

Teil III

Spektrometermessungen

Kapitel 11

Oxidationsverhalten von Tantalaggregaten

In mehreren Transmissions-Elektronenmikroskop-(TEM)-Untersuchungen wurden kürzlich Hinweise gefunden, dass kleine Metaldeponate (Ta [99], Pt [105], Pd [104]) auf γ -Al₂O₃ eine verminderte Tendenz zur Oxidation zeigen, wenn sie Luft ausgesetzt werden. Dies widerspricht den Erfahrungen vom Volumenmaterial: Makroskopisches Tantal neigt ähnlich Aluminium zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht an normaler Atmosphäre.

Tantaloxid hat sehr gute Eigenschaften als Dielektrikum und wird zum Aufbau von Kapazitäten auf integrierten Schaltungen benutzt. Daher existieren einige Untersuchungen der Grenzfläche zu Aluminium als übliches Kontaktierungsmaterial und seinen Oxiden. So wird Ta₂O₅ von dünnen Aluminiumfilmen reduziert, wie es nach der Berechnung der Gibb'schen Freien Energie zu erwarten ist [96]. Müller et al. [97] stellen die Oxidation von massivem Tantal über die oberste Atomlage hinaus schon ab 25 L O₂ fest.

Als erstes Experiment in dem Spektrometersystem wurde daher eine XPS-Studie der Oxidation von Tantal in verschiedenen Schichtdicken, von sehr dick zur Referenzmessung an Volumentantal bis zur Submonolage. Sie wurden noch am PM-6 bei BES-SY I durchgeführt. Die Ta4f-Niveaus sind sehr intensiv und zur Untersuchung des chemischen Zustands des Tantals gut geeignet.

Die Präparation des Al₂O₃-Filmes ist ausführlich in [13] beschrieben. Der entstehende Film ist etwa 5 Å stark. Das Tantal wurde mit einem Elektronenstossverdamp-

fer¹ von einem 0,5 mm Draht verdampft und der Fluss von einer Schwingquarzwage unmittelbar vor dem Aufbringen auf die Probe kontrolliert.

Das direkt auf NiAl aufgedampfte Ta zeigt den reinen metallischen Zustand im XPS. Eine Oxidation des Tantals während des Verdampfens kann somit ausgeschlossen werden. Tantaloxid, welches auf der Oberfläche des Tantaldrahtes durch den Einbau bei Atmosphäre zwangsläufig vorhanden ist, ist durch Ausglühen des Drahtes im Vakuum entfernt worden. Selbst bei sehr dicken Schichten, bei denen eine o.a. reduzierende Wirkung des Aluminiums auf Grund der Materialstärke ausgeschlossen werden kann, ist kein oxidiertes Tantal nachweisbar.

Die Abb. 11.1 zeigt die XP-Spektren direkt nach dem Aufdampfen vor der Oxidation. Das Spektrum des 200 Å-Filmes lässt sich durch drei bereits in [98] zugeordnete Zustände beschreiben:

1. Volumentantal,
2. Tantal mit chemisorbiertem Sauerstoff, welcher zu einer Verschiebung von 0,9 eV führt und
3. einer Oberflächenlage von TaO, welches mit Ta und O in derselben Schicht enthält, mit einer Verschiebung von 1,9 eV.

Im Kontrast zur gleich starken Schicht Ta auf reinem NiAl ist hier das Ta bereits leicht oxidiert. Der Sauerstoff kann nur aus dem Al₂O₃-Film stammen. Die Menge des dort vorhandenen Sauerstoffs reicht aber nicht aus, um die gesamte dicke Tantal-schicht zu oxidieren und muss sich an der Oberfläche des Tantals auch während seines Wachstums befinden. Tatsächlich sind die Spektren denen etwas dünnerer Filme sehr ähnlich. Dies bedeutet, dass die Oberflächenenergie des oxidierten Tantals geringer als die der reinen Oberfläche ist und so den Sauerstoff immer wieder an die Oberfläche treibt. Diese Film benetzt die Oberfläche vollständig, da kein Signal von der Unterlage mehr erhalten wird.

Das Spektrum einer Submonolage Tantal (0,25 Å entsprechen etwa 0,15 Monolagen) in Abb. 11.2 kann dagegen nur mit metallischem Tantal und einem Beitrag vom Sauerstoff des Al₂O₃ beschrieben werden. Dabei sind die metallischen Zustände der Submonolage zu höheren Bindungsenergien wegen der kleinen Größe der Cluster verschoben [100].

¹Focus EFM-3

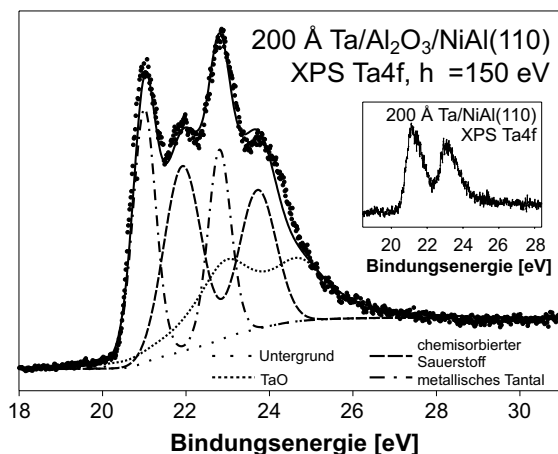


Abbildung 11.1: XP-Spektren des Ta4f-Niveaus an Tantal-Deponaten vor Beginn der Oxidation: ein 200 Å starker Ta-Film auf Al_2O_3 im Vergleich zu derselben Schichtdicke auf reinem NiAl (kleine Grafik).

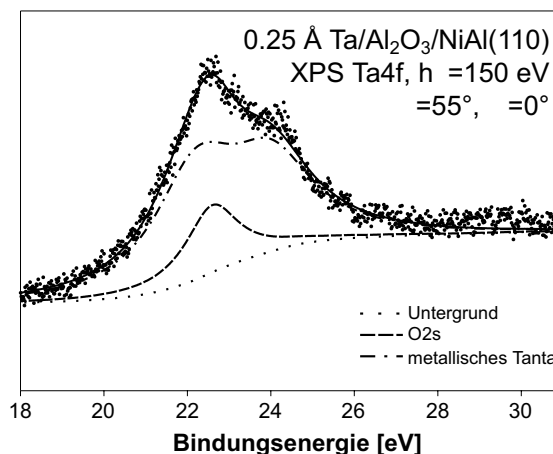


Abbildung 11.2: XP-Spektren des Ta4f-Niveaus an Tantal-Deponaten vor Beginn der Oxidation: eine 0,25 Å-Submonolage Tantal.

Der 200 Å-Film oxidiert bei Angebot von Sauerstoff zum wesentlichen Teil zu Ta_2O_5 , wie die Ausbildung von Zuständen bei 26 und 27,8 eV in Abb. 11.3 zeigt. Dieses Verhalten zeigt die 0,25 Å-Submonolage in Abb. 11.4 nicht. Selbst bei Angebot sehr großer Mengen Sauerstoff verändert sich das Spektrum der Ta4f-Niveaus praktisch nicht. Als Erklärung für dieses Verhalten können zunächst zwei Effekte vorgeschlagen werden:

Aus den TEM-Studien ist eine Verkleinerung der Gitterkonstanten mit Verkleinerung der Clustergröße bekannt. Das Tantal dieser Studie wurde allerdings bei Raumtemperatur deponiert, im Gegensatz zu ca. 1100 K in der TEM-Untersuchung [99]. Mit dieser Einschränkung dienen die vermessenen Cluster als Modell für die Submonolage. Als eine mögliche treibende Kraft für die Veränderung werden starke Verspannungen von Al_2O_3 -Filmen auf Ta(110) gemessen [101]. Diese könnte zu einer Verminderung der Reaktivität gegenüber Sauerstoff führen. Ein ähnliches geometrieabhängiges Oxidationsverhalten ist von Gasphasenclustern [102] bekannt.

Eine Wechselwirkung mit dem Oxidfilm kommt als zweite Ursache in Betracht.

Mit diesen XPS-Untersuchungen ist die Funktion des Spektrometers gezeigt und die Schichtdickenabhängigkeit der Oxidation von Tantal bestätigt worden. Deren Mechanismus ist noch ungeklärt und wird von B. Richter [103] weiter untersucht, da auch

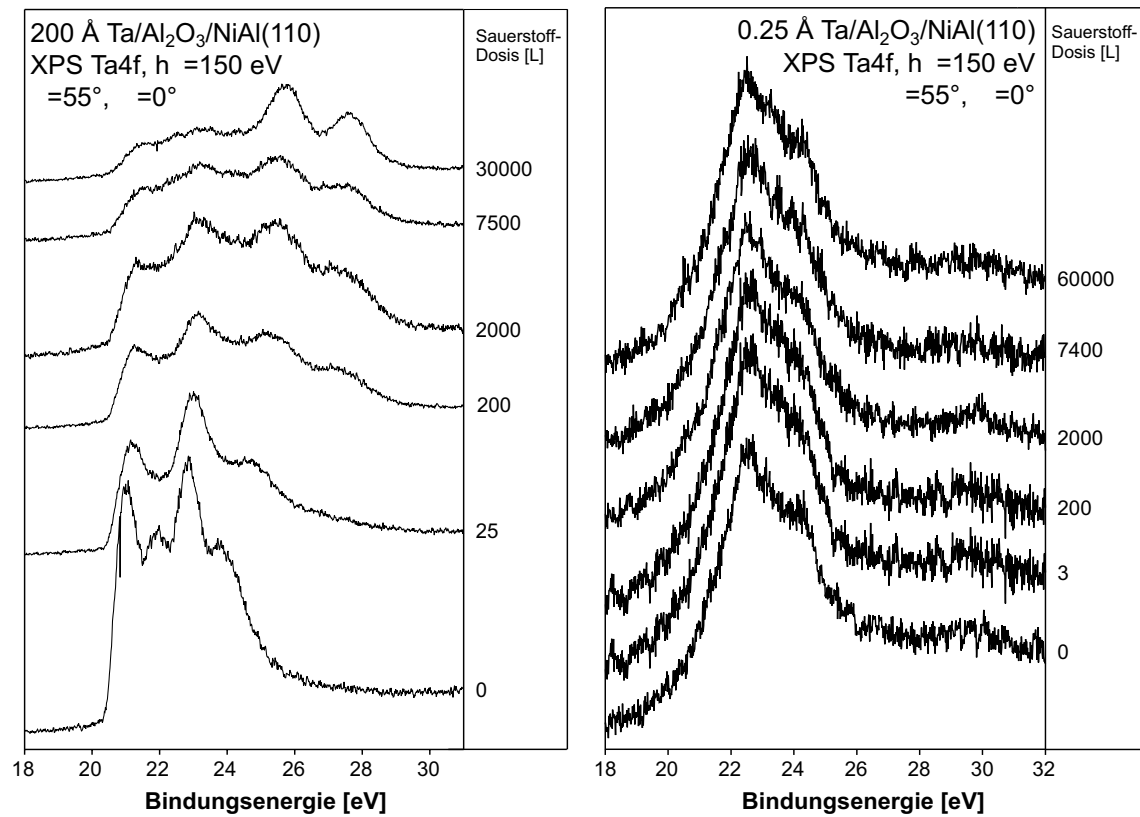


Abbildung 11.3: XP-Spektren (Ta4f) der 200 Åstarken Tantalschicht auf γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ nach Angebot verschiedener Dosen Sauerstoff.

Abbildung 11.4: XP-Spektren (Ta4f) der 0,25 Å-Submonolage Tantal auf γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ nach Angebot verschiedener Dosen Sauerstoff.

von Pd und Pt-Deponaten ein ähnliches Verhalten berichtet wird [104, 105].