutzten Prozessfenster keine konforme Abscheidung erreicht. Bessere Konformalität wird mit den benutzten Prekursoren bei deutlich tieferen Abscheidetemperaturen erreicht. Hier bieten sich ‚Zweistufenprozesse‘ mit Abscheidung bei tiefer Temperatur und nachträglichem thermischen Anlassen an.

Als Alternative zum BST für Anwendungen bei denen die Spannungsabhängigkeit der DK (Tunability) nicht erwünscht ist, wurde STA untersucht. Die elektrischen Eigenschaften der amorphen Schichten sind viel versprechend, sowohl für Anwendungen in MIM als auch in MIS Kondensatoren. Für MIM Kondensatoren mit Platinelektroden ergibt sich eine verschwindend kleine Abhängigkeit der Kapazität von der Vorspannung (Tunability < 0,001%). Die Werte für die DK liegen im Bereich von 35 - 40 und sind bemerkenswert unabhängig von Abweichungen der Stöchiometrie. Jedoch steigt der Verlustwinkel von den niedrigen Werten ($\tan\delta \sim 0,001$) bei $Sr/Ts \sim 0,5$ mit höherer Tantalkonzentration ($Sr/Ta < 0,4$) stark an. Die Leckströme liegen für Felder <600kV/cm unterhalb von 10^{-9} A/cm², was am Rande der Messempfindlichkeit liegt. Bei höheren Feldern wird im Schottkyplot ein linearer Anstieg beobachtet, dessen Einsatzpunkt jedoch starken Schwankungen unterliegt und möglicherweise mit der Rauigkeit der Substrate zusammenhängt. Dementsprechend liegt der Bereich der amorphen STA Schichten (STA-A) in Abbildung 9.1 bei sehr niedrigen Leckströmen. Für kristalline Schichten (STA-K) steigt die DK auf Werte um 110 an, jedoch steigen damit auch der Verlustwinkel und die Leckströme stark an.

Die Eigenschaften der MIS Strukturen auf Silizium <001> sind ohne Optimierung weitgehend durch die sich beim Wachstum bildende SiO_x Grenzschicht beeinflusst. Genauere Untersuchungen des Wachstums wurden im Zusammenhang mit der Abscheidung von STO an Querschnittsproben im HRTEM durchgeführt. Dabei lässt sich festhalten, dass die Grenzschicht aus SiO_x sehr schnell wächst und für die anvisierten Gateoxiddicken von wenigen Nanometern schon nahezu ihren Sättigungswert erreicht. Der Sättigungswert hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab und lässt sich damit einstellen. Darüber hinaus haben wir festgestellt, dass die Zwischenschicht in der reaktiven Umgebung der CVD wesentlich schneller wächst als unter rein thermischen Oxidationsbedingungen. Deshalb sind sehr niedrige Partialdrücke nötig, die dann jedoch zur unvollständigen Zersetzung der Prekursoren und damit zu Kohlestoffablagerungen führen. Der entscheidende Schritt zur technischen Anwendung müsste deshalb in der Entwicklung von Prekursoren liegen, die eine größere Reaktivität mit Sauerstoff als das Substrat haben bzw. die kohlenstofffrei sind. Während es für Titan eine Auswahl an möglichen Alternativprekursoren gibt, ist dies für Strontium leider nicht der Fall.

Die STO Schichten selbst zeigen polykristalline Struktur und wachsen sehr gut kontrolliert mit geringer Rauigkeit. Die elektrischen Eigenschaften der dünnen Schichten werden trotz der guten DK von STO ($\epsilon_r \sim 200$) durch die Zwischenschicht bestimmt, so dass nur ein effektives EOT von 4nm erreicht wird. Konsistent mit dieser dicken Zwischenschicht scheint auch der Leckstrom dadurch begrenzt und zeigt damit kaum eine Abhängigkeit von der Stöchiometrie des STO.

Die Eigenschaften der amorph abgeschiedenen STA Schichten auf Silizium sind deutlich besser. Die hier erreichten Werte, EOT = 2,5, bei einem Leckstrom von $6 \cdot 10^{-4}$ A/cm² bei einem Volt Vorspannung sind wie Abbildung 9.2 zeigt mit den hier erreichten Werten für ZrO₂ und

HfO₂ vergleichbar und damit vielversprechend. Für die kristallinen Schichten beobachten wir trotz der erwarteten höheren DK des massiven Materials eine Erhöhung der EOT, die durch Reaktionen an der Grenzfläche erklärt werden kann.

Diese Werte werden in Abbildung 9.2 mit den ausführlicheren Untersuchungen an den Gruppe-IVb Oxiden, die momentan als aussichtsreichste Kandidaten für die nächste Generation von Gateoxiden gelten, verglichen. ZrO₂ und HfO₂ haben zwar nur eine DK von ~20, sie sind aber thermodynamisch stabil auf Silizium und zeigen geringe Leckströme. Zudem wird in der Abbildung das SiO₂ als Referenz eingetragen. Für EOT Werte unterhalb von 2nm erfolgt der Übergang zum direkten Tunneln und man beobachtet einen exponentiellen Anstieg des Leckstromes. Von den Gruppe IVb Oxiden hat das TiO₂ zwar die höchste DK, aber auch den höchsten Leckstrom. ZrO₂ und HfO₂ erreichen für EOT > 2 ähnliche Leckströme wie das SiO₂, jedoch kann aufgrund der größeren physikalischen Dicke erwartet werden, dass das direkte Tunneln später einsetzt und der Anstieg des Leckstromes mit kleinerem EOT langsamer erfolgt, wie durch die untere Extrapolationslinie angedeutet ist.

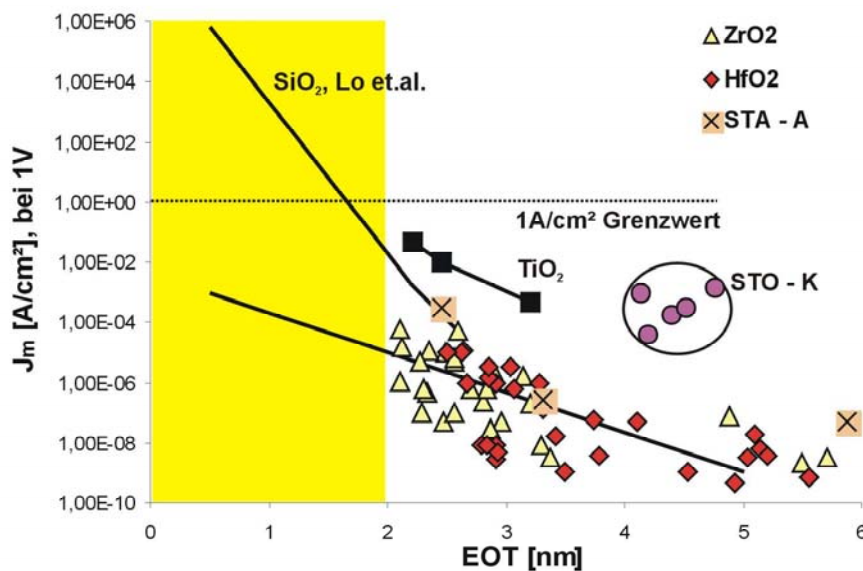


Abb.9.2: Darstellung der Abhängigkeit des Leckstroms von der EOT für verschiedene MIS Kondensatoren. Literaturwerte für SiO₂ sind als Referenz eingezeichnet.

Die elektrischen Eigenschaften der Schichten selbst sind vielversprechend, jedoch beobachten wir hier eine Begrenzung auf EOT ~ 2. Dies entspricht in etwa der Dicke der Grenzschicht aus SiO₂ die im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert wurde. Für die Anwendung der Schichten ist deshalb die Kontrolle der Grenzschicht von entscheidender Bedeutung.

10 Literaturverzeichnis

- [1] A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer Nature, **406** (2000) p.1032, 2000
- [2] ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors
- [3] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**/10 (2001) p.5243-5275
- [4] R.H. Dennard, United States Patent 3387286, July 14, 1967
- [5] T. Morihara, Y. Ohno, T. Eimori et. al., Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) p.4570
- [6] Kim, K.N.; Lee, J.Y.; Lee, K.H, et. al., Proc. on VLSI Technology (1997) p.9
- [7] D.E. Kotecki, J.D. Baniecki, H. Shen et al., IBM J. Res. Dev. **43**-3, 367 (1999)
- [8] A. Tombak et. al., IEEE Microwave Wirel. Com. Let. **12** (2002) p. 3-5
- [9] F. Zimmermann, M. Voigst, C. Weil, R. Jakoby, P. Wang, W. Menesklou, E.Ivers-Tiffée, J. Europ. Cer. Soc. **21** (2001) 2019-2023
- [10] C. Basceri, S.K. Streiffer, A.I. Kingon and R. Waser, J. Appl. Phys., vol. **82** (1997) p. 2497-2504,
- [11] Y. Imanaka, T. Shioga, J.D. Baniecki, Fujitsu Sci. Tech. J., **38**/1 (2002) p.22-30
- [12] Erfahrungsaustausch mit AIXTRON AG (2003)
- [13] M.J. Crosbie, P.J. Wright, H.O. Davis, A.C. Jones, et. al., Chem. Vap. Dep. **5** (1999) p. 9-12
- [14] R. Waser: Nanoelectronics and Information Technology, Wiley-VCH (2003), Kap. 13, Seite 364
- [15] F. Fitsilis, Dissertation, Aachen, RWTH 2002, ISSN 0944-2952
- [16] R.D. Shannon, J. Appl. Phys. **73**, 348 (1993)
- [17] L.L. Hench and J.K. West, 'Principles of Electronic Ceramics', Wiley & Sons, 1990
- [18] F.S. Galasso: Perovskites and High-Tc-Superconductors, Gordon and Breach Sci.Publ., NY (1990)
- [19] Y. Xu: Ferroelectric materials and their application, 1991, North-Holland Publ.
- [20] G. Arlt: Werkstoffe der Elektrotechnik, Vorlesungsmanuskript, RWTH Aachen (1989)
- [21] D. Richter in Neue Materialien für die Informationstechnik, Ferienschule (2001) Forschungszentrum Jülich GmbH
- [22] M. Itoh et.al., Phys. Rev. Letters, **82**/17 (1999) p.3540-3543
- [23] T. Yagi et. al., Physika B **316-317** (2002) 596-599
- [24] G.A. Smolenskii, K.I. Rozgechev (1954) aus Landolt-Börnstein: Ferroelectric Oxides, III/16a, New Series, Springer Verlag, Berlin (1981)
- [25] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, J. Appl. Phys. **58** (1985) p.1619-1625
- [26] M.H. Frey, L. Xu, P. Han, D.A. Payne, Ferroelectrics **206/207** (1998) p. 337-353

- [27] T.M. Shaw, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 263 (2000)
- [28] J.F. Scott et. al., *Integr. Ferroel.* **4** (1994) p.61
- [29] Cheol Seong Hwang, *Materials Science and Engineering* **B56** (1998) p.178-190
- [30] J-H. Ahn, J-H. Park, Ho-Gi Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **32** (1998) p.1513-1516
- [31] D.G. Schlom, J.H. Haeni, *MRS Bulletin*, **27**, p. 198, March 2002
- [32] R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) p.3014
- [33] R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm, *Nature* **293** (2001) p.468.
- [34] K.J. Hubbard, D.G. Schlom, *J. Mater. Res.*, **11/11** (1996) p. 2757 – 2776
- [35] D.G. Schlom, J.H. Haeni, *MRS Bulletin*, **27**, p.198, March 2002
- [36] P. Ehrhart aus Neue Materialien für die Informationstechnik, Band der Ferienschule, Forschungszentrum Jülich (2001)
- [37] C.E. Morosanu: *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, *Thin Films Science and Technology*, Elsevier (1990) p.163-176
- [38] P. Ehrhart and R. Waser, In *Handbook of Advanced Ceramics*, S. Somiya et al., eds., Elsevier Inc. (2003) p.517-535
- [39] A.C. Jones, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) p.2576-2590
- [40] C.H. Peng, S.B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) p.1799-1812
- [41] M.L. Hitchman, K.F. Jensen: *Chemical Vapor Deposition*, Academic Press, London (1993)
- [42] C.M. Foster: *Chemical Vapor Deposition of Ferroelectric Thin Films in “Thin Film Ferroelectric Materials and Devices”*, p.167-197, R. Ramesh, Kluwer
- [43] C.H. Peng, S.B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) p.1799-1812
- [44] R.G. Gordon, S.T. Barry, R.N.R. Broomhall-Dillard, D.J. Teff, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **10** (2000) p.201-211
- [45] F. Weiss, J. Lindner, J.P. Senateur, et. al., *Surf. Coat. Techn.* **133-134** (2000) p. 191-197
- [46] J. Lindner, F. Weiss, J.P. Senateur, et. al., *J. Europ. Ceram. Soc.* **19** (1999) p.1435-1437
- [47] P. Schäfer, *Doktorarbeit*, RWTH-Aachen (2001)
- [48] Laboratoires d'Electronique Philips, *European Patent* EP 0334433B1
- [49] J.K. Platten, J.C. Legros: *Convection in Liquids*, Springer, New York (1984)
- [50] H. Schlichting: *Grenzschicht-Theorie*, G. Braun, Karlsruhe (1982)
- [51] G.B. Stringfellow: *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy*, Academic Press, Boston (1989)
- [52] „Chemie“, Hans Rudolf Christen, 1984, Verlag Diesterweg
- [53] S.T. Rogers and K.F. Jensen, *J. of Appl. Phys.* **83** (1998) p.524
- [54] P.C. VanBuskirk, R. Gardiner, P.S. Kirlin, and S. Kruphanidi, *J. of Vac. Sci. Technol.* **A10** (1992) p.1578

- [55] J.-H. Lee, J.-Y. Kim, J.-Y. Shim and S.-W. Rhee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) p.3033
- [56] R. Bhakta, F. Hippler, A. Devi, S. Regnery, P. Ehrhart, R. Waser, *Chem. Vap. Dep.* **9** (2003) p.295
- [57] U. Patil, M. Winter, H.-W. Becker, A. Devi, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) p.2177
- [58] R. Thomas, S. Regnery, P.Ehrhart, R. Waser, U. Patil, R.Bhakta, and A. Devi, Vortrag auf der AMF-4 (2003), zur Veröff. eingereicht bei Integr. Ferroel.
- [59] R. Becker, A. Baunemann, A. Devi, F. Hippler, H.-W. Becker, R. Thomas, P.Ehrhart, Vortrag auf der AMF-4 (2003), zur Veröff. eingereicht bei Integr. Ferroel.
- [60] Y. Kojima, H. Kodakura, Y. Pkahara, M. Matsumoto, T. Mogi, *Int. Ferroelectrics* **18** (1997) p.183
- [61] D-O. Lee, P. Roman, C-T. Wu, W. Mahonay, M. Horn, P. Mumbauer, M. Brubaker, R. Grant, J. Ruzyllo, *Microelectronic Engineering*, **59** (2001) p.405
- [62] B-G. Chae, W-J. Lee, I-K. You, S-O. Ruy, M-Y. Jung, B-G. Yu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L729
- [63] Advanced Technology Materials, Inc., Operating Manual LDS-300B, Version 5.2
- [64] Homepage AIXTRON: www.aixtron.com
- [65] Erfahrungsaustausch mit der Firma Aixtron, 2002
- [66] Erfahrungsaustausch mit Chemielabor, IWE-1, Aachen
- [67] R. Jenkins, J.L. de Vries: *Practical X-Ray Spectroscopy*, Macmillen & Co.Ltd, London-Basingstoke (1970)
- [68] RIGAKU Industrial Corp., ZSX 100e Instruction Manual (2001)
- [69] J. F. Watts, J. Wolstenholme: *An Introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley, 2003
- [70] U. Breuer, W. Krumpfen, F. Fitsilis, *Anal. Bioanal. Chem.* **375** (2003) p. 906-911
- [71] PCPDFwin 1.3, Joint Commitee on Powder Diffraction Standards (1997)
- [72] I.C. Noyan, J.B. Cohen: *Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer NY (1987)
- [73] A. Segmüller, Murakami: X-ray Diffraction Analysis of Strain and Stresses in Thin Films in "Analytical Techniques for Thin Films (Treatise on Materials Science and Technology)", **27**, K.N. Tu, R. Rosenberg (eds.), Academic Press (1988) p.143-200
- [74] F. Fitsilis, S. Regnery, P. Ehrhart, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, M. Dauelsberg, P. Strzyzewski, and H. Juergensen, *J. of the Europ. Ceram. Soc.* **21** (2001) p.1547-1551
- [75] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) p. 930
- [76] G. Binnig and H. Rohrer, *Sci. Am.* **253** (1985) p.50
- [77] SIS, Bedienungsanleitung RSM (2001), vol. 1.2
- [78] Informationen von SIS und JEOL
- [79] T.G. Rochow, P.A. Tucker: *Introduction to Microscopy by Means of Light*, Plenium Press, New York (1994)

- [80] Analytical Methods, O. Seeck, **32**. IFF-Ferienkurs 2001
- [81] HP4284A Precision LCR Meter Operation Manual, HP Part No. 04284-90020, Hewlett Packard (1996)
- [82] A.I. Kingon, S.K. Streiffer, C. Basceri, S.R. Summerfelt, MRS Bulletin **21/7** (1996) p.46
- [83] C. Zhou and D.W. Newns, J. Appl. Phys. **82** (1997) p.3081
- [84] E.H. Nicollian, J. R. Brews: MOS physics and technology, JohnWiley&Sons (1982)
- [85] M. Goryll, Seminarunterlagen, ISG, August 2001
- [86] D.K.Schroder: Semiconductor Material and Device Characterization, 2nd ed., p. 350, John Wiley & Sons, New York (1998)
- [87] K.Lehovec, Solid-State Electron, **11**, (1968) p.135
- [88] Bedienungsanleitung Digistand Burster 4462, Burster (2000)
- [89] Model 6517A Electrometer, User's Manual, Keithley Instruments, Doc. Num. 6517A-900-01 Rev. A (1996)
- [90] S. Zafar et. al., J. Appl. Phys. **86/7** (1999) p.3890
- [91] G. W. Dietz, Dissertation, RWTH-Aachen, VDI, series 21/215 (1997)
- [92] S. Schmitz, H. Schröder, Posterpräsentation, 13th ISIF (2001)
- [93] S. Schmitz and H. Schröder, Int. Ferroel. **46** (2002), p. 233-242
- [94] Y.S.Yonn et al. JAP **73** (1993) p.1547
- [95] ATMI, priv. Mitteilung
- [96] C.S. Kang, H.J. Cho et. al., Jpn.J. Appl. Phys. **36**, (1997) p.6946
- [97] Andreas Ehrlich et al., Thin Solid Films **300** (1997) 122 – 130
- [98] H-J. Nam, D-K. Choi, W-J. Lee, Thin Sol. Films **371** (2000) 264-271
- [99] H. Shen, D.E. Kotecki, R.J. Murphy, et al., MRS Symp. Proc. **493** (1998) p.33
- [100] Won-Jae Lee et al., Thin Solid Films **269** (1995) 75-79
- [101] C. Schmidt, W. Lehnert, T. Leistner, L. Frey, and H. Ryssel, J. Phys. IV France **9** (1999) p.575
- [102] S. Regnery, Y. Ding, P. Ehrhart, F. Fitsilis, C.L. Jia, K. Szot, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, T.McEntee, MRS Proc. **748** (2003) U15.6.1–U15.6.6
- [103] S. Regnery, P. Ehrhart, K. Szot, R. Waser, Y. Ding, C.L. Jia, M. Schumacher, Integr. Ferroel. **57** (2003) p.1175-1184
- [104] H. Shen, D.E. Kotecki, R.J. Murphy, M. Zaitz, R.B. Laibowitz, T.M Shaw, K.L. Saenger, J. Banecki, G. Beitel, V. Klueppel, H. Cerva, MRS Symp. Proceed. **493** (1998) 33
- [105] S.M. Bilodeau, R.Carl, P.C. van Buskirk, and J.F. Roeder, J. Korean Phys. Soc. **32** (1988) p.1591
- [106] P. Ehrhart, F. Fitsilis, S. Regnery, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, M. Dauelsberg, P. Strzyzewski, and H. Juergensen, Integr. Ferroel. **30** (2000) p.183-192.

- [107] P. Ehrhart, F. Fitsilis, S. Regnery, C.L. Jia, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, M. Dauelsberg, P. Strzyzewski, H. Juergensen, MRS Proc. **655** (2001) CC9.4.1-CC9.4.6
- [108] K. Prume, Priv. Mitteilung
- [109] T.M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R.B. Laibowitz, J. D. Baniecki, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) p.2129
- [110] G. Simmons and H. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, The M.I.T. Press, Cambridge MA, USA, 1971
- [111] S.K. Streiffer, C. Basceri, C.B. Parker, S.E. Lash, J. Christman, H. Maiva, and A.I. Kingon, IEEE # 98CH36245 (1998) 31
- [112] H.Z. Jin, J. Zhu, P. Ehrhart, F. Fitsilis, C.L. Jia, S. Regnery, K. Urban, R. Waser, , Thin Solid Films **429** (2003) p.282-285
- [113] M. Yoshida, H. Yabuta, S. Sone, H. Yamaguchi, K. Arita and Y. Kato, Electrochem. Soc. Proc. **97/25** (1997) p.1109
- [114] F. Fitsilis, S. Regnery, P. Ehrhart, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, H. Juergensen, Integr. Ferroel. **38** (2001) p.211-220
- [115] S. Stemmer, S.K. Streiffer, N.D. Browning, A.I. Kingon, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) p.2432
- [116] C.-L. Jia et al. Priv. Mitteilung
- [117] P. Ehrhart, F. Fitsilis, S. Regnery, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, H. Juergensen and W. Krumpfen, Integr. Ferroel. **45** (2002) p.59-68
- [118] B.-K. Lee, S.-Y. Chung und S.-J. Kang, Acta mater **48** (2001) p.1575
- [119] B.-K. Lee und S.-J. Kang, Acta mater. **49** (2001) p.1373
- [120] T. Yamamoto, Y. Ikuhara, K. Hayashi und T. Sakuma, J. Mater. Res. **13** (1998) p.3449
- [121] L. Vegard, Z. Cryst. **67** (1928) 239
- [122] S. Regnery, P. Ehrhart, F. Fitsilis, R. Waser, Y. Ding, C.L. Jia, M. Schumacher, F. Schienle, H. Juergensen, J. of the Europ. Ceram. Soc. **24** (2004) p.271-276
- [123] J.D. Baniecki, T. Shioga, K. Kurihara, Int. Ferroel. **46** (2002) p.221
- [124] X.H. Zhu, H.L.W. Chan, C.L. Choy, K.H. Wong, Int. Ferroel. **45** (2002) p.151
- [125] C.L. Jia, K. Urban, S. Hoffmann, R. Waser, J. Mater. Res. **13** (1998) p.2206
- [126] H. Schroeder and S. Schmitz, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 4381
- [127] H. Schroeder, S. Schmitz and P. Meuffels, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 781
- [128] S. Schmitz and H. Schroeder, Integrated Ferroelectrics **46** (2002) 233
- [129] S. Schmitz, Dissertation Aachen, RWTH (2002), ISBN 0944-2952
- [130] H. Schröder, S. Schmitz and P. Meuffels, Integr. Ferroel. **47**, (2002), p.197-206
- [131] J.D. Baniecki, R.B. Laibowitz, T.M. Shaw, C. Parks, J. Lian, H. Xu, and Q. Y. Ma, J. Appl. Phys. **89** (2001) 2873
- [132] K. Szot et al. Phys. Rev. Let. **88** (2002) 075508-1

- [133] A. Gruverman in *Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films* (S. Hong ed., Kluwer Academic Publ., Boston, 2004) p.57
- [134] S.R. Summerfeld, R. Ramesh (Herausgeber), Kluwer Acad. Publ., Boston p. 1-42 (1997)
- [135] G.W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S.K. Streiffer, C. Basceri and A. Kingon, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) p.2359
- [136] B.A. Baumert, L.-H. Chang, A.T. Matsuda, T.-L. Tsai, C.J. Tracy, R.B. Gregory, P.L. Fejes, N.G. Cave, W. Chen, T. Rammel, D.J. Taylor, T. Otsuki, E. Fujii, S. Hayashi and K. Suu, *Integr. Ferroel.* **17** (1997) p.165
- [137] R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) p.3014
- [138] R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm, *Nature* **293** (2001) p.468
- [139] K. Eisenbeiser, J.M. Finder, Z. Yu, J.A. Curless, J.A. Hallmark, R. Droopad, W.J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw and C.D. Overgaard, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1324
- [140] Droopad, Z. Yu and J. Ramdani, L. Hilt, J. Curless, C. Overgaard, J.L. Edwards, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. Wang, V. Kaushik, B-Y. Ngyuen, B. Ooms, *J. Crystal Growth* **227-228** (2001) p.936
- [141] J.Q. He, S. Regnery, C.L. Jia, Y.L. Qin, F. Fitsilis, P. Ehrhart, R. Waser and K. Urban, *J. of Appl. Phys.* **92** (2002) p.7200–7205
- [142] V. Misra, G. Lucovsky and Gregory Parsons “Issues in High-k Gate Stack Interfaces”, *MRS Bulletin*, March 2002, p. 212-216
- [143] J. Ramdani, R. Droopad, Z. Yu, et. al., *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) p.127-133
- [144] S. Lhostis, Vortrag: Interpretation on time delay for oxygen introduction (2001)
- [145] S. Regnery, R. Thomas, H. Haselier, P. Ehrhart, R. Waser, P. Lehnen, S. Miedl, M. Schumacher, *MRS Proc.* **811** (2004) D9.7.1–D9.7.6
- [146] International Centre for Diffraction Data, ICDD, powder diffraction files
- [147] M.A. Rodriguez, T.J. Boyle, B.A. Hernandez, D.R. Talland, K. Vanheusden, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) p.2001
- [148] G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony, *J. of Appl. Phys.* **89** (2001) p.5243
- [149] A. Baunemann, R. Becker, M. Winter, R.A. Fischer, R. Thomas, P. Ehrhart, R. Waser, and A. Devi, zur Veröffentlichung angenommen bei Chem. Comm.
- [150] A.R. Teren, P. Ehrhart, R. Waser, J.-Q. He, C.-L. Jia, M. Schumacher, J. Lindner, P.K. Baumann, T.J. Leedham, S.R. Rushworth, A.C. Jones, *Integr. Ferroel.* **57** (2003) p.1163
- [151] J.Q. He, S. Regnery, C.L. Jia, Y.L. Qin, F. Fitsilis, P. Ehrhart, R. Waser and K. Urban, *J. of Appl. Phys.* **92** (2002) p.7200–7205
- [152] A.R. Teren, P. Ehrhart, R. Waser, J.-Q. He, C.-L. Jia, M. Schumacher, J. Lindner, P.K. Baumann, T.J. Leedham, S.R. Rushworth, A.C. Jones, *Integrated Ferroelectrics* **57** (2003) p.1163
- [153] S.-H. Lo, D. A. Buchanan, and Y. Taur, *IBM J. Res. Develop.* **43** (1999) p.327
- [154] R.M.C. de Almeida and I.J.R. Baumvol, *Surface Sci Rep.* **49** (2003) p.1

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Waser, der mir die Möglichkeit gegeben hat am Institut für Festkörperforschung zu arbeiten und von den Einrichtungen im Forschungszentrum Jülich und dem IWE-2 zu profitieren.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa danke ich sehr für die Übernahme des Korreferats.

Der Firma Aixtron AG danke ich für die finanzielle Unterstützung und der 'unbürokratischen' Hilfe vor Ort, an der Anlage, als auch für die gemeinsame Bewertung der Ergebnisse.

Meinem Betreuer Herrn Dr. Peter Ehrhart danke ich sehr für die gute und langjährige Zusammenarbeit und der weitreichenden Unterstützung, die letztendlich zu dieser Arbeit geführt hat.

Herrn Dr. Krzysztof Szot danke ich für die vielen Stunden des Messens am Kraftmikroskop und XPS und den anregenden Diskussionen.

Herrn Dr. Reji Thomas und Herrn Dr. Fotis Fitsilis danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit, sowohl an der Anlage, als auch bei der Auswertung der Daten.

Herrn Walter Krumpen danke ich für die über fünf Jahre konstante Unterstützung durch XRF Messungen und Hilfsbereitschaft.

Der Gruppe um Dr. Chun-Lin Jia, insbesondere Dr. Yong Ding und Dr. Jiaqing He, danke ich für die vielen, sehr guten HRTEM Aufnahmen.

Frau Gisela Wasse danke ich für die angenehme Unterstützung am SEM/EDX und Frau Daliborka Erdoglija für die zahlreichen Präparationen der Proben.

Ebenso danke ich Herrn Hans Haselier für die Hilfsbereitschaft und Probenpräparation.

Bei Frau Dr. Astrid Besmehn bedanke ich mich für die XPS Messungen und bei Herrn Dr. Uwe Breuer für SIMS und SNMS Messungen.

Der Gruppe um Dr. Anjana Devi von der Rur Uni in Bochum danke ich für die freundliche Bereitstellung neuer Prekursoren.

Frau Dagmar Leisten danke ich für das Schneiden der Wafer.

Außerdem danke ich allen weiteren Mitarbeitern, die durch ihre Hilfsbereitschaft diese Arbeit unterstützt haben. An dieser Stelle sollen insbesondere die Mitarbeiter aus der mechanischen Werkstatt erwähnt werden.

Darüber hinaus möchte ich mich besonders bei meinen Eltern für ihre liebevolle Unterstützung und bei meiner Partnerin für ihre Geduld und den Rückhalt während meiner Promotionszeit bedanken.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4159
Januar 2005
ISSN 0944-2952