

Einfluß der Substrattemperatur auf Struktur und elektrische Eigenschaften von Cr–Si–O Schichten

L. van Loyen, G. Sobe, G. Weise und A. Heinrich

*Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden e.V., Helmholtzstraße 20,
O-8027 Dresden (Deutschland)*

(Eingegangen am 29. März 1992)

Abstract

By ion beam sputtering of a cermet target with composition 53at.%Si–15at.%Cr–32at.%O, Cr–Si–O films were deposited at a substrate temperature T_s in the range 77–670 K. In these films the composition is independent of the substrate temperature and the same as the target composition. The resistivity and its temperature coefficient as functions of T_s show characteristic differences, which are caused by modification of the film structure. In the range $T_s=77-470$ K the temperature coefficient becomes more positive with increasing T_s , whereas the resistivity remains approximately constant. The structure of the films is amorphous. The changes in the temperature coefficient to more positive values are connected with cluster growth. In the range $T_s=470-670$ K the resistivity increases with increasing T_s , but the temperature coefficient remains approximately constant. This increase in resistivity is connected with the formation of a crystalline CrSi_2 phase. Moreover, the crystalline CrSi_2 phase is formed by the additional annealing of films deposited at $T_s=77-470$ K, which is again connected with the increase in the resistivity.

Zusammenfassung

Durch Ionenstrahlzerstäubung eines Cermettargets der Zusammensetzung 53at.%Si–15at.%Cr–32at.%O wurden Cr–Si–O Schichten bei Substrattemperaturen T_s im Bereich von 77–670 K hergestellt. Bei diesen Schichten ist die Zusammensetzung unabhängig von der Substrattemperatur und entspricht der Targetzusammensetzung. Der spezifische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient zeigen in Abhängigkeit von T_s charakteristische Unterschiede, die durch Veränderungen in der Schichtstruktur bedingt sind. Im Bereich von $T_s=77-470$ K wird mit steigendem T_s der Temperaturkoeffizient positiver, während der spezifische Widerstand nahezu konstant bleibt. Die Struktur der Schichten ist amorph. Die Änderungen im Temperaturkoeffizienten zu positiveren Werten gehen mit einem Wachstum von Clustern einher. Im Bereich von $T_s=470-670$ K wird mit steigendem T_s ein höherer spezifischer Widerstand erreicht, wobei der Temperaturkoeffizient nahezu konstant bleibt. Diese Widerstandserhöhung ist mit der Herausbildung der kristallinen CrSi_2 Phase verbunden. Eine nachträgliche Temperung der mit $T_s=77-470$ K abgeschiedenen Schichten führt ebenfalls zur Bildung der kristallinen CrSi_2 Phase, die wieder mit einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes verbunden ist.

1. Einleitung

Dünne Schichten auf der Basis des Systems Cr–Si–O werden für Präzisionswiderstände im Mittel- und Hochohmbereich eingesetzt [1–3]. Ihre Herstellung erfolgt im allgemeinen in zwei Schritten.

(1) Schichtabscheidung auf ungeheiztem Substrat mit Ausbildung einer weitgehend amorphen Struktur durch partiell-reaktive d.c.-Magnetronzerstäubung eines Cr–Si Schmelztargets oder durch h.f.-Diodenzerstäubung eines Cr–Si–SiO₂ Cermettargets.

(2) Modifizierung der Schichtstruktur durch Temperbehandlung zur Einstellung von Präzisionseigenschaften, insbesondere eines Temperaturkoeffizienten des Widerstandes nahe Null und einer hohen Langzeitstabilität.

Auf diese Weise entstehen Cr–Si–O Schichten mit einer partiellkristallinen nanodispersen Struktur, die in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung Temperaturkoeffizienten TK nahe Null bis zu spezifischen Widerständen ρ von $2 \times 10^5 \mu\Omega \text{ cm}$ erreichen können. Es ist noch weitgehend ungeklärt, inwieweit durch eine Abscheidung bei erhöhter Temperatur andere Wertekombinationen im ρ –TK Spektrum entstehen können, einschließlich kleiner Temperaturkoeffizienten bei noch höheren ρ -Werten.

Entsprechende Untersuchungen stoßen aber auf Schwierigkeiten, die mit dem Sauerstoffeinbau verbunden sind.

(1) Bei der h.f.-Diodenbeschichtung tritt verfahrensbedingt ein Kontaminationseffekt auf, der einen erhöhten Sauerstoffgehalt in der Schicht gegenüber dem Target und zusätzlich den Einbau von Wasserstoff verursacht. Dieser Kontaminationseffekt ist auf eine Wechselwirkung zwischen dem Plasma und den Wandungen der Anlage zurückzuführen, der durch den relativ hohen Arbeitsdruck bei diesem Verfahren begünstigt wird [4].

(2) Bei der partiell-reaktiven Beschichtung erfolgt der Sauerstoffeinbau durch Adsorption an der wachsenden Schicht [5], die bei Cr–Si stark temperaturabhängig ist [6]. Damit hat die Substrattemperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Schichten, so daß eine reproduzierbare partiell-reaktive Schichtabscheidung erschwert wird. Dies gilt insbesondere für Schichten im Hochohmbereich, da dort der spezifische Widerstand außerordentlich empfindlich vom Sauerstoffgehalt abhängig ist.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Beitrag zum Einfluß der Abscheidungstemperatur auf Struktur und elektrische Eigenschaften von Cr–Si–O Schichten im Mittelohmbereich erbracht. Durch Verwendung eines Cermettargets und mit einer Ionenstrahltechnik in einer ausheizbaren Anlage zur Schichtherstellung wurde ein Weg gewählt, die genannten Schwierigkeiten zu umgehen.

2. Experimentelles

Der Aufbau der Anlage zur stationären Beschichtung mit Ionenstrahlzerstäubung (ISZ) ist in [6] beschrieben. Durch ein partielles Ausheizen der

Anlage und den Einsatz eines LN₂-Baffles wurde ein Restgasdruck von $p < 3 \times 10^{-6}$ Pa realisiert. Die Untersuchungen wurden mit einem pulvermetallurgisch hergestellten Cermettarget der Zusammensetzung 53at.%Si–15at.%Cr–32at.%O durchgeführt. Als Substrate dienten: Quarzglas für elektrische, Glaskohle für analytische und nichtoxidiertes Silizium für strukturelle Untersuchungen. Die Substrattemperatur T_s wurde im Bereich von 77–670 K variiert. Die Beschichtung erfolgte über 40 min, wobei zur Stabilisierung der Beschichtungsbedingungen der Zerstäubungsprozeß bereits 60 min vorher bei geschlossener Vorspinnerblende betrieben wurde. Während der Beschichtung wurde das Restgas massenspektrometrisch kontrolliert. Die Gehalte seiner Hauptbestandteile lagen dabei um Größenordnungen unter dem des Arbeitsgases Argon und entsprachen grundsätzlich denen beim Einsatz eines Schmelztargets [6].

Die Schichtabscheidung wurde an der wachsenden Schicht durch Leitwertmessungen verfolgt. Sie führten zu Aussagen über den vertikalen Aufbau der abgeschiedenen Schicht, über den Einfluß der Substrattemperatur auf den elektrischen Widerstand und über Änderungen des abgeschiedenen Schichtmaterials während der Beschichtung. Das Einsetzen der Schichtleitfähigkeit gibt Hinweise zum Anfangswachstum. Die Abscheiderate betrug 1,5–2 nm min⁻¹ und wurde mit Hilfe von Schichtdickemessungen an einem Tastschnittgerät Talysurf ermittelt.

Die abgeschiedenen Schichten wurden elektrisch (spezifischer Widerstand und Temperaturkoeffizient), analytisch durch Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS) und strukturell durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Anschließend wurden die Schichten bei 570, 670, 770 und 820 K jeweils 2 h an Luft getempert und jeweils elektrisch und strukturell charakterisiert. Die TEM-Untersuchungen erfolgten mit einem Elektronenmikroskop vom Typ JEM-200CX, wozu die Schichten freitragend durch Wegätzen der Silizium-Unterlage präpariert wurden.

3. Ergebnisse

3.1. Schichtzusammensetzung

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten ist unabhängig von der Substrattemperatur T_s und entspricht der des Targets (Tabelle 1). Lediglich im Sauerstoffgehalt bei $T_s = 77$ K ist eine Erhöhung um 5 at.% sowie ein leichtes Sauerstoffprofil mit einem Maximum an der Schichtunterseite nachweisbar, das auf eine Kontamination mit Wasser zurückzuführen ist.

3.2. Elektrische Eigenschaften

3.2.1. Leitwertmessungen

Das Einsetzen des Stromflusses über die beschichtete Probe in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s zeigt Abb. 1. Gegenüber $T_s = 300$ K setzt für niedrigere oder höhere T_s der Stromfluß, d.h. die Schichtleitfähigkeit verzögert ein. Diese verzögert einsetzende Schichtleitfähigkeit sollte bei $T_s = 77$

TABELLE 1

Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s und im Vergleich zur Targetzusammensetzung (Γ_i -atomare Flächenbelegung der i -ten Schichtkomponente)

T_s (K)	$\frac{\Gamma_{Si}}{\Gamma_{Si} + \Gamma_{Cr}}$	$\frac{\Gamma_{Cr}}{\Gamma_{Si} + \Gamma_{Cr}}$	c_0 (at.%)
77	0,770	0,230	37,0 ^a
300	0,760	0,240	31,8
370	0,761	0,239	32,5
470	0,757	0,243	31,4
570	0,754	0,246	31,0
670	0,749	0,251	30,9
Target:	0,785	0,215	31,7

^aLeichtes Sauerstoffprofil mit einem Maximum an der Schichtunterseite.

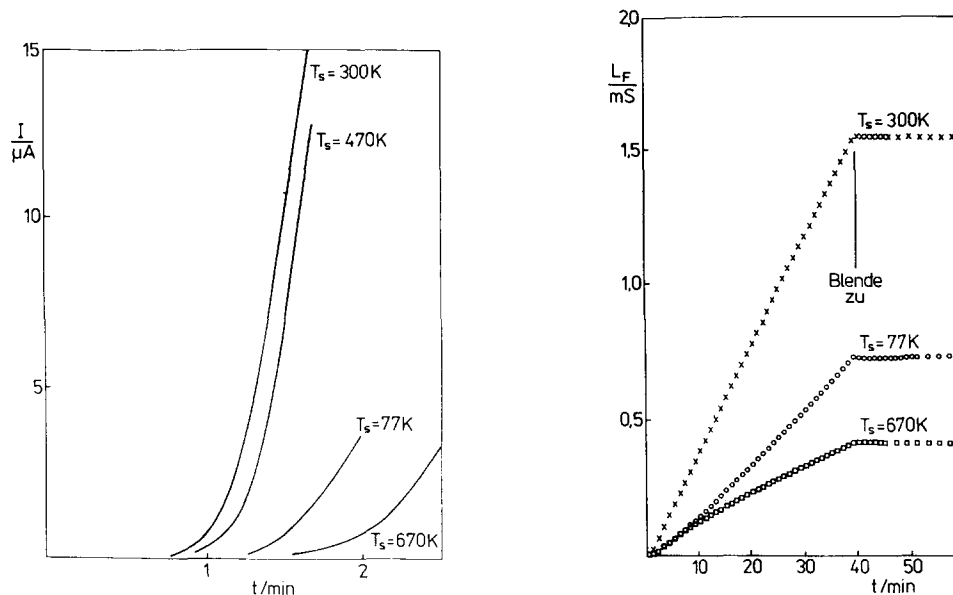


Abb. 1. Elektrischer Strom I im Leitwertmeßkreis zu Beschichtungsbeginn in Abhängigkeit von der Zeit t bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s .

Abb. 2. Flächenleitwert L_F während der Beschichtung in Abhängigkeit von der Zeit t bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s .

K durch Wasseradsorption vor der Beschichtung, dagegen bei $T_s = 670 K$ durch wachstumsbedingt später einsetzende Koaleszenz bedingt sein.

Die erhaltenen Leitwertkurven für $T_s = 77, 300$ und $670 K$ sind in Abb. 2 dargestellt. Für $T_s = 300 K$ ist gegenüber 77 und $670 K$ der Anstieg der Leitwertkurve und damit die Schichtleitfähigkeit am größten. Die geringeren Leitwertanstiege für $T_s = 77$ und $670 K$ gegenüber $300 K$ werden sowohl

durch andere Temperaturkoeffizienten als auch durch andere Stukturen und bei $T_s = 77$ K zusätzlich durch einen höheren Sauerstoffgehalt bestimmt.

Für $T_s = 300$ K belegt der lineare Verlauf der Leitwertkurven einen homogenen vertikalen Schichtaufbau. Für $T_s = 77$ K weist der lineare Anstieg im mittleren Schichtdickenbereich ebenfalls auf einen homogenen Schichtaufbau hin, während der schwach nichtlineare Anfangsverlauf mit dem Sauerstoffprofil zu Schichtbeginn verbunden ist. Für $T_s = 670$ K belegt der nichtlineare Kurvenverlauf wegen der unveränderten Schichtzusammensetzung Strukturänderungen der bereits abgeschiedenen Schichtlagen durch Temperung während der weiteren Schichtabscheidung.

3.2.2. Elektrischer Widerstand und Temperaturkoeffizient

Der Zusammenhang von spezifischem Widerstand und Temperaturkoeffizienten der bei unterschiedlichem T_s abgeschiedenen Schichten, einschließlich nachgetemperter Zustände, ist in Abb. 3 dargestellt.

Für den Ausgangszustand ergeben sich in Abhängigkeit von T_s zwei Tendenzen.

(1) Für $T_s = 77$ – 470 K bleibt mit steigendem T_s der Widerstand nahezu konstant und der Temperaturkoeffizient wird positiver. Der erhöhte Widerstand bei $T_s = 77$ K gegenüber 300 K korreliert mit dem erhöhten Sauerstoffgehalt in der Schicht [1].

(2) Für $T_s = 470$ – 670 K wird mit steigendem T_s ein höherer Widerstand erreicht, wobei der Temperaturkoeffizient nahezu gleich bleibt.

Bei nachträglicher Temperung werden die Temperaturkoeffizienten positiver, so daß eine Einstellung der Werte auf nahe Null möglich ist.

Bei hohen Tempertemperaturen erfolgt eine Annäherung der ρ -TK Werte, jedoch bleiben die T_s -abhängigen Unterschiede erhalten. Details der

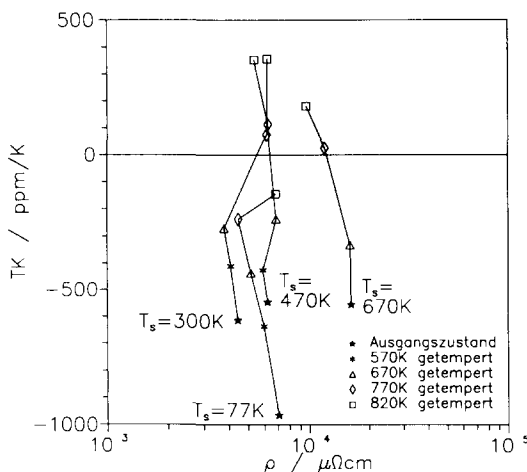


Abb. 3. Zusammenhang von spezifischem Widerstand ρ und Temperaturkoeffizient TK im Ausgangs- und getemperten Zustand der bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s abgeschiedenen Cr-Si-O Schichten.

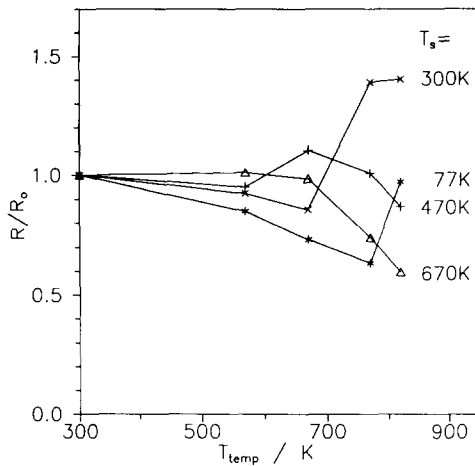


Abb. 4. Widerstandsverhältnis R/R_0 der bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_{temp} .

Widerstandsänderungen in Abhängigkeit von der Tempertemperatur werden anhand der Änderungen im Widerstandsverhältnis R/R_0 , entsprechend Abb. 4, deutlicher sichtbar. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Tempertemperatur T_{temp} der elektrische Widerstand zunächst abnimmt. Oberhalb einer charakteristischen Temperatur, die der Kristallisationstemperatur der $CrSi_2$ Phase entspricht, wird dieser Widerstandsabfall jedoch durch einen Widerstandsanstieg unterbrochen. Dieser Widerstandsanstieg tritt für $T_s \leq 470$ K bei um so niedrigerer Tempertemperatur auf, je höher die Substrattemperatur bei der Schichtabscheidung war. Bei den Schichten mit $T_s = 670$ K ist dagegen der Widerstandsanstieg bereits bei der Schichtabscheidung erfolgt.

3.3. Schichtstruktur

Die Struktur der Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der nachfolgenden Temperbehandlung veranschaulichen die Abbn. 5 und 6.

Im Ausgangszustand ist die Struktur für $T_s = 77-470$ K amorph, wie die diffusen Ringdiagramme in Abb. 5(a) belegen. Mit zunehmendem T_s zeigt sich eine Verschärfung der Beugungsringe, die bei der direkten Messung der Beugungsintensitäten deutlicher hervortritt (Abb. 6(a)).

Bei $T_s = 670$ K bildet sich eine partiell-kristalline Struktur heraus (Abbn. 5(a) und 6(a)). Die dominierende kristalline Phase ist $CrSi_2$, wobei die Kristallitgröße im Bereich von 2–4 nm liegt. Die sauerstoffhaltigen Phasen bleiben dagegen amorph. In den Beugungsintensitäten deuten sie sich nur mit einer sehr schwach ausgebildeten Schulter bei kleinen $1/d$ Werten an (Abb. 6(a)). Die auf fast allen Beugungsbildern in Abb. 5 sichtbaren Punktreflexe sind durch die einkristalline Silizium-Unterlage verursacht und nicht relevant für die zu charakterisierende Schicht.

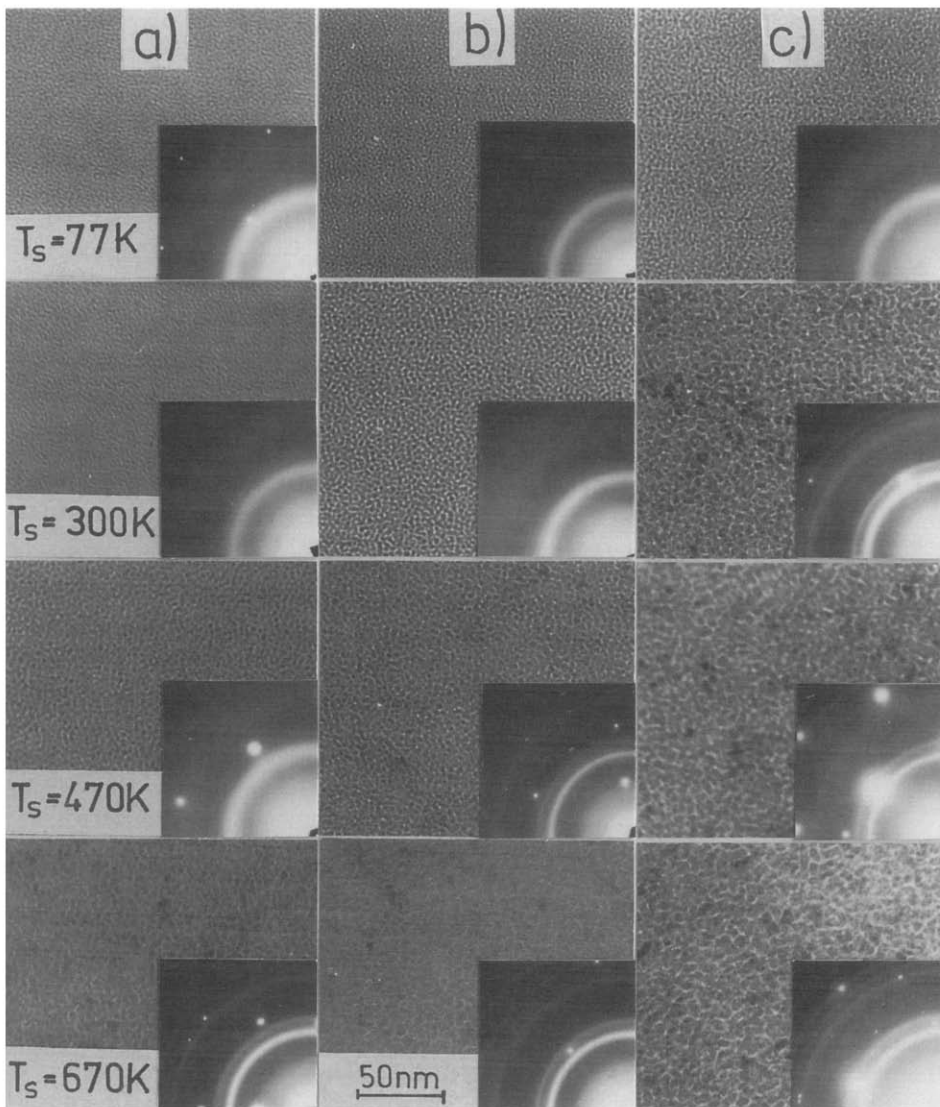


Abb. 5. Durchstrahlungs- und Beugungsbilder der Cr-Si-O Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s : (a) Ausgangszustand; (b) getempert, 2 h bei 670 K an Luft; (c) weitergetempert, 2 h bei 770 K an Luft.

Die nachträgliche Temperung bei 670 K führt, entsprechend Abb. 5(b) und 6(b), bei den Schichten mit $T_s=77$ und 300 K zu einer gewissen Verschärfung der diffusen Beugungsringe. Bei $T_s=470$ K wird eine partiell-kristalline Struktur mit der kristallinen CrSi_2 Phase sichtbar. Bei $T_s=670$ K wachsen die kristallinen Bereiche und die Beugungsringe treten schärfer hervor. Die amorphen Schichtbestandteile zeigen sich in den Beugungsin-
tensitäten bei kleinen $1/d$ Werten gegenüber dem Ausgangszustand deutlicher.

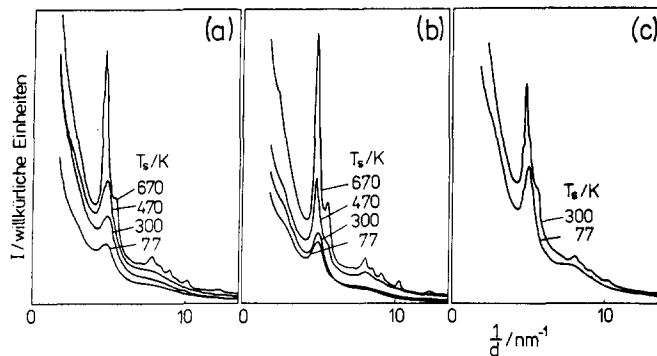


Abb. 6. Beugungsintensität I über dem reziproken Netzebenenabstand $1/d$ bei verschiedenen Substrattemperaturen T_s : (a) Ausgangszustand; (b) getempert, 2 h bei 670 K an Luft; (c) weitergetempert, 2 h bei 770 K an Luft.

Weiteres Tempern bei 770 K führt, entsprechend Abb. 5(c) und 6(c), nun auch bei der Schicht mit $T_s = 300$ K zur Ausbildung der CrSi_2 Phase, während bei den Schichten mit $T_s > 470$ K die CrSi_2 Kristalle weiter wachsen und bei $T_s = 670$ K Kristallitgrößen bis 10 nm erreicht werden. Bei der Schicht mit $T_s = 77$ K tritt noch keine Kristallisation auf.

4. Diskussion

4.1. Schichtstruktur

Cr–Si–O Schichten, die auf ungeheizten Substraten durch partiellreaktive d.c.-Magnetronzerstäubung abgeschieden wurden, weisen entsprechend [7] eine amorphe Struktur auf, die aus einem Gemisch von Chrom-reichen Cr–Si Clustern und weitgehend Chrom-freien Si–O Bereichen besteht.

Die durch ISZ hergestellten Schichten mit $T_s \leq 470$ K haben im Ausgangszustand ebenfalls eine amorphe Struktur, wobei sich mit zunehmender Substrattemperatur T_s der Hauptpeak in den Beugungsintensitäten, in dessen Bereich die intensivsten Linien aller kristallinen Phasen des Cr–Si Systems liegen, kontinuierlich verschärft (Abb. 6(a)). Analog zu [7] kann daraus eine Zunahme der Cr–Si Clustergröße mit steigendem T_s gefolgert werden.

Für $T_s = 670$ K, sowie im Falle der nachträglichen Temperung auch für $T_s = 300$ und 470 K, sind CrSi_2 Kristallite und amorphe Bestandteile nachweisbar. Eine Mengenbilanz ergibt entsprechend dem Sauerstoffgehalt von 32 at.% und bei Annahme einer vollständigen Verbindungsbildung von Chrom zu CrSi_2 ein SiO_x mit $x = 1,7$. Dieser Wert stimmt ebenfalls mit [7] überein, wonach in der Zusammensetzung vergleichbare und analog getemperte Cr–Si–O Schichten kein stöchiometrisches SiO_2 , sondern ein SiO_x mit $x < 2$ aufweisen.

4.2. Zusammenhang von Struktur und elektrischen Eigenschaften

Bei den amorph abgeschiedenen Schichten, $T_s = 77\text{--}470$ K, korreliert eine Zunahme der Clustergröße mit positiveren Werten im Temperaturkoeffizienten. Ein Zusammenhang mit dem spezifischen Widerstand kann auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber kleinen Schwankungen im Sauerstoffgehalt nicht angegeben werden. Ein nachträgliches Tempern dieser Schichten führt zunächst zu einem Wachstum der Cr-Si Cluster, das mit positiveren Werten im Temperaturkoeffizienten und zusätzlich mit einem Absinken im elektrischen Widerstand einhergeht.

Oberhalb einer T_s -abhängigen charakteristischen Temperatur bildet sich die kristalline Phase CrSi_2 heraus, was mit einem Anstieg des elektrischen Widerstandes verbunden ist. Bei den Schichten mit $T_s = 670$ K bildet sich bereits während Abscheidung die kristalline CrSi_2 Phase aus, was aber mit einem höheren Widerstandsanstieg als bei nachträglichem Tempern amorph abgeschiedener Schichten korreliert. Dieser Unterschied im spezifischen Widerstand bei gleichartigen Phasen CrSi_2 und SiO_x sowie vergleichbaren Clustergrößen und Volumenanteilen muß in der unterschiedlichen gegenseitigen Anordnung der kristallinen und amorphen Komponenten seinen Ursprung haben.

Entsprechend [8] sind bei nanodispersen Systemen derartiger Komponenten im wesentlichen zwei Strukturtypen zu unterscheiden: die Aggregationsstruktur, in der die beiden Komponenten strukturell gleichwertig sind und die Umhüllungsstruktur, in der eine Komponente bevorzugt die andere einschließt. Bei den amorph abgeschiedenen und nachgetemperten Schichten deutet das Tempverhalten, insbesondere der Widerstandsanstieg bei der Kristallisation der CrSi_2 Phase, auf eine Anordnung der Schichtkomponenten ähnlich einer Aggregationsstruktur hin. Dagegen ist bei den mit $T_s = 670$ K, partiell-kristallin abgeschiedenen Schichten von einer Umhüllungsstruktur auszugehen, da von vornherein ein höherer Widerstand vorliegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich durch Änderung allein des Beschichtungsparameters T_s bei konstanter chemischer Zusammensetzung ein veränderter Strukturtyp und damit andere elektrische Eigenschaften erreichen lassen.

Dank

Die Autoren danken den Herren Dr. R. Grötzschel (Zentralinstitut für Kernforschung, Rosendorf) und Dr. V. Liebich für die RBS-Analysen, Herrn Dr. U. Brüstel für die elektrischen Messungen und den Herren Dr. G. Zies und Dr. W. Scholz sowie Frau H. Mayerbüchler für die TEM-Untersuchungen.

Literatur

- 1 F. Lange, *Proc. Eurocon 86, Communication A VI-4, Paris, April 21-23, 1986*, p. 574.
- 2 G. Weise, G. Sobe, H. Schreiber, J. Sonntag und W. Brückner, *7th Symp. High Purity Materials Science and Technology, Dresden, Mai 6-10, 1985*.

- 3 L. Bierbrauer, A. Müller, J. Partzsch, U. Heisig und A. Heinrich, *Vakuumtechnik*, 37 (1988) 5.
- 4 G. Sobe, H. Schreiber und G. Weise, in U. Ehlmann, H. G. Lergon und K. Wiesemann (Hrsgn.), *Proc. 10th Int. Symp. on Plasma Chemistry, August 4-9, 1991, Bochum*, Vol. 3, 1991, Contribution 2.4-36.
- 5 G. Sobe, H. Schreiber, G. Weise, R. Voigtmann, G. Zies, J. Sonntag, W. Brückner und R. Grötzschel, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 149.
- 6 L. van Loyen, G. Sobe und G. Weise, *Thin Solid Films*, 203 (1991) 343.
- 7 G. Sobe, H. D. Bauer, J. Henke, A. Heinrich, H. Schreiber und R. Grötzschel, *J. Less-Common Met.*, 169 (1991) 331.
- 8 B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts und Y. Arie, *Adv. Phys.*, 24 (1975) 407.