

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 575 003 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93201714.8**

(51) Int. Cl.⁵: **H01C 17/06**

(22) Anmeldetag: **15.06.93**

(30) Priorität: **16.06.92 DE 4219649**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.12.93 Patentblatt 93/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB

(71) Anmelder: **Philips Patentverwaltung GmbH**
Wendenstrasse 35c
D-20097 Hamburg(DE)

(84) **DE**

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT**
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-80636 München(DE)

(84) **DE**

(71) Anmelder: **PHILIPS ELECTRONICS N.V.**
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL)

(84) **ES FR GB**

(72) Erfinder: **Boettger, Eckart**
Stübeckshorn 19,
D-29614 Soltau(DE)
Erfinder: **Dimigen, Heinz, Prof. Dr.**

Olshausenstrasse 5
D-22605 Hamburg(DE)
Erfinder: **Klages, Claus-Peter, Dr.**
Kanalstrasse 18,
D-22085 Hamburg(DE)
Erfinder: **Taube, Klaus, Dr.**
Goosacker 9,
D-22549 Hamburg(DE)
Erfinder: **Thyen, Rudolf**
Hof Bothkamp
D-24250 Bothkamp(DE)
Erfinder: **Hübsch, Hubertus**
Lentersweg 61
D-22339 Hamburg(DE)
Erfinder: **Veyhl, Rainer**
Ostroker Weg 74
D-25746 Heide(DE)
Erfinder: **Weber, Andreas Dr.**
Woldsenweg 2
D-20249 Hamburg(DE)

(74) Vertreter: **Kupfermann, Fritz-Joachim,**
Dipl.-Ing. et al
Philips Patentverwaltung GmbH
Wendenstrasse 35
Postfach 10 51 49
D-20035 Hamburg (DE)

(54) **Elektrische Widerstandsschicht.**

(57) Die Erfindung betrifft eine hochohmige elektrische Widerstandsschicht mit niedrigen Temperaturkoeffizienten, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Metall enthält, wobei der Kohlenstoff teilweise durch Silicium, Bor und/oder Stickstoff substituiert sein kann.

EP 0 575 003 A2

Die Erfindung betrifft eine Me-C:H-Schicht als hochohmige elektrische Widerstandsschicht sowie einen diskreten elektrischen Widerstand und die Verwendung der elektrischen Widerstandsschicht.

Elektrische Widerstandsschichten sind bereits bekannt. Die DE-OS 2509623 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandsschichten aus Ta-C_x mit $0,35 > X > 0,8$ durch Kathodenzerstäubung.

Aus dieser Schritt geht hervor, daß im System Ta-C der geringe TK von -25 ppm/K mit einem spezifischen Widerstand von 200 - 300 $\mu\Omega\text{cm}$ einhergeht (z.B. siehe Figur 3). Diese Schichten sind demnach für hochohmige Präzisionswiderstände, d.h. für Präzisionswiderstände mit einem spezifischen Widerstand von größer 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$, nicht geeignet.

In der EP 0247413 A1 werden ebenfalls Widerstandsschichten beschrieben, die durch Zerstäubung von Zirkon/Palladium, Titan/Gold, Zirkon/Gold, Hafnium/Gold oder Titan/Palladium in reaktiver Gasatmosphäre hergestellt werden. Es sollen gemäß der Lehre dieser Schritt ausdrücklich Schichten in Form von Nitriden (Anspruch 3) oder Karbiden oder Karbonitriden hergestellt werden (Beschreibung Spalte 3, Zeilen 16 - 19).

Die nach dieser Druckschrift hergestellten Schichten bestehen demnach aus metallisch leitenden Einschlüssen (Gold, Palladium oder Platin) in einer metallisch leitenden Matrix (Carbid oder Nitrid). Derartige Metallkompositschichten sind demnach ebenfalls als Schichten mit einem hohen spezifischen Widerstand nicht geeignet. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wird nicht näher spezifiziert.

Moderne mikroelektronische Anwendungen erfordern aber gerade Widerstandswerte von mehr als 1 M Ω bei möglichst geringen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (im folgenden mit TK abgekürzt). Voraussetzung für die Realisierung solcher Komponenten sind Schichtmaterialien mit einem hohen spezifischen Widerstand von mindestens 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$ bei sehr geringem TK. Wie aus der Diskussion des Standes der Technik hervorgeht, sind diese Metall-Metallcarbid-Schichten nicht in der Lage, diese Anforderungen zu erfüllen. Deshalb werden z.Z. auch Systeme CrSi realisiert und für hochohmige Schichtwiderstände eingesetzt. Obwohl diese Schichten eine Verbesserung gegenüber den zuvor verwendeten Kohleschichtwiderständen darstellen, entsprechen ihre Eigenschaften im Hinblick auf Hochohmigkeit, TK und Langzeitstabilität nicht den Anforderungen welche an Schichtsysteme für Präzisionswiderstände der Mikroelektronik gestellt werden.

Der Widerstandswert eines diskreten elektrischen Widerstandes kann zwar durch einen Mikrostrukturierungsprozeß (Wendeln bei zylindrischen,

Mäandrieren bei flachen Widerstandskörpern) erhöht werden. Dem bei diesem Prozeß zu erzielenden Endwert/Grundwertverhältnis ist aber durch die begrenzte Gesamtfläche des Widerstandes eine obere Grenze gesetzt, da die Leiterbahn nicht beliebig schmal werden darf. Der Trend bei der Entwicklung diskreter elektrischer Widerstände geht aber in Richtung Miniaturisierung. Die Fläche der kleinsten Bauformen beträgt z.Z. nur noch rund 1 x 2 qmm. Die Forderung nach Hochohmigkeit ist deshalb nur durch eine Vergrößerung des spezifischen Widerstandes des verwendeten Schichtmaterials zu erfüllen.

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Schichtwiderstandsmaterial zu realisieren, welches einen hohen spezifischen Widerstand, vorzugsweise von mehr als 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$, mit einem niedrigen TK, vorzugsweise zwischen -100 und + 100 ppm/K verbindet. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, einen entsprechenden elektrischen Widerstand, der als diskretes Bauelement verwendet werden kann, anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine elektrische Widerstandsschicht vorgeschlagen wird, die aus 40 - 95 Atom% Kohlenstoff, 4 - 60 Atom% eines oder mehrerer Metalle und 1 - 30 Atom% Wasserstoff besteht, wobei hier keine Carbidbildung erfolgt ist. Vorteilhafterweise hat diese Schicht einen spezifischen Widerstand von größer 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$ und einen TK zwischen -100 und + 100 ppm/K. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bestimmte Me-C:H-Schichten einen spezifischen Widerstand von größer 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$ und einen TK zwischen -50 und + 50 ppm/K aufweisen, wenn zwischen Metall und Kohlenstoff keine Carbidbildung stattgefunden hat. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß als Metalle Metalle aus der 1. und/oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (nach neuer IUPAC-Nomenklatur aus der 8. und/oder 9. und/oder 10. und/oder 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente), insbesondere die aus der Kupfer-Gruppe und/oder Platin-Gruppe, ausgewählt werden. Als besonders geeignet hat sich hier Ag, Pt, Au und/oder Cu erwiesen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß die Schicht bevorzugt 60 - 75 Atom% Kohlenstoff, 25 - 30 Atom% eines Metalles und 5-8% Wasserstoff enthält.

Eine weitere vorteilhafte Variante sieht vor, daß ein Teil des Kohlenstoffes durch Silicium und/oder Bor und/oder Stickstoff ersetzt ist. Als günstig hat es sich erwiesen, zwischen 1 und 95%, vorteilhafterweise zwischen 1 und 40%, des Kohlenstoffanteiles durch Silicium und/oder Bor und/oder Stickstoff zu substituieren.

Die erfindungsgemäßen Schichten bestehen aus einer hochvernetzten Kohlenwasserstoff-Matrix

mit bevorzugt eingebetteten nanocrystallinen, metallisch leitenden Partikeln. Sie verhalten sich bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften bei hohem Metallgehalt metallisch (positiver TK) bei genügend niedrigem Metallgehalt wie Halbleiter (negativer TK). Für jedes Me-C:H-System gibt es demnach eine Zusammensetzung, bei der der TK = 0 ppm/K ist. Der zu einer Schicht mit einem TK = 0 ppm/K gehörende, durch Interpolation abgeschätzte spezifische Widerstand beträgt für die Schichtsysteme Ti-C:H, Ta-C:H und Nb-C:H ca. 200 - 300 $\mu\Omega\text{cm}$ für die Schichtsysteme Pt-C:H, Au-C:H und Cu-C:H rund 10.000 $\mu\Omega\text{cm}$. Demnach weisen Schichten mit Metallen, die keine metallischen Carbide bilden, wie z.B. Platin, Gold und Kupfer erhebliche Abweichungen von der als "Mooij'schen Regel" bekannten empirischen Gesetzmäßigkeiten auf, wonach für die ganz überwiegende Zahl elektrischer Leiter ein TK zwischen -100 und + 100 ppm/K mit einem spezifischen Widerstand zwischen etwa 100 und 200 $\mu\Omega\text{cm}$ einhergeht.

Die Herstellung dieser Me-C:H-Schichten erfolgt mit den Methoden des Standes der Technik, d.h. mit CVD oder mit PVD. Durch einen anschließenden Temperprozeß, vorzugsweise an Luft, werden die Schichteigenschaften nachträglich stabilisiert (Voralterung). Die so hervorgerufenen Änderungen der Schichtstruktur (Erhöhung der Partikelgröße, Ausheilung von Gitterfehlern, Erhöhung der Matrixvernetzung) sowie Änderungen der chemischen Zusammensetzung (Einbau von Sauerstoff, Austreibung von Wasserstoff und Kohlenstoff) haben auch eine Änderung der elektrischen Eigenschaften zur Folge. Je nach Schichtsystem und Metallgehalt kann durch geeignete Temperbedingungen (Temperatur, Zeit, umgebendes Medium) ein TK nahe 0 ppm/K erreicht werden. Um die Schicht beim Tempern vor einer thermischen Zersetzung mit dem Luftsauerstoff zu schützen, kann zusätzlich auf die eigentliche Funktionsschicht eine Passivierungsschicht, z.B. eine ca. 100 nm dicke amorphe, siliciumhaltige Kohlenwasserstoffschicht (a-CSi:H), aufgebracht werden.

Durch das neue erfindungsgemäße Dünnschichtmaterial werden demnach höhere spezifische Widerstände als bei CrSi (ca. 1.000 $\mu\Omega\text{cm}$) bei gleichem TK ermöglicht. Aufgrund der besonderen Mikrostruktur des Materials (dichtes amorphes Netzwerk) ergibt sich zudem eine wesentlich verbesserte Langzeitstabilität.

Die Erfindung betrifft weiterhin noch einen elektrischen Widerstand als diskretes Bauelement. Erfindungsgemäß wird danach die beschriebene elektrische Widerstandsschicht auf ein Substrat in einer Schichtdicke von 10 Nanometer bis 10 μm , vorzugsweise 50 Nanometer bis 5 μm , mit dem bekannten Verfahren aufgebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Substrat AlN, BN,

Al₂O₃, SiC oder Silicat verwendet.

Letztlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der elektrischen Widerstandsschicht zum Herstellen von elektrischen Widerständen als diskrete und/oder integrierte Bauelemente in einer bevorzugten Ausführungsform und deren Anwendung in der Mikroelektronik.

Die Erfindung wird anhand von drei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

1.Au-C:H

In einer mit einem Goldtarget (15 cm) ausgestatteten Parallelplatten-HF-Sputteranlage (13.56 MHz, 800 W, 1,5 kV Target-Biasspannung) (siehe Skizze 1) wird bei einem Druck von 0.03 mbar in einer Gasatmosphäre aus Argon (46 sccm, wobei sccm Standardkubikzentimeter pro Minute bedeutet und mit cm³/min. unter Standardbedingungen gleichzusetzen ist) und Ethylen (3 sccm) ein Plasma gezündet. Auf einem in 6 cm Abstand vom Target angebrachten Quarzsubstrat scheidet sich in 17 Minuten eine Au-C:H-Schicht von 1.5 μm Dicke ab. Die Elementaranalyse (Elektronenstrahl-Mikrosonde) ergibt einen atomaren Goldanteil (Au/(Au + C)) von 0,55, der Wasserstoffgehalt ist insgesamt kleiner als 30 at-%. Die elektrische Charakterisierung der Schicht ergibt einen spezifischen Widerstand von 2.500 $\mu\Omega\text{cm}$ und einen TK von 45 ppm/K bei Raumtemperatur.

2.Pt-C:H

Pt-C:H-Schichten wurden durch reaktives HF-Sputtern hergestellt. Der Target-Substratabstand betrug 5.5 cm, der Gesamtdruck 0.020 mbar. Der Ethin-Anteil der Gasphase betrug 2% (Rest: Argon), die Target-Biasspannung 1.5 kV. Auf diese Weise wurden auf Keramiksubstraten in 30 min. 0.5 μm dicke Schichten erhalten. Die Elementaranalyse ergab einen atomaren Platinanteil (Pt/(Pt + C)) von 0,09, der Wasserstoffgehalt ist insgesamt kleiner als 30 at-%. Die elektrische Charakterisierung der Schicht nach einem Temperprozeß (1h, Luft, 300 °C) ergab einen spezifischen Widerstand von 19.000 $\mu\Omega\text{cm}$ und einen TK von 40 ppm/K bei Raumtemperatur.

3.Pt-CSi:H

Pt-CSi:H-Schichten sind durch reaktives HF-Sputtern mit Tetramethylsilan (TMS) hergestellt worden. Der Target-Substratabstand betrug 5.5 cm, die Target-Biasspannung 2.0 kV. Bei einem Prozeßdruck von 0.01 mbar betrug der TMS-Partialdruck 0.001 mbar (Rest: Argon). Bei einer Be-

schichtungszeit von 1 Stunde wurden 2 µm dicke Schichten hergestellt. Die Elementaranalyse ergab einen atomaren Platinanteil (Pt/(Pt + Si + C)) von 0.33, einen atomaren Silicium-anteil (Si/(Pt + Si + C)) von 0.12 und einen atomaren Kohlenstoffanteil (C/(Pt + Si + C)) von 0.55. Der Wasserstoffgehalt ist insgesamt kleiner als 30 at%. Die elektrische Charakterisierung der Schicht nach einem Temperprozeß (8h, Luft, 300 °C) ergab einen spezifischen Widerstand von 63.000 µΩcm und einen TK von -46 ppm/K bei Raumtemperatur.

Patentansprüche

1. Elektrische Widerstandsschicht mit hohem spezifischen Widerstand bei geringem Temperaturkoeffizienten, die Kohlenstoff und Metall enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß sie 40 - 95 Atom-% Kohlenstoff, 4 - 60 Atom-% eines oder mehrerer Metalle und 1 - 30 Atom-% Wasserstoff enthält. 15 20
2. Elektrische Widerstandsschicht nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß sie 60 - 75 Atom-% Kohlenstoff, 25 - 30 Atom-% Metall und 5 - 8 Atom-% Wasserstoff enthält. 25
3. Elektrische Widerstandsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 1 - 95 % des Kohlenstoffanteiles durch Silicium und/oder Bor und/oder Stickstoff ersetzt ist. 30 35
4. Elektrische Widerstandsschicht nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 1 - 40 % des Kohlenstoffanteiles durch Silicium und/oder Bor und/oder Stickstoff ersetzt ist. 40
5. Elektrische Widerstandsschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Metalle aus der 1. und/oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sind. 45
6. Elektrische Widerstandsschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle Ag, Au, Cu, Pt und/oder Pd sind. 50
7. Elektrische Widerstandsschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Metalle in Form von kristallinen Partikeln mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich vor- 55
8. Elektrische Widerstandsschicht nach Anspruch 7
dadurch gekennzeichnet, daß diese Partikel eine Größe zwischen 1 und 500 nm aufweisen. liegen.
9. Elektrischer Widerstand als diskretes Bauelement,
dadurch gekennzeichnet, daß auf ein Substrat eine elektrische Widerstandsschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit einer Dicke von 10 nm - 10 µm aufgebracht ist.
10. Elektrischer Widerstand als diskretes Bauelement nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Widerstandsschicht eine Dicke von 50 nm - 5 µm hat.
11. Elektrischer Widerstand als diskretes Bauelement nach einem der Ansprüche 9 und 10,
dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Keramik besteht.
12. Elektrischer Widerstand als diskretes Bauelement nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus AlN-, BN-, Al₂O₃-, SiC- und/oder Silicat-Keramik besteht.
13. Verwendung der elektrischen Widerstandsschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zum Herstellen von elektrischen Widerständen als diskrete und/oder integrierte Bauelemente.
14. Verwendung der elektrischen Widerstände als diskrete und/oder integrierte Bauelemente nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12 in der Mikroelektronik.