(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 370 478 A2**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89121543.6

(51) Int. Cl.5: H01C 7/00

(22) Anmeldetag: 21.11.89

(30) Priorität: 22.11.88 DD 322038

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.05.90 Patentblatt 90/22

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT DE FR SE

(71) Anmelder: VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE "Carl von Ossietzky" TELTOW
Ernst-Thälmann-Strasse 10
DDR-1530 Teltow(DD)

(72) Erfinder: Riede, Volker, Dr. rer. nat.
Grassistrasse 33/220
DDR-7010 Leipzig(DD)
Erfinder: Sobe, Gerhard, Dr. rer. nat.
Georg-Palitzsch-Strasse 75
DDR-8036 Dresden(DD)
Erfinder: Schreiber, Hartmut, Dr. rer. nat.
Uhlandstrasse 4
DDR-8010 Dresden(DD)
Erfinder: Weise, Günter, Dr.-Ing.
Hohe Strasse 64
DDR-8027 Dresden(DD)
Erfinder: Heinrich, Armin, Dr. sc. nat.
Kaliningrader Strasse 18
DDR-8051 Dresden(DD)
Erfinder: Vinzelberg, Hartmut, Dr. rer. nat.
Goetheallee 11
DDR-8053 Dresden(DD)
Erfinder: Brückner, Winfried, Dr. sc. nat.
Dürerstrasse 55
DDR-8019 Dresden(DD)
Erfinder: Bierbrauer, Lutz
Karl-Liebknecht-Steig 6
DDR-1530 Teltow(DD)
Erfinder: Müller, Albrecht
Machnower Busch 38
DDR-1532 Kleinmachnow(DD)

(74) Vertreter: von Füner, Alexander, Dr. et al
Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3
D-8000 München 90(DE)

(54) Präzisions-Widerstands-Dünnschicht.

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektronik/Mikroelektronik und betrifft Präzisions-Widerstands-Dünnschichten, wie sie z.B. in Hybridschaltkreisen, Sensoren oder integrierten Schaltungen Anwendung finden.

Die Aufgabe der Erfindung, die Zusammensetzung der Schichten und ihre Struktur bezüglich der Heterogenität zu verändern, wird durch Präzisions-Widerstands-Dünnschichten auf der Basis von CrSiO mit 10 bis 50 Stoffmengenanteilen Sauerstoff und einem Atomverhältnis Si:Cr zwischen 1 und 10 sowie mit einem oder mehreren hochschmelzenden Metallen (x) von 0 bis 10 Stoffmengenanteilen und 0 bis 50 Stoffmengenanteilen Al bezogen auf das Gesamtsystem CrSiXAl erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Schicht zwischen 2 und 20 Stoffmengenanteile Wasserstoff, bezogen auf das Gesamtsystem CrSiCAlOH, enthält, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von OH-Gruppen abgebunden ist, und daß die Schicht eine Entmischung in O-reiche und O-arme Cluster aufweist, die mit einer Säulenstruktur gekoppelt ist.

Durch die Erfindung ist es möglich, Widerstands-Dünnschichten mit Präzisionseigenschaften anzugeben.

EP 0 370 478 A2

Präzisions-Widerstands-Dünnschicht

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektronik/Mikroelektronik und betrifft Präzisions-Widerstands-Dünnschichten, wie sie z.B. in Hybridschaltkreisen, Sensoren oder integrierten Schaltungen Anwendung finden.

Bekannt sind Präzisions-Widerstands-Dünnschichten auf der Basis von CrSiO mit 0 bis 60 Stoffmengenanteilen Sauerstoff (DE-OS 2 724 498). Weiterhin ist bekannt, daß solche Dünnschichten W, Ta oder Mo mit 1 bis 10 Stoffmengenanteilen und/oder Al mit 5 bis 70 Stoffmengenanteilen zusätzlich enthalten können (DD 158 725, DD 230 106).

Alle diese Werkstoffzusammensetzungen haben die Nachteile, daß Temperaturkoeffizienten um Null entweder nur in einem engen Temperaturgebiet oder nur in einem schmalen Bereich des spezifischen Widerstandes erreicht werden und daß dieser Bereich weiterhin im unteren Teil des mit diesen Schichten überstreichbaren Widerstandsgebietes liegt, d.h., daß der nutzbare Widerstandsbereich um so enger ist, je weiter der Temperaturbereich ist, für den ein kleiner TK gefordert wird. Dies ist oft von - 55°C bis 125°C bzw. 155°C der Fall. Es ist dann üblich, zur Charakterisierung des Temperaturkoeffizienten zwei Parameter zu verwenden, den TK zwischen 25°C und 125°C (sog. Wärme-TK) und die Parabolizität Δ TK (Unterschied des TK im Wärmebereich zu dem im Kältebereich, d.h. von - 55°C bis 25°C).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Präzisions-Widerstands-Dünnschicht anzugeben, deren TK und Δ TK gleichzeitig einen Wert nahe Null in einem weiten und möglichst hohen Bereich des spezifischen Widerstandes haben, wobei die Zusammensetzung der Schichten und ihre Struktur bezüglich der Heterogenität zu verändern ist.

Die Aufgabe wird durch eine Präzisions-Widerstands-Dünnschicht auf der Basis CrSiO mit 10 bis 50 Stoffanteilen Sauerstoff und einem Atomverhältnis Si : Cr zwischen 1 und 10 und mit einem oder mehreren hochschmelzenden Metallen (x) von 0 bis 10 Stoffmengenanteilen und von 0 bis 50 Stoffmengenanteilen Al, bezogen auf das System CrSiXAl erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Schicht zwischen 2 und 20 Stoffmengenanteile Wasserstoff, bezogen auf das Gesamtsystem CrSiXAlOH, enthält, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von OH-Gruppen abgebunden ist, und daß die Schicht eine Entmischung in O-reiche und O-arme Cluster aufweist, die mit einer Säulenstruktur gekoppelt ist.

Vorteilhafterweise hat die Schicht die Zusammensetzung

$(Si_aCr_bW_c)_{1-x}\ (O_{1-y}H_y)_x$,

wobei die Koeffizienten a zwischen 0,5 und 0,85, b zwischen 0,15 und 0,5 und c zwischen 0 und 0,05 liegen, sowie x-Werte zwischen 0,3 und 0,55 und y zwischen 0,1 und 0,15 annimmt.

Ebenfalls vorteilhaft ist die Zusammensetzung der Schicht durch

$(Si_aCr_bAl_c)_{1-x}(O_{1-y}H_y)_x$

gegeben, wobei die Koeffizienten a zwischen 0,5 und 0,8, b zwischen 0,15 und 0,5 und c zwischen 0 und 0,2 liegen, sowie x-Werte zwischen 0,3 und 0,55 und y zwischen 0,1 und 0,15 annimmt.

Zweckmäßig ist es weiterhin, daß möglichst viel des in der Schicht vorhandenen Wasserstoffs, d.h. mindestens 50 %, in Form von OH-Gruppen abgebunden ist.

Widerstandsschichten der angegebenen Zusammensetzung und Struktur haben entsprechend der Zielsetzung die Eigenschaft, daß TK und Δ TK in einem weiten und höheren Bereich des spezifischen Widerstandes gleichzeitig nahe Null sind.

Die Schichten lassen sich beispielsweise mit einem Plasmatron herstellen. Das Sputtern erfolgt in einer H_2O-haltigen Atmosphäre mit einem Gesamtdruck zwischen 1 und 100 Pa.

Die Zusammensetzung und die Struktur der Schichten läßt sich beispielsweise folgendermaßen prüfen:

Die Konzentration der Elemente Si, Cr, W und O läßt sich durch die Rutherfordrückstreuspektroskopie bestimmen, die H-Konzentration durch eine kernphysikalische Analysenmethode entsprechend der Reaktion

$^1H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$

ca. 1 Woche nach Schichtherstellung. Geringe leichtflüchtige Wasserstoffanteile, die hier vernachlässigt werden und die sich außerdem schwer verfolgen lassen, sind zu diesem Zeitpunkt nicht mehr in den Schichten vorhanden.

Der Nachweis der OH-Gruppen kann mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erfolgen; die Proben zeigen dann im Bereich von 3000 - 3600 cm^{-1} Absorptionsbanden.

Die Entmischung und die Säulenstruktur lassen sich durch transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen einschließlich der zugehörigen Beugungen nachweisen; die Säulenstruktur wird insbesondere bei Schrägstellung der Proben zum Elektronenstrahl deutlich.

Beispiele 1 und 2

Auf einem Substrat aus oxidiertem Silizium ist eine Widerstandsschicht von 80 nm Dicke vorhanden mit einer Zusammensetzung, die durch

$(Si_{0,55}Cr_{0,43}W_{0,02})_{1-x}(O_{1-y}H_y)_x$

gegeben ist.

Das Beispiel 1 entspricht dem Stand der Technik.

Beispiel 1

A: $y \approx 0$ und $x \approx 0,3$
B: $y \approx 0$ und $x \approx 0,4$
C: $y \approx 0$ und $x \approx 0,5$

Nach Herstellung und anschließender Einstelltemperung, die wie üblich dem Werkstoff angepaßt wird, ergeben sich folgende Eigenschaften:

(ρ_o = spezifischer Widerstand des ungetemperten Materials in $\mu\Omega$ cm
ρ = spezifischer Widerstand in $\mu\Omega$ cm nach Einstelltemperung bei der Temperatur T_E in °C. Dauer der Einstellung 2 h.
TK^{125} = Temperkoeffizient des Widerstandes zwischen 25°C und 125°C
TK^{-55} = Temperkoeffizient des Widerstandes zwischen -55°C und 25°C
$\Delta TK = TK^{125} - TK^{-55}$)

A: $\rho_o = 570$ $T_E = 300$ $\rho = 360$
$TK^{125} = -3$ $TK^{-55} = -7$ $\Delta TK = 4$

B: $\rho_o = 1170$ $T_E = 350$ $\rho = 770$
$TK^{125} = -7$ $TK^{-55} = -17$ $\Delta TK = 10$

C: $\rho_o = 12000$ $T_E = 400$ $\rho = 2700$
$TK^{125} = -21$ $TK^{-55} = -46$ $\Delta TK = 25$

Beispiel 2

A: $y = 0,14$ und $x = 0,3$
B: $y = 0,12$ und $x = 0,4$
C: $y = 0,08$ und $x = 0,5$

Dabei werden bei IR-spektroskopischen Untersuchungen breite Absorptionsbanden im Bereich von 3000 - 3600 cm^{-1} mit integralen Absorptionskoeffizienten zwischen 1 und 2 . $10^5 cm^{-2}$ festgestellt.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wird ein Saulenaurbau der Schichten mit einer Saulenbreite von 5 bis 10 nm nachgewiesen. Die Auswertung von Beugungsuntersuchungen belegt die Entmischung der Schicht in O-reiche und O-arme Cluster. Dabei sind die O-reichen Schichten auch Si-reicher und die O-armeren auch Si-ärmer.

Die Schichten lassen sich folgendermaßen herstellen:

Es wird eine ultrahochvakuumdichte Anlage von 100 l Rezipientenvolumen benutzt, in die ein Plasmatron mit einem Target der Zusammensetzung 60 Si 38 Cr 2 W eingebaut ist. Die Saugleistung der Pumpen wird auf 20 l/s gedrosselt. Die Substratbewegung erfolgt nach dem bekannten Planetenprinzip. Der Abstand zwischen Target und Substratpalette ist 80 mm, der Arbeitsgasdruck (Argon) 4 Pa; die Kondensationsrate wird zu 10 nm/min festgelegt. Als Reaktivgas wird Wasserdampf verwendet, der über eine Dusche eingelassen wird.

Nach Einstelltemperung, die wiederum dem Werkstoff angepaßt wird, ergeben sich folgende Eigenschaften (Legende siehe Beispiel 1):

A: ρ_0 = 2200 T_E = 300 ρ = 1800
TK^{125} = 1 TK^{-55} = 14 Δ TK = -13

B: ρ_0 = 6100 T_E = 300 ρ = 5300
TK^{125} = -6 TK^{-55} = -8 Δ TK = 2

C: ρ_0 = 13000 T_E = 400 ρ = 12000
TK^{125} = -23 TK^{-55} = -34 Δ TK = 11

Ansprüche

1. Präzisions-Widerstands-Dünnschicht auf der Basis von CrSiO mit 10 bis 50 Stoffmengenanteilen Sauerstoff und einem Atomverhältnis Si : Cr zwischen 1 und 10 sowie mit einem oder mehreren ochschmelzenden Metallen (x) von 0 bis 10 Stoffmengenanteilen und 0 bis 50 Stoffmengenanteilen Al, bezogen auf das System CrSiXAl, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht zwischen 2 und 20 Stoffmengenanteile Wasserstoff, bezogen auf das Gesamtsystem CrSiXAlOH, enthält, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von OH-Gruppen abgebunden ist, und daß die Schicht eine Entmischung in O-reiche und O-arme Cluster aufweist, die mit einer Säulenstruktur gekoppelt ist.

2. Präzisionswiderstandsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Schicht durch
$(Si_aCr_bW_c)_{1-x}\ (O_{1-y}H_y)_x$
gegeben ist, wobei die Koeffizienten a zwischen 0,5 und 0,85, b zwischen 0,15 und 0,5 und c zwischen 0 und 0,05 liegen, sowie x-Werte zwischen 0,3 und 0,55 und y zwischen 0,1 und 0,15 annimmt.

3. Präzisions-Widerstandsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Schicht durch
$(Si_aCr_bAl_c)_{1-x}(O_{1-y}H_y)_x$
gegeben ist, wobei die Koeffizienten a zwischen 0,5 und 0,8, b zwischen 0,15 und 0,5 und c zwischen 0 und 0,2 liegen, sowie x-Werte zwischen 0,3 und 0,55 und y zwischen 0,1 und 0,15 annimmt.

4. Präzisions-Widerstandsschicht nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 % des in der Schicht vorhandenen Wasserstoffs in Form von OH-Gruppen abgebunden ist.