

Rastersondenmikroskopische Analyse di/ferroelektrischer Materialien
für zukünftige Speichertechnologien

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe – Universität
in Frankfurt am Main

von
Stefan Landau
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2009
(D 30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang
Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Steinhilber

1. Gutachter: Prof. Dr. Kolbesen

2. Gutachter: Prof. Dr. Huth

Datum der Disputation: 13.11.2009

Für meine geliebte Familie -

Brigitta, Hanswalter und Berrin

"Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile"

verkürztes Zitat aus Metaphysik VII 10, 1041 b

Aristoteles (384 v.Chr. - 322 v.Chr.)

Publikationen

- (7) SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) – A TOOL FOR THE INVESTIGATION OF HIGH-K MATERIALS
S.A. Landau, N. Junghans, P.-A. Weiß, B.O. Kolbesen, A. Olbrich, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, Appl. Surf. Sci. 157 (2000) p. 387.
- (6) CHARACTERIZATION OF HIGH-K DIELECTRIC/FERROELECTRIC MATERIALS: CAPABILITIES OF SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM)
S.A. Landau, P.-A. Weiß, N. Junghans, B.O. Kolbesen, D. Adderton, P. De Wolf, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, in: B.O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif, J. Benton, T. Shaffner, D. Schroder, S. Kishino, P. Rai-Choudhury (Eds.), Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices, and Processes, ECS PV 99-16, NJ, Pennington, 1999, p. 188.
- (5) SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) FOR THE INVESTIGATION OF LOCAL ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-K DIELECTRIC/FERROELECTRIC FILMS
S.A. Landau, P.-A. Weiß, N. Junghans, B.O. Kolbesen, D. Adderton, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, in: H.R. Huff, C.A. Richter, M.L. Green, G. Lucovsky, T. Hattori (Eds.), Ultrathin SiO₂ and High-k Materials for ULSI Gate Dielectrics, MRS vol. 567, PA, Warrendale, 1999, p. 567.
- (4) METAL ENHANCED OXIDATION OF SILICON
M. Börner, N. Junghans, S. Landau, B.O. Kolbesen, Solid State Phenomena Vls. 65-66 (1999) p. 245.
- (3) CHARACTERIZATION OF NOVEL HIGH ϵ DIELECTRIC AND FERROELECTRIC FILMS BY SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) TECHNIQUES
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Tillmann, R. Bruchhaus, A. Olbrich, E. Fritsch, C. Dehm, G. Schindler, W. Hartner, C. Mazuré, in: H.R. Huff, U. Goesele, H. Tsuya (Eds.), Semiconductor Silicon-1998, ECS PV 98-1, NJ, Pennington, 1998, p. 789.
- (2) INFLUENCE OF COPPER ON THE OXIDE GROWTH OF SI
M. Börner, S. Landau, S. Metz, B.O. Kolbesen, in: B.O. Kolbesen, P. Stallhofer, C. Claeys, F. Tardif (Eds.), Crystalline Defects and Contamination: Their Impact and Control in Device Manufacturing II, ECS PV 97-22, NJ, Pennington, 1997, p. 338.
- (1) ZVYAGINTSEVIT AUS SIBIRIEN: WEITERE NEUIGKEITEN
B. Skerstupp, C. Thomas, S. Landau, LAPIS 21 {11} (1996) p. 48.

Poster

- (4) SPM – A TOOL FOR THE INVESTIGATION OF HIGH-K MATERIALS
S.A. Landau, P.-A. Weiß, N. Junghans, B.O. Kolbesen, A. Olbrich, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, nc-AFM '99, Konferenz, (1999)

-
- (3) CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER DIELEKTRISCHER UND FERROELEKT-RISCHER FILME MIT SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) TECHNIKEN
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Tillmann, A. Olbrich, R. Bruchhaus, G. Schindler, W. Hartner, Digital Instruments, User Meeting, (1998)
 - (2) EINFLUß VON THERMISCHEN KURZZEITPROZESSEN AUF CU KONTAMINIERTE SILICIUMOBERFLÄCHEN
S. Landau, M. Börner, U. Wild, B.O. Kolbesen, 2. Meeting mit Forschungspartnern, (1997)
 - (1) AFM UNTERSUCHUNGEN VON CU-KONTAMINATIONEN AUF SILICIUMOBER-FLÄCHEN
M.Börner, S.Landau, B.O.Kolbesen, 1. Meeting mit Forschungspartnern, (1997)

Vorträge

- (6) CHARACTERIZATION OF HIGH-K DIELECTRIC/FERROELECTRIC MATERIALS: CAPABILITIES OF SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM)
S.A. Landau, P.-A. Weiß, N. Junghans, B.O. Kolbesen, D. Adderton, P. De Wolf, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices, and Processes, Altech Meeting, (1999)
- (5) SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) FOR THE INVESTIGATION OF LOCAL ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-K DIELECTRIC/FERROELECTRIC FILMS
S.A. Landau, P.-A. Weiß, N. Junghans, B.O. Kolbesen, D. Adderton, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, C. Mazuré, Ultrathin SiO₂ and High-k Materials for ULSI Gate Dielectrics, MRS Meeting, (1999)
- (4) CHARACTERIZATION OF NOVEL HIGH ϵ DIELECTRIC AND FERROELECTRIC FILMS BY SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) TECHNIQUES
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Tillmann, R. Bruchhaus, A. Olbrich, E. Fritsch, C. Dehm, G. Schindler, W. Hartner, C. Mazuré, Semiconductor Silicon, ECS Meeting, (1998)
- (3) CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER DIELEKTRISCHER UND FERROELEKT-RISCHER FILME MIT HILFE VON SCANNING PROBE MICROSCOPY (SPM) TECHNIKEN
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Tillmann, A. Olbrich, R. Bruchhaus, G. Schindler, W. Hartner, Digital Instruments, User Meeting, (1998)
- (2) INVESTIGATION OF HIGH ϵ DIELECTRIC AND FERROELECTRIC FILMS ON METAL ELECTRODES BY AFM
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Bruchhaus, E. Fritsch, G. Schindler, Park Scientific Instruments, User Meeting, (1997)
- (1) NUCLEATION STUDIES OF THIN FILMS ON SILICON SUBSTRATES WITH AFM
S. Landau, B.O. Kolbesen, R. Bruchhaus, Park Scientific Instruments, User Meeting, (1996)

Weitere Veröffentlichungen

Patent

POWER SEMICONDUCTOR MODULE HAVING SURFACE-MOUNTABLE FLAT EXTERNAL CONTACTS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

H. Ewe, S. Landau, K. Schiess, R. Bergmann, US000007479691B2, (2009)

Offenlegungsschriften

(11) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES INTEGRIERTEN SCHALTUNGSMODULS

S. Landau, A. Königsberger, J. Mahler, K. Schiess, DE102008035911A1, (2009)

METHOD OF MANUFACTURING AN INTEGRATED CIRCUIT MODULE

S. Landau, A. Königsberger, J. Mahler, K. Schiess, US020090042337A1, (2009)

METHOD OF MANUFACTURING AN INTEGRATED CIRCUIT MODULE

S. Landau, A. Königsberger, J. Mahler, K. Schiess, CN000101364548A, (2009)

(10) SEMICONDUCTOR DEVICE WITH CONDUCTIVE DIE ATTACH MATERIAL

J. Mahler, T. Behrens, S. Landau, E. Knauer, R. Fischer, US020090079088A1, (2009)

(9) METHOD FOR PRODUCING A POWER SEMICONDUCTOR MODULE COMPRISING SURFACE-MOUNTABLE FLAT EXTERNAL CONTACTS

H. Ewe, S. Landau, K. Schiess, R. Bergmann, Wee Beng Tatt Alvin, Goh Soon Lock, J. Mahler, B. Plikat, R. Engl, US020090093090A1, (2009)

(8) MULTICHIPMODUL

R. Otremba, J. Höglauer, S. Landau, E. Huber, DE102007017546A1, (2008)

(7) HALBLEITERBAUELEMENT

T. Behrens, R. Engl, K. Hosseini, S. Landau, J. Mahler, B. Plikat, DE102006042032A1, (2008)

SEMICONDUCTOR COMPONENT ARRANGEMENT

T. Behrens, R. Engl, K. Hosseini, S. Landau, J. Mahler, B. Plikat, US020080061449A1, (2008)

(6) SEMICONDUCTOR DEVICE WITH A SEMICONDUCTOR CHIP STACK AND PLASTIC HOUSING, AND METHODS FOR PRODUCING THE SAME

J. Mahler, S. Landau, E. Knauer, K. Hosseini, M. Mengel, US020080067667A1, (2008)

HALBLEITERBAUTEIL MIT HALBLEITERCHIPSTAPEL UND KUNSTSTOFFGEHÄUSE SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES HALBLEITERBAUTEILS

J. Mahler, S. Landau, E. Knauer, K. Hosseini, M. Mengel, DE102006026023A1, (2007)

-
- (5) LEISTUNGSHALBLEITERBAUTEIL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG
J. Mahler, S. Landau, DE102006023088A1, (2007)
 - (4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEISTUNGSHALBLEITERBAUTEILEN
UND VERWENDUNG VON FARBSTOFFEN
J. Mahler, S. Landau, DE102006017668A1, (2007)

PROCESS FOR PRODUCING POWER SEMICONDUCTOR COMPONENTS USING A
MARKER
J. Mahler, S. Landau, US020070241328A1, (2007)
 - (3) LEISTUNGSHALBLEITERBAUELEMENT MIT GROßFLÄCHIGEN AUßENKON-
TAKTEN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN
J. Mahler, S. Landau, DE102006013853A1, (2007)
 - (2) HALBLEITERBAUTEIL MIT HALBLEITERCHIP IN FLACHLEITERRAHMEN-
TECHNIK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN
R. Otremba, I. Galesic, S. Landau, DE102005051811A1, (2007)
 - (1) LEISTUNGSHALBLEITERMODUL MIT OBERFLÄCHENMONTIERBAREN FLACHEN
AUßENKONTAKTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN
H. Ewe, S. Landau, K. Schiess, R. Bergmann, DE102006012007A1, (2006)

Vortrag

PROCESS CHAIN FOR SOLDERING SEMICONDUCTOR FRONT SIDES - FROM
DEVELOPMENT TO MASS PRODUCTION

S. Landau, ECPE Seminar: Innovative Materials for Power Electronics, (2009)

I. Motivation und Zielsetzung	1
1.1 Die Entwicklung der Halbleitertechnologie - von den Anfängen bis heute	1
1.2 Neuartige Materialien für die Speichertechnologie der Zukunft.....	3
II. Theoretische Grundlagen der Rastersondenmikroskopie	6
2. Rastersondenmikroskopie	6
2.1 AFM - Atomic Force Microscopy.....	8
2.1.1 Das Lennard-Jones Potential.....	9
2.1.2 Van der Waals-Kräfte	10
2.1.3 Repulsion	11
2.1.4 Betriebsarten	13
2.1.5 Kraftsensor	14
2.2 EFM - Electrostatic Force Microscopy	16
2.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungskraft.....	17
2.3 C-AFM - Conducting-Atomic Force Microscopy.....	17
2.3.1 Tunneleffekt	18
2.3.2 Fowler-Nordheim-Effekt.....	20
III. Materialien für neuartige/zukünftige Speicheranwendungen	22
3. Di/Ferroelektrische Materialien und ihre Eigenschaften.....	22
3.1 Barium Strontium Titanat (BST).....	22
3.2 Blei Zirkonat Titanat (PZT)	23
3.3 Strontium Bismutat Tantalat (SBT)	24
IV. Hochauflösende Oberflächenanalytik an di/ferroelektrischen Schichtsystemen	27
4.1 Beschreibung der verwendeten Schichtsysteme.....	27
4.2 Probenvorbereitung und SPM-Messung	28
4.3 Topographische Charakterisierung von BST-, PZT- und SBT-Filmen.....	30
4.3.1 Analyse der unteren Pt-Elektrode	30
4.3.2 Pt-Elektrode mit TiN-Barriere	35
4.3.3 Temperaturstabilität der Pt-Elektrode	41
Diskussion: untere Pt-Elektrode (4.3.1-3).....	47
4.3.4 BST-Wachstumsstudie.....	50

I. Motivation und Zielsetzung

1.1 Die Entwicklung der Halbleitertechnologie - von den Anfängen bis heute^[1-3]

Die Geburtsstunde der modernen Festkörperelektronik wurde im Dezember 1947 in den Bell Laboratorien durch die Erfindung des ersten Punkt-Kontakt Transistors von Shockley, Bardeen und Brattain eingeleitet, die dafür 1956 den Nobelpreis für Physik erhielten (Abb. 1.1-1a). Kilby und Noyce haben einige Jahre später (1958) durch die Entwicklung des ersten ICs (engl. integrated circuit; integrierte Schaltung, Abb. 1.1-1b) den Grundstein für die moderne Halbleitertechnologie gelegt.

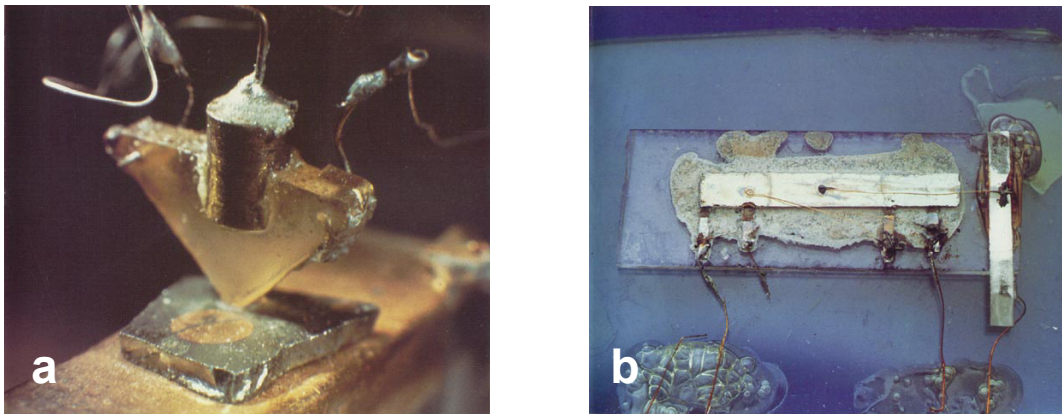


Abb. 1.1-1 a) Erster Punkt-Kontakt Transistor mit Germanium als Basis und b) erstes auf Germanium-Basis hergestellter IC

Die ersten ICs wurden auf Germanium-Basis hergestellt. Ge hat eine verbotene Zone von 0.66 eV und kann somit lediglich bis zu 90 °C für elektronische Bauelemente eingesetzt werden. Dagegen ist die verbotene Zone des Siliciums mit 1.12 eV so groß, daß ICs bis zu Temperaturen von 200 °C betrieben werden können. Ein weiteres Problem für die Halbleiterherstellung war die Wasserlöslichkeit und die Unbeständigkeit von GeO_2 . Im Gegensatz dazu passiviert Si durch Bildung eines stabilen SiO_2 , welches ein guter Schutz für die unter ihm befindlichen Bauelemente ist.

Silicium ist trotz allem nicht immer die beste Wahl für bestimmte Anwendungen. So haben GaAs Halbleiter eine höhere Elektronenmobilität, wodurch eine bessere Ansprechzeit erreicht wird. Der größte Nachteil des Siliciums ist allerdings seine indirekte Bandlücke die verhindert, daß es in optoelektronischen Bauteilen eingesetzt werden kann.

Mittlerweile wird Silicium in den verschiedensten Bereichen verwendet. So kommt es in verschiedenen Formen beim Bau von Solarzellen zum Einsatz. Heutzutage werden sogar

mikromechanische Bauteile, wie beispielsweise Kleinst-Mikrophone, Mikro-Gas-Chromatographen und diverse Sensoren aus Silicium hergestellt.

Durch seine breiten Anwendungsmöglichkeiten, den gut charakterisierten Eigenschaften und der relativ preiswerten Herstellung wird Silicium auch in der Zukunft eine herausragende Rolle in der Halbleiterindustrie spielen.

Nach der Entwicklung der ersten ICs haben sich relativ schnell verschiedene Bereiche der Halbleiterbauelemente gebildet. Die Sparte der Speicheranwendungen nimmt dabei durch ihre innovativen Produkte einen sehr wichtigen Platz ein. Sie sorgt durch ihre ständig fortschreitende Miniaturisierung und die sich wandelnden Anforderungen für eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Halbleitertechnologie. Seit der Vorstellung des ersten 1KBit DRAMs (Dynamic Random Access Memory) von Intel (Abb. 1.1-2) hat sich die Dichte und Komplexität eines Speicherbausteines vom SSI (engl.: Small Scale Integration) bis hin zum ULSI-Chip (engl.: Ultra Large Scale Integration) weiterentwickelt. Diese Bauelemente fassen 10^9 oder mehr Komponenten auf kleinstem Raum zusammen (siehe Tabelle 1.1-1).

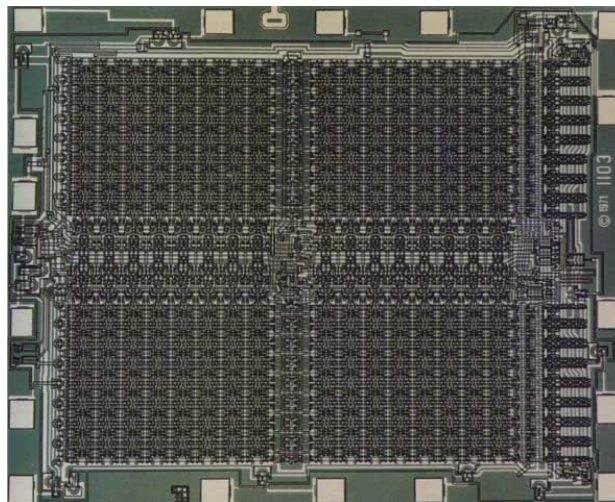


Abb. 1.1-2 Der erste 1,024-Bit (1K) dynamische Speicherbausteine (DRAM) vom Typ 1103 wurde von Intel im Jahr 1970 entwickelt

Tabelle 1.1-1: Technologieentwicklung der dynamischen Speicherbausteine (SIA-Roadmap)

Jahr	Dimension	Speicherkapazität	Zahl der Transistoren
1983	2,5 – 2,0 μm	0,25 MBit	0,5 Millionen
1986	1,25 – 1,0 μm	1 MBit	2 Millionen
1989	0,8 – 0,7 μm	4 MBit	8 Millionen
1992	0,5 – 0,3 μm	16 MBit	32 Millionen
1995	< 0,3 μm	64 MBit	128 Millionen
2000	0,18 μm	512 MBit	1 Milliarde
2002	0,13–0,115 μm	512 MBit	1 Milliarde

Wie die ITRS-Roadmap von 2007 (Abb. 1.1-3) zeigt, wird auch in Zukunft bei der Entwicklung von Speicherbausteinen eine immer höhere Packungsdichte angestrebt. Das bedeutet für die Halbleiterindustrie, die Prozesse und Technologien müssen immer weiter mit den Material- und Geräteherstellern verbessert werden. Allerdings zeigt sich schon heute, daß einige Prozesse immer größere Aufgabenstellungen bewältigen müssen. So sind bei der Lithographie erhebliche Anstrengungen unternommen worden (Immersionlinsen, Doppelbelichtungen, Extreme Ultraviolett Lithographie), um die Belichtungstechniken und Photomasken für Strukturbreiten < 65 nm zur Verfügung zu stellen.

Auch bei den Materialien gibt es an den verschiedensten Stellen neue Herausforderungen. Bei den MOSFETs (Metall Oxid Silicium Feld Effekt Transistor) ist das Gateoxid mittlerweile so dünn geworden, daß es Probleme mit der Durchschlagsfestigkeit und erhöhten Leckströmen gibt. Generell gesehen wird die klassische Halbleitertechnologie irgendwann an ihre natürlichen Grenzen stoßen, da sie durch die Miniaturisierung immer mehr in den Bereich vordringt, in dem Fehlertoleranzen, Defekte und Quanteneffekte dominieren.

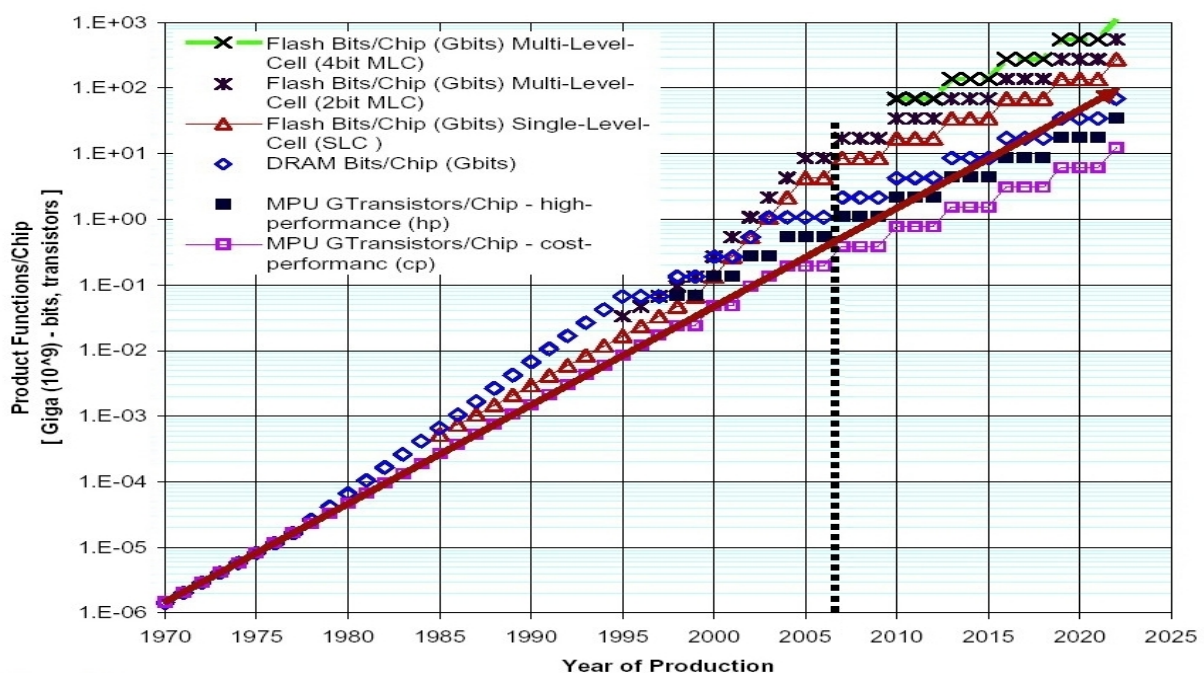


Abb. 1.1-3 Die Produkt Technologie Trends der ITRS-Roadmap 2007

1.2 Neuartige Materialien für die Speichertechnologie der Zukunft ^[4,5]

Die Halbleiterhersteller träumen schon seit langer Zeit von „dem“ perfekten Speicherbaustein. Die Spezifikationen sind bereits definiert und lauten: nicht flüchtig, schnelle Lese- und Schreib-Zyklen, Einzel-Bit löschar, elektrisch reprogrammierbar, geringe Leistungsauf-

nahme, zuverlässig, hohe Integrationsdichte und kostengünstig ^[6]. Im Idealfall könnte eine solche Technologie die heute existierenden DRAM-, SRAM-, EPROM- und Flash-Speichertypen ersetzen. Auch wenn bis heute ein derartiger Speicher noch nicht entwickelt wurde, so gibt es einige sehr viel versprechende Ansätze zu diesem Thema.

Ein Speicher der eventuell alle oben genannten Anforderungen erfüllen könnte, ist der FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory).

Obwohl viele unterschiedliche Verbesserungsmaßnahmen zur Erhöhung der Speicherdichte bei einem DRAM durchgeführt wurden ^[7,8], sind die Konzepte immer wieder auf einen Schwachpunkt gestoßen, das zu schwache Kondensatordielektrikum. Aus diesem Grund ist es notwendig geworden, neue Materialien mit hoher Dielektrizitätszahl (ϵ_r) für den Einsatz als Speicherdielektrikum zu finden ^[9,10]. Eines der interessantesten Materialien ist das Barium Strontium Titanat ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ - BST), welches typischerweise einen Curie-Punkt (siehe Kapitel III.) im Bereich der Raumtemperatur besitzt ^[11]. Da Speicherbausteine mit hoher Dielektrizitätszahl und nicht flüchtige Speicher die gleichen Basisanforderungen haben, war damit der Startschuß für die Untersuchung neuer Materialien, die als Dielektrikum oder Elektrode fungieren, gegeben. Auch wenn die Ferroelektrizität bereits 1921 entdeckt wurde und die Idee zu einem FeRAM bereits 1963 entstand, ist doch erst 1988 der erste ferroelektrische Speicher (mit wenigen KBit) auf Blei Zirkonat Titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - PZT) Basis von Ramtron vorgestellt und patentiert worden ^[12]. Neben PZT wird in der Literatur auch Strontium Bismutat Tantalat ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - SBT) als besonders geeigneter Kandidat für die Verwendung in FeRAMs genannt ^[13,14]. SBT ist 1988 von Symetrix für die Verwendung in FeRAMs patentiert worden und hat den Vorteil: es ist Imprint und Fatigue (siehe Kapitel III.) frei, weist allerdings eine geringere remanente Polarisation als PZT auf. Seitdem gibt es immer wieder neue Kooperationen von Halbleiterherstellern, die es sich zum Ziel gemacht haben, FeRAMs mit hoher Speicherdichte zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit ist es, die im Rahmen der Kooperation mit der Siemens AG / Infineon Technologies AG zur Verfügung gestellten Pt-Elektroden, BST-, PZT- und SBT-Proben mit Hilfe der Rastersondenmikroskopie und verschiedenen anderen Analysemethoden topographisch und elektrisch hochauflösend zu charakterisieren.

Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen zu einem besseren Verständnis der Materialien und deren Wachstums-/Herstellungsprozessen führen.

Auch die Wechselwirkung der verschiedenen Filme beim Aufbau eines Speicherschichtsystems soll bei diesen Untersuchungen betrachtet werden. Letztlich sollen, durch ständiges

Abgleichen des so gewonnenen Wissens, die Herstellungsprozesse optimiert werden, um erfolgreich zuverlässige FeRAMs herzustellen.

Zu diesem Zweck wurden zuerst die Einzelprozesse zum Aufbau der Pt-Elektroden untersucht. Die Analyse des Einflusses von verschiedenen Schichten auf die Elektrode, welche vor der Pt-Elektrode aufgebracht werden, stand bei den nächsten Experimenten im Vordergrund. Im weiteren Verlauf wird das Wachstum von BST, PZT und SBT genauer betrachtet. Auch die Wahl der Wachstumsmethode und die Veränderung bei unterschiedlichen Prozessierungsparametern werden analysiert.

Im zweiten Teil der Arbeit findet die elektrische Charakterisierung der Materialien statt. So ist zu Beginn ein Experiment entworfen worden, das die elektrostatischen Eigenschaften der ferroelektrischen Filme mit dem EFM (Electrostatic Force Microscopy) untersucht. Die Anwendung zusätzlicher Meßmethoden und die Auswertung weiterer speziell konzipierter Experimente soll Aufschluß über beobachtete Materialphänomene und eventuelle vorhandene Messartefakte geben. Um die Leckströme von BST, PZT und SBT zu charakterisieren, wird zum Abschluß eine Serie von C-AFM (Conducting-Atomic Force Microscopy) Analysen durchgeführt. Sie betrachtet unter anderem auch den Einfluß der Schichtdicke, der topographischen Struktur und die verschiedenen Wachstumsmethoden.

II. Theoretische Grundlagen der Rastersondenmikroskopie

2. Rastersondenmikroskopie

Im Jahr 1986 erhielten G. Binnig und H. Rohrer den Nobelpreis für die Entwicklung des ersten Rastertunnelmikroskops, welches sie 1981 im IBM-Forschungszentrum in Zürich gebaut hatten (Abb. 2-1a). Dieses Verfahren, im folgenden STM (engl.: Scanning Tunneling Microscopy) genannt, ermöglichte es unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes einzelne Atome bzw. deren lokale Elektronendichte auf elektrisch leitenden Oberflächen darzustellen ^[15-18]. Das STM ist ein Verfahren, mit dem man auf Metall und Halbleiteroberflächen Auflösungen von $> 1 \text{ \AA}$ horizontal und 0.01 \AA vertikal erreichen kann. Es erfüllt damit die Voraussetzung um dreidimensionale Aufnahmen mit atomarer Auflösung von elektrisch leitenden Materialien zu erstellen.

Das Funktionsprinzip ist von einfacher Konzeption. Man führt eine Metallspitze über eine elektrisch leitende Oberfläche und nutzt zur Ermittlung des Abstandes der Spitze den Tunnelstrom aus. Der Tunneleffekt ist quantenmechanischen Ursprungs und hängt exponentiell vom Abstand zur Oberfläche ab. Die typische zum Messen angelegte Spannung liegt bei 20 - 2000 mV. Die Abbildung der Oberfläche läßt sich aus den erhaltenen Daten der Untersuchung ermitteln.

Aus dem einst für die Spektroskopie dünner Oxidschichten konzipierten STM hat sich ein Analyseverfahren entwickelt, mit dem Oberflächen qualitativ und quantitativ charakterisiert werden können. So konnte mit der Aufklärung der 7×7 Rekonstruktion von (111) Silicioberflächen ^[19] (Abb. 2-1b) zum ersten Mal seine Tauglichkeit für die Oberflächenanalyse bewiesen werden. Heute untersucht man Metalleinkristalle, Halbleiter, Supraleiter, Schichtstrukturen, adsorbierte Atome und sogar DNS mit dem STM ^[20-23]. Es kann dabei im UHV, an Luft oder in Flüssigkeiten gemessen werden. Überdies ist es mittlerweile gelungen, einzelne Atome gezielt über eine Oberfläche zu bewegen und Quantenphänomene abzubilden.



Abb. 2-1 a) Detailaufnahme des ersten bei IBM 1981 gebauten STMs und b) der mit diesem STM atomar aufgelösten 7x7 Silizium (111) Rekonstruktion (freundlicherweise zur Verfügung gestellt vom IBM Forschungslabor Zürich)

Das STM begründet eine Reihe von anderen Verfahren die zusammenfassend als SPM "Scanning Probe Microscopy" Methoden bezeichnet werden. Sie alle benutzen eine exakte Piezostellelementsteuerung der Probe, um Oberflächen bis hinunter zu atomarer Auflösung zu analysieren.

Eines dieser Verfahren ist das Rasterkraftmikroskop, welches von G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber zum ersten Mal 1986 vorgestellt wurde (Abb. 2-2). Das Rasterkraftmikroskop, auch AFM (engl.: Atomic Force Microscopy) genannt, nutzt anstelle des Tunneleffektes die Wechselwirkungskräfte zwischen Atomen aus, um Oberflächen atomar aufzulösen.

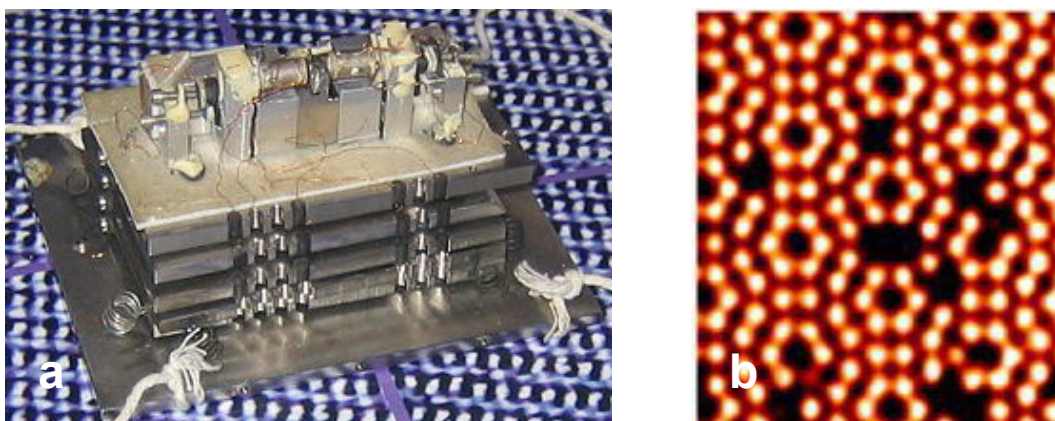


Abb. 2-2 a) Detailaufnahme des ersten 1986 vorgestellten AFMs und b) einer mit dem Non-Contact Mode UHV AFM atomar aufgelösten 7x7 Silizium (111) Rekonstruktion (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von: a) Science Museum London und b) Omicron NanoTechnology GmbH)

Seit seiner Vorstellung ^[24,25] hat eine erstaunliche Entwicklung eingesetzt, die bis heute eine Vielzahl von Ergebnissen erbracht:

So wurde 1987 zum ersten Mal Reibung auf atomarer Ebene untersucht ^[26], und magnetische Kräfte konnten vermessen werden.

Auch 1988 wurden weitere Fortschritte durch die ersten theoretischen Veröffentlichungen, den Bau eines Niedertemperaturkraftmikroskops, der Analyse von Aminosäurekristallen und Polymeren, sowie der Entwicklung neuer Detektionsverfahren, erzielt. Heute wird es zum Untersuchen von nanomechanischen Eigenschaften der Materialien und zur Modifizierung von Oberflächen genutzt ^[27-36]. Sogar biologische und chemische Prozesse können in Echtzeit vermessen werden. Außerdem gibt es bei IBM seit einiger Zeit das Nanodrive/Millipede Projekt ^[37,38], bei dem Cantilever die Aufgabe des Schreib-/Lesekopfes in einem Speichermedium übernehmen. Diese Technik soll in der Zukunft die magnetischen Speicher ersetzen, da sie laut IBM eine deutlich höhere Speicherdichte und kürzere Lese-/Schreibzyklen als die konventionelle Festplatte erzielt.

Die folgenden theoretischen Grundlagen sind nur als kurze und vereinfachte Einführung in die Theorie der Rastersondenmikroskopie zu verstehen. Dem interessierten Leser wird empfohlen, die weiterführenden Literaturstellen zu lesen, in der die genauen Zusammenhänge ausführlich physikalisch und mathematisch erläutert werden.

2.1 AFM - Atomic Force Microscopy ^[39-43]

Mit dem AFM ist es möglich, elektromagnetische Kräfte zwischen einem Sensor und einer Probe zu messen, die Reichweiten von 10^{-11} - 10^{-8} m haben. Beispiele für diese Kräfte sind die van der Waals, Repulsions, elektrostatischen und magnetischen Kräfte, sowie Reibung und Adhäsion. Die Kraftauflösung des AFM erstreckt sich im allgemeinen von 10^{-8} bis zu 10^{-13} N.

Grundsätzlich besteht ein AFM aus einem Kraftsensor (Cantilever) und einem Detektionssystem (PSPD - Positions Sensitiven Photo Detektor), welches die Auslenkung des Sensors ermittelt. Die Probenbewegung erfolgt über einen Piezoscanner mit Regelkreis (Abb. 2.1-1). Die Messungen finden an Luft, im Ultra Hochvakuum (UHV) oder in flüssigen Medien statt. Die Kraft, welche auf den Cantilever wirkt, wird aus seiner gemessenen Auslenkung z und seiner Federkonstanten k unter Anwendung des Hookschen Gesetzes

$F = k \cdot z$ errechnet. Das Bild der Oberfläche erhält man leicht durch Zusammensetzung der einzelnen z-Werte.

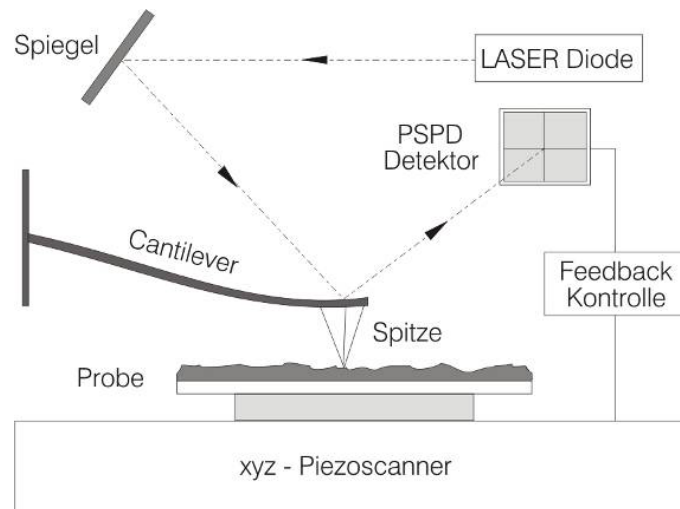


Abb. 2.1-1 Prinzipskizze eines AFMs mit optischer Auslenkungsdetektion

2.1.1 Das Lennard-Jones Potential

Die Kraft ist der negative Gradient eines Potentials U . Für das AFM ist die Kraft, die auf den Cantilever wirkt gegeben als: $F = -\partial U / \partial z$ (z ist die Cantileverauslenkung). Der Cantilever bewegt sich so, daß die Summe der Kräfte von Sensor und Oberfläche gleich Null ist. Wenn bei nachfolgenden Erläuterungen von dem Potential U gesprochen wird, sollte man sich daran erinnern, daß eigentlich die Kraft $-\partial U / \partial z$ gemessen wird und nicht das Potential U .

Das Wechselwirkungspotential zwischen Atomen oder Molekülen kann als Funktion des Kernabstandes in guter Näherung mit Hilfe des Lennard-Jones Potentials ausgedrückt werden:

$$U(r) = \alpha / r^{12} - \beta / r^6 \quad (1)$$

(r ist der Abstand zwischen den Atomen und α und β sind Konstanten)

Der erste Term ist repulsiv und beschreibt das elektrostatisch abstoßende Feld, welches von Elektronen erzeugt wird, sobald sich die Orbitale der Atome zu überlappen beginnen. Der

zweite Term ist attraktiv und stellt die gleichzeitige Dipol-Dipol Wechselwirkung dar, die auch Van der Waals-Energie genannt wird.

Bei großen Abständen überwiegt der attraktive Term, und bei kleinen Entfernungen ist der repulsive Term dominierend. Die Summe aus beiden Termen nennt man auch gesamt intermolekulares Potential (siehe Abb. 2.1.1-1). Dieses hat am Gleichgewichtspunkt der intermolekularen Kräfte ein Energieminimum.

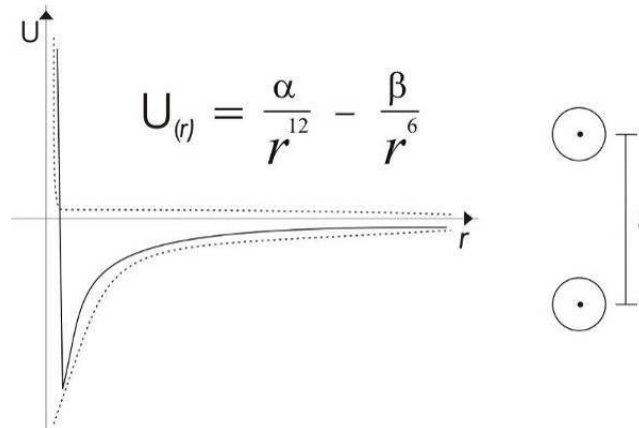


Abb. 2.1.1-1 Gesamt intermolekulares Potential U (durchgezogene Linien) zwischen zwei Atomen oder Molekülen. Das Potential U besteht jeweils aus einem repulsiven (positiven) Teil und einem attraktiven (negativen) Teil (getrennt als gestrichelte Linien eingezeichnet).

Das Lennard-Jones Potential gibt die Möglichkeit, die stets präsenten Van der Waals- und Repulsionskräfte genauer zu beschreiben.

2.1.2 Van der Waals-Kräfte

Die Stärke von Van der Waals-Kräften ist so groß, daß sie in der Lage sind makroskopische Objekte mikroskopisch zu verschieben. Die minimale Auslenkung des Cantilevers auf Oberflächen ist ein Beispiel dafür.

Die Van der Waals-Kraft setzt sich aus insgesamt drei Bestandteilen zusammen:

Der erste ist die Polarisierung, welche durch permanente Multipole gegeben wird. Beispiele dafür sind der Dipol von H_2O , der Quadrupol von CO_2 und der Oktupol von SiF_4 . Moleküle mit permanenten Multipolen besitzen die Fähigkeit in nicht polaren Molekülen einen Multipol zu erzeugen. Diesen Vorgang nennt man Induktion (zweiter Bestandteil der Van der Waals-Kraft). Der dritte Teil wird Dispersion genannt. Er entsteht durch die momentane Polarisierung,

die durch die fluktuationsartige Änderung von Elektronendichten um den Atomkern herum hervorgerufen wird. Die Summe der van der Waals-Kraft kann somit folgendermaßen beschrieben werden:

$$U_{vdW} = U_{pol} + U_{ind} + U_{disp}$$

Für zwei identische polare Gasmoleküle lautet sie:

$$U_{vdW} = - (1/4\pi\epsilon_0)^2 \cdot (\mu^4/3kT + 2\mu^2\alpha + 3/4\alpha^2 h\omega/2\pi) \cdot 1/r^6 \quad (2)$$

(μ entspricht dem Dipolmoment, T ist die Temperatur, α ist die statische Polarisierbarkeit des Moleküls, ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $h\omega/2\pi$ ist die Oszillationsenergie der Elektronen im Grundzustand)

Die Terme für U_{pol} und U_{ind} sind elektrostatischer Natur, wogegen der Dispersionsterm aus der Quantenmechanik kommt.

2.1.3 Repulsion

Nähern sich zwei Atome auf einem sehr kurzen Abstand, so stoßen sie sich aufgrund von starken elektrostatischen Wechselwirkungskräften ab. Dieses Abstoßen wird als Repulsion bezeichnet. Befinden sich die Atome in einem Gitter, dann bestimmt das Gleichgewicht zwischen repulsiven und attraktiven interatomaren Kräften die Materialeigenschaften, wie z.B. das Elastizitätsmodul.

Das grundlegende Verständnis für die Merkmale dieser Kräfte kann am besten mit Hilfe der Theorie zur Deformation von elastischen Körpern, welche von Hertz aufgestellt wurde, geschaffen werden.

Betrachtet man eine Kugel mit dem Radius R , die mit der Eindringtiefe d in eine Ebene gedrückt wird, die für den Kontaktbereich den Radius a hat, so gilt für $d \ll R$ unter Anwendung des Pythagoras Theorems, daß $a^2 \approx Rd$ ist (Abb. 2.1.3-1). Bei kleinen Tiefen wird die Verformung durch das Verhältnis von d/a angegeben. Die Kraft die benötigt wird, um eine bestimmte Verformung hervorzurufen, wird als Druck bezeichnet, der wiederum von dem

effektiven Elastizitätsmodul K abhängt. Daraus folgt, daß der Druck $\sim Kd/a$ ist. Dieses wird für K wie folgt beschrieben:

$$1/K = 3/4 (1-\nu_1^2 / E_1 + 1-\nu_2^2 / E_2) \quad (3)$$

(E_1 und E_2 sind Youngsche Module und ν_1 und ν_2 sind Poissonverteilungen)

Da Druck als Kraft pro Fläche definiert ist, muß man, um die Gesamtkraft zu erhalten, die benötigt wird eine Oberfläche bei gegebenem d zu deformieren, mit der Kontaktfläche (πa^2 oder $\pi R d$) multiplizieren.

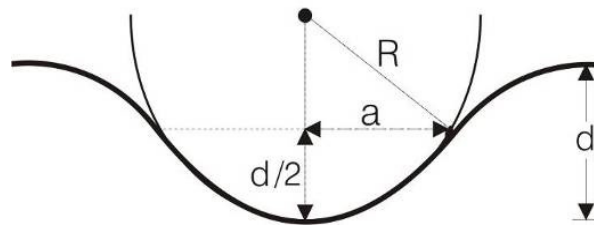


Abb. 2.1.3-1 Skizze einer Kugel, welche in eine ebene Oberfläche gedrückt wird

Der Zusammenhang zwischen der Kraft F , die eine Kugel mit dem Radius R in eine Oberfläche mit dem Elastizitätsmodul K drückt, ist durch $F \sim Kda$ gegeben (mit $d \ll R$). Unter Anwendung von $a^2 \approx Rd$ kann man auch formulieren:

$$F = Kad = Ka^3 / R = (K^2 R d^3)^{1/2} \quad (4)$$

Diese Theorie formulierte Hertz unter der Annahme, daß keine Adhäsion oder Oberflächenkraft zwischen den sich berührenden Oberflächen besteht. Die Lösungen für Deformation von Systemen mit häufig vorkommenden Geometrien ist von Sneddon entwickelt worden.

Erst ab 1970 gab es theoretische Betrachtungen, die Oberflächenkräfte in die Berechnung von elastischen Verformungen integrierten. Die drei populärsten Theorien wurden von Johnson-Kendal-Roberts-Serling (JKRS), Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) und Muller-Yushchenko-Derjaguin/Burgess-Hughes-White (MYD/BHW) entwickelt.

Abschließend ist zu sagen, daß die Theorie nach Hertz und Sneddon für die Bestimmung der Elastizität und Plastizität von Materialien bei hohen Kräften genutzt werden kann. Die JKRS und DMT Theorie ist einsetzbar bei kleinen Kräften, da in diesen Bereichen Oberflächenkräfte eine Rolle spielen. Alle drei Modelle sind in ihrer Anwendung beschränkt, jedoch für experimentelle Messungen ausreichend.

Die besprochenen Van der Waals und Repulsionskräfte sind essentiell für jede kraftmikroskopische Analyse. Neben ihnen gibt es aber auch noch Adhäsions-, Reibungs-, elektrostatische und magnetische Kräfte, die mit verschiedenen Verfahren der Kraftmikroskopie gemessen werden können.

2.1.4 Betriebsarten

Um die verschiedenen Meßmöglichkeiten besser verstehen zu können, betrachtet man zuerst die typische Kraftkurve eines Cantilevers (Abb. 2.1.4-1).

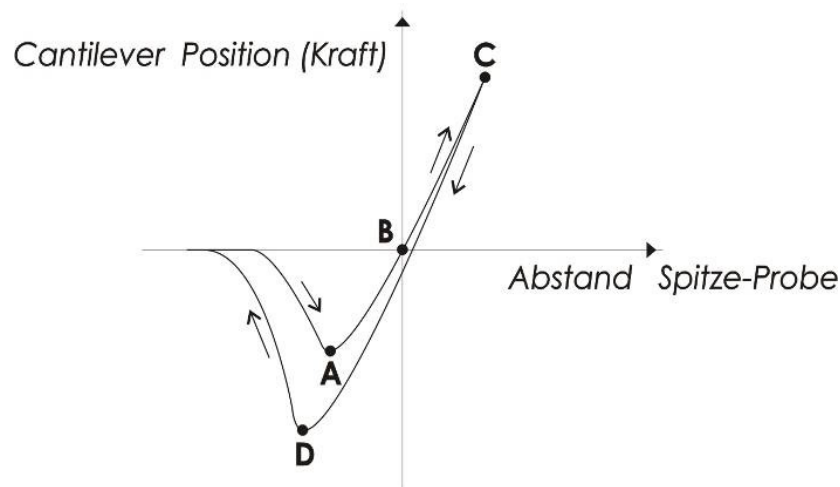


Abb. 2.1.4-1 Typische Kraftkurve eines Cantilevers. Sie zeigt die Kraft, die auf die Cantileverspitze wirkt als Funktion des Abstandes von der Spitze zur Probe (oder den Abstand zur Probe). Unter der X-Achse ist die Kraft attraktiv (negativ) und über der X-Achse ist sie repulsiv (positiv). A: maximal attraktive Kraft (Pull-On Kraft), B: Ruhekraft = 0, C: maximale externe Kraft, D: maximale adhäsive Kraft (Pull-Off Kraft). Die Pull-On Kraft ist immer schwächer als die Pull-Off Kraft.

Grundsätzlich kann die Probe an jedem Punkt der Kurve vermessen werden. Der signifikanteste Punkt ist der, an dem sich Spitze und Probe berühren. Er trennt den Kontakt

vom Nichtkontakt Bereich. Der Kontaktpunkt ist dort zu finden, wo die zweite Ableitung der Kurvenfunktion gleich Null ist (sehr kurz vor A). Der Kontaktmodus zeichnet sich zwar durch ein hohes Auflösungsvermögen aus, birgt jedoch die Gefahr, daß die Oberflächen und/oder die Spitze Zerstörungen erleiden. Der Nichtkontaktmodus arbeitet auf jeden Fall zerstörungsfrei, hat jedoch nur eine Auflösung die bis ~ 10 nm reicht. Insgesamt gibt es vier Modi: AC, DC Kontakt und AC, DC Nichtkontakt (Wichtige Vor- und Nachteile siehe Tabelle 2.1.4-1).

Tabelle 2.1.4-1

Modus	Vorteile	Nachteile
<i>AC</i> Kontakt	Hohe Kraftauflösung ~ 0.1 pN Geringe thermische Drift	Potenziell zerstörend
<i>DC</i> Kontakt	Höchste laterale Auflösung	Potenziell zerstörend Schlechte Kraftauflösung ~ 1 nN Problematische thermische Drift
<i>AC</i> Nichtkontakt	Nicht zerstörend Hohe Kraftauflösung Geringe thermische Drift	Schlechte örtliche Auflösung ~ 10 nm
<i>DC</i> Nichtkontakt	Nicht zerstörend	Schlechte örtliche Auflösung Schlechte Kraftauflösung Problematische thermische Drift

Der AC Nichtkontakt und der DC Kontaktmodus sind die am häufigsten benutzten Meßverfahren. Der AC Nichtkontaktmodus ist zerstörungsfrei, hat eine hohe Kraftauflösung und driftet kaum. Diese Qualitäten nutzt man gern zur Vermessung sehr empfindlicher Teile aus, wie z.B. bei integrierten Schaltungen. Der DC Kontaktmodus hat eine hohe räumliche Auflösung und eignet sich hervorragend zur Analyse von Reibung, Adhäsion, Oberflächenkräften und nanomechanischen Eigenschaften.

2.1.5 Kraftsensor

Ein guter Cantilever (Abb. 2.1.5-1) hat auf jeden Fall die Eigenschaft, daß er eine hohe Resonanzfrequenz ω und eine den Versuchsbedingungen angepaßte Federkonstante k hat. Die Geometrie und das Material des Sensors legen seine Resonanzfrequenz und Federkonstante fest. Die Geometrie wird durch die Verwendung für ein bestimmtes Problem näher beschrieben. Die Resonanzfrequenz eines Sensors ist hoch genug, sobald sie über der Frequenz der Datenerfassung des AFM liegt (in der Größenordnung von einigen kHz). Der

Wert von ω kann für einen Draht mit dem Radius r , dem Elastizitätsmodul K , der Dichte ρ und der Länge l nach: $\omega = (K/\rho)^{1/2} \cdot r/l$ berechnet werden. Einen hohen Wert für ω erhält man am einfachsten durch kurzes, leichtes, dünnes und steifes Material. Die effektive Federkonstante des Cantilevers berechnet sich wie folgt: $k \sim Kr^4 / l^3$. Mit lange, weiche und dünne Sensoren erreicht man kleine k -Werte. Um einen qualitativ hochwertigen Kraftsensor mit kleinem k -Wert zu erhalten, ist es nötig, die genannten Faktoren einander anzugleichen. Auch der Qualitätsfaktor eines Cantilevers muß sehr hoch sein, um eine optimale Auflösung zu garantieren. Er wird definiert als $Q = \omega/\Delta\omega$ (mit $\Delta\omega$ als Frequenzbereich, in dem die Amplitude der Oszillation größer ist als die Hälfte der maximalen Amplitudenresonanz). Daraus folgt, nur ein Cantilever mit scharfer Resonanzspitze hat einen hohen Q-Faktor.

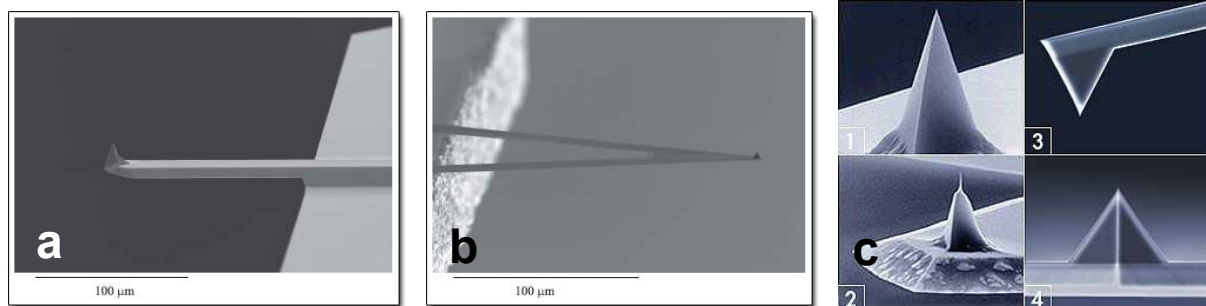


Abb. 2.1.5-1 Verschiedene Cantileverformen a) Balken und b) Triangel mit unterschiedlichen Spitzengeometrien c1-4), die meist eine pyramidale Form aufweisen und eventuell noch nachbearbeitet wurden, um ein höheres Aspektverhältnis zu erreichen (c2)

Der Cantilever besteht typischerweise aus einer ca. 3-4 mm langen und 1-2 mm breiten Substratfläche, an der sich eine durch Ätztechnik hergestellte Biegefeder von 80-400 μm Länge, 20-80 μm Breite und 1-3 μm Dicke befindet. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung werden üblicherweise Silizium-Wafer verwendet. Neben Silizium dient auch das sehr harte Siliziumnitrid (Si_3N_4), Borcarbid (B_4C)^[44] und teilweise sogar leitfähiger Diamant^[45,46] als Material für Cantilever. Die eigentliche Messnadel hat an ihrem vordersten Ende eine Spitze, die idealerweise auf eine Breite von nur wenigen Atomen zuläuft. Die Spitzenradien betragen bei gewöhnlichen Spitzen 10-15 nm, bei besonders scharfen Spitzen 5 nm und weniger. Cantilever werden mit einer Resonanzfrequenz von wenigen Kilohertz (kHz) bis hin zu 300 kHz und Federkonstanten zwischen 0,01 und 40 N/m hergestellt. Für bestimmte Messmodi ist es nötig, daß der Cantilever elektrisch leitend ist. Zu diesem Zweck werden die Meßspitzen mit verschiedenen Metallen besputtert oder bedampft. Weiterhin gibt es auch AFM-Spitzen

mit magnetisierbaren Oberflächen, auf die ferromagnetische Substanzen aufgebracht sind. Die dabei verwendeten Schichtdicken liegen im Bereich von 10-40 nm, um den Spitzenradius und damit letztlich die Auflösung des Geräts nicht merklich zu verschlechtern ^[47,48].

2.2 EFM - Electrostatic Force Microscopy ^[49-51]

Prinzipiell besteht ein EFM aus einem metallbeschichtetem Kraftsensor und einem Detektionssystem (PSPD - Positions Sensitiven Photo Detektor), welches die Auslenkung des Sensors ermittelt. Die Probenbewegung erfolgt über einen Piezoscanner mit Regelkreis. Zusätzlich gibt es noch einen zweiten Regelkreis (grün gezeichnet) der das Phasensignal aufzeichnet (Abb. 2.2-1). Typischerweise wird bei den Analysen ein AC und/oder DC Potential zwischen Spitze und Probe angelegt. Die Topographie wird im Tapping-Mode aus der Amplitude ermittelt und die simultan aufgenommene Phasenänderung liefert die elektrostatische Kraft. Um Topographieartefakt im Phasenbild möglichst klein zu halten, wird mit dem LiftModeTM gearbeitet. Dieser benutzt den ersten Scan einer Zeile um die Topographie zu ermitteln. Im zweiten Scan fährt die Sonde mit erhöhtem Abstand (20-80 nm) diese Topographielinie ab und zeichnet dabei das EFM-Signal auf.

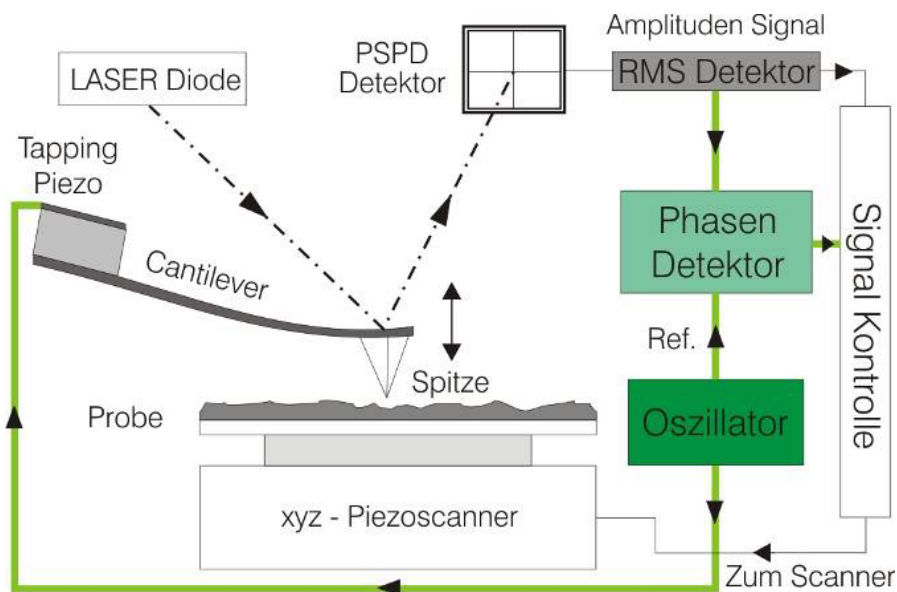


Abb. 2.2-1 Prinzipskizze eines EFM, das die Topographie im Tapping-Mode aufnimmt und eine Phasendetektion für die Aufzeichnung der elektrostatischen Kräfte benutzt

2.2.1 Elektrostatische Wechselwirkungskraft

Bei einem EFM (wie bei 2.2 beschrieben) wirkt eine Kombination aus elektrostatischer ($\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2$), Van der Waals und mechanischer Kraft zusammen. Additiv kann auch noch eine evt. vorhandene Coulombkraft (in Form einer Spiegelladung der Spitze) und eine Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze (ΔV) vorkommen. Die Summe dieser Kräfte lautet:

$$F_{\text{Total}}(z_0, t) = k(z - z_0) \sin \omega_r t - F_{\text{vdW}} - F_{\text{Spiegel}} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2 \quad (5)$$

(z_0 ist die Gleichgewichtsposition der Sensorschwingung, ω_r eine Frequenz nahe der Resonanzfrequenz ω_0 und $\Delta V = V_{\text{Oberfläche}}(x, y) - (V_{\text{Spitze}} + V_0 \sin \omega_1 t) - V_0$ ist die Amplitude der verwendeten Wechselspannung)

Mit Hilfe eines Regelkreises für den Wechselspannungsteils von ΔV gelingt es, den gesamten Term gleich null werden zu lassen und das dafür benötigte Potential stellt ein Bild des Oberflächenpotentials dar. Wird jedoch nur die elektrostatische Kraft benötigt, kann mit einer konstanten Spitzenspannung gearbeitet werden und die Änderung der elektrostatischen Kraft bildet das Oberflächen Potential der Probe ab. Am besten lässt sich das elektrostatische Signal aus der Phasenverschiebung der beim LiftscanTM gemessenen Sensoroszillation bestimmen. Sie wird wie folgt berechnet:

$$\varphi = \tan^{-1}(k / QF') \approx \pi/2 + Q/k F' = \pi/2 + Q/2k C'' V_s^2 \quad (6)$$

($F'(z) = \partial F(z)/\partial z$, Q ist Qualitätsfaktor der Sonde, C'' ist die zweite Ableitung der Kapazität zwischen Spitze - Probe und V_s ist das Potential zwischen Spitze - Probe)

2.3 C-AFM - Conducting-Atomic Force Microscopy ^[52-57]

Das C-AFM stellt eine Kombination aus AFM und STM ^[58-60] dar und besteht aus einem leitfähigen Kraftsensor und einem Detektionssystem (PSPD - Positions Sensitiven Photo Detektor), welches die Auslenkung des Sensors ermittelt. Die Probenbewegung erfolgt über einen Piezoscanner mit Regelkreis. Zusätzlich gibt es einen zweiten Regelkreis (blau

gezeichnet) der das Tunnelstromsignal aufzeichnet (Abb. 2.3-1). Normalerweise wird bei den Analysen ein DC Potential zwischen Spitze und Probe angelegt. Die Topographie wird im Kontakt-Mode durch die Sensorauslenkung ermittelt und der simultan aufgenommene Tunnelstrom liefert die Leckstrominformation. Der Tunnelstromregelkreis ist mit einem speziellen Verstärker modifiziert und erreicht ein minimales Rauschen von 10-30 fA und eine Ortsauflösung von 10 nm (oder besser) im Tunnelstrombild.

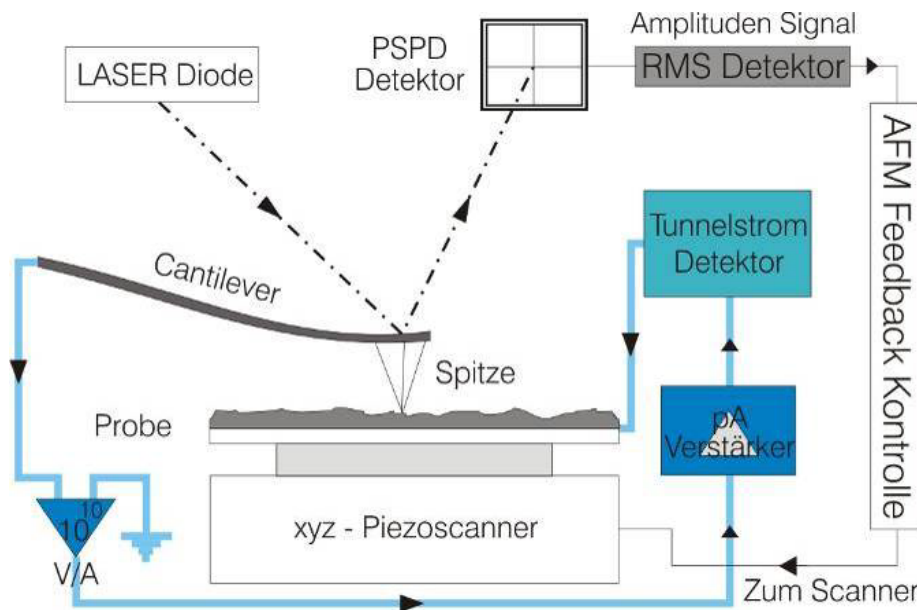


Abb. 2.3-1 Prinzipskizze eines C-AFM, das die Topographie im Kontakt-Mode aufnimmt und einen hochauflösenden Tunnelstromdetektor für die Ermittlung der Leckströme benutzt

2.3.1 Tunneleffekt ^[61,62]

Eine charakteristische Eigenschaft von Metallen ist ihre Fähigkeit Elektronen zu leiten. Diese Fähigkeit entsteht durch die Bildung von delokalisierten Molekülorbitalen, die bei der Überlappung von Metallatomorbitalen in einem Metallgitter entstehen. Die Elektronen in einem Metallgitter sind leicht beweglich und besetzen die Positionen mit der niedrigsten Energie. Die elektronischen Zustände des Metallgitters mit der Energie E werden nach der Fermi-Verteilungsfunktion besetzt. Sie lautet:

$$f(E) = \{ \exp [(E-\mu_c) / (k T)] + 1 \}^{-1} \quad (7)$$

(μ_c ist das chemische Potential, k stellt die Boltzmann-Konstante dar und T ist die Temperatur in Kelvin)

In einem Metall sind nach (11) bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ [mit $\mu_c(T = 0) = E_F$] alle verfügbaren Zustände bis zur Fermienergie E_F besetzt. Die darüber liegenden Zustände sind unbesetzt. Diese scharfe Besetzungskante wird für $T > 0 \text{ K}$ zu einem weichen Übergang, welcher die Breite $\Delta E \approx kT$ hat. Das Entfernen eines Elektrons aus einem Metallgitter gelingt mit Hilfe der Zuführung einer materialspezifischen Mindestenergie, genauer gesagt, es muß an einem Elektron bei der Fermikante die Austrittsarbeit Φ geleistet werden.

Ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Potentialkasten befindet, dessen Wände eine endliche Höhe U und eine Breite L haben, kann diese - klassisch gesehen - nicht überwinden solange gilt: $U \geq E$ (E ist die Gesamtenergie des Elektrons).

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Problems ergibt jedoch, daß das Elektron eine endliche Wahrscheinlichkeit

$$P = 1 / (1+G) \quad \text{mit } G = (\exp L/D - \exp -L/D)^2 / 4\varepsilon (1 - \varepsilon) \quad (8)$$

$$\text{(es gilt: } D = h / 2\pi [2m (U-E)]^{1/2} \text{ und } \varepsilon = E/U -$$

m ist die Masse des Teilchens und h ist die Plancksche-Konstante)

besitzt, um den Potentialwall zu durchdringen, sofern L ein endlicher Wert ist ^[63]. Dieses Phänomen nennt man den Tunneleffekt.

Wenn $L/D \gg 1$ ist, dann gilt $G \gg 1$ und $P \approx 1/G$. Die Gleichung (6) kann somit wie folgt geschrieben werden:

$$P = 4\varepsilon (1 - \varepsilon) \exp -2L/D \quad (9)$$

Diese Gleichung belegt, daß P exponentiell von der Dicke der Wand und der Quadratwurzel der Teilchenmasse abhängt. Somit ist für das Elektron eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit gegeben, durch eine Potentialbarriere zu tunneln, als für das Proton.

Im STM wird eine dünne Metallspitze berührungsfrei über eine leitende Oberfläche geführt. Die Elektronen durchqueren beim Tunneln den Raum zwischen Spitze und Oberfläche. Auf Abb. 2.3.1-1 (links) ist zu erkennen, daß Elektronen aus besetzten Zuständen der Probe durch den Potentialwall mit der Breite d in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln können (rechts der umgekehrte Fall). Das geringe Potentialgefälle entsteht durch die Verwendung von unterschiedlichen Materialien (für Spitze und Probe). Es kann jedoch durch Anlegen eines

zusätzlichen Potentials vergrößert werden. Das benutzte Potential bestimmt außerdem noch die Richtung des Tunnelstroms. Der Tunnelstrom I kann näherungsweise formuliert werden als:

$$I \propto U_T / d \exp(-\Phi^{1/2} d) \quad (10)$$

für freie Elektronen und planare Elektroden gilt: $eU_T, kT \ll \Phi$

(U_T ist die Tunnelspannung, e ist die Elementarladung und Φ ist die Austrittsarbeit)

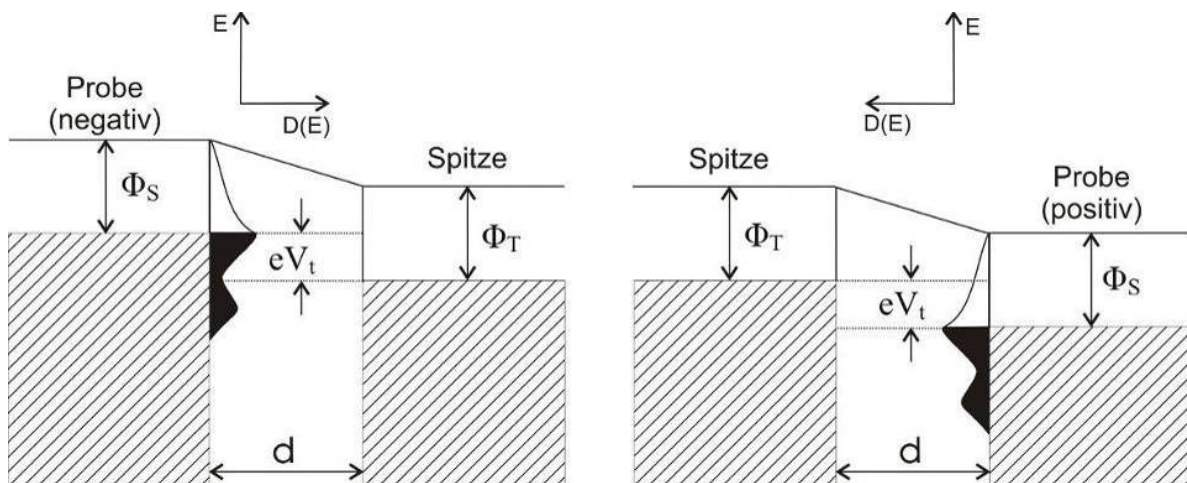


Abb. 2.3.1-1 Tunnelübergang von Probe zu Spitze (links) und Spitze zu Probe (rechts) (Φ_S ist die Austrittsarbeit des Probenmaterials, Φ_T ist die Austrittsarbeit des Spitzenmaterials und eV_t ist die Energie der tunnelnden Elektronen)

Der Tunnelstrom I senkt sich ungefähr um den Faktor 10, wenn der Abstand d um 1 \AA vergrößert wird. Die Elektronen durchtunneln den Potentialwall entweder elastisch, also ohne Energieverlust, oder unelastisch, d.h. sie geben Energie durch elementare Anregungen an die Elektrode, oder an ein in der Barriere befindliches Medium, ab. Die im STM erzeugten Bilder sind Aufnahmen der lokalen Elektronendichte von Atomen.

2.3.2 Fowler-Nordheim-Effekt

Freie Elektronen kann man durch thermische Emission erzeugen. Ein Beispiel dafür ist die Wolframheißkathode, welche in Rasterelektronenmikroskopen verwendet wird.

Im STM befindet sich eine dünne Metallspitze mit kleinem Radius in geringer Höhe über einer elektrisch leitenden Oberfläche. Durch die besonders hohe elektrische Feldstärke zwischen Spitze und Probe können Elektronen durch den Tunneleffekt aus der Spitze freigesetzt werden. Diesen Vorgang nennt man nach seinen Entdeckern Fowler-Nordheim-Effekt ^[64]. Die Stromdichte j ist im Feldemissionsbereich $eU_T > (\Phi_S + E_{F,S})$ nach Fowler-Nordheim gegeben als:

$$j = e^3 / (4\pi h \Phi) (U_T/L)^2 \exp [-4\pi m^{1/2} \Phi^{3/2} / (he) (L/U_T)] \quad (11)$$

Der Fowler-Nordheim-Effekt tritt etwa ab einer angelegten Spannung von 1000 mV auf. Die Elektronenemission hängt von der Form der Spitze und der dort herrschenden Feldstärke ab. Deshalb wendet man den Effekt unter anderem zur Charakterisierung von Spitzen an. Eine Atomare Auflösung kann in diesem Modus jedoch nicht erzielt werden.

III. Materialien für neuartige/zukünftige Speicheranwendungen ^[65-72]

Die Materialien SiO_2 , Si_3N_4 und zwischenzeitlich auch das Ta_2O_5 werden heute gerne als Dielektrikum in den Kondensatoren von modernen DRAMs eingesetzt. Ihre dielektrische Konstante liegt im Bereich von 3-25. Die Schichten sind bereits jetzt sehr dünn (2-5 nm) und werden durch ihre Leckströme limitiert ($C = \epsilon A/d$). Daher muß bei einer weiteren Erhöhung der Integrationsdichte auch über die Verwendung von alternativen dielektrischen Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante nachgedacht werden ^[73].

3. Di/Ferroelektrische Materialien und ihre Eigenschaften

3.1 Barium Strontium Titanat (BST)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) ist mit einer Dielektrizitätszahl von > 200 ein sehr aussichtsreicher Kandidat ^[74]. Es gehört zur Familie der Perowskite und stellt eine Mischform der Verbindungen BaTiO_3 und SrTiO_3 dar. Mit steigendem Strontiumgehalt fällt die Curie-Temperatur rapide ab und erreicht bei reinem SrTiO_3 schließlich 0 Kelvin.

BaTiO_3 ist ein Ferroelektrikum und besitzt eine Dielektrizitätskonstante von > 2.000 . Bariumtitanat kristallisiert in zwei polymorphen Gitter-Typen, dem hexagonalen Gitter-Typ und der Perowskit-Struktur. Bei Temperaturen $< 120^\circ\text{C}$ liegt es als tetragonal verzerrte Modifikation der Perowskit-Struktur vor, bei der das Titanion gegenüber den Sauerstoffionen

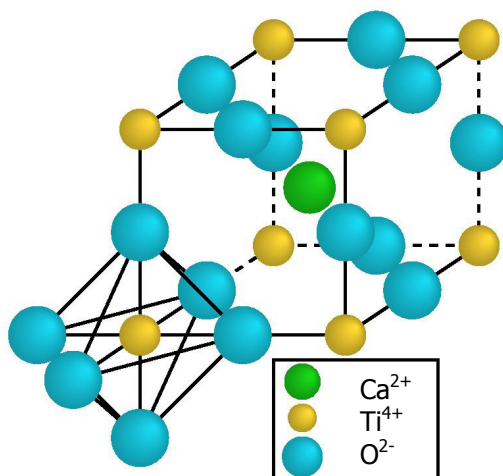


Abb. 3.1-1 Perowskit-Struktur

in z-Richtung verschoben ist. Daraus resultiert das Dipolmoment der Einheitszelle und die damit verbundene Polarisation. Bei 120°C erfolgt die Phasenumwandlung zum paraelektrischen kubischen Perowskit, bei der sich das Titanion genau im Zentrum des Sauerstoffionen Oktaeders befindet. SrTiO_3 ist ein Paraelektrikum und besitzt eine Dielektrizitätskonstante von > 300 . Strontiumtitanat kristallisiert in der Perowskitstruktur und weist bei Temperaturen oberhalb von -166°C kubische Symmetrie auf. Unterhalb von -166°C erfolgt der Phasenübergang in die

tetragonale Form. Bei -208°C geht die tetragonale Phase in die orthorhombische Symmetrie über.

Die Erstbeschreibung des Perowskits (Abb. 3.1-1) stammt von dem deutschen Mineralogen Gustav Rose aus dem Jahr 1839. Rose entdeckte das noch unbekannte Mineral in einer Druse einer Gesteinsprobe aus Achmatowsk im Ural und benannte das neue Mineral Perowskit nach dem russischen Politiker und Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski. Perowskit ist ein relativ häufiges Mineral aus der Mineralklasse der Oxide mit der chemischen Zusammensetzung CaTiO_3 . Perowskit hätte idealerweise eine kubische Struktur, aufgrund des dafür zu kleinen Ionenradius der Ca^{2+} -Kationen ist diese jedoch verzerrt, wodurch es im niedrigersymmetrischen orthorhombischen Kristallsystem kristallisiert. Generell haben perowskitartig kristallisierende Materialien nützliche Eigenschaften, die bei Supraleitung, Piezoelektrik, Sensorik, Katalyse und Ferroelektrizität Anwendung finden ^[75].

3.2 Blei Zirkonat Titanat (PZT)

Da die Perowskitkristalltyp-Materialien auch ferroelektrische Eigenschaften haben, sind Moll und Tarui bereits 1963 auf die Idee gekommen, einen ferroelektrischen Speicher aus CdS und TGS ($(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$) herzustellen. Allerdings hat es noch bis 1988 gedauert, bevor Ramtron den erste FeRAM auf der Basis von Blei Zirkonat Titanat $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) vorgestellt hat.

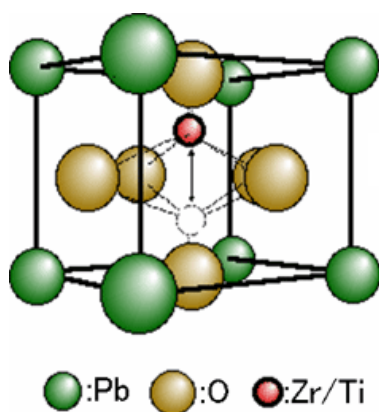


Abb. 3.2-1 Blei Zirkonat Titanat

PZT (Abb. 3.2-1) liegt für gewöhnlich, ebenso wie das ihm sehr ähnliche Bariumtitanat, als Perowskit vor. Beim PZT sind mehrere Sauerstoffionen kubischflächen-zentriert und ein Titan- bzw. Zirconiumion „pseudo-kubisch-raumzentriert“ angeordnet, d. h. daß das Titanion oberhalb der Curietemperatur tatsächlich die beschriebene kubisch-raumzentrierte Position einnimmt. Bei Temperaturen unterhalb der Curietemperatur (je nach Titananteil ungefähr zwischen 230°C und 500°C) wandert das Titanion etwas aus seiner zentralen Lage

heraus und das zuvor elektrisch neutrale Gitter wird zu einem Dipol mit piezoelektrischen Eigenschaften ^[76].

3.3 Strontium Bismutat Tantalat (SBT)

Da reines PZT mit steigender Anzahl der Schaltzyklen Imprint und/oder eine Ermüdung (fatigue) der spontanen Polarisierung (Verkleinerung der Hysteresekurve) aufweist (siehe Abb. 3.4-1), wird versucht, die Diffusion von Sauerstoff in das Ferroelektrikum zu verhindern und die Sauerstoffdefekte in PZT zu unterbinden. Auch die Pt-Elektrode und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von PZT wird genauer analysiert. Auf der anderen Seite ist z.B. von der Firma Symetrix nach neuen Materialien gesucht worden, die unempfindlich gegen diese Einflüsse

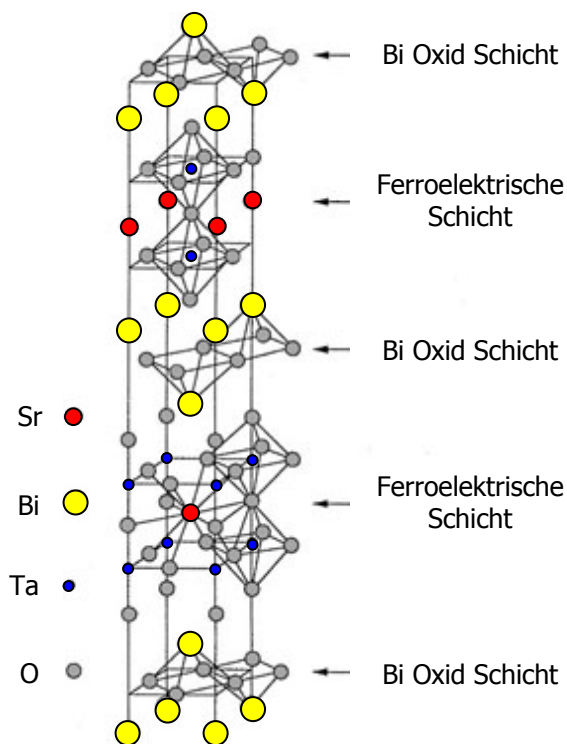


Abb. 3.3-1 Strontium Bismutat Tantalat

abgeschieden. Es wandelt sich bei 600 °C in die Fluorit-Phase um. Die ferroelektrische Perowskitphase (auch Aurivillius-Phase genannt) entsteht ab 625 °C. Allerdings bildet sich die Phase in diesem Temperaturbereich nicht vollständig aus. Erst bei 800 °C liegt ein vollständiger Übergang in die Aurivillius-Phase vor. Neben der Temperatur ist auch die Zusammensetzung des Films für die Phasenbildung verantwortlich. So führen Wismut-arme oder stark Strontium-arme Kristalle bei 750 °C zur Entstehung von unerwünschten Pyrochlorphasen.

sind. Die ersten Bismut-Schicht-Perowskit Strukturen wurden 1949 von Aurivillius entdeckt. Ihre chemische Summenformel lautet: $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ mit $\text{A} = \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}$ und $\text{B} = \text{Sr}, \text{Na}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ($m = 1-5$). Ein sehr bekannter Vertreter dieser Perowskite ist (mit $m = 2$) das $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, auch SBT genannt (Abb. 3.3-1) [77-79]. Die spontane Polarisierungsebene liegt bei diesem Schicht-perowskit parallel zur ab-Richtung und die Position des Tantalions bestimmt die Ausrichtung des Dipols. Diese anisotropische Charakteristik des Ferroelektrikums macht den Kondensator extrem empfindlich gegen die - bevorzugt bei der Abscheidung entstehende - Filmorientierung. Bei niedriger Prozessierungstemperatur wird SBT amorph

Ferroelektrizität kommt nur in Kristallen vor, in denen die kristalline Symmetrie eine polare Achse zuläßt ^[80,81]. Die Verschiebung verschieden geladener Ionen im Kristallgitter führt dabei zu spontaner Polarisation. Im Unterschied zu piezo- und pyroelektrischen Stoffen kann die elektrische Polarisation in Ferroelektrika durch das Anlegen einer Spannung umgepolt werden und folgt dabei einer Hysteresekurve (Abb. 3.4-1). Die ohne elektrisches Feld beständige Polarisation wird auch als remanente Polarisation bezeichnet. In der Literatur wird oft der Wert $2P_r$ als Maß für die Polarisierbarkeit von ferroelektrischen Filmen angegeben. Als Koerzitivfeldstärke wird die elektrische Feldstärke bezeichnet, welche beim Nulldurchlauf der remanenten Polarisation vorhanden ist. Ferroelektrische Kristalle bilden Domänen, also Bereiche mit gleicher Polarisationsrichtung. Die Kristallachsen der Domänen sind dabei nicht genau parallel zum angelegten elektrischen Feld ausgerichtet. Von Domäne zu Domäne ändert sich die Polarisationsrichtung im Bereich weniger Atomlagen, in denen die Polarisation verschwindet. Daß diese ferroelektrischen Domänenwände nur wenige Nanometer breit sind, konnte bereits erfolgreich in Untersuchungen gezeigt werden ^[82,83].

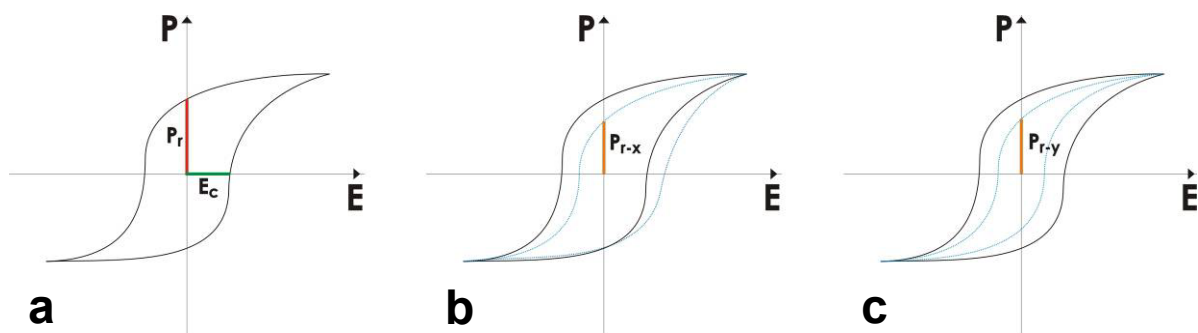


Abb. 3.4-1 a) schematischer Verlauf einer Polarisations-/Hysteresekurve - remanente Polarisation (P_r) und Koerzitivfeldstärke E_c sind charakteristische Größen für ein Ferroelektrikum. b) als Imprint wird die asymmetrische Verzerrung der Hysteresekurve bezeichnet (blau), die zu einer einseitigen Reduzierung (P_{r-x}) von P_r führt - Ursache ist ein Verharren des dipolbildenden Atoms in seiner Position. c) das partielle Depolarisieren des Materials (blaue Kurve - P_{r-y}) wird auch Fatigue genannt - verschiedene Effekte rufen dieses Verhalten hervor.

Ferroelektrische Stoffe sind immer auch pyroelektrisch und somit auch piezoelektrisch. Die Vorsilbe „Ferro-“ bezieht sich bei den Ferroelektrika nicht auf eine Eigenschaft von Eisen, sondern auf die Analogie zum Ferromagnetismus. Wie bei den Ferromagnetika die Magnetisierung, so verschwindet bei Ferroelektrika die Polarisation bei hohen Temperaturen (Curie-Temperatur - das Material ist dann paraelektrisch). Oberhalb dieser Temperatur folgt

die Dielektrizitätskonstante analog zur ferromagnetischen Suszeptibilität χ dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_m = C_k / T - T_C \quad (\text{I})$$

χ_m = magnetischen Suszeptibilität, C_k = Curie-Konstanten und T = Temperatur
(T_C und C = Materialkonstanten)

Sobald das Material beim Abkühlen die Curie-Temperatur unterschreitet, findet ein Phasenübergang statt, der in der Regel mit einer Strukturveränderung (Verringerung der Kristallsymmetrie) zusammenfällt und das Material wird wieder ferroelektrisch.

Auch die remanente Polarisation ist generell einem Alterungsprozess unterworfen, der sich wie folgt formulieren läßt ^[84,85]:

$$P(t) = P_0 - m_x \log(t/t_0) \quad (\text{II})$$

$P(t)$ = verbleibende Polarisation, P_0 = Polarisation bei $t=t_0$, m_x = Abklingrate, t = Retentionszeit und t_0 = Startpunkt des Abklingprozesses

Unter der Annahme, daß der erste elektrisch messbare Fehler einen definierten Wert P_f hat und m_x in Form einer Arrheniusgleichung beschreiben werden kann, folgt:

$$\log [\log (t_f/t_0)] = E / kT + \text{konst.} \quad (\text{III})$$

t_f = Zeit an der P_f erreicht ist, E = spezifische Aktivierungsenergie, k = Boltzmann Konstante,
 T = absolute Temperatur und $m = m_0$ am Punkt $E/kT = 0$

Somit wird der Polarisationsverlust immer über die spezifische Aktivierungsenergie sowie die Temperatur gesteuert und verhält sich auf logarithmischen Skalen linear.

IV. Hochauflösende Oberflächenanalytik an di/ferroelektrischen Dünnschichtsystemen

4.1 Beschreibung der verwendeten Schichtsysteme

Allen für diese Arbeit verwendeten Proben liegt prinzipiell folgendes Aufbauschema zugrunde (Abb. 4.1-1):

Als Substrat wurden (100) p-Typ Si-Wafer (Bor dotiert, 0,01 Ωcm , 525 μm dick) verwendet. Das Silizium wurde mit einem thermischen Oxid von 500 nm Dicke versehen. Auf dieses Oxid ist eine 10-50 nm starke Ti-Film gesputtert worden, welcher im Anschluß Mittels RTP vollständig oxidiert wurde. Auf diese Schicht wurde als nächstes eine 40-200 nm starke Pt-Schicht gesputtert.

Das Di-/Ferroelektrikum wurde im Fall von PZT mit dem Multitargetsputtering Verfahren aufgebracht ^[86]. BST wurde sowohl durch sputtern ^[87] als auch mit MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) Technik ^[88] abgeschieden. SBT ist entweder mit dem MOD (Metal Organic Decomposition) ^[89-92] oder MOCVD Verfahren ^[93-95] auf der Pt-Elektrode aufgewachsen worden. Für makroskopische Messungen und spezielle Experimente wurde teilweise noch abschließend eine 200 nm dicke Pt-Schicht aufgedampft.

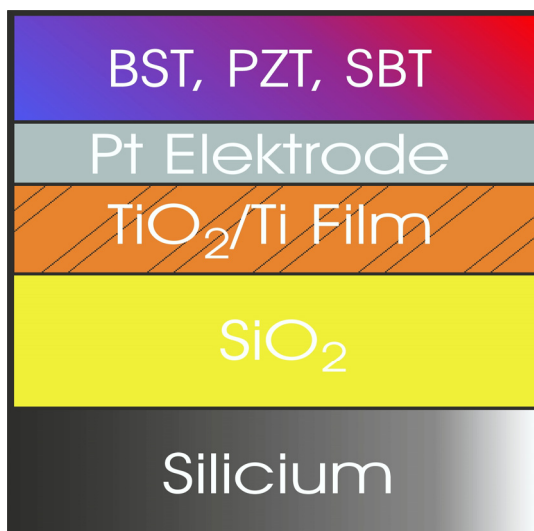


Abb. 4.1-1 Schematischer Schichtaufbau

Für die Charakterisierung der di/ferroelektrischen Schichten wurden zwei grundlegende Typen von Proben verwendet. Bei dem ersten Typ handelt es sich um absolut unstrukturierte Filme. Bei dem zweiten Typ gibt es Proben, bei denen entweder nur das SiO_2 (Abb. 4.1-2 Typ 2a) oder aber die gesamte Schichtabfolge bis zum SiO_2 strukturiert wurde (Abb. 4.1-2 Typ 2b). Die Proben mit Struktur sind dort verwendet worden, wo es von Interesse ist, Eigenschaften von realen Speicherbausteinen nach zu empfinden, um z.B.

Kanteneffekte, Größeneinflüsse, Übersprechen usw. besser analysieren zu können. Außerdem war es bei einigen Experimenten nötig, bestimmte Punkt exakt wiederzufinden.

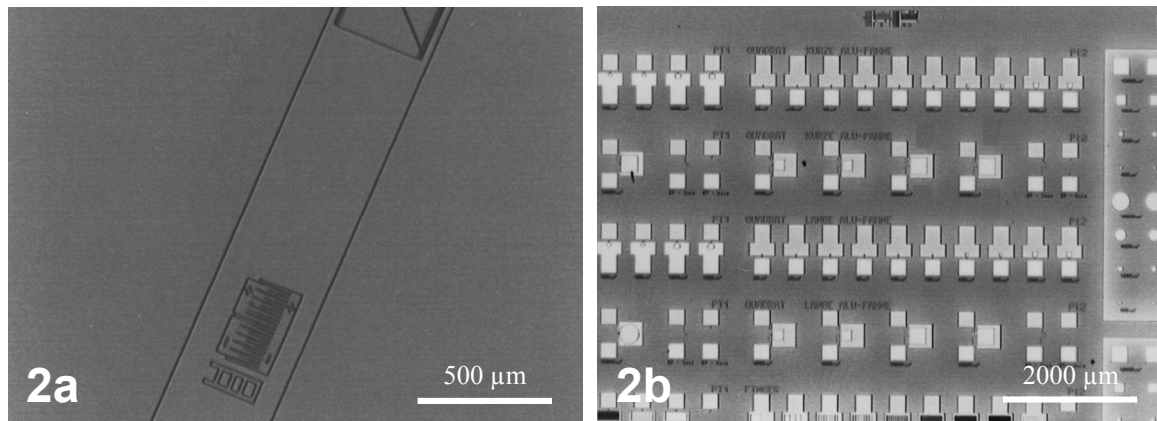


Abb. 4.1-2 Strukturierte SBT-Proben vom Typ 2a und 2b
(Lichtmikroskop-Aufnahme)

4.2 Probenvorbereitung und SPM-Messung

Alle SPM Untersuchungen sind an Luft unter Normalbedingungen durchgeführt worden. Aus diesem Grund war eine aufwendige Vorbehandlung der Proben nicht nötig. Vor jeder Messung ist die Oberflächen mit Stickstoff (5 bar, Reinheit 4.0) abgeblasen worden, um abgelagerte Partikel zu beseitigen. Teilweise wurden die Filme nach längerer Lagerung mit Isopropanol-Lösung (30%) im Ultraschallbad für 10 min. gereinigt.

Für die elektrischen Messungen wurde die untere Pt Elektrode direkt, oder mit einem dünnen Metalldraht, kontaktiert. Dort wo sie nicht frei zugänglich war, wurde das Di/Ferroelektrikum mit einer 5-10 % HF-Lösung in einer Ecke der Probe abgeätzt. Als leitfähiges Kontaktmaterial wurde M-BOND (Leitsilberkleber) verwendet. Bei einem Teil der Filme wurde mit M-BOND ein direkter Kontakt zu speziellen Stellen der strukturierten Schicht gelegt (Proben des Typs 2b).

Für die SPM Analysen sind Mikroskope von der Firma Park Scientific Instruments das Autoprobe CP und M5 und von der Firma Digital Instruments das Kontakt AFM, Conductive AFM (C-AFM Prototyp) und das D3100 extended (TUNA, SCM, SSRM) ^[96] verwendet worden. Beim M5 und D3100 wird die Spitze geraster und man kann bis zu 200 mm große Wafer damit vermessen. Außerdem besitzen sie ein integriertes Lichtmikroskop und die Meßplattform kann mit 2-3 µm Genauigkeit über Schrittmotoren verfahren werden. Alle anderen Geräte rastern die Probe, welche eine max. Größe von 10 mm haben darf.

Als Sonden sind konische oder pyramidale Spitzen aus Silizium, Siliciumnitrid, Borcarbid und Diamant mit Federkonstanten zwischen 0,1-20 N/m, Längen von 85-250 μm und unterschiedlichen Geometrien, benutzt worden. Teilweise sind auch mit Metall bedampfte Siliziumspitzen zum Einsatz gekommen (siehe Kapitel 2.1.5).

Der NC-AFM und Tapping-AFM Modus ist für die Topographieaufnahmen benutzt worden, da die Oberflächen so schonend wie möglich abgerastert werden sollten. Die EFM Abbildungen wurden im Interleave Mode, einer Kombination aus Tapping- und Liftmode, erstellt. Die Tunnel-/Leckstrombilder entstanden mit dem C-AFM im Kontaktmode. Dieser Modus wurde auch angewendet, um die Polarisationsexperimente mit PZT und SBT durchzuführen (siehe Kapitel 4.4.2.1)¹.

¹ Die verwendeten Meßparameter lagen im Rahmen der für die jeweilige Technik und Spitze nötigen Bereiche. Beschreibung und genauere Erklärung der Moden und Mikroskope siehe Kapitel 2. Zur Problematik der Sonden-/Meßartefakte siehe ^[97,98].

4.3 Topographische Charakterisierung von BST-, PZT- und SBT-Filmen

Das Einbringen von Schichtsystemen aus neuartigen, und bis dato noch nicht in der CMOS Technologie verwendeten Materialien, stellt für die Halbleiterindustrie immer wieder eine Herausforderung dar. So muß einerseits ausgeschlossen werden, daß die neuen Elemente die vorhandenen Prozesse nicht durch eventuelle Kontaminationen beeinflussen, oder vorhandene Bauelemente unbrauchbar machen. So war beispielsweise die Einführung der Kupfermetallisierung eine diffizile Aufgabe. Da Kupfer in Silicium äußerst mobil ist, diffundiert es unkontrolliert durch die integrierten Schaltungen und schädigt sie damit.

Auf der anderen Seite braucht man eine Vielzahl neuer oder modifizierter Prozesse und Konzepte für die Fertigung der Bauelemente. Mit deren Hilfe wird es überhaupt erst möglich, neuartige Schichtsysteme mit den benötigten Eigenschaften und Qualitätsmerkmalen herzustellen. Um diese neuen Filme sinnvoll in einem DRAM / FeRAM nutzen zu können, muß man auf jeden Fall ihre Oberflächeneigenschaften, wie Rauigkeit, Kristallitgröße, Kornbeschaffenheit und Homogenität charakterisieren. Mit diesem Wissen lassen sich Störungen, wie zu hohe Rauigkeit, eine zu große Kristallitgröße/Varianz, vorhandene Löcher/Unebenheiten, sowie säulenartig gewachsene Körner (Hillocks), eindeutig identifizieren. Durch Verbesserung und Abwandlung der Prozesse ist es dann möglich, Schichtanomalien und Kurzschlüsse zu vermeiden, um so optimierte Schichten und Oberflächen zu erzielen.

4.3.1 Analyse der unteren Pt-Elektrode

Die Eigenschaften von Silicium und Siliciumdioxid sind schon seit einiger Zeit bestens erforscht. Ihre Oberflächen sind äußerst gleichmäßig und haben Rauigkeiten, die im Bereich $\leq 1\text{\AA}$ liegen. Daher ist als erster Teilbereich des Schichtsystems für neuartige Speichertechnologie die untere Platinelektrode untersucht worden. Hierbei sollte sichergestellt werden, daß nicht schon zu Beginn der Schichtfolge, Probleme für das Aufbringen des Di/Ferroelektrikums entstehen. Die untere Elektrode für BST, PZT und SBT, wird prinzipiell in 4 Teilschritten hergestellt:

- 1.) Si / SiO₂ / Ti-Schicht (50 nm)
- 2.) RTP der Ti-Schicht in O₂, bei 750°C, 60 sek. Haltezeit

- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt-Elektrode (40 nm)
- 4.) RTP der Pt-Elektrode in O₂, bei 700°C, 60 sek. Haltezeit

- ◆ 1./3. Gesputtert unter Standardabscheidebedingungen
- ◆ 2. Der Ti-Film ist vollständig oxidiert (Dicke ca. 118 nm laut Röntgenreflektometrie)

Der aufgebraute Ti-Film (Abb. 4.3.1-1) zeigt mit einer Körnung von 10-40 nm und einem RMS-Wert von 8 Å, eine glatte und fein kristalline Oberfläche, die kleine Löcher von bis zu 3 nm Tiefe aufweist. Nach der Oxidation dieser Titanschicht im RTP (Abb. 4.3.1-2), steigt die Rauigkeit der Schicht auf 32 Å an, und die Korngröße erhöht sich auf bis zu 100 nm. Außerdem entstehen vereinzelt bis zu 10 nm tiefe Gruben auf der Oberfläche, wobei ihre maximale Höhendifferenz bei bis zu ca. 30 nm liegt. Das anschließende Aufbringen der Pt-Elektrode glättet den Film (Abb. 4.3.1-3), setzt die RMS-Rauigkeit auf 15 Å und die Vertiefungen auf 4 nm herab. Dagegen bleibt die Kristallitgröße annähernd gleich, bei einem leicht unterschiedlichen Erscheinungsbild. Der abschließende RTP-Prozeß (Abb. 4.3.1-4) führt zu einer geringfügig veränderten Schicht, welche einen RMS-Wert von 22 Å besitzt, ohne eine signifikante Veränderung der Kristallitgröße oder Vertiefung. Auch die maximalen Z-Werte unterscheiden sich kaum vom Pt-Film (mit 11,4 nm) hin zur RTP prozessierten Pt-Schicht mit 14,6 nm. Die Kristallkonturen erscheinen jedoch bei der Pt/RTP-Oberfläche klarer als vorher.

Tabelle 4.3.1-1^{1a/b}:

Oberflächendaten Probe	RMS in [Å]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	max. Vertiefung in [nm]
Ti	8	10-40	6,0	3
Ti/RTP	32	30-100	29,8	10
Ti/RTP/Pt	15	30-100	11,4	4
Ti/RTP/Pt/RTP	22	40-102	14,6	5

^{1a} Daten wurden im Zentrum der Scheibe ermittelt

^{1b} Erklärungen zur Ermittlung und Bedeutung der einzelnen Daten werden im Anhang gegeben

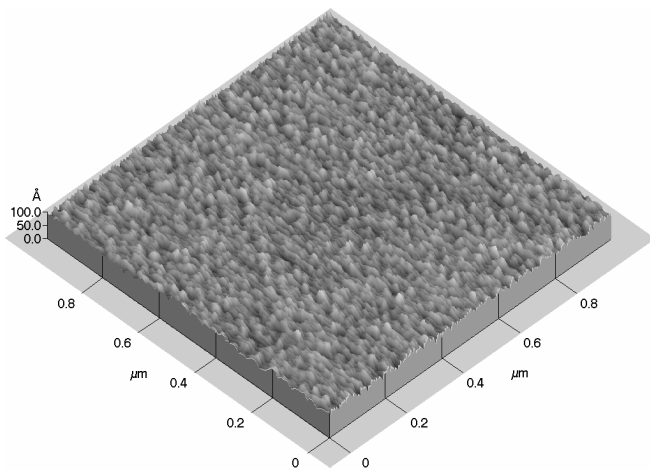
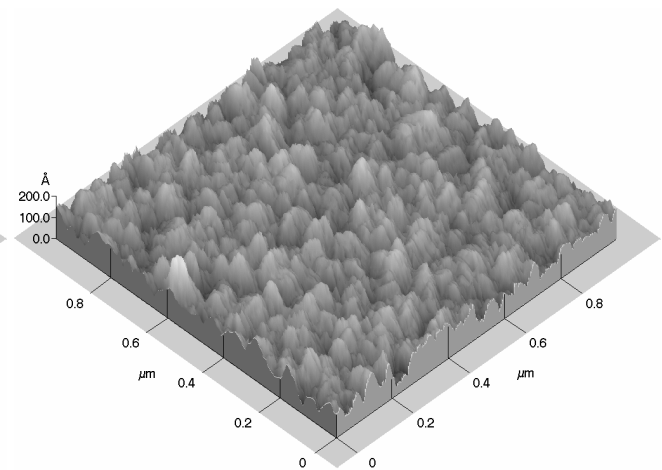
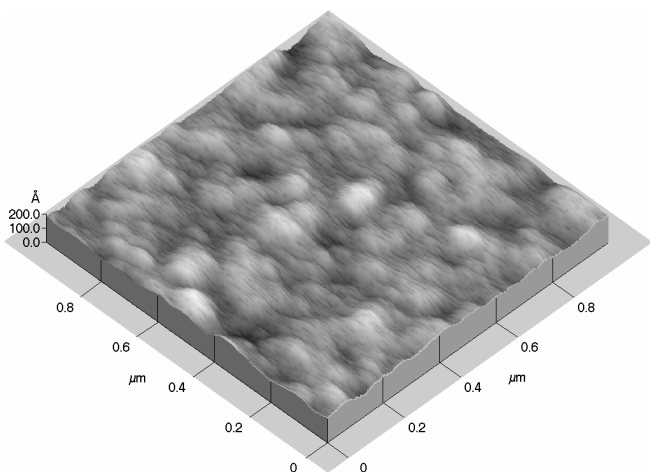
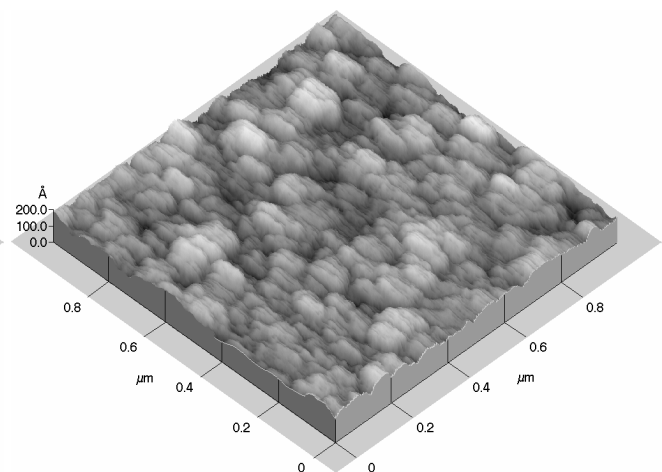


Abb. 4.3.1-1 Ti-Schicht

Abb. 4.3.1-2 Ti-Schicht / RTP in O₂Abb. 4.3.1-3 Ti-Schicht / RTP in O₂ /
Pt-ElektrodeAbb. 4.3.1-4 Ti-Schicht / RTP in O₂ /
Pt-Elektrode / RTP in O₂

Um die größtmögliche Ausbeute an Bauelementen zu erreichen, ist es wichtig, die Prozeßschritte so zu führen, daß über die gesamte Fläche des Wafers eine ausreichend hohe Homogenität erzielt wird. Dies ist mit Hilfe des AFMs untersucht worden, indem man die untere Pt-Elektrode auf dem 100 mm Wafer in der Mitte, drei und einen Zentimeter vom Rand entfernt, vermessen hat, um eventuell auftretende Inhomogenität feststellen zu können.

Der Ti-Film zeigt zum Rand hin eine Zunahme des RMS-Wertes von 8 Å (Mitte) über 11 Å (3 cm) bis hin zu 16 Å (1 cm), wobei seine Struktur gleichbleibend fein kristallin bleibt. Die Tiefe der Gruben nimmt von 3 nm (Mitte) über 5 nm (3 cm) bis hin zu 7 nm (1 cm) zu. Der RTP-Schritt zeigt genau das umgekehrte Verhalten, da die Rauigkeit hier von 32 Å (Mitte), über 29 Å (3 cm) bis auf 25 Å (1 cm) am Rand absinkt. Außerdem scheint die Oberfläche von

innen nach außen gleichmäßiger und mit kleineren Kristalliten strukturiert zu sein. Die aufgebrauchte Pt-Elektrode weist keine topographische Veränderung des Films auf und ist mit 15 Å (Mitte), 16 Å (3 cm) und 16 Å (1 cm) gleichbleibend homogen. Die abschließende RTP-Behandlung der Pt-Schicht ist ebenfalls sehr gleichmäßig, und hat einen RMS-Werte von 22 Å in der Mitte des 100 mm Wafers, 22 Å bei 3 cm und 21 Å bei 1 cm Entfernung zum Rand des Wafers.

Tabelle 4.3.1-2:

Probe	RMS Mitte in [Å]	RMS 3 cm vom Rand in [Å]	RMS 1 cm vom Rand in [Å]
1.	8 Å (Abb. 4.1.3-5)	11 Å (Abb. 4.1.3-6)	16 Å (Abb. 4.1.3-7)
2.	32 Å (Abb. 4.1.3-8)	29 Å (Abb. 4.1.3-9)	25 Å (Abb. 4.1.3-10)
3.	15 Å (Abb. 4.1.3-11)	16 Å (Abb. 4.1.3-12)	16 Å (Abb. 4.1.3-13)
4.	22 Å (Abb. 4.1.3-14)	22 Å (Abb. 4.1.3-15)	21 Å (Abb. 4.1.3-16)

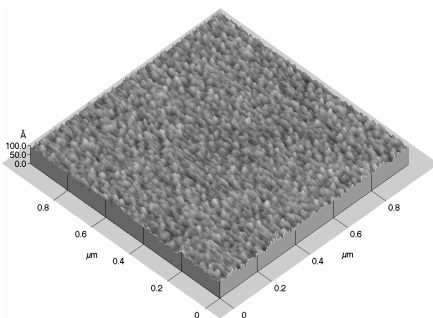


Abb. 4.3.1-5 Mitte

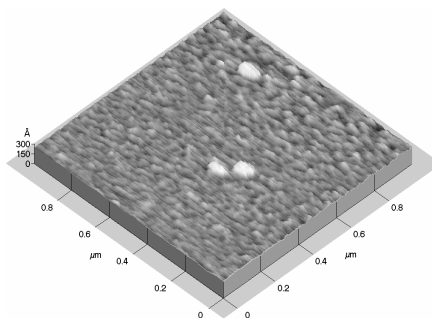
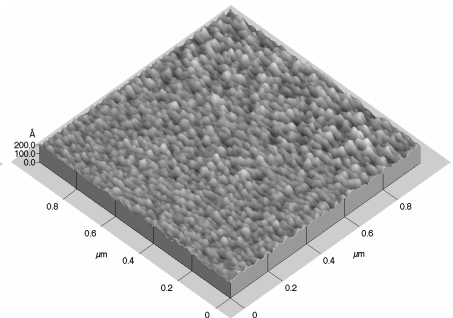
Abb. 4.3.1-6 3 cm vom Rand¹

Abb. 4.3.1-7 1 cm vom Rand

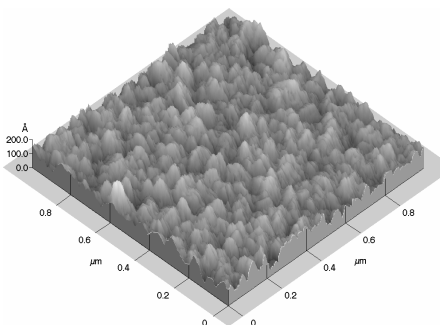


Abb. 4.3.1-8 Mitte

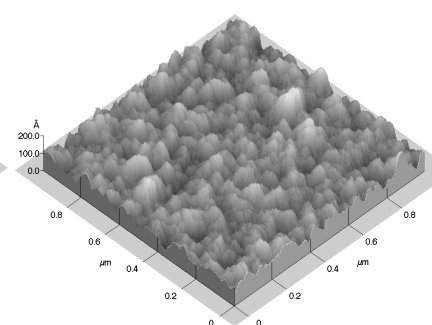


Abb. 4.3.1-9 3 cm vom Rand

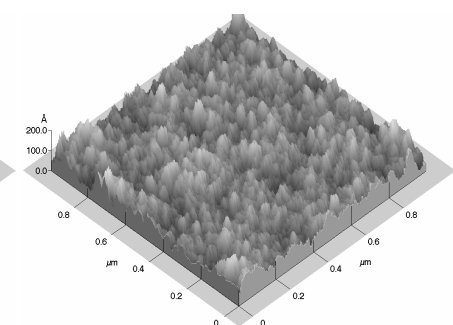


Abb. 4.3.1-10 1 cm vom Rand

¹ Die drei Hillocks im Bild stellen vermutlich partiell oxidierte Titankristalle oder Mikroverunreinigungen dar

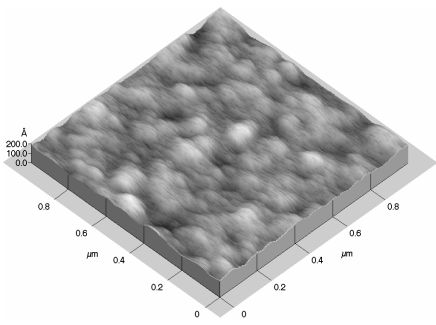


Abb. 4.3.1-11 Mitte

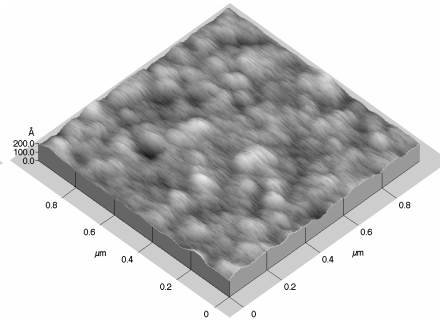


Abb. 4.3.1-12 3 cm vom Rand

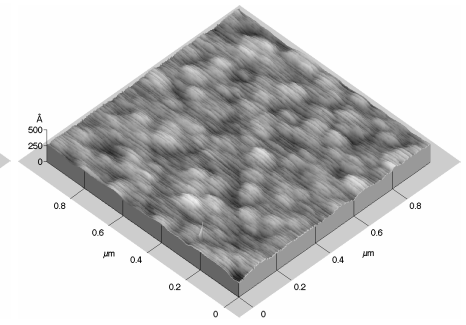


Abb. 4.3.1-13 1 cm vom Rand

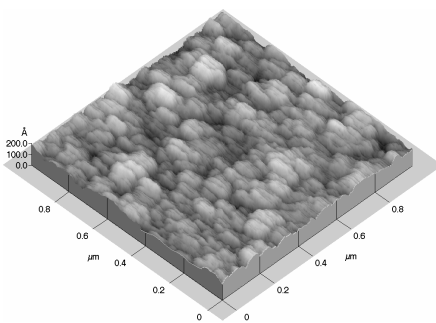


Abb. 4.3.1-14 Mitte

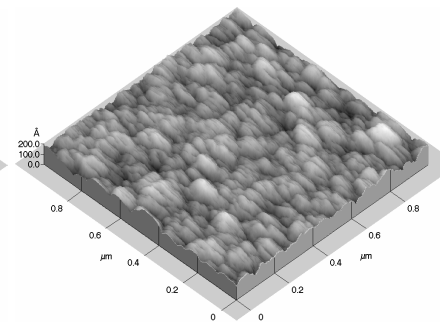


Abb. 4.3.1-15 3 cm vom Rand

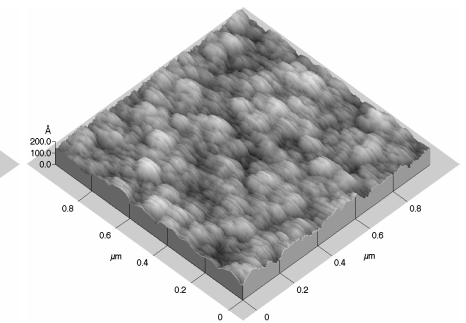


Abb. 4.3.1-16 1 cm vom Rand

Zusammenfassung und Deutung

Es hat sich gezeigt, daß von den vier untersuchten Arbeitsschritten zum Aufbringen der unteren Elektrode, die Oxidation des Titans der kritischste Prozeß der Oberflächenbildung ist. Durch diesen Schritt wird die Rauigkeit der Ti-Schicht von 8 Å auf 32 Å erhöht, und die Kristallitgröße wird stark verringert. Dies läßt sich gut an der Korngrößenänderung von 10-40 nm auf 30-100 nm erkennen. Da Titan chemisch reaktiv ist, bildet sich schnell die Phase des Titandioxids, grob kristalliner Rutil¹ aus, welcher durch seine Kristallformen den Habitus der Oberfläche stark verändert. Das Aufbringen der Pt-Elektrode hat eine Nivellierungswirkung auf Tiefe und Struktur des Films, da die Rauigkeit auf 15 Å sinkt, und sich die Vertiefungen von 10 nm auf 4 nm verkleinern. Diese Nivellierung ist ein Effekt des fein verteilten gesputterten Platins, welches zuerst die Korngrenzen und Kanten bedeckt, und somit die Gruben der Schicht teilweise ausgleichen kann. Im Vergleich zur Ti-Schicht, modifiziert der RTP-Schritt die Pt-Elektrode so gut wie gar nicht (siehe Tabelle 4.3.1-1), da der Film eine Rekristallisation, der vorher eher unvollständig anhaftenden Platinkristalle zeigt, und nicht, wie im Fall des Titans, chemisch abreagiert. Dies wird unter anderem durch die leicht

¹ Der Rutil wurde mit Hilfe einer XRD Messung nachgewiesen

angestiegene Rauigkeit widergespiegelt. Daher scheinen die Pt-Kristalle, nach dem RTP-Schritt, klarere Konturen als vorher zu besitzen.

Die Homogenität der Pt und Pt/RTP-Schicht ist über den Wafer gleichbleibend gut vorhanden. Dagegen haben der Ti-Film und die Oxidation des Titans eine zunehmende bzw. abnehmende Oberflächenrauigkeit von der Mitte des Wafers zu seinem Rand (siehe Tabelle 4.3.1-2). Dies ist gleichzeitig mit einer leichten Modifikation der Topographie der Proben verbunden. Bei beiden Prozessen führen noch nicht vollständig optimierte Reaktorparameter, wie die elektrische Feldhomogenität des Targets und die Gasmenge beim Sputtern, oder die Strahlungsschwankung der Lampen und der Gasfluß beim RTP, zu den Schwankungen auf der Fläche des Wafers. Da jedoch bei keinem der Schritte eine extreme Aufrauung, Schwankung oder Hillockbildung zu beobachten ist, kann man die untere Elektrode als geeignet für das Aufwachsen von di/ferroelektrischen Schichten ansehen.

4.3.2 Pt-Elektrode mit TiN-Barriere

Um den Schichtaufbau für CMOS kompatible Schaltkreise unter realistischeren Bedingungen studieren zu können, ist der Wechsel zu dem Schichtsystem Pt / TiN-Barriere / Ti / auf Si oder Poly-Silicium ohne SiO₂, nötig. Diese Filmabfolge entspricht eher der Sequenz, die man in einem zukünftigen DRAM, mit BST als Dielektrikum, in einem Stapel/Grabenkondensator vorfinden wird. Da der TiN-Film neu in das System eingebracht wird, sind seine Abscheidebedingungen - wie Temperatur oder auch Spannung des Sputterprozesses - neue Parameter, die das Wachstum der nachfolgenden Pt-Schicht beeinflussen können. Um eventuell vorhandene Einflüsse zu untersuchen, wurden folgende Schichtabfolgen abgeschieden:

- 1.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 300°C gesputtert / Pt
- 2.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 500°C gesputtert / Pt
- 3.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 550°C gesputtert / Pt
- 4.) Poly-Si auf Si
- 5.) Poly-Si / Ti / TiN-Barriere bei 300°C gesputtert / Pt
- 6.) Poly-Si / Ti / TiN-Barriere bei 500°C gesputtert / Pt
- 7.) Poly-Si / Ti / TiN-Barriere bei 550°C gesputtert / Pt
- 8.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 300°C mit 3 kW gesputtert / Pt

- 9.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 300°C mit 3 kW gesputtert / Pt
10.) Si / Ti / TiN-Barriere bei 300°C mit 10 kW gesputtert / Pt

- ◆ 1.-7. Gesputtert unter Standardabscheidebedingungen
- ◆ 8.-10. Anschließend 15 min. unter O₂ bei 500°C getempert
- ◆ 9. und 10. Si/Ti/TiN Schichtabfolge 30 sek. im RTP unter N₂ bei 600°C vorgetempert

Die Oberfläche des Pt-Films mit TiN-Barriere, welche bei 300°C abgeschieden wurde, zeigt mit einem RMS-Wert von 21 Å keine Aufrauung der Pt-Elektrode (vergl. 4.3.1: 22 Å). Es ist allerdings eine Oberfläche (Korngröße: 30-82 nm) mit einer fein kristallineren Struktur vorhanden (Abb. 4.3.2-1). Bei der Temperaturerhöhung auf 500°C werden die Kristallite mit Werten von bis zu 169 nm um das Doppelte größer (Abb. 4.3.2-2). Die Rauigkeit ist mit 21 Å gleich geblieben, aber die fein kristalline Struktur ist nicht mehr erkennbar. Bei 550°C verschwinden fast alle kleinen Kristallite. Dafür erkennt man bis zu 221 nm große körnige Kristalle, die aus mehreren Untereinheiten zusammengesetzt sind, und gut erkennbare Kristallflächen zeigen (Abb. 4.3.2-3). Der RMS-Wert ist mit 23 Å annähernd gleich geblieben, obwohl die Struktur rauher erscheint. Bei allen drei Proben sind stellenweise größere Vertiefungen zu erkennen, die mit 5 bis 9 nm den Film schwächen. Die maximale Höhendifferenz liegt mit 13-19 nm etwas höher als die der Pt-Elektrode ohne TiN-Barriere mit 14,6 nm.

Die polykristalline Silicium Schicht, welche für die Proben 5.-7. als Substrat verwendet wird, besitzt eine mittelgrobe homogene Kristallinität (38-182 nm), ein maximales Z von 50 nm und eine RMS-Rauigkeit von 67 Å (Abb. 4.3.2-4). Daher ist sie ohne Elektrode von vornherein unebener als alle vorherigen Schichtsysteme auf Siliciumdioxid. Das bei 300°C gewachsene TiN mit Pt-Schicht hat einen leicht erhöhten RMS-Wert von 74 Å. Die Körner des Films sind mit 89 nm kleiner als die des Poly-Si mit 182 nm, und man erkennt, daß sie auf bis zu 228 nm großen Kristallen aufgewachsen sind (Abb.4.3.2-5). Wird die Temperatur auf 500°C erhöht, zeigt sich eine unterschiedliche Morphologie, bei der keinerlei Unterstruktur mehr erkennbar ist, und die Rauigkeit auf 58 Å absinkt. Außerdem sind gut ausgebildete Kristallflächen und Kanten mit Größen von 60-189 nm zu sehen (Abb. 4.3.2-6). Die Oberfläche der bei 550°C getemperten Pt-Elektrode ist mit einem RMS-Wert von 58 Å unverändert. Allerdings besitzt sie noch größere Kristalle mit bis zu 230 nm, die ebenfalls deutlich sichtbare Kanten und große Flächen haben (Abb. 4.3.2-7). Auch hier scheinen die Schichten einige Unregelmäßigkeiten/Löcher aufzuweisen, sie sind allerdings weniger

zahlreich als bei den Probe 1.-3., und haben teilweise über das Doppelte an Tiefe (20 nm). Die hohen Z max. Werte von 40-62 nm spiegeln ebenfalls die starke Schwankung in der Homogenität der Filme wider.

Die bei 300°C mit 3 kW abgeschiedene und anschließend bei 500°C getemperte TiN/Pt-Elektrode wartet, im Vergleich zu Probe zwei, mit einer erhöhten Rauigkeit von 35 Å auf. Die Korngröße ist mit 32-143 nm ebenfalls zu höheren Werten verschoben (Abb. 4.3.2-8). Bei der nächsten Probe ist zusätzlich noch eine Vortemperatur bei 600°C unter N₂ vorgenommen worden. Ihre RMS-Rauigkeit ist mit 29 Å geringer als die der Probe ohne Vortemperatur. Außerdem hat sie geringfügig kleinere Kristallite von 32-122 nm (Abb. 4.3.2-9). Sputtert man mit 10 kW, so erhält man eine Oberfläche mit der Körnung von 25-121 nm, und einem noch etwas kleineren RMS-Wert von 25 Å (Abb. 4.3.2-10). Alle drei Proben zeigen Hillocks, die bis zu 259 nm breit und 58 nm hoch sein können. Dies führt zu Höhendifferenzen von 23 bis 67 nm, die durch die Anwesenheit der Hillocks, keine eindeutigen Aussagen mehr zulassen. Ihre Kristallverteilungen sind homogener und etwas kleiner als die von Probe zwei, teilweise erscheinen die Kristallkanten etwas schärfer. Außerdem gibt es wenige Körner, die aus mehreren Untereinheiten bestehen. Auch wenn die Schichten keine auffallenden Vertiefungen haben, so sind doch zwischen den Körnern teilweise bis zu 7 nm tiefe Spalten.

Tabelle 4.3.2:

Oberflächendaten Probe	RMS in [Å]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
Si / TiN bei 300°C	21	30-82	13,4	5
Si / TiN bei 500°C	21	31-169	19,2	7
Si / TiN bei 550°C	23	78-221	18,4	9
Poly-Si	67	38-182	49,5	17
Poly-Si / TiN 300°C	74	28-89/228 ¹	61,5	17
Poly-Si / TiN 500°C	58	60-189	39,9	16
Poly-Si / TiN 550°C	58	79-230	52,8	20
TiN 300°C / 3 kW	35/58 ²	32-143/219 ³	66,9	6
TiN 300°C / 3kW Vt.	27/40 ²	31-122/259 ³	39,7	7
TiN 300°C / 10kW Vt.	25/26 ²	25-121/231 ³	23,2	5

¹ Einzel Kristalle / Kristallitanhäufung

² RMS-Wert bis zu Z=20nm / RMS-Wert mit allen Z-Daten

³ Größe der Hillocks / Partikel

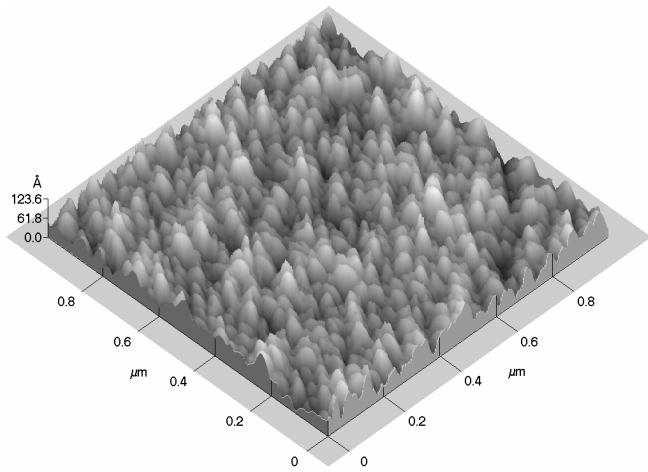


Abb. 4.3.2-1 TiN-Barriere bei 300°C / Pt

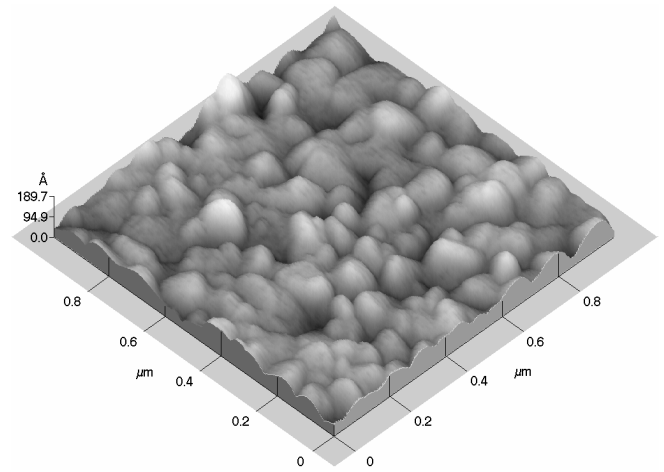


Abb. 4.3.2-2 TiN-Barriere bei 500°C / Pt

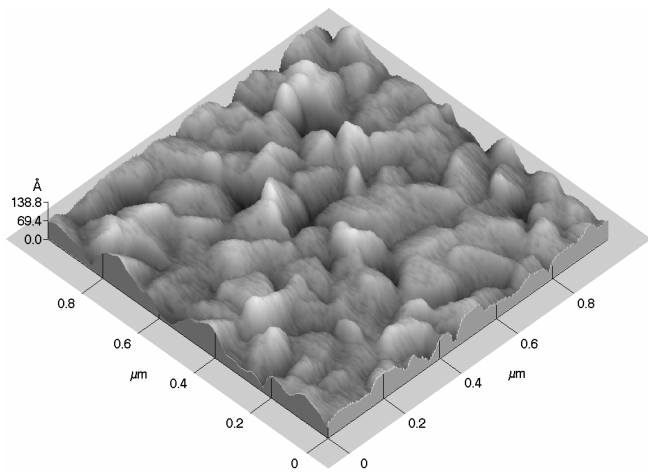


Abb. 4.3.2-3 TiN-Barriere bei 550°C / Pt

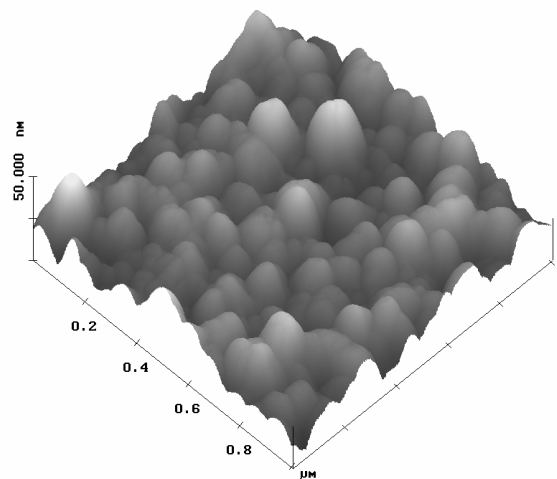


Abb. 4.3.2-4 Poly-Si

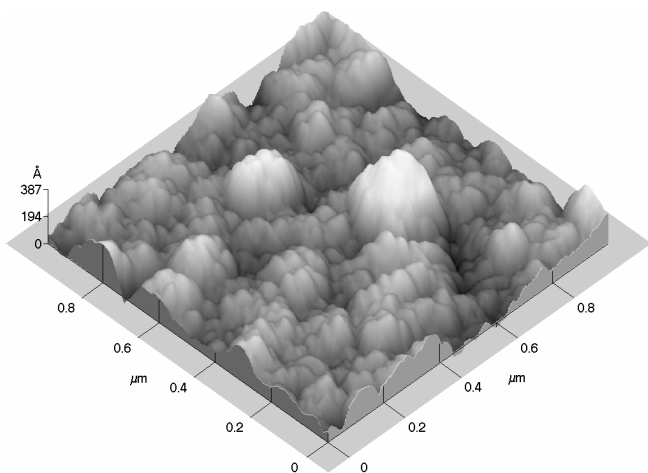


Abb. 4.3.2-5 Poly-Si / TiN bei 300°C

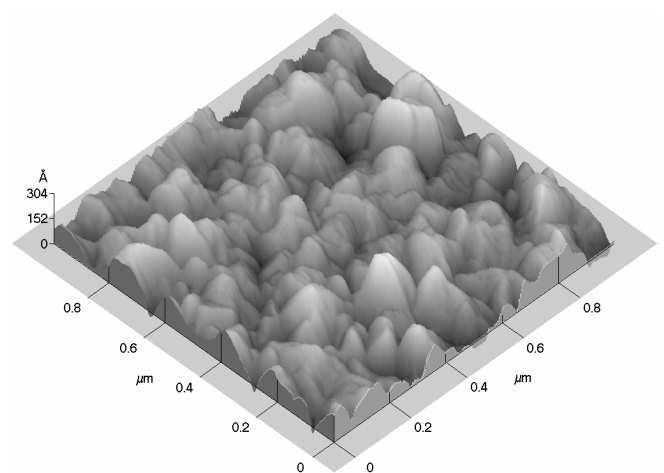


Abb. 4.3.2-6 Poly-Si / TiN bei 500°C

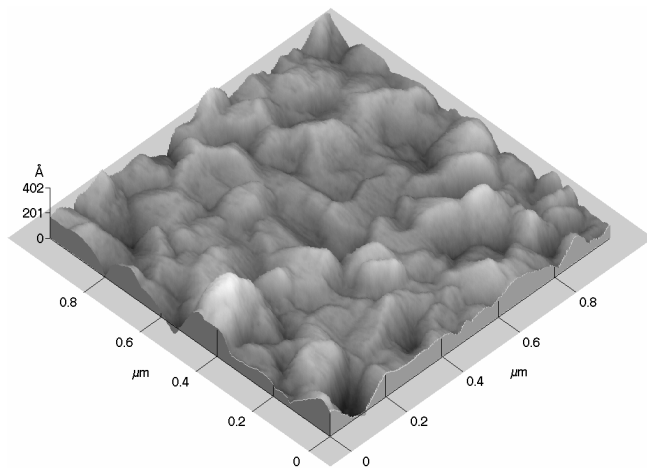


Abb. 4.3.2-7 Poly-Si / TiN bei 550°C

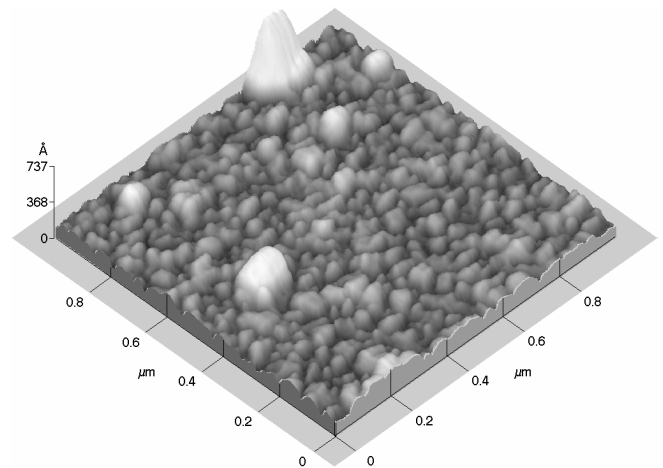


Abb. 4.3.2-8 TiN 300°C mit 3 kW

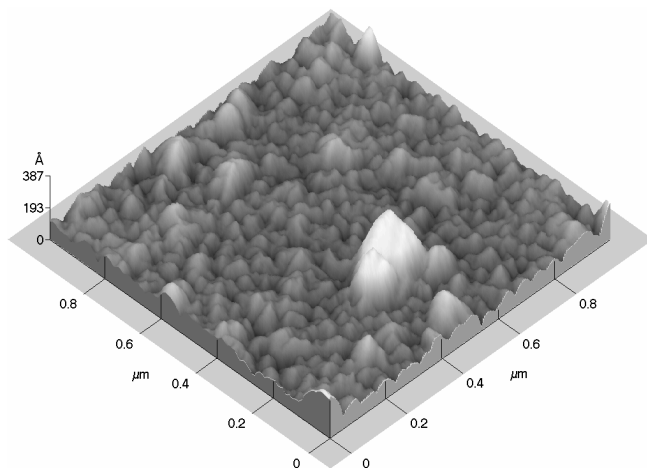


Abb. 4.3.2-9 TiN 300°C mit 3 kW (vorgetempert)

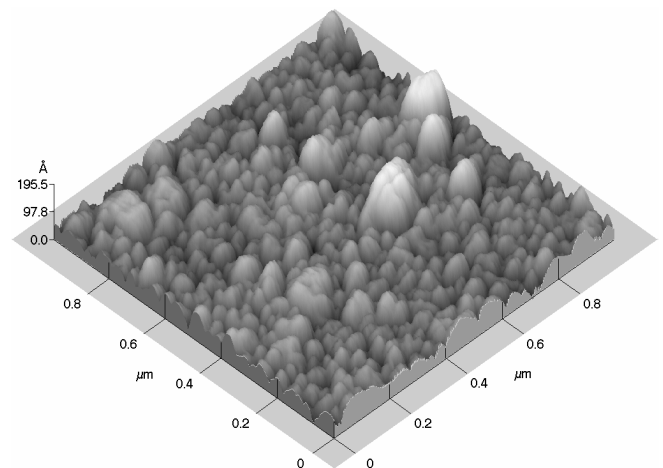


Abb. 4.3.2-10 TiN 300°C mit 10 kW (vorgetempert)

Zusammenfassung und Deutung

Das Einbringen der TiN-Barriere in die Schichtabfolge der unteren Pt-Elektrode verändert bei niedrigen Temperaturen (300°C) die Oberfläche der Elektrode nur unwesentlich. Die Rauigkeit hat sich mit 21 Å, im Vergleich zur Elektrode ohne Barriere, nicht erhöht. Die Kristalle der Schicht haben eine Körnungsvarianz von 30-82 nm und sind homogen mit einer erkennbaren Vorzugsrichtung angeordnet. Bei Abscheidetemperaturen von 500-550°C werden die Kristalle bis zu 221 nm groß, verändern ihre Rauigkeit nur geringfügig bis zu 23 Å, und haben leicht vergrößerte Höhendifferenzen von maximal 19 nm. Die trotz TiN-Film gleichbleibend glatte Oberfläche der unteren Elektrode bei 300°C, läßt sich nur durch ein nicht aufrauhendes Wachstum der TiN-Schicht erklären, welche bei niedriger Sputtertemperatur aus vielen kleinen Kristalliten besteht, und auf dem grobkörnigen Ti/TiO₂-

Film sehr gleichmäßig, und teilweise sogar ausgleichend aufwachsen kann. Im Temperaturbereich von 500-550°C dagegen rekristallisieren und versintern¹ die Filme zum Teil. Dies erkennt man gut an großen Körnern, die zum Teil aus Untereinheiten aufgebaut sind (500°C TiN), oder aus großen, deutlich sichtbaren Kristallflächen und Kanten (550°C TiN) bestehen.

Da Poly-Si mit 67 Å RMS-Rauhigkeit, einer Körnigkeit von 38-182 nm und mit 49,5 nm maximalem Z von vornherein schon eine gröbere Oberfläche besitzt, ist der Pt/TiN-Film nun nicht mehr in der Lage, diese Rauhigkeit auszugleichen (300°C Poly-Si/TiN RMS-Wert: 74 Å). Die Oberfläche der Schicht läßt erkennen, daß der topographische Einfluß der untersten Filme noch bis in die Pt-Elektrode zu spüren ist. Sie erscheint wie ein grobkörniger Film, der mit sehr viel kleineren Kristallen überwachsen ist (Abb. 4.3.2-5). Bedingt durch die vergrößerte Oberfläche und das Poly-Si, zeigt sich schon bei 500°C die Rekristallisation und Versinterung anhand von Kristallkanten und Flächen. Die erhöhte Temperatur von 550°C macht diesen Effekt durch die Vergrößerung von Flächen und Kanten (siehe Tabelle 4.3.2) nur noch deutlicher sichtbar. Die Versinterung bei höheren Temperaturen sorgt mit Korngrößen von bis zu 230 nm zwar nicht für kleinere Kristallite, aber die Homogenität der Filme wird mit Werten wie 58 Å RMS-Rauhigkeit und 39,9 nm Höhendifferenz bei der 500°C Probe stark verbessert. Ein Teil der durch die groben Poly-Si Kristalle entstandenen Löcher, verschwindet durch das Verschmelzen der Schichten, allerdings gibt es immer noch Stellen mit Löchern von bis zu 20 nm Tiefe.

Durch die Benutzung eines zweistufigen Prozesses, bei dem erst bei 300°C TiN abgeschieden, und anschließend mit Pt-Elektrode bei 500°C nach getempert wird, erzielt man Kristalle die eine Körnung von 32-143 nm erreichen. Damit sind sie kleiner als die im einstufigen Prozeß bei 500°C gewachsenen Kristallite. Somit läßt sich beim Tempern durch den Pt-Film eine chemische und physikalische Stabilisierung der unter ihm liegenden TiN-Schicht erzielen. Durch eine zusätzliche kurze Vortemperung der TiN-Schicht, ohne Pt-Elektrode bei 600°C, wird die Körnungsvarianz bis auf Werte von 31-122 nm verringert. Die RTP-Technik sorgt durch kurzzeitige thermische Belastung für eine schonende Behandlung der Schichten; Streß oder auch chemische Reaktivität können mit ihr besser kontrolliert und beeinflußt werden. Mit einer Änderung der Sputterleistung von 3 auf 10 kW ist keine nennenswerte Verbesserung der unteren Elektrodenoberfläche erzielt worden. Bei allen im letzten Abschnitt besprochenen Proben sind auf den AFM-Bildern Hillocks zu erkennen. Diese verfälschen

¹ Beim Sintern wachsen kristalline, feinkörnige und pulvrige Stoffe unter Wärme- oder Druckeinwirkung zu einem grobkörnigeren Material zusammen. Der Prozess findet dabei häufig unterhalb des Schmelzpunkts der Bestandteile durch Diffusion von Teilchen an der Oberfläche der Komponenten statt.

statistische Daten wie die RMS-Rauhigkeit, die maximale Höhendifferenz und auch die Korngrößen. Deshalb ist es nur bedingt möglich, diese Werte sauber zu gewichten und zu vergleichen. Die Hillocks können entweder durch Partikelverunreinigungen oder auch durch von unten punktuell nach oben gewachsene Schichten, entstanden sein. Die Vertiefungen der einzelnen Proben liegen bei 5-7 nm, und sind damit sogar 2 nm besser als die der Proben ohne mehrstufige Temperung. Daraus läßt sich extrapolieren, daß die mehrstufig getemperten Filme ohne die Hillocks, durch ihre geringeren Kristallvarianzen und eine einheitlichere Verteilung von weniger offensichtlichen Vertiefungen, eine Verbesserung wären.

Die RMS-Rauhigkeit ist eine statistische Größe und verändert sich bei Schwankungen der Z-Werte. Sie ändert sich jedoch nicht, wenn sich die Relation der zu ihr gehörenden X und Y Werte verschiebt. Dies erkennt man besonders gut bei den RMS-Werten von Probe 1.-3., da dort die Z-Werte annähernd gleich geblieben sind. Dagegen haben die dazu gehörenden X und Y Daten ihre Beziehung zueinander verändert, d.h. die Topographie der einzelnen Schichten ist unterschiedlich, bei konstant gebliebener Rauhigkeit. Aus diesem Grund kann es durchaus nützlich sein, weitere mathematische Modelle ergänzend zur Hilfe zu nehmen, um die Oberfläche besser zu beschreiben. Beim SPM bieten sich zur besseren Beschreibung der Zusammenhänge zwischen X, Y und Z beispielsweise Fraktale Größen, wie die Korrelationslänge, der Hurst Parameter und die Fraktale Dimension an^[99].

4.3.3 Temperaturstabilität der Pt-Elektrode

BST- und PZT-Filme haben bereits nach ihrer Abscheidung alle wichtigen physikalischen Eigenschaften, die sie zu einem Di- bzw. Ferroelektrikum machen. Bei SBT-Schichten muß zuerst eine Temperung vorgenommen werden, bevor der Film seine volle Ferroelektrizität aufweist. Dieser sogenannten Ferroanneal wird mindestens 30 Minuten, bei bis zu 800°C, in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre durchgeführt. Unter anderem wurde deshalb Pt als Elektroden-Material gewählt, da es auch bei höheren Temperaturen gegen Sauerstoff inert ist. Außerdem muß zusätzlich sicher gestellt sein, daß die Pt-Schicht, selbst bei höheren Temperaturen, nur unwesentliche Änderungen in Morphologie und Rauhigkeit zeigt. Um zu sehen, in wieweit die Oberfläche der Pt-Elektrode bei höheren Temperaturen eine Rekristallisation, Versinterung oder Hillocks ausbildet, wurden die folgenden Proben angefertigt:

- 1.) Ti (10 nm, 450°C) / Pt (100 nm, 190°C) 30 min. unter O₂ bei 400°C getempert
- 2.) Ti (10 nm, 450°C) / Pt (100 nm, 190°C) 30 min. unter O₂ bei 500°C getempert
- 3.) Ti (10 nm, 450°C) / Pt (100 nm, 190°C) 30 min. unter O₂ bei 650°C getempert
- 4.) Ti (10 nm, 450°C) / Pt (100 nm, 190°C) 30 min. unter O₂ bei 700°C getempert
- 5.) Ti (10 nm, 450°C) / Pt (100 nm, 190°C) 30 min. unter O₂ bei 800°C getempert

◆ 1.-5. Gesputtert unter Standardabscheidebedingungen

Bei einer Temperatur von 400°C hat die Pt-Schicht mit einer Rauigkeit von 9 Å und Korngrößen von 18-58 nm, eine homogene und fein kristallin ausgebildete Oberfläche mit einer maximalen Höhe von 6,8 nm (Abb. 4.3.3-1). Der Film erscheint schwach wellig, und besitzt mit Vertiefungen von bis zu 3 nm keine erkennbaren Löcher. Auch bei einer Temperaturerhöhung auf 500°C verändern sich sein Erscheinungsbild und seine statistischen Daten nur unwesentlich. Der Pt-Film hat nun ein maximales Z von 7,2 nm mit Kristallitgrößen von 20-62 nm und einem RMS-Wert von 8 Å. Er ist weniger wellig als die 400°C Schicht, und seine Kristallite wirken im Mittel leicht vergrößert (Abb. 4.3.3-2). Mit einer RMS-Rauigkeit von 8 Å und einer maximalen Höhendifferenz von 8,8 nm, könnte man von einer nur geringfügig veränderten Oberfläche, der bei 650°C getemperten Pt-Elektrode, reden. Schaut man allerdings auf die Korngröße von 22-115 nm und die Kristallformen, welche nun unregelmäßig verwachsene Kristalle mit größeren Flächen und Kanten erkennen lassen, so ist die Morphologie des Films stark verändert (Abb. 4.3.3-3). Außerdem sind nur wenige Hillocks sowie auch Ansätze zu solchen, auf der Schicht erkennbar. Die Erhöhung der Temperatur um 50°C auf 700°C ergibt eine der 650°C ähnlich erscheinende Schicht (Abb. 4.3.3-4), welche mit einem maximalen Z von 9,7 nm einem RMS-Wert von 11 Å und Korngrößen von 22 bis zu 131 nm jedoch höhere Werte als die bei 650°C getemperte Probe aufweist. Die Kristallite sind ebenfalls grob verwachsen, und haben große ausgebildete Flächen und Kanten. Auf der Schicht gibt es viele kleine und nur wenige größere Hillocks. Wird die Temperung bei 800°C durchgeführt, steigen die Oberflächendaten fast um den Faktor zwei an. Die Pt-Elektrode hat nun einen RMS-Wert von 22 Å, ein maximales Z von 19,3 nm und Kristallite mit Größen von 30-185 nm. Zum ersten Mal hat sich auch die Grubentiefe, welche vorher immer bei 3 nm lag, auf 5 nm erhöht. Allerdings sind bei allen Oberflächen dieser Versuchsreihe, keine wirklich auffälligen Löcher in den Schichten zu finden. Die Kristallflächen und Kanten der Pt-Elektrode sind nur noch ungenau zu erkennen, und - insgesamt gesehen - wirkt die Schicht verwaschen. Auf dem Film erkennt man viele

höhere Kristallite, die in den Größenordnungen von 4 nm bis 15 nm vorkommen (Abb. 4.3.3-5).

Wachstumserscheinungen, wie die Hillocks der 800°C Pt-Elektrode, sind mit Hilfe von AFM-Topographieaufnahmen einwandfrei zu identifizieren. Um die Keimbildung der Hillocks zu untersuchen, reichen reine Topographieabbildungen allerdings nicht mehr aus, da die Keime kaum Höhenkontrast oder anderweitige Morphologiemerkmale liefern. Oft kann in solchen Fällen der Phasenkontrast, ein weiterer Abbildungsmodus des AFM, weiterhelfen.

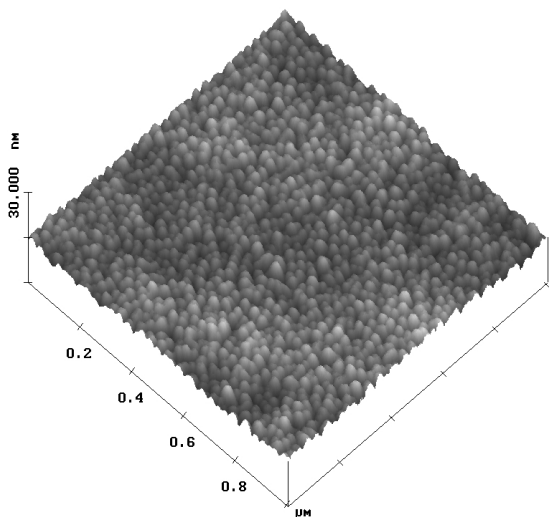
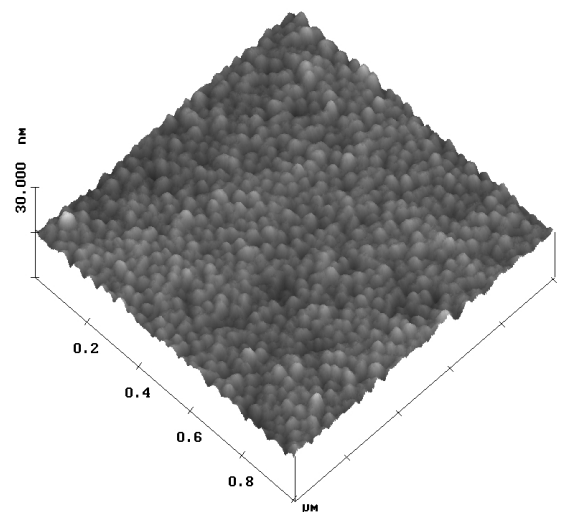
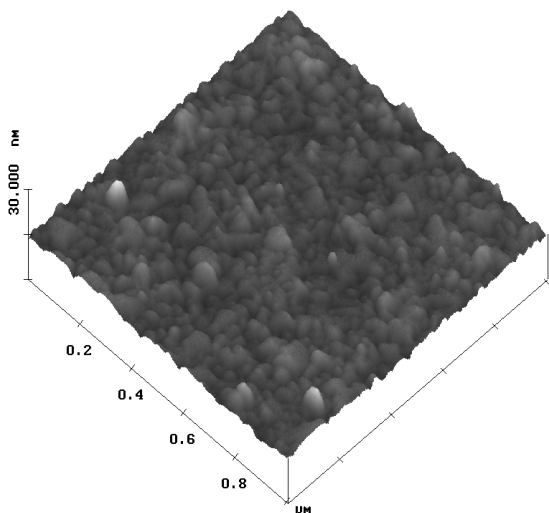
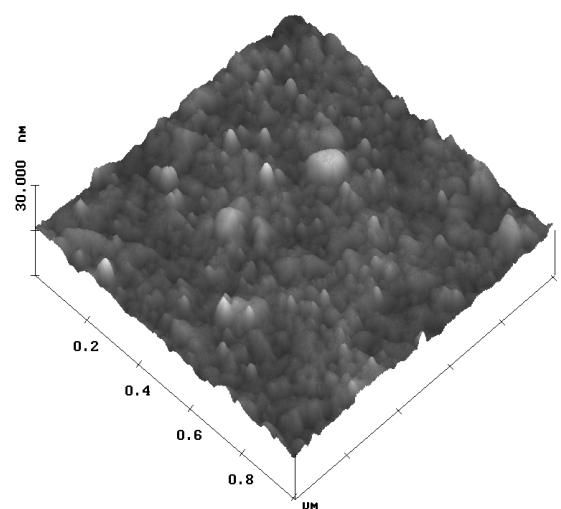
Der, für möglichst zerstörungsfreie Untersuchungen von Schichten angewandte Tapping Modus, benutzt die Amplitudenänderung bei einer festen Frequenz als Feedbacksignal. Da die Oszillation nicht nur eine Amplitude, sondern auch eine Phase bei einer festen Frequenz hat, bietet es sich an, simultan zum Topographiesignal, auch noch die Phasenverschiebung abzubilden ^[100]. Die Phase reagiert besonders empfindlich auf Elastizitäts- und Viskositätsunterschiede von Oberflächen und kann so Materialkontraste sichtbar machen.

Vergleicht man das Topographie- (Abb. 4.3.3-6a) und Phasenbild (Abb. 4.3.3-6b) des bei 650°C getemperten Pt-Films, so erkennt man in der Phasenaufnahme deutlich Materialkontraste, die nicht im Topographiebild zu entdecken sind. Dieser Kontrast kann an den markierten Stellen eine Phasenverschiebung von bis zu 29 Grad haben. Die Oberflächenabbildung weist dort dagegen nur kleine unscheinbare Kristalle auf. Diese Daten lassen darauf schließen, daß es sich hierbei um deutliche Materialveränderungen der Schicht handelt, welche die Vorstufen von Hillocks sind. Noch viel häufiger kann der Materialkontrast bei der mit 700°C getemperten Pt-Elektrode beobachtet werden, da hier viel kleinere und auch größere Kristallite zu erkennen sind, die einen deutlichen Phasenkontrast von bis zu 38 Grad vorweisen (Abb. 4.3.3-7a/b).

Der Schichtwiderstand ist für diese Proben eine wichtige Kenngröße, da sich über sie unter anderem Strom/Spannungsverluste, aber auch widerstandsbedingte Aufheizungen/Energieverluste des Schaltkreises abschätzen lassen. Im Diagramm 4.3.3 sind neben den statistischen Daten der Oberflächentopographie der Proben auch die jeweiligen Querwiderstände gegen die Temperatur aufgetragen. Zwei Dinge fallen bei der Auswertung des Diagramms auf, zuerst einmal steigt der Widerstand auf ein Maximum bei 400°C an, fällt dann langsam ab, und unterschreitet erst bei 800°C seinen Ursprungswert, den er bei 190°C hat. Zum zweiten ist der Schichtwiderstand am größten im Bereich der niedrigsten Oberflächendaten, und mit steigenden Werten der Oberflächenparameter, sinkt er ab. Somit scheinen Rauigkeit, Körnigkeit und andere Schichtdaten, keinen primären Einfluß auf den Widerstand des Films zu haben.

Tabelle 4.3.3:

Oberflächendaten Probe	RMS in [\AA]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
30 min. O ₂ bei 400°C	9	18-58	6,8	3
30 min. O ₂ bei 500°C	8	20-62	7,2	3
30 min. O ₂ bei 650°C	8	22-115	8,8	3
30 min. O ₂ bei 700°C	11	22-131	9,7	3
30 min. O ₂ bei 800°C	22	30-185	19,3	5

Abb. 4.3.3-1 Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 400°CAbb. 4.3.3-2 Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 500°CAbb. 4.3.3-3 Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 650°CAbb. 4.3.3-4 Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 700°C

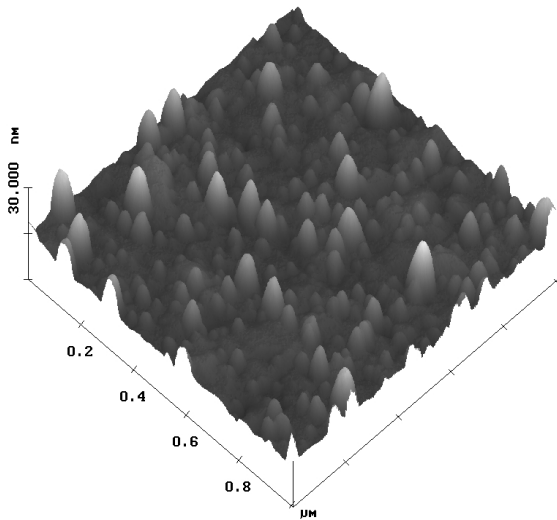


Abb. 4.3.3-5 Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 800°C

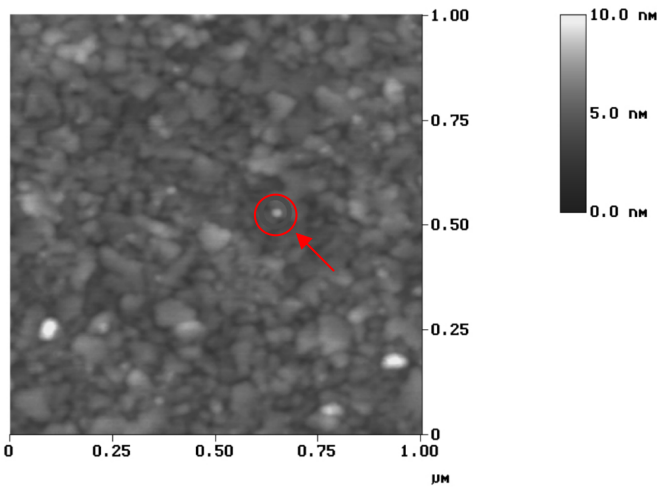


Abb. 4.3.3-6a Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 650°C
Topographie – Markierung bei 2,8 nm Höhe

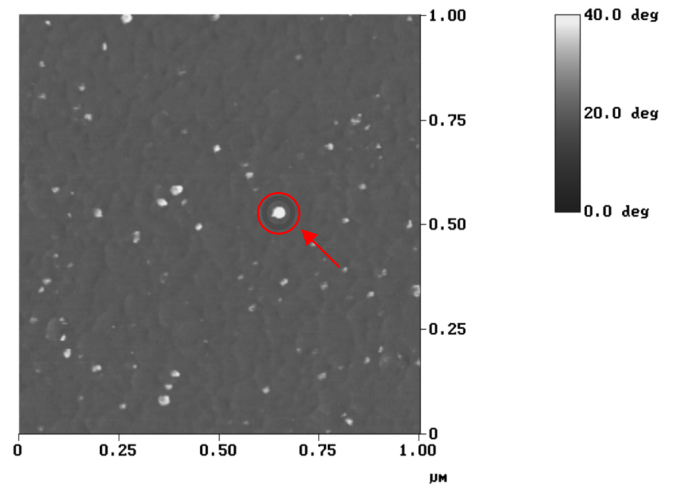


Abb. 4.3.3-6b Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 650°C
Phase – Markierung bei 29° Phasenverschiebung

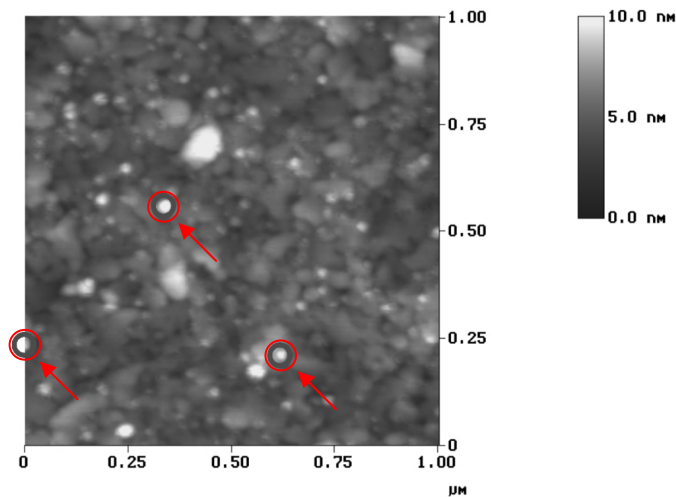


Abb. 4.3.3-7a Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 700°C
Topographie – Markierung bei 3,6-6,0 nm Höhe

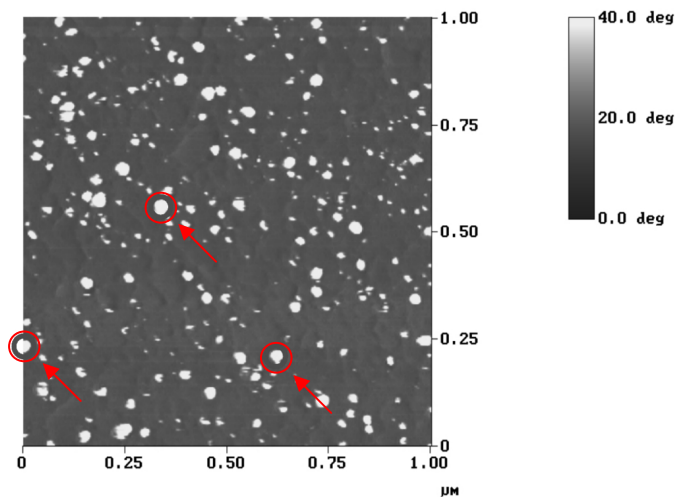


Abb. 4.3.3-7b Ti/Pt 30 min. unter O₂ bei 700°C
Phase – Markierung bei 36-38° Phasenverschiebung

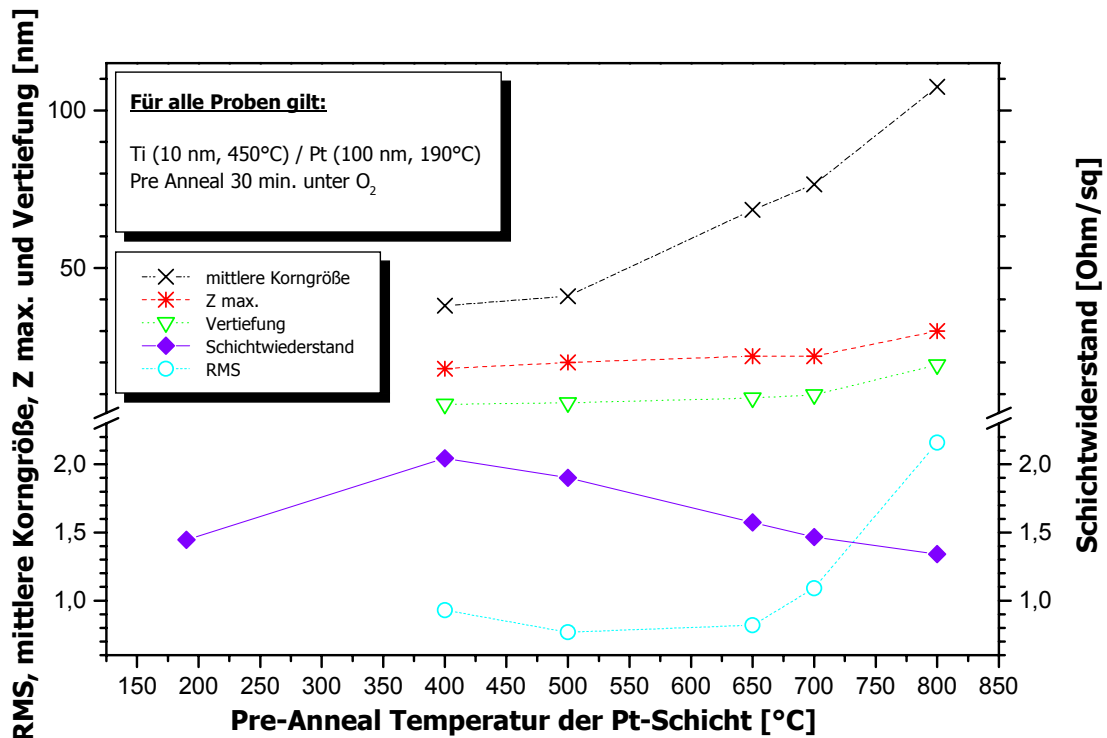


Diagram 4.3.3 RMS-Wert, mittlere Korngröße, Z max., Vertiefung und Schichtwiderstand aufgetragen gegen die Pre-Anneal Temperatur der Pt-Schicht

Zusammenfassung und Deutung

Die Temperungsexperimente der unteren Pt-Elektrode haben ergeben, daß im Bereich von 400-500°C, die Oberfläche des Films eine unverändert feinkristalline, homogene und leicht wellige Struktur hat. Die Kenngrößen bewegen sich im Bereich von 9,3-7,7 Å RMS-Rauhigkeit, einem maximalen Z-Wert von 6,8-7,2 nm und Korngrößen von 18-62 nm. Erst bei einer Temperatur von 650°C verändert sich die Elektrode deutlich, und die Oberfläche zeigt große verwachsene Kristalle (22-115 nm), die ausgeprägte Flächen und Kanten aufweisen. Aber auch hier verändert sich der RMS-Wert mit 8,2 Å kaum, und auch die größte Z-Differenz steigt nur durch wenige Hillocks bedingt auf 8,8 nm. Bei 700°C hat die Schicht leicht gestiegene Werte zu verzeichnen (siehe Tabelle 4.3.3), sieht im wesentlichen aber so aus wie der Film bei 650°C. Sie unterscheidet sich allerdings durch die Tatsache, daß eine größere Anzahl kleinerer und mittlerer Hillocks zu finden ist. Die 800°C Probe erreicht mit einer Rauigkeit von 22 Å, einem maximalen Z von 19,3 nm und Kristallitgrößen von 30-185 nm Werte, die im Vergleich mit denen der 700°C Schicht teilweise doppelt so hoch liegen. Bei dieser Pt-Schicht ändert sich auch zum ersten Mal die Vertiefung von vorher 3 nm auf 5 nm, obwohl bei allen Proben keine deutlich erkennbaren Löcher vorhanden sind. Darüber

hinaus ist die Oberfläche mit hohen Kristalliten übersät und besteht aus schlecht erkennbaren und ungleichmäßig verwachsenen Kristallen.

Im Fall der Pt-Elektrode entstehen die Hillocks entweder durch den lokal aus der Pt-Schicht gewachsenen Rutil (TiO_2), oder es handelt sich um Materialdurchdringungen. Da solche Erscheinungen in einer Topographieabbildung jedoch keinen Kontrast liefern, stellt die Nutzung des Phasenkontrasts, welcher auf Materialeigenschaften wie Elastizität und Viskosität anspricht, eine sinnvolle Ergänzung dar. Besonders gut lassen sich die Nukleationspunkte von Hillocks darstellen, da sie aufgrund ihres Materialunterschiedes eine deutliche Phasenvarianz zeigen, die in der topographischen Aufnahme als scheinbar unveränderte Oberfläche auftauchen. Um solche Phänomene semiquantitativ zu analysieren, sollte man jedoch die Pulsed Force Mikroskopie benutzen ^[101], da die Phasenverschiebung durchaus stärker variieren kann.

Interessant ist die Tatsache, daß der Schichtwiderstand der Pt-Elektrode ein Maximum bei 400°C besitzt, obwohl die statistischen Daten der Oberfläche dort minimal sind. Verständlich wird dieses Ergebnis, wenn man bedenkt, daß im Temperaturbereich von 400 bis 500°C der Pt-Film rekristallisiert, und erst bei höheren Temperaturen die Kristalle versintern. Das heißt, im unteren Temperaturbereich bilden sich Einzelkristalle mit deutlichen Korngrenzen aus, und erst bei noch mehr Energiezufuhr beginnen sie miteinander zu verschmelzen. Damit verschwinden die bei niedriger Temperatur gebildeten Punkte mit erhöhtem Widerstand, die in Form von Korngrenzen, Fehlstellen und Wachstumsfehlern auftreten. Dies führt schließlich zur Senkung des Gesamtwiderstands der Schicht (siehe Diagramm 4.3.3).

Als Schlußfolgerung zu den Temperungsexperimenten mit der Pt-Elektrode läßt sich sagen, daß bis zu Temperaturen von 650°C , die Elektrode eine hervorragend gleichmäßige Oberfläche mit geringer Körnungsvarianz besitzt. Ab 650°C vergrößern sich die Kristalle immer mehr, und es bilden sich immer größere und höhere Hillocks. Da die Hillocks maßgeblich für die Rauigkeit der Elektrode zuständig sind, könnten durch sie eventuell Dünungen oder Wachstumsstörungen im Schichtsystem des fertigen Kondensators verursacht werden.

Diskussion: untere Pt-Elektrode (4.3.1-3)

Die Darstellung der unteren Elektrode wurde an Hand von drei grundlegenden Aspekten untersucht.

Zu Beginn ist der Schichtaufbau und die Homogenität des Films über den Wafer analysiert worden. Bei der aus vier Arbeitsschritten bestehenden gesputterten Pt-Elektrode, hat die RTP-Oxidation der reaktiven Ti-Schicht den größten Einfluß auf die entstehende Pt-Oberfläche, da sie die Rauigkeit des vorher sehr feinkristallinen Ti-Films um das Vierfache erhöht. Gleichzeitig ist seine Korngröße um das Dreifache angestiegen. Die anschließend aufgebrachte Pt-Elektrode kann die grobe Struktur des TiO_2 nur teilweise ausgleichen. Der folgende RTP-Schritt verändert die Pt-Schicht nicht merklich, ganz im Gegensatz zum Ti-Film. Der Pt und Pt/RTP Prozeß weisen über die gesamte Fläche des Wafers eine ausreichende Homogenität auf. Allerdings zeigt der Ti-Film und die Oxidation des Titans eine Schichtrauigkeit, die von der Mitte des Wafers zu seinem Rand hin zunimmt bzw. abnimmt. Dies ist zugleich mit einer leichten Modifikation der Proben topographie verbunden.

In einer weiteren Versuchsreihe ist dann das Substrat (SiO_2) gewechselt worden, da Si und Poly-Si einen, dem realen Bauelement eher entsprechenden Elektrodenuntergrund darstellen. Darüber hinaus wurde die Schichtabfolge auch noch mit einer TiN-Barriere versehen. Die Versuche haben ergeben, daß mit einem Si-Substrat als Basis, die Pt-Elektrode bei niedriger TiN Sputtertemperatur (300°C) aus kleinen Kristalliten besteht, welche im Vergleich zur Elektrode auf SiO_2 -Basis, eine leicht verbesserte Filmoberfläche mit Vorzugsrichtung ausbilden. Ab 550°C erkennt man jedoch deutlich die Kristallisation des TiN, die in Form von großen Kristallflächen und Kanten, zu einer erhöhten Rauigkeit führt. Poly-Si hat von vornherein eine sehr rauhe Struktur. Selbst bei einer TiN Abscheidetemperatur von 300°C , zeichnet sich die Morphologie der Poly-Si Schicht noch in den über ihr liegenden Filmen ab. Hervorgerufen durch die größere Oberfläche, kristallisiert TiN schon bei 500°C auf der Poly-Si Schicht. Trägt man das TiN bei geringer Temperatur auf, und tempert erst nach dem Aufbringen der Pt-Elektrode, wird das TiN mit Hilfe des Pt-Films stabilisiert. Das Schichtsystem erhält so eine feinkristallinere Topographie als die auf dem Si-Substrat bei hoher TiN-Sputtertemperatur, ohne das schützende Pt, entstandene untere Elektrode. Mittels RTP-Vortemperung des TiN-Films und mit Variation der Sputterleistung, läßt sich die Kristallitgröße noch weiter verkleinern.

Abschließend wurde noch die Veränderung der optimierten Elektrode, nach längerem Erhitzen auf $400\text{-}800^\circ\text{C}$ in O_2 angereicherter Atmosphäre, untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß erst ab 650°C Ansätze für Hillocks in der Topographie/Phasenabbildung zu erkennen sind. Die auf 700°C erhitzte Probe besitzt bereits gut ausgeprägte Hillocks, die leicht auf der Pt-Elektrode lokalisiert werden können.

Die verschiedenen Analysen der unteren Pt-Elektrode haben gezeigt, daß die Oberfläche des Films im wesentlichen von drei Aspekten bestimmt wird:

Zum einen sollte man bei der Wahl des Substrates und der Schichtabfolge darauf achten, daß ein zu ungleichmäßiges Substrat dem ganzen System nicht schon am Anfang seine grobe Strukturierung und Rauigkeit aufprägt (siehe Poly-Si). Sobald allerdings die speziellen Eigenschaften des Materials benötigt werden, und kein geeigneter Ersatz zu finden ist, bietet es sich an, die Struktur mittels chemisch mechanischem Polieren (CMP) zu planarisieren. Zum Teil wird auf das Substrat auch noch ein haftvermittelnder Film abgeschieden, der ein Ablösen der Schichten (Peeling) verhindert. Das für die untere Elektrode sehr feinkristallin aufgesputterte Ti, ist chemisch sehr reaktiv. Selbst bei schonendster RTP-Temperatur reagiert es sehr schnell unter Ausbildung von großen Rutilkristallen ab. Um die Rauigkeit möglichst gering zu halten, kann entweder der Ti-Film möglichst dünn aufgebracht werden, oder die Temperaturbehandlung wird erst nach der Abscheidung der oberen Schichten durchgeführt. Wann - wie - und bei welcher Temperatur ein Film getempert wird, hat ebenfalls einen enormen Einfluß auf die Morphologie des Schichtsystems. Wird eine TiN-Barriere auf eine höhere Temperatur aufgeheizt, so wachsen große ausgeprägte Kristalle. Um eine Senkung der Kristallitgröße und RMS-Rauigkeit zu erreichen, muß man eine Kombination von RTP und Langzeittemperatur anwenden, die außerdem noch zu unterschiedlichen Zeitpunkten stattfindet. Wichtig ist hierbei die Verteilung der Temperaturschritte, und das damit verbundene unterschiedliche Kristallisationsverhalten. Zuerst wird nur kurz erhitzt (RTP), um den polykristallinen Film auszubilden. Nach der Abscheidung von stabilisierenden Schichten erfolgt eine längere Temperung, bei der größere Kristalle entstehen, die zum Teil miteinander verwachsen sind. Mit der Einführung von RTP-Zwischenschritten beim Aufbau der Pt-Elektrode wird auf diese Weise sogar die Entstehung von Hillocks reduziert. Aber auch die Schichtdicke der einzelnen Filme ist ein Punkt, der das Gesamtbild des Systems merklich beeinflussen kann. So ist es nötig gewesen, die untere Elektrode für die SBT-Schicht nochmals zu überarbeiten, da SBT bei mindestens 650°C getempert werden muß. Um die Rauigkeit zu verringern, und die Entstehung von Hillocks zu vermindern, wurde der Ti-Film auf wenige nm verjüngt, um so die beim Erhitzen entstehenden Rutilkörner so klein wie möglich zu halten. Außerdem wurde die Dicke der Pt-Elektrode erhöht, um den ausgleichenden Effekt der fein verteilten Pt-Kristallite besser nutzen zu können. Auf diese Art ist es gelungen, selbst bei 800°C keine höheren RMS-, Korngrößen-, Vertiefungs- und maximalen Z-Daten, als die der Standardelektrode zu erreichen.

Die Rastersondenmikroskopie ist, mit Hilfe von topographischen Abbildungen und anderen materialempfindlichen Meßmodi (Phase, usw.), in der Lage ein detailliertes Bild von den unterschiedlichsten Oberflächen zu erstellen. Manchmal ist es auch nützlich, mit zusätzlichen mathematischen Hilfsmitteln die Daten aufzuarbeiten, um den dreidimensionalen Zusammenhang besser zu erkennen (siehe Fraktale Größen). Mit den so gewonnenen Informationen kann man Schichtsysteme hochauflösend analysieren und dazu beitragen, leistungsfähigere Speichertechnologien herzustellen.

4.3.4 BST-Wachstumsstudie

Die Analyse einiger wichtiger Aspekte der Schichtprozessierung der unteren Pt-Elektrode hat zum Ergebnis geführt, daß es unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist, eine Oberfläche zu schaffen, die eine geringe Rauigkeit und ein homogenes Kristallitwachstum vorweist. Im nächsten Schritt der Untersuchung der Schichtsysteme muß nun festgestellt werden, wie BST, PZT und SBT auf dieser Elektrode aufwachsen. Wichtig ist dabei unter anderem die Kristallitform, Größe und Gleichmäßigkeit des entstehenden di/ferroelektrischen Films. Die eventuell entstehenden Unregelmäßigkeiten, wie Dünungen, Spalten und Kristallanomalien, können in der Schicht zu Qualitätsminderungen oder sogar zu fehlerhaften Kondensatoren, d.h. zu defekten Speicherzellen, führen. Zu Beginn ist das reine Dielektrikum BST, welches auf die untere Pt-Elektrode mittels Sputtern aufgebracht wurde, untersucht worden. Um die verschiedenen Stadien, und auch die unter Umständen auftretenden Wachstumsstörungen, des BST-Schichtaufbaus zu analysieren, wurden folgende Proben präpariert:

- 1.) Si / SiO₂ / TiO₂ (100 nm) / Pt (30 nm), völlig unbehandelt
- 2.) Pt-Elektrode unter Ar/O₂ (80/20) als Sputtergas und 600°C Prozeßtemperatur
- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ (100 nm) / Pt (30 nm) / 2 min. BST (2,3 nm)
- 4.) Si / SiO₂ / TiO₂ (100 nm) / Pt (30 nm) / 5 min. BST (5,8 nm)
- 5.) Si / SiO₂ / TiO₂ (100 nm) / Pt (30 nm) / 15 min. BST (17,5 nm)
- 6.) Si / SiO₂ / TiO₂ (100 nm) / Pt (30 nm) / 60 min. BST (70 nm)

◆ 3.-6. Gesputtert unter Standardabscheidebedingungen (siehe 2.)

Die untere Elektrode zeigt, bevor sie auf Prozeßtemperatur gebracht wird, einen RMS-Wert von 18 Å mit relativ homogen verteilten 40-100 nm großen Strukturen, und einer maximalen Höhendifferenz von 15,6 nm (Abb. 4.3.4-1). Nachdem die Pt-Schicht den Abscheidebedingungen ausgesetzt wurde, besitzt sie eine ungleichmäßigere Oberfläche mit einer erhöhten Rauigkeit von 25 Å, und die Verteilung der Kristallitabmessungen schwankt stärker als zuvor zwischen 40 und 115 nm (Abb. 4.3.4-2). Es deuten sich vereinzelt sogar Kristallflächen und Kanten an. Der maximale Z-Wert ist auf 17,8 nm angestiegen, die Vertiefungen haben sich von 7 auf 10 nm vergrößert. Schon die erste dünne BST-Schicht erzeugt einen sehr feinkristallinen Film, der eine RMS-Rauigkeit von 27 Å hat, sowie Kristallitgrößen von 20-40 nm aufweist. Ihre Oberfläche wirkt durch eine uneinheitliche Höhenverteilung von bis zu 21,8 nm und mit Vertiefungen von maximal 11 nm, nicht überall homogener als der reine Pt-Film (Abb. 4.3.4-3). Nach 5 Minuten sputtern hat die BST-Oberfläche eine Rauigkeit von 25 Å, Korngrößen von 20-42 nm und Vertiefungen von 10 nm. Mit ihren Daten und ihrer Topographie ist diese der 2 Minuten BST-Abscheidung sehr ähnlich, allerdings hat sie mit 17,5 nm eine niedrigere Höhendifferenz (Abb. 4.3.4-4). Auf der gesputterten BST-Schicht kann man nach 15 Minuten Schichtwachstum mit 20-45 nm Körnungsvarianz und einen RMS-Wert von 26 Å, noch immer keine signifikante Veränderung der Oberfläche beobachten (Abb. 4.3.4-5). Vergleicht man die Höhenunterschiede des 15 Minuten BST-Films (17,2 nm) und seine Vertiefungen (9 nm) mit denen der beiden vorherigen Proben, so ergibt sich, daß er die minimalsten Werte von allen drei Proben aufweist. Alle Proben haben eine sehr feinkristalline Oberfläche, die die unter ihr liegende Morphologie der Pt-Elektrode widerspiegelt. Am besten erkennt man diese Unterstrukturen auf der Abbildung des 17,5 nm dicken BSTs. Erst nach 60 Minuten Schichtaufbau zeigt die BST-Schicht eine Topographie, die nicht mehr an die der Pt-Elektrode erinnert (Abb. 4.3.4-6). Die Oberfläche wirkt insgesamt einheitlicher, und weist eine Rauigkeit von 51 Å, Strukturen von 30-65 nm Ausdehnung und Grabentiefen von bis zu 18 nm auf. Der maximale Z-Wert ist mit 35,9 nm um das Doppelte gestiegen, während die Schichtdicke viermal so groß geworden ist. Außerdem erkennt man jetzt schwach ausgeprägte Kristallflächen und Kanten.

Tabelle 4.3.4:

Oberflächendaten Probe	RMS in [\AA]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
Untere Pt-Elektrode	18	40-100	15,6	7
U.E. ohne Deposition	25	40-115	17,8	10
2 min. BST	27	20-40	21,8	11
5 min. BST	25	20-42	17,5	10
15 min. BST	26	20-45	17,2	9
60 min. BST	51	30-65	35,9	18

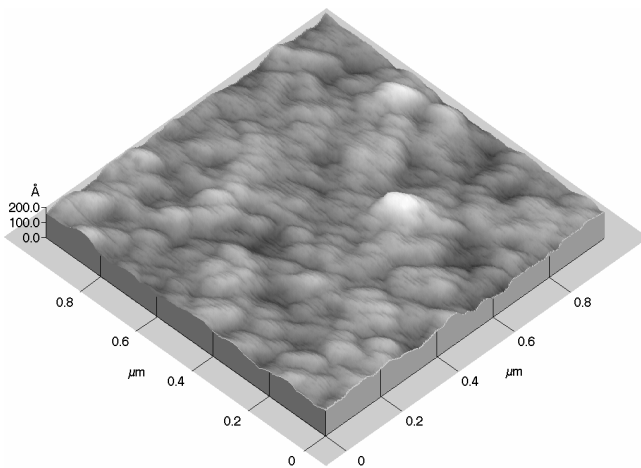


Abb. 4.3.4-1 Untere Elektrode

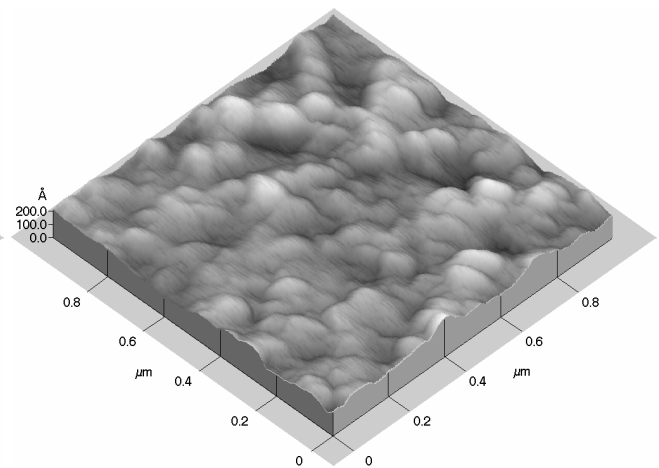


Abb. 4.3.4-2 U. E. ohne Deposition

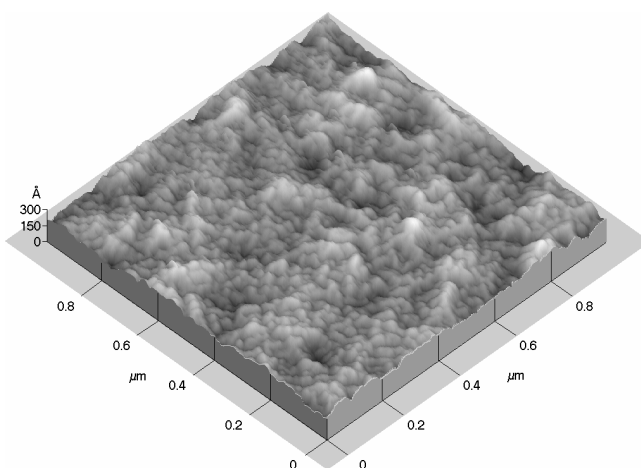


Abb. 4.3.4-3 2 min. BST

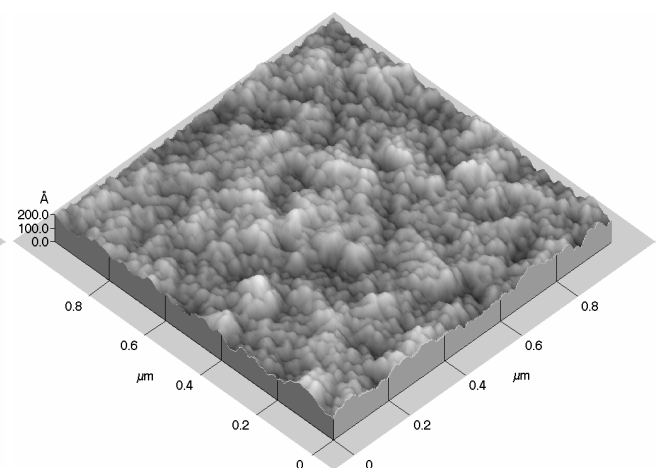


Abb. 4.3.4-4 5 min. BST

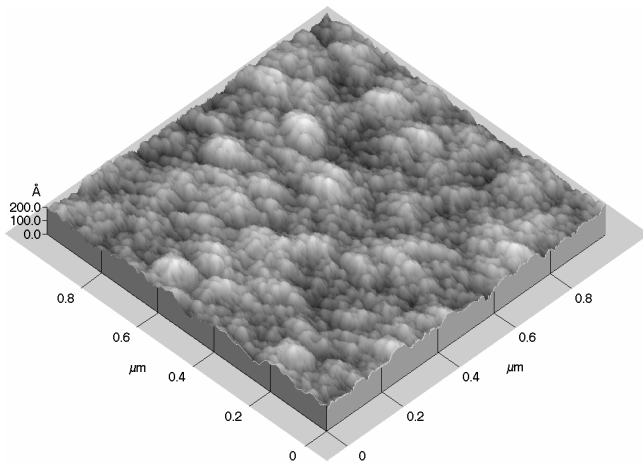


Abb. 4.3.4-5 15 min. BST

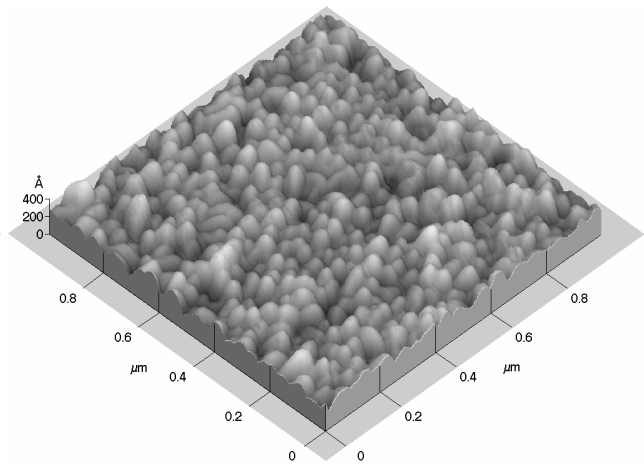


Abb. 4.3.4-6 60 min. BST

Zusammenfassung und Deutung

Gesputtertes BST scheidet sich in dieser Studie, von Beginn an sehr feinkristallin mit einer Korngröße von 20-40 nm und einer RMS-Rauhigkeit von 27 Å auf die, durch die Temperung von 18 Å auf 25 Å leicht aufgerauhte Pt-Elektrode, ab. Nicht nur die Vergrößerung der Kristallabmessungen von maximal 100 nm auf 115 nm, sondern auch die Erhöhung aller weiteren Werte (siehe Tabelle 4.3.4), zeigen die Rekristallisation der unteren Elektrode nach dem 600°C Temperschnitt. Vergleicht man diese Oberfläche mit den Temperungsexperimenten der Pt-Elektrode, so läßt sie sich im Bereich der 650°C Proben einreihen, da sie noch keine Hillocks vorweist, aber schon eine gröbere Topographie besitzt. Die dünnere Pt-Elektrode ist allerdings nur bedingt in der Lage, die Rauigkeit der 100 nm dicken TiO₂-Schicht auszugleichen. Aus diesem Grund sind alle Werte - bis auf die Korngröße - höher als bei dem 650°C Pt-Film. Im weiteren Verlauf des Wachstums der BST-Oberfläche bleibt der RMS-Wert mit 25/26 Å und die Kristallitverteilung mit 20 bis 45 nm unverändert. Die restlichen Werte fallen bei den Vertiefungen von 11 auf 9 nm, und von 21,8 auf 17,2 Å bei den max. Z-Werten ab. Die Topographie der Oberfläche läßt bis dahin immer noch die unter ihr liegende Elektrode erahnen. Aufgrund seines feinkristallinen Wachstums, und der damit verbundenen homogeneren Anordnung der Körner, kann BST in geringem Maße die Unebenheiten der Pt-Schicht mindern. Erst bei der 60 Minuten lang abgeschiedenen BST-Schicht ist der Pt-Film nicht mehr zu erkennen. Dafür hat sich eine 51 Å rauhe, und immer noch relativ feinkristalline Schicht ausgebildet. Sie ist gleichmäßig angeordnet und hat bis zu 65 nm breite Kristallite. Auch wenn sich ihre Werte (max. Z: 35,9 Å; Vertiefung: 18 nm) teilweise verdoppelt haben, so verhalten sich die Schichtdicken mit 17,5 nm zu 70 nm,

wie eins zu vier. Dies zeigt zusammen mit der nur um die Hälfte angestiegenen Korngröße, daß das BST-Wachstum columnaren Charakter besitzt, welcher unter anderem durch das Kristallsystem von BST vorgegeben wird. Da erst nach 60 Minuten Sputterzeit Ansätze zu Kristallkanten und Flächen auszumachen sind, und die Oberfläche ihre Morphologie komplett ändert, stellt sich die Frage, ob die Schicht auch erst dann einen annehmbar niedrigen Leckstrom vorweisen kann. Diese Frage kann mit der topographischen Abbildung allein nicht entschieden werden, da sich durch die morphologische Änderung von der 15 Minuten zur 60 Minuten Probe der Verdacht aufdrängt, dieser Punkt liege bei 60 Minuten (70 nm). Allerdings hat die 15 Minuten BST-Schicht schon 17,5 nm Schichtdicke, was durchaus ausreichend für passable Werte sein könnte.

4.3.5 MOCVD BST: Nukleation, Schichtsysteme und Wachstumsphänomene (Haze)

4.3.5.1 Nukleation

Die reaktive Abscheidung aus der Gasphase ist eine Technik, die für die Herstellung von dünnen Schichten in der CMOS-Technologie bevorzugt benutzt wird. Mit ihr ist man in der Lage, Filme schnell und kontrolliert wachsen zu lassen. Dabei ist es möglich, ungewollte Nebeneffekte, wie eine ungleichmäßige Kantenbedeckung beim Sputtern oder Spin-On-Verfahren, zu unterdrücken. Besonders interessant ist es, die ersten Nanometer der Kristallnukleation auf dem Pt-Film zu beobachten und zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden vier sehr dünne MOCVD BST-Schichten hergestellt:

- 1.) Ti / Pt / BST 30s MOCVD (5 nm)
- 2.) Ti / Pt / BST 90s MOCVD (15 nm)
- 3.) Ti / Pt / BST 30s MOCVD (5 nm)
- 4.) Ti / Pt / BST 90s MOCVD (15 nm)

- ◆ 1.-4. MOCVD Standardabscheidebedingungen
- ◆ 1./2. Bei 690°C Substrattemperatur
- ◆ 3./4. Bei 600°C Substrattemperatur

Das bei 690°C 30 Sekunden lang abgeschiedene BST hat mit einer Rauigkeit von 21 Å eine Größenordnung, die auch bei der Pt-Elektrode vorzufinden ist (vergleiche mit 4.3.1/4.3.4). Die Morphologie dieser Schicht ist auf den ersten Blick mit der eines Pt-Films vergleichbar (Abb. 4.3.5.1-1), allerdings hat sie mit einer Korngröße von 44-198 nm um bis zu 96 nm größere Kristallite. Bereits 60 Sekunden später zeigt die Schicht nicht nur einen geringeren RMS-Wert (16 Å), sondern mit einer homogenen und feinkörnigen Oberfläche von 18-83 nm auch ein komplett verändertes Erscheinungsbild (Abb. 4.3.5.1-2). Im Vergleich zu der 5 nm dicken Schicht, die eine tiefere Grube mit 8 nm besitzt, hat das 15 nm dicke BST einige kleinere Vertiefungen von bis zu 7 nm. Ein vergleichbares Verhalten besitzt die Höhendifferenz, da ihr Wert von 15,1 nm auf 13,8 nm absinkt. Senkt man die Substrattemperatur auf 600°C, bildet sich bei der 30 Sekunden Probe ein Film aus, der gleichmäßig strukturiert erscheint, und nur einige Körner bis zu 3 nm Höhe aufweist. Allerdings hat dieser mit einer 5 Å RMS-Rauigkeit und Korngrößen von 38-108 nm keinerlei Ähnlichkeit mehr (Abb. 4.3.5.1-3) mit der bei 690°C 30 Sekunden lang abgeschiedenen Schicht. Dieses Bild setzt sich bei der 90 Sekunden Probe fort, da sich hier scheinbar eine zweite Ebene auf dem Film ausgebildet hat (Abb. 4.3.5.1-4). In dieser neuen Ebene sind Kristallite mit Höhen um die 15 nm und Größen von bis zu 206 nm vorhanden. Der Untergrund unterscheidet sich, von dem der 5 nm dicken Schicht, in Topographie und statistischen Daten nur geringfügig (siehe Tab. 4.3.5.1). Die AFM-Aufnahmen aller Oberflächen lassen keine deutlichen Flächen oder Kanten erkennen, und teilweise wirken die Bilder leicht verwaschen.

Tabelle 4.3.5.1

Oberflächendaten Probe	RMS in [Å]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
BST 30s 690°C	21	44-196	15,1	8
BST 90s 690°C	16	18-83	13,8	7
BST 30s 600°C	5	38-108	4,7	2
BST 90s 600°C	9 ¹ /38	32-101 ¹ /206	4,7 ¹ /19,9	2

¹ Werte die dem reinen Untergrund entsprechen, ohne größere und höhere Kristallite

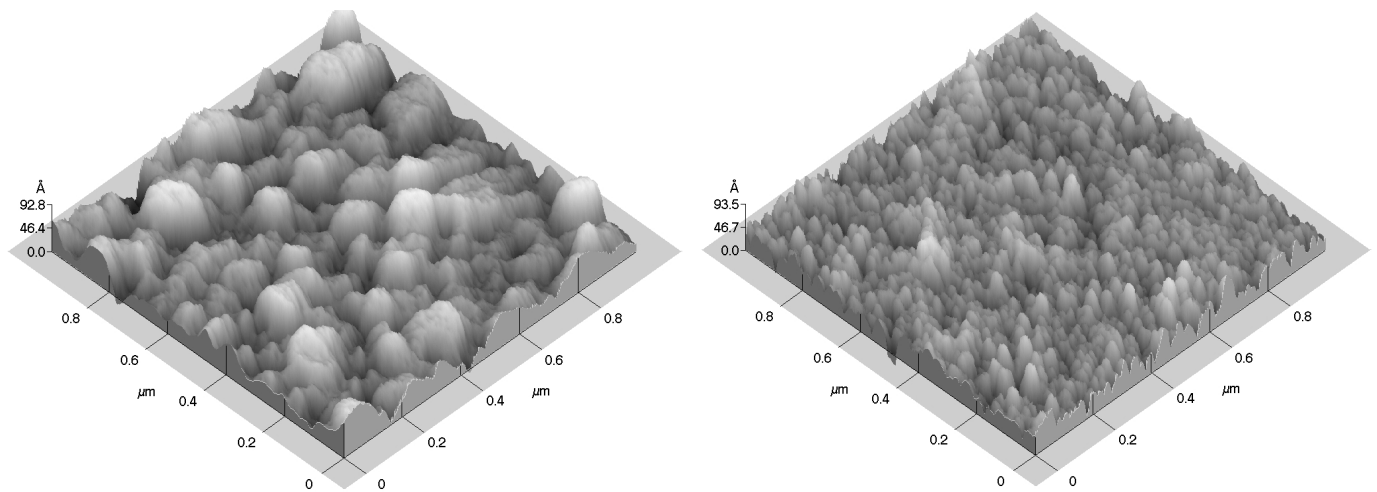


Abb. 4.3.5.1-1 BST 30s MOCVD bei 690°C (5 nm) Abb. 4.3.5.1-2 BST 90s MOCVD bei 690°C (15 nm)

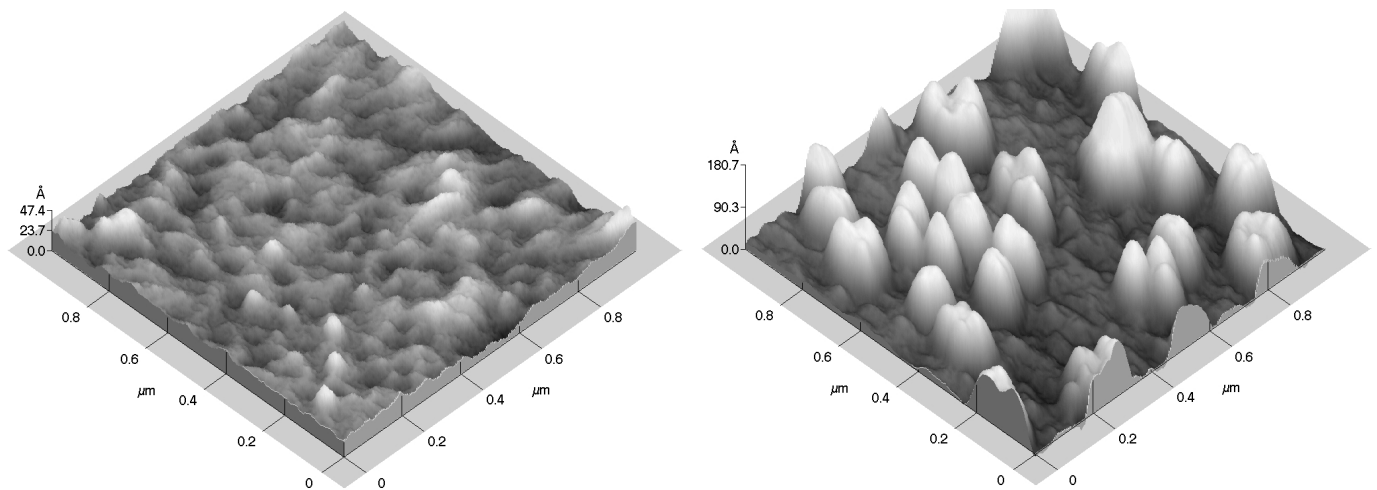


Abb. 4.3.5.1-3 BST 30s MOCVD bei 600°C (5 nm) Abb. 4.3.5.1-4 BST 90s MOCVD bei 600°C (15 nm)

4.3.5.2 Schichtsysteme und Wachstumsphänomene

Um MOCVD BST erfolgreich als neues Dielektrikum für DRAMs einsetzen zu können, muß man nicht nur wissen wie es nukleiert, sondern man muß auch abschätzen können, wie es auf Untergrund und Parameteränderungen reagiert. Wichtige Punkte sind unter anderem seine Morphologie/Oberfläche nach der Abscheidung auf unterschiedlich rauhen Substraten und die Abhängigkeit des MOCVD-Prozesses von der Substrattemperatur. Um diese Einflüsse besser beurteilen zu können, sind die folgenden Proben abgeschieden worden:

- 1.) SiO₂ / BST 400s MOCVD bei 640°C (50 nm)

- 2.) Ti / TiN / W / Ti / TiN / BST 1163s MOCVD bei 500°C (140 nm)
- 3.) Ti (20 nm) / Pt (120 nm) / BST 1000s MOCVD bei 660°C (110 nm)
- 4.) Ti (25 nm) / Pt (105 nm) / BST 1200s MOCVD bei 450°C (80 nm)
- 5.) Ti / Pt / BST 200s MOCVD bei 690°C (25 nm)

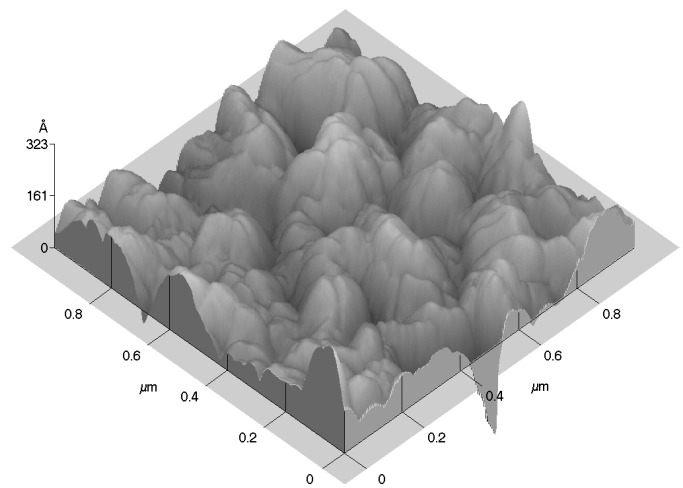
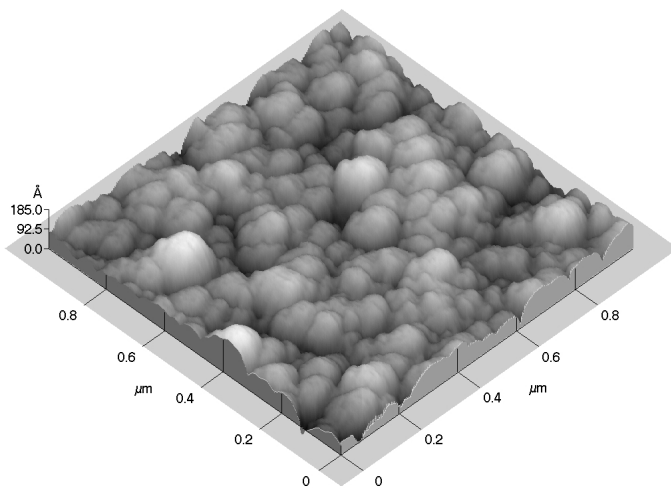
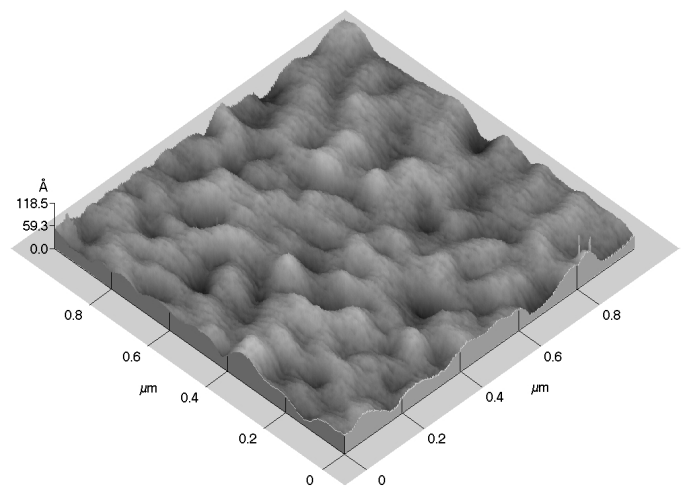
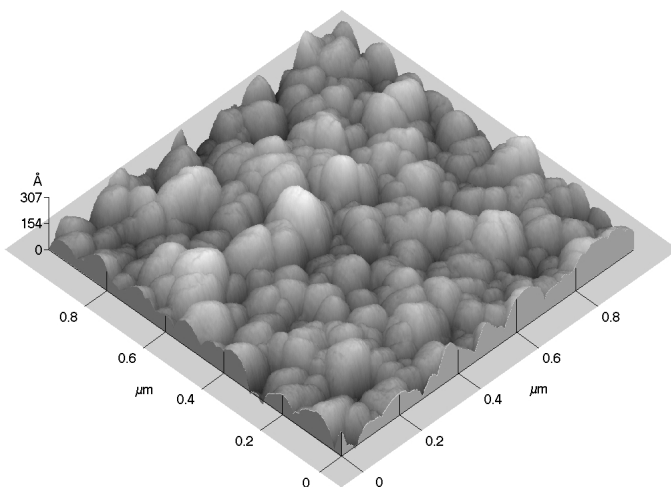
- ◆ 1.-5. MOCVD Standardabscheidebedingungen
- ◆ 1.-5. angegebene Temperatur ist die des Substrats
- ◆ 2. Schichtdicken: Ti (40 nm) / TiN (110 nm) / W (580 nm) / Ti (110 nm) / TiN (130 nm)

MOCVD BST scheidet sich auf dem glatten SiO₂ Substrat mit einer Rauigkeit von 32 Å ab, und ist damit etwas rauher als die Pt-Elektrode. Der Film weist mit Korngrößen von 19-163 nm, teilweise auftretenden Vertiefungen bis zu 11 nm und einer Höhendifferenz von 24,2 nm eine leicht inhomogene Strukturierung auf (Abb. 4.3.5.2-1). Auch hier kann man Kristalle sehen, die aus mehreren Untereinheiten bestehen, teilweise erkennt man auch Ansätze zu Flächen und Kanten. Im Vergleich zum SiO₂ stellt das Schichtsystem aus Ti, TiN und W ein extrem unebenes Substrat für die BST-Abscheidung dar. Das auf diesen Filmen abgeschiedene BST besitzt mit einer RMS-Rauigkeit von 147 Å und einem maximalen Z-Wert von 153 nm eine extrem raue Oberfläche. Diese fällt unter anderem durch ihre grobe Körnung von 24-231 nm auf, einige Kristallite mit Untereinheiten zeigen sogar bis zu 329 nm. Außerdem befinden sich noch viele Flächen und Kanten auf der Schicht (Abb. 4.3.5.2-2). Betrachtet man die Kristalle genauer, so läßt sich erkennen, daß sie aus mehreren kleinen Untereinheiten aufgebaut sind, und der Film durch ineinander verwachsene Kristallgruppen strukturiert wird. Ein Loch von 77 nm und Vertiefungen bis zu 30 nm, vermitteln ebenfalls den Eindruck einer sehr unregelmäßigen Schicht. Das bei 660°C auf der Pt-Elektrode abgeschiedene 110 nm dicke BST stellt mit Vertiefungen bis zu 17 nm, einen maximalen Höhenunterschied von 39,7 nm und Kristallitgrößen von 18-130 nm eine für dieses Material typischen, uniformen und relativ feinkristallinen Film dar (Abb. 4.3.5.2-3). Auch seine Rauigkeit liegt mit 55 Å im Bereich von gesputtertem BST (siehe 4.3.4), und ist um 23 Å höher als der RMS-Wert von 50 nm starkem BST auf SiO₂. Die Vertiefungen in der Schicht sind meist an Korngrenzen/Kanten zu finden, und die großen Kristalle haben teilweise erkennbare Flächen und Kanten. Überdies sind einige größere Kristallite aus kleineren Körnern zusammengesetzt. Wird die Substrattemperatur auf 450°C herabgesetzt, so scheidet sich ein Film ab, der mit einer RMS-Rauigkeit von 13 Å und Korngrößen von 50-132 nm hervorragende Oberflächendaten besitzt (Abb. 4.3.5.2-4), selbst wenn die AFM-Abbildung

nun ein wenig verschwommen erscheint. Die Oberfläche hat einen maximalen Z-Wert von 13,3 nm, auch Vertiefungen von bis zu 6 nm treten vereinzelt auf. Bei der Untersuchung eines größeren Scanbereiches (50 μm) fällt allerdings sofort auf, daß auf diesem Film Wachstumsstörungen in Form von inselartigen Strukturen auftreten (Abb. 4.3.5.2-5). Diese Inseln sind immer analog aufgebaut: in der Mitte sitzt eine schmale, aber sehr hohe Säule (31 nm), von der aus eine etwas höhere Ebene beginnt (9 nm), die im Bereich des halben Radius in eine zweite, tiefer gelegene Ebene übergeht (6 nm) (siehe Linienprofil Abb. 4.3.5.2-6). Die Insel weist über ihre gesamte Breite von 26 μm Muster auf, die an dendritisches Wachstum erinnern. Die REM/EDX-Analyse der Insel und der Fläche ergab keinen Unterschied in der Elementzusammensetzung der beiden Stellen (Abb. 4.3.5.2-7). Vergleicht man dieses Ergebnis mit der EDX-Analyse einer intakten BST-Oberfläche (Referenz: Probe 3), so ergibt sich, daß die 450°C BST-Schicht eine geringere Ti-Konzentration besitzt als der 660°C BST-Film. Ein weiteres interessantes Phänomen kann auftreten, wenn die Abscheideparameter nicht sauber eingestellt wurden oder sich während der Abscheidung verändert haben. Bei der Betrachtung einer, bei 690°C mittels MOCVD 200 Sekunden lang abgeschiedenen BST-Schicht unter einer starken Lichtquelle, entdeckt man auf dem Wafer Bereiche, die eine Trübung (Haze) zeigen. Untersucht man diese Bereiche mit dem AFM, so erhält man einen RMS-Wert von 204 Å, eine Höhendifferenz von 116 nm und eine Körnungsvarianz von 33-119 nm. Die Oberfläche ist uneinheitlich und weist einen großen 865 nm breiten Hügel auf, der aus vielen kleineren Kristallen aufgebaut ist (Abb. 4.3.5.2-8). Vergrößert man den Scanbereich auf 10 μm , so finden sich mehrere dieser Hügel in verschiedenen Größen (680-1310 nm) und Höhen (59-165 nm). Es sind aber auch noch zusätzlich Hillocks zu sehen, die relativ schmal (435 nm) und sehr hoch (338 nm) sind (Abb. 4.3.5.2-9). Die Analyse des Bereiches, der optisch einwandfrei erscheint (Randbereich des Wafers), ergibt eine Rauigkeit von 51 Å und ein maximales Z von 37,8 nm. Der Film wirkt hier wieder homogen, er hat wenige Löcher und eine Körnung von 28-128 nm (Abb. 4.3.5.2-10). Auch die Vertiefungen sind von 40 nm in der Haze Fläche auf 15 nm am Rand des Wafers abgesunken. Vereinzelt gibt es noch kleine Kristallitanhäufungen, und teilweise kann man Ansätze zu Kristallflächen und Kanten erkennen. Die TXRF-Analyse des Haze-Bereiches hat im Vergleich mit der klaren Fläche des Wafer erbracht, daß in den Haze-Flächen praktisch kein Barium mehr zu finden ist, ganz im Gegensatz zu den Haze freien Regionen (siehe Abb. 4.3.5.2-11).

Tabelle 4.3.5.2

Oberflächendaten Probe	RMS in [\AA]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
SiO ₂ / BST	32	19-163	24,2	11
Ti/TiN/W/Ti/TiN/BST	147	24-231/329 ^{1a}	153,0	30/77 ^{1b}
Ti / Pt / BST 660°C	55	18-130	39,7	17
Ti / Pt / BST 450°C	13	50-132	13,3	6
Ti / Pt / BST 690°C	204/51 ²	33-119/28-128 ²	116,0/37,8 ²	40/15 ²


 Abb. 4.3.5.2-1 SiO₂ / BST bei 640°C (50 nm) Abb. 4.3.5.2-2 Ti/TiN/W/Ti/TiN/BST bei 500°C

 Abb. 4.3.5.2-3 Ti / Pt / BST bei 660°C (110 nm) Abb. 4.3.5.2-4 Ti / Pt / BST bei 450°C (1 μm Scan)

¹ a) Einzel Kristall / Kristallitanhäufung b) Einzelnes sehr tiefes Loch (siehe Abb. 4.3.5.2-2)

² Oberflächenstatistik des Haze freien Waferbereiches (siehe Abb. 4.3.5.2-10)

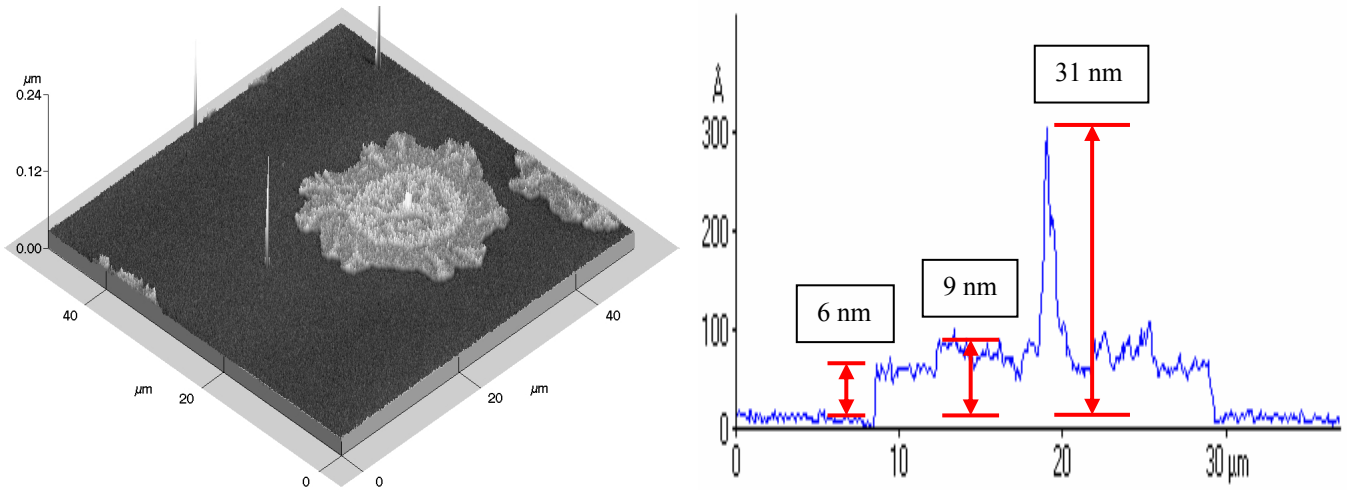


Abb. 4.3.5.2-5 Ti / Pt / BST bei 450°C (50 μm Scan) Abb. 4.3.5.2-6 Linienprofil der inselartigen Struktur

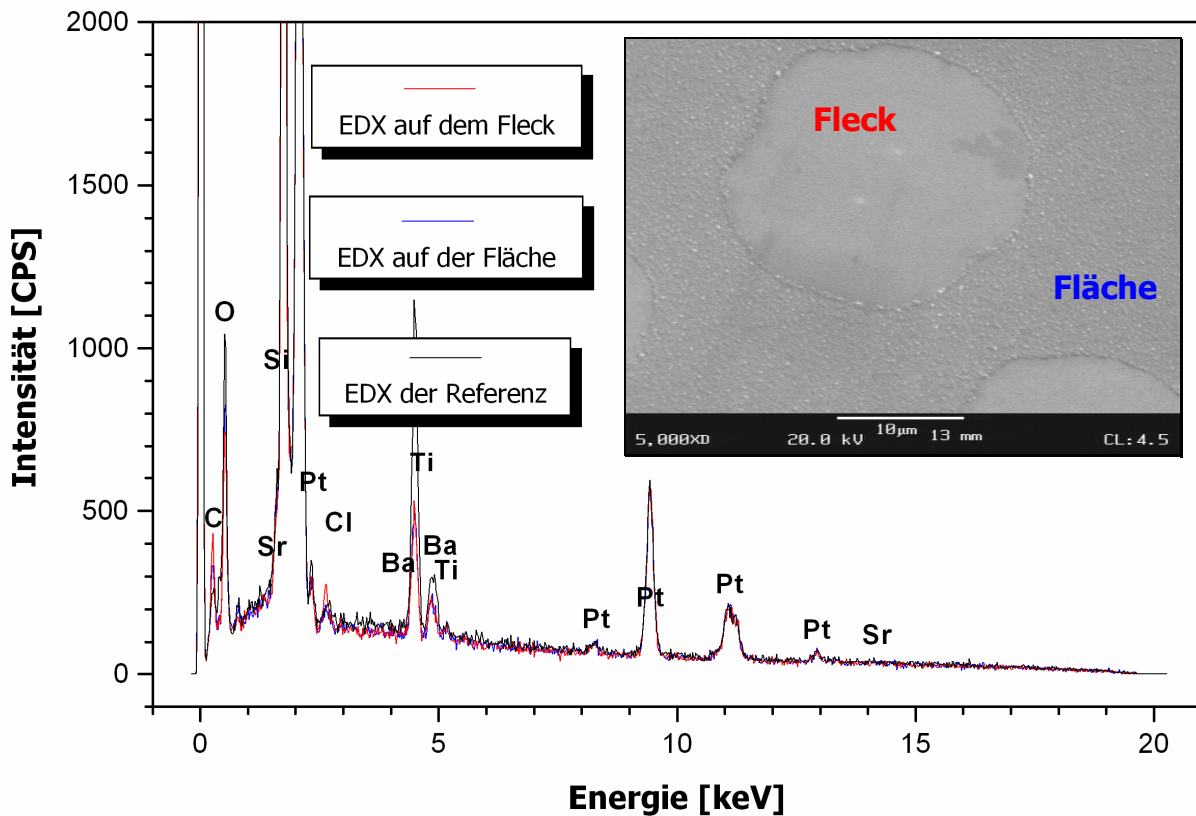


Abb. 4.3.5.2-7 REM/EDX Analyse der Fläche und der inselartigen Struktur von BST (450°C). Als Referenz wurde die MOCVD BST Probe Nr. 3 vermessen (1000s bei 660°C, 110 nm).

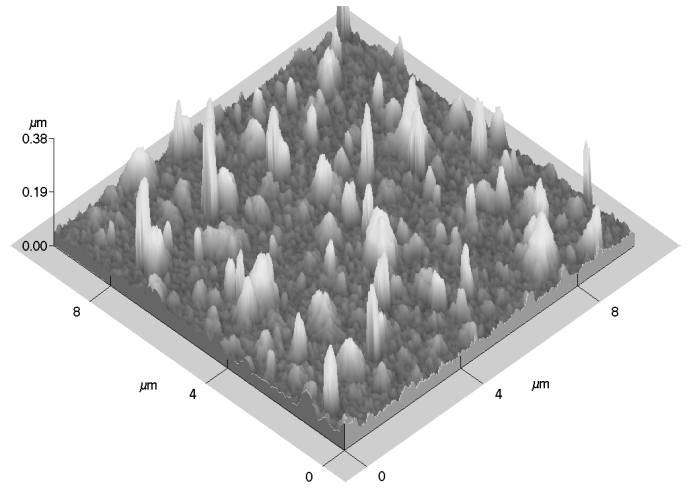
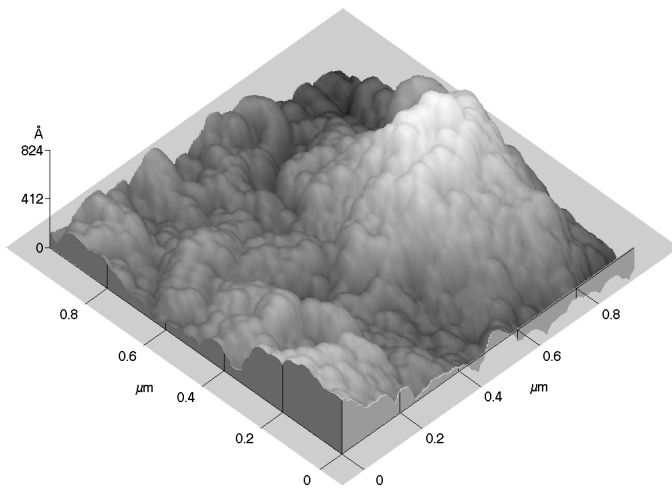


Abb. 4.3.5.2-8 Ti / Pt / BST bei 690°C (25 nm) Abb. 4.3.5.2-9 Ti / Pt / BST bei 690°C (25 nm)

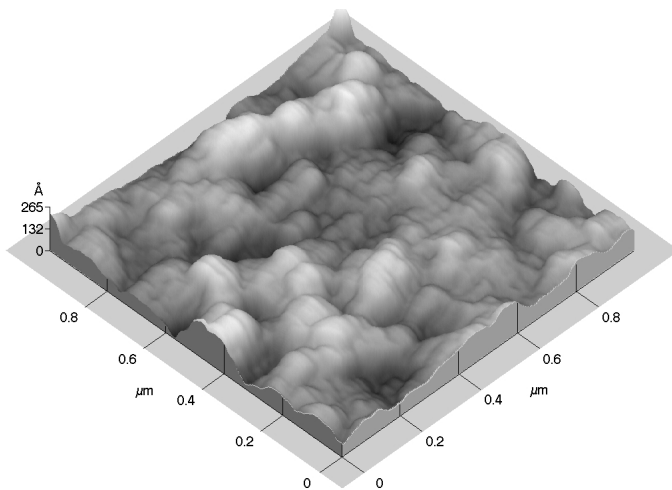


Abb. 4.3.5.2-10 Ti / Pt / BST bei 690°C (25 nm)

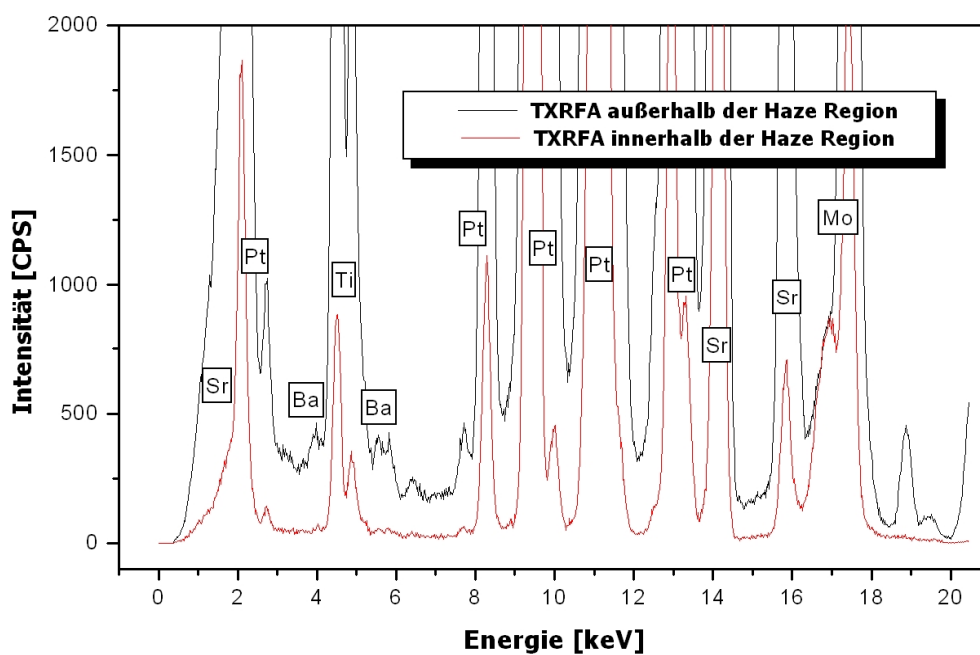


Abb. 4.3.5.2-11 TXRF innerhalb/außerhalb der Haze Region des MOCVD BSTs (690°C)

Zusammenfassung und Deutung

Die 5 nm dicke und bei 690°C abgeschiedene MOCVD BST-Schicht hat, zu Beginn ihrer Nukleation mit einem RMS-Wert von 21 Å, noch starke Ähnlichkeit mit der Pt-Elektrode (RMS-Rauhigkeit: 22 Å) auf der sie aufwächst (vergleiche Abb. 4.3.1-4 und Abb. 4.3.5.2-1). Auch wenn die Kristallite des Films, im Vergleich mit denen der Pt-Schicht, welche 102 nm groß werden, mit 196 nm noch stärker variieren. Erst bei einer Filmdicke von 15 nm hat sich die BST Morphologie so verändert, daß die mit Korngrößen von 18-83 nm nunmehr fein kristalline und mit 16 Å Rauhigkeit glattere Fläche, keine mit der Pt-Schicht vergleichbaren Strukturen mehr aufweist (weitere Daten siehe Tabelle 4.3.5.1). Die bei 600°C abgeschiedene BST-Schicht hat dagegen von Anfang an eine sehr feinkörnige Oberfläche (38-108 nm), die mit 5 Å RMS-Rauhigkeit, einem maximalen Z-Wert von 4,7 nm und wenigen bis zu 3 nm hohen Kristalliten sehr homogen ist. 60 Sekunden später ist scheinbar eine zweite Ebene auf der Ersten abgeschieden worden, da nun Kristalle von bis zu 206 nm Größe und 15 nm Höhe zusätzlich, auf dem der 30 Sekunden Schicht sehr ähnlich wirkenden Untergrund (RMS-Wert: 9 Å) zu erkennen sind. Im Fall des bei 690°C aufgewachsenen BSTs findet ein fließender Übergang vom zwei dimensional (2D) zum drei dimensional (3D) Wachstum statt. Die bei 600°C abgeschiedene BST-Oberfläche hat von Anfang an einen gemischten 2D/3D Schichtaufbau, der größtenteils in einen 3D orientierten inselartigen Aufbau übergeht. Den Übergang vom Frank-van-der-Merwe¹ zum Stranski-Krastanov² Filmwachstum kann man bei der 690°C BST-Probe beobachten. Dagegen zeigt das bei 600°C entstandene BST den Wechsel vom Stranski-Krastanov zum Vollmer-Weber³ Schichtwachstum. Mit Hilfe der Topographie läßt es sich beim ersten Fall anhand der größer werdenden Kristalle erklären, welche erst ab einer kritischen Bedeckung eine neue Oberfläche ausbilden. Im zweiten Fall wird durch die niedrigere Substrat-Temperatur eine Veränderung der Energiebilanz auf der Oberfläche hervorgerufen, die wiederum die Nukleation des Films beeinflusst. Diese wird dann bevorzugt an Defekten, Fehlstellen und Korngrenzen stattfinden.

Interessant ist auch, daß die MOCVD BST-Filme zunächst ihre Rauhigkeit verringern, bevor ihr RMS-Wert wieder mit den wachsenden Kristallen ansteigt. Die Gasphasenreaktion ist

¹ Beim Frank-van-der-Merve-Wachstum bilden sich neue Schichten Monolage für Monolage aus. Annahme: die Adhäsion auf der neuen Monolage ist ungefähr gleich der der blanken Oberfläche.

² Beim Stranski-Krastanov-Wachstum ist die Adhäsion auf der ersten Monolage höher als auf der reinen Oberfläche. Es bildet sich zuerst eine ganze Monolage aus, dann erfolgt das Wachstum auf Inseln in die Höhe.

³ Beim Volmer-Weber-Wachstum ist die Adhäsion auf der neuen Schicht viel höher als auf der reinen Oberfläche des Festkörpers. Hier erfolgt das Wachstum in Form von hohen Inseln.

anscheinend durch ihre über die Schicht gleichmäßig und sehr fein verteilten Oberflächenreaktionen in der Lage, einen ausgleichenden Effekt auszuüben, welcher beim Sputtern nur bedingt möglich ist. Hier kommen die Vorteile des MOCVD Prozesses zum Tragen, der - im Vergleich zum Sputtern - schneller und feiner verteilt Flächen, Kanten und sogar Gräben (deep trench beim DRAM) homogen bewachsen kann. Die AFM-Aufnahmen wirken teilweise verwaschen, da einige Oberflächen dazu neigen, Kontaminationen anzulagern. Diese Verunreinigungen sind teilweise mobil und beeinflussen/stören das Abbildungsverhalten der Spitze.

Der auf SiO₂ gewachsene 50 nm starke BST-Film hat mit einem RMS-Wert von 32 Å eine relativ niedrige Rauigkeit und unterscheidet sich von dem auf der Pt-Elektrode abgeschiedenen 110 nm dicken und 55 Å rauhen BST-Film nur marginal. Bedingt durch seine Schichtdicke sind alle Werte bis auf die Korngröße, welche eine um 33 nm kleinere Varianz hat, etwas höher als die der 50 nm Schicht (siehe Tab. 4.3.5.2). Dieses Ergebnis zeigt, daß die Rauigkeit des Untergrunds für die Oberfläche des MOCVD BSTs nur bedingt maßgeblich ist. Der Film besitzt typische Wachstumsmerkmale wie die columnare Kristallform, Größe und Struktur/Anordnung, die ihm aufgrund seines Kristallgitters von vornherein ein gewisses Aussehen vorgeben. Erst durch ein Schichtsystem aus Ti, TiN und W werden diese Merkmale so stark verändert, daß Löcher von 77 nm Tiefe, maximale Z-Werte mit 153 nm und Kristallite von bis zu 329 nm Größe entstehen. Hervorgerufen wird dies hauptsächlich durch die W-Schicht und zu einem geringen Teil auch durch das TiN, da speziell von W-Filmen bekannt ist, daß diese dazu neigen, eine sehr unebene und grob kristalline Oberfläche auszubilden.

Das bei 450°C abgeschiedene BST ist mit 13 Å Rauigkeit, einer maximalen Höhendifferenz von 13,3 nm und einer Grubentiefe von 6 nm gleichmäßig aufgewachsen, allerdings erkennt man auf größeren Flächen inselartige Plateaus, die dendritisch gewachsen sind und in ihrer Mitte einen Hillock haben. Die REM/EDX-Untersuchungen finden einen, im Vergleich zu einer Standard BST-Schicht, viel zu geringen Ti-Gehalt. Auch kann erstaunlicherweise kein Unterschied im Spektrum der Fläche und der Insel festgestellt werden. Außerdem ist der Film röntgenamorph, womit auch eine XRD-Phasenanalyse keine weiteren Informationen liefern konnte. Da die optimale MOCVD BST-Abscheidetemperatur von 600-700°C mit 450°C deutlich unterschritten wurde, konnte die für die Reaktion nötige Bildungsenergie von BST, unter anderem auch die Aktivierungsenergie der Precursoren, nicht aufgebracht werden. Es entstanden hauptsächlich die energetisch günstigeren Oxide von Ba und Sr. Da jede Insel in

ihrem Zentrum einen Hillock aufweist, ist sie anscheinend an einem Partikel, welcher als Nukleationskeim gedient hat, entstanden.

Die AFM-Bilder des Haze Bereiches der 200 Sekunden BST-Schicht spiegeln mit einem RMS-Wert von 204-323 Å und einem 116-356 nm Höhenunterschied eine uneinheitliche und wellige Oberfläche wider, welche nicht nur verschiedene breite (680-1310 nm) und hohe (59-165 nm) Hügel besitzt, sondern auch schmale (435 nm) und hohe (338 nm) Hillocks aufweist. Die TXRF-Analyse ergab, daß nur in den Haze Regionen kein Ba mehr vorhanden war. Somit kann die Schicht dort nur aus SrTiO₃ oder aus Sr und Ti Oxid bestehen. Da die Temperatur des Prozesses die richtige Größenordnung hat, kann es eigentlich nur bei der Dosierung der Precusoren einen Fehler gegeben haben, oder im Reaktorraum ist ein Problem aufgetreten. Obwohl die Hügel aus Kristalliten bestehen, die einen maximalen Durchmesser von nur 119 nm haben, ist der Film uneben. Dies läßt sich bestens über ein uneinheitliches Mischwachstum der Oxide und des Titanates erklären. Von SrTiO₃ weiß man, daß es, unter speziellen Bedingungen, in Form von langen Säulen aufwächst^[102]. Daher sind die länglichen Hillocks vermutlich SrTiO₃ Nadeln.

An dieser Stelle soll kurz auf einen auflösungslimitierenden Faktor von REM-Aufnahmen anhand des Vergleichs von Abb. 4.3.5.2-7 (REM-Bild) und Abb. 4.3.5.2-5 (AFM-Bild), eingegangen werden. Das REM ist zwar in der Lage, mit dem Rand und den Hillocks die grundlegenden Strukturen der Inseln aufzulösen, allerdings kann es nicht das dendritische Wachstum der Insel, ihre unterschiedlich hohen Plateaus und die Feinstruktur des umgebenden Films darstellen. Diese Limitierung läßt sich mit Hilfe der Kontrastbildung bei REM-Aufnahmen erklären. In einem REM-Bild werden hauptsächlich durch Kanten, und/oder unterschiedliche Materialien/Elemente, Kontraste erzeugt. Um genügend Kontrast zu erhalten, müssen solche Kanten mindestens einige nm hoch sein. Deshalb sieht man den Hillock (31 nm Höhe) und die Kante der Insel (6 nm Höhe), aber nicht die Feinstruktur der Oberfläche (13 Å RMS-Rauhigkeit) und auch nicht das zweite Plateau (3 nm Höhendifferenz). Da die Inseln mit 29 Å eine erhöhte Rauhigkeit haben, ist ihre Helligkeit im Vergleich zum Untergrund leicht erhöht. Diese Effekte verleihen dem REM-Bild seinen plastischen Eindruck, der aber immer nur bedingt der realen Topographie entspricht, da das REM im Vergleich zum AFM nur zwei-dimensionale Informationen sammelt.

4.3.6 PZT-Wachstumsstudie

BST und PZT gehören zwar zur gleichen Stoffgruppe, weisen allerdings, bedingt durch ihre unterschiedliche Elementzusammensetzung, verschiedene Eigenschaften auf. BST stellt, im Gegensatz zum ferroelektrischen PZT, bei Raumtemperatur ein reines Dielektrikum dar. Mit der Analyse des gesputterten PZTs soll nun das erste Di- und Ferroelektrikum genauer beschrieben werden. Untersucht werden muß auf jeden Fall die Korngröße, Struktur und Homogenität der entstehenden PZT-Oberfläche. Aber auch Veränderungen der Schicht, wie Vertiefungen, Kristallverformungen und Hillocks, die in den verschiedenen Stadien der Filmbildung unter Umständen auftreten können, sind von Interesse. Um solche eventuell auftretenden Phänomene zu charakterisieren, und das Wachstum von PZT zu dokumentieren, wurden folgende Proben auf die Pt-Elektrode gesputtert:

- 1.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt , völlig unbehandelt
- 2.) Pt-Elektrode unter Ar/O₂ als Sputtergas und Prozeßtemperatur
- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / 2 min. PZT (12 nm)
- 4.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / 5 min. PZT (31 nm)
- 5.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / 10 min. PZT (63 nm)
- 6.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / 15 min. PZT (94 nm)

◆ 3.-6. Gesputtert unter Standardabscheidebedingungen (siehe 2.)

◆ 1.-6. Schichtdicke des TiO₂ / Pt - Systems: 25 nm

Die Oberfläche der unbehandelten Pt-Elektrode erscheint leicht verwaschen und ist, bis auf einige größere Kristalle, mit 16 Å RMS-Rauhigkeit und einer maximalen Höhendifferenz von 13,7 nm relativ gleichmäßig angeordnet (Abb. 4.3.6-1). Die Kristallitgrößen beginnen bei 50 nm und reichen bis zu 155 nm, allerdings findet man nur bis zu 4 nm große Vertiefungen. Das anschließende Aufheizen und Spülen mit Ar/O₂ sorgt für eine leichte Glättung des Films (Abb. 4.3.6-2), welcher einen RMS-Wert von 10 Å und Gruben von bis zu 3 nm Tiefe zeigt. Die Struktur des Films hat sich bis auf eine geringe Verfeinerung der Kristallite (50-150 nm) und einem kleineren maximalen Z-Wert von 8,4 nm nicht geändert. Bereits nach 2 Minuten hat sich eine gleichmäßige PZT-Schicht gebildet, die mit 45 bis 80 nm großen Kristalliten und mit einer Rauhigkeit von 11 Å sehr viel feinkristalliner als die getemperte Elektrode aufgebaut ist (Abb. 4.3.6-3). Die Topographie des 31 nm dicken PZT-Films (5 Minuten) ist

mit Korngrößenverteilungen von 40-85 nm der Oberfläche auf der 12 nm starken PZT-Probe sehr ähnlich, allerdings ist die um 19 nm dickere Schicht ein wenig rauher. Dies spiegelt sich in einem erhöhten RMS-Wert von 17 Å und einer größeren Höhenverteilung mit bis zu 12,3 nm wider (Abb. 4.3.6-4). Nach einer Abscheidedauer von 10 min. hat sich die Morphologie des PZT-Films gewandelt, die Oberfläche ist noch immer homogen. Doch ist sie nun mit Kristalliten, die eine Ausdehnung von 50-135 nm haben, deutlich grobkörniger geworden (Abb. 4.3.6-5¹). Für die nach wie vor vorhandene Gleichmäßigkeit spricht eine, im Vergleich zu den Daten der um die Hälfte dünneren PZT-Schicht, die nur geringfügig abweichende Rauigkeit von 18 Å und eine Höhendifferenz von 12,4 nm. Selbst nach 15 Minuten Schichtwachstum haben sich die Daten des PZT-Films mit Körnungen von 65-175 nm und einem RMS-Wert von 19 Å nur minimal erhöht (Abb. 4.3.6-6). Auch der maximale Z-Wert des Films hat sich mit 11,9 nm lediglich marginal verändert. Bei allen Proben fällt auf, daß ihre maximalen Vertiefungen mit 4-5 nm kaum Schwankungen auf der PZT-Oberfläche zeigen. Außerdem ist bei der 63 bzw. 94 nm starken Probe die Grube mit 5 nm vergleichsweise klein, hinsichtlich der PZT-Schichtdicke.

Tabelle 4.3.6:

Oberflächendaten Probe	RMS in [Å]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
Untere Elektrode	16	50-155	13,7	4
U.E. ohne Deposition	10	50-150	8,4	3
2 min. PZT	11	45-80	8,9	5
5 min. PZT	17	40-85	12,3	4
10 min. PZT	18	35-150	12,4	5
15 min. PZT	19	65-175	11,9	5

¹ Die scheinbare Vorzugsrichtung der Kristallite ist ein Artefakt der 3D-Darstellung (Abb. 4.3.6-5/6)

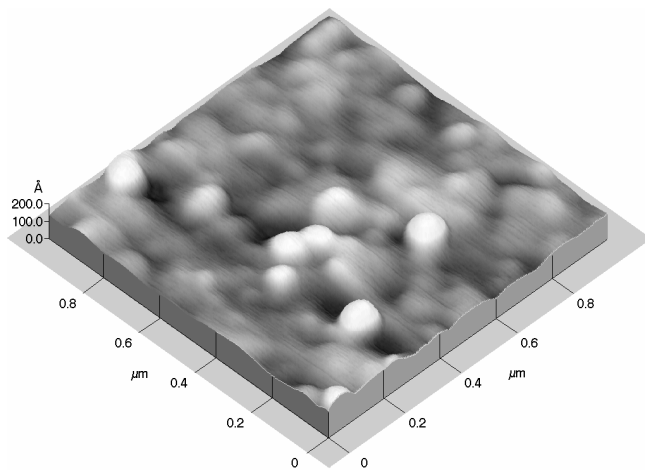


Abb. 4.3.6-1 Pt-Elektrode

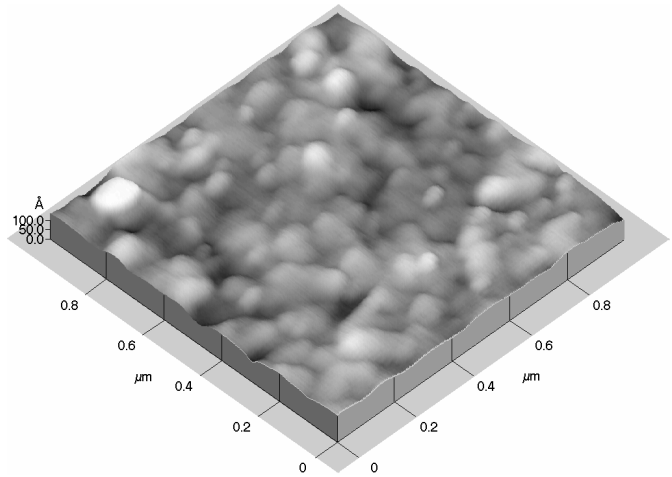


Abb. 4.3.6-2 Pt-Elektrode (getempert)

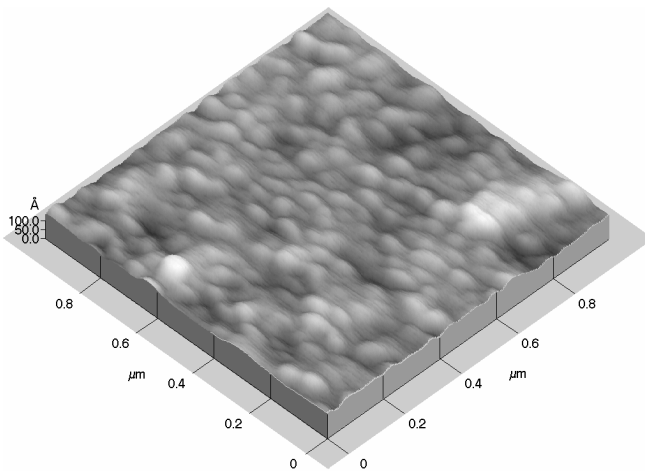


Abb. 4.3.6-3 2 min. PZT-Schicht

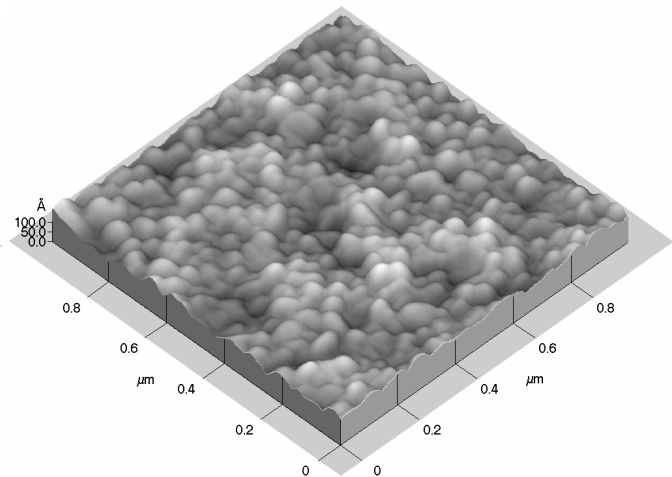


Abb. 4.3.6-4 5 min. PZT-Schicht

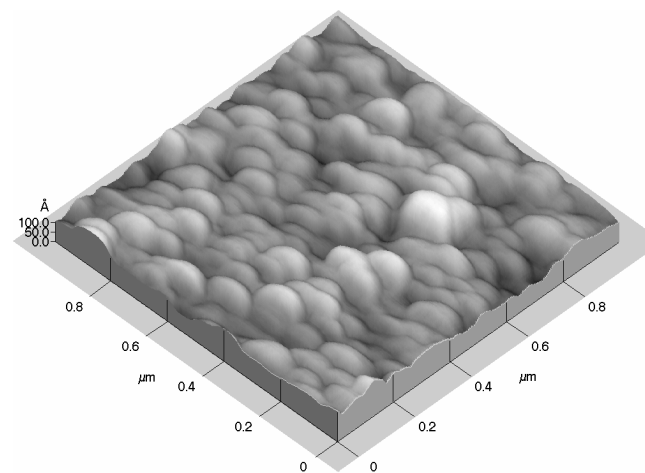


Abb. 4.3.6-5 10 min. PZT-Schicht

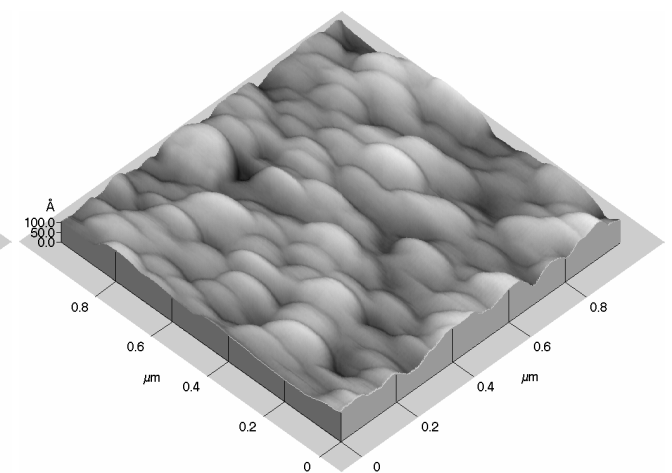


Abb. 4.3.6-6 15 min. PZT-Schicht

Zusammenfassung und Deutung

Das auf die untere Elektrode gesputterte PZT wächst zu Beginn seiner Abscheidung (2 min.) relativ feinkristallin mit einer Rauigkeit von 11 Å, einer Höhenverteilung bis zu 8,9 nm und Kristallgrößen von 45-80 nm auf der 10 Å rauhen und mit 50-150 nm Korngröße, grob kristallineren Pt-Elektrode auf. Erstaunlicherweise hat sich durch die Temperung der Elektrode in Ar/O₂ ihre Oberfläche leicht geglättet. Gut erkennbar wird dies an der Verkleinerung aller statistischen Daten (siehe Tab. 4.3.6), ganz im Gegensatz zu den anderen Versuchsreihen, bei denen sie sich erhöht haben (siehe 4.3.3/4.3.4). Die Erklärung für dieses Verhalten ist eng mit dem verschwommen erscheinenden AFM-Bild der Oberfläche verknüpft. Solche Artefakte können nur dann auftreten, wenn die Oberfläche kontaminiert ist, oder relativ ungleichmäßig anhaftet und dadurch begrenzt mobil wird. Mit insgesamt 25 nm besitzt die untere Elektrode nur ein Viertel der Schichtdicke der Elektroden aus den anderen Experimenten. Durch die geringe Materialmenge in den dünnen Filmen findet beim Tempern keine Rekristallisation im Sinne einer Agglomeration und Kristallreorganisation statt, sondern die Elemente bleiben relativ feinkristallin verteilt und haften regelmäßiger am Substrat. Die Messungen haben gezeigt, daß gleich zu Beginn des PZT-Wachstums (2-5 Minuten) der RMS-Wert mit 17 Å und die Höhenverteilung bis zu 12,3 nm schnell ansteigen, dann allerdings bis zur maximalen Rauigkeit von 19 Å und zum maximalen Z-Wert mit 12,4 nm nur noch langsam zunehmen. Die Oberfläche wird zwar stellenweise unebener, jedoch bleibt sie bis zu einer Dicke von 31 nm (5 min.), mit Körnungen von 40-85 nm relativ feinkristallin. Erst nach 10 min. Abscheidedauer entdeckt man einen Wandel im Habitus des PZT-Films, dessen Oberfläche mit Kristallen von bis zu 175 nm Größe eine weitaus grobkörnigere Strukturierung besitzt. Auch wenn die Kristallvarianz des PZTs um den Faktor zwei angestiegen ist, so hat sich seine Dicke gleichzeitig um das achtfache erhöht. Daher verfügt PZT, obwohl es sich grob kristalliner abscheidet als BST, über einen columnaren Schichtaufbau. Unter anderem gibt das Kristallsystem der PZT-Schicht, welches dem des BSTs ähnlich ist, diese Art der Kristallbildung vor. In der PZT-Oberfläche sind immer einige Vertiefungen vorhanden, die allerdings, im Vergleich zu einer Schichtdicke von bis zu 94 nm, mit 4-5 nm als minimal zu bezeichnen sind. Da PZT eine hohe Wachstumsrate besitzt, bilden sich die Kristalle auch lateral schneller aus, und die Korngrenzen entwickeln sich dadurch sehr langsam. Deshalb lassen sich bestenfalls Ansätze zu Kristallkanten und Flächen entdecken. Aus diesen Gründen ist es anhand der topographischen Informationen nicht möglich zu entscheiden, ab welchem Stadium der Film als elektrisch geschlossen zu

bezeichnen ist. Im Fall des PZTs ist es denkbar, daß aufgrund des schnelleren Schichtwachstums und den geringen Grubentiefen der Film, auch schon vor seiner Morphologieänderung (PZT-Dicke: 63 nm), hinreichend geringe Leckströme aufweist.

4.3.7 MOD SBT: Oberflächenanalyse, Wachstum und Temperungseinflüsse

4.3.7.1 Oberflächenanalyse

SBT ist, wie PZT bei Raumtemperatur, ein Di- und Ferroelektrikum, unterscheidet sich allerdings in einigen Punkten von PZT. Als erstes wäre die unterschiedliche Kristallstruktur zu nennen, da SBT als Multischichtperowskit zu den Aurivillius-Phasen gehört (siehe Kapitel III.), PZT dagegen einen Mischperowskit darstellt. Um ferroelektrisches SBT zu erhalten, muß man es nach der Schichtabscheidung noch bei 700-800°C tempern, für PZT ist dies nicht unbedingt nötig. In den elektrischen Kenngrößen (remanente Polarisation, Koerzitivfeld usw.), kann PZT teilweise bessere Werte vorweisen. Auf Metallelektroden besitzt SBT allerdings den eindeutigen Vorteil, daß es eine bessere Performance in den, für Lebensdauer und Zuverlässigkeit von FeRAMs, sehr wichtigen Bereichen der Polarisationsermüdung (Fatigue) und der Polarisierungseinprägung (Imprint) hat. Aus diesen Gründen wird SBT als Di/Ferroelektrikum für zukünftige nicht-flüchtige Speicher favorisiert. Die erste Methode mit der reproduzierbar ferroelektrische SBT-Schichten hergestellt wurden, ist die MOD Technik, auch Spin-On Verfahren genannt. Wichtige Parameter der SBT-Bildung sind unter anderem die Höhe und Dauer der Temperung (Ferroanneal). Außerdem kann auch durch die Variation der Schichtdicke eine Veränderung des Filmwachstums hervorgerufen werden. Um eine Übersicht über die möglichen Einflüsse dieser Punkte zu erhalten, wurden folgende Proben auf ihre Korngröße, Form und Homogenität hin, untersucht:

- 1.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (200 nm) ungetempert
- 2.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (200 nm) bei 800°C ~ 150 min. getempert
- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (90 nm)
- 4.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (167 nm)
- 5.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (260 nm)

◆ 1.-5. Abgeschieden unter Standardbedingungen

◆ 3.-5. Diese Proben wurden unterschiedlich getempert

Das ungetemperte SBT hat mit 29 Å Rauigkeit, 22,4 nm maximaler Höhe und 9 nm Vertiefungen an Korngrenzen, eine leicht wellige, aber durchaus gleichmäßig ausgebildete Oberfläche (Abb. 4.3.7.1-1). Die Körnung der Schicht liegt bei 28-135 nm und weist nur wenige größere Kristalle, mit schwach ausgebildeten Flächen und Kanten auf. Nachdem der SBT-Film 150 Minuten getempert wurde, hat er einen RMS-Wert von 55 Å, und seine Kristalle sind mit 84-381 nm nicht nur deutlich größer geworden, sondern sie haben auch ihre Gestalt grundlegend verändert. Nun zeigen sie einen eckigen Aufbau mit akzentuierten Kanten. Ihre Flächen sind fast eben, und werden von kleinen Furchen durchzogen (Abb. 4.3.7.1-2). Es sind, genau wie bei der ungetemperten SBT-Probe, keine Löcher in dem Film zu entdecken, allerdings haben einige Korngrenzen Spalten bis zu 21 nm Tiefe. Die mit 90 nm dünnste SBT-Schicht hat Kristallite, die Größen im Bereich von 29-145 nm besitzen, und stellenweise sind schwache Ansätze zu Flächen und Kanten auf einer homogen gewachsenen Oberfläche zu erkennen. Mit der Höhendifferenz von 53,4 nm und 72 Å RMS-Rauigkeit lassen sich auf dem Film keine Löcher, sondern nur Spalten und Korngrenzen ausmachen (Abb. 4.3.7.1-3). Das fast doppelt so dicke SBT ist 106 Å rau und hat einen maximalen Z-Wert von 61,3 nm. Seine Korngröße schwankt zwischen 46 und 267 nm, und mit 29 nm tiefen Gruben ist die Schicht grobkristallin, mit einigen Vertiefungen (Abb. 4.3.7.1-4). Bei einer Dicke von 260 nm erscheint der SBT-Film mit 158 Å RMS-Wert nicht nur sehr rau, sondern mit einer maximalen Höhendifferenz von 111,0 nm und Vertiefungen von 51 nm erkennt man verschiedene Inhomogenitäten und Löcher. Die Körnungsvarianz liegt bei 55-235 nm und die Kristallite besitzen, wie auch schon das 93 nm dünnere SBT, deutlich sichtbare Flächen und Kanten (Abb. 4.3.7.1-5). Außerdem gibt es, besonders bei den 167/260 nm starken SBT-Schichten, einige Kristalle, die zusammengewachsen sind oder eine längliche Form zeigen.

Tabelle 4.3.7.1:

Oberflächendaten Probe	RMS in [Å]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
SBT ungetempert	29	28-135	22,4	9
SBT getempert (FA)	55	84-381	38,6	21
SBT 90 nm FA	72	29-145	53,4	26
SBT 167 nm FA	106	46-267	61,3	29
SBT 260 nm FA	158	55-235	111,0	51

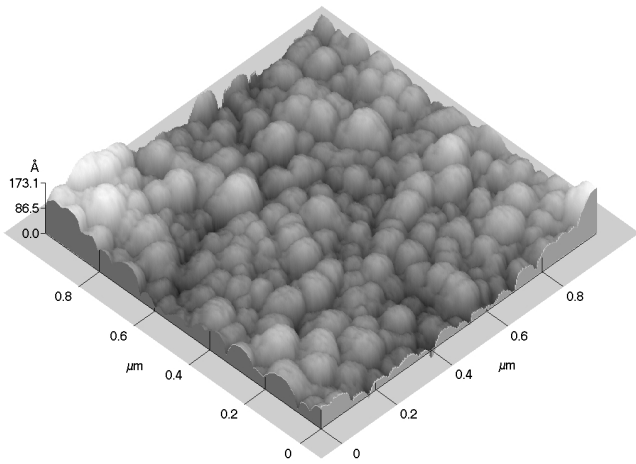


Abb. 4.3.7.1-1 MOD SBT (200 nm) ungetempert

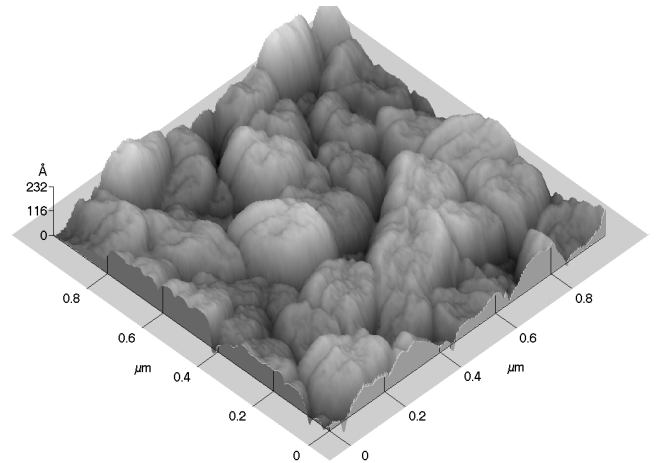


Abb. 4.3.7.1-2 MOD SBT (200 nm) getempert

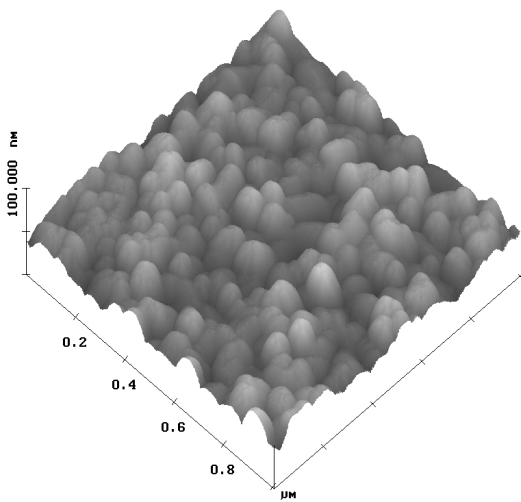


Abb. 4.3.7.1-3 MOD SBT (90 nm) getempert

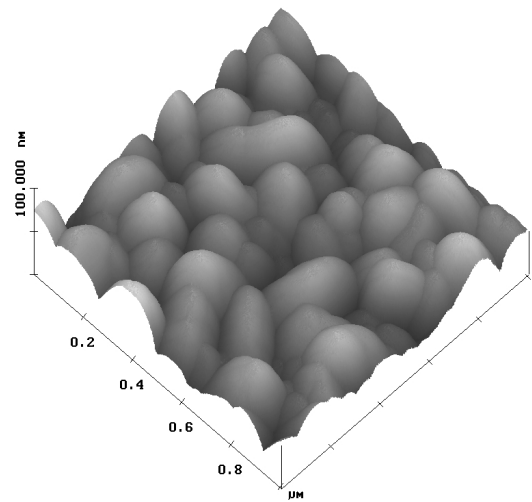


Abb. 4.3.7.1-4 MOD SBT (167 nm) getempert

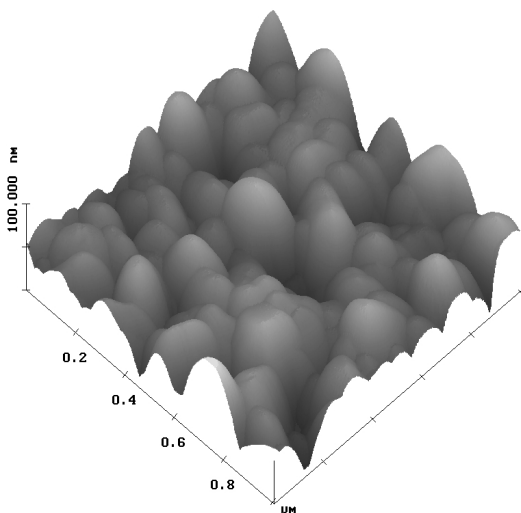


Abb. 4.3.7.1-5 MOD SBT (260 nm) getempert

4.3.7.2 Wachstum und Temperungseinflüsse

Die Oberflächenanalyse des MOD SBTs hat gezeigt, daß die Schichten durch unterschiedlich hohe Temperung und Schichtdicken ihre Morphologie zum Teil drastisch ändern können. Da diese Parameter offensichtlich einen sehr großen Einfluß auf die Oberflächenstruktur und die elektrischen Eigenschaften von SBT haben, entscheidet ihre Untersuchung und die daraus resultierende Optimierung auch über die Verwendbarkeit dieser Filme für FeRAMs. Um das Zusammenspiel dieser Punkte besser zu verstehen, wurden SBT-Schichten abgeschieden, bei denen, einerseits die Temperatur des Ferroanneals variiert, andererseits die Filmdicke von SBT verändert wurde:

- 1.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (86 nm), RTP bei 600°C, Ferroanneal bei 600°C
- 2.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (132 nm), RTP bei 600°C, Ferroanneal bei 600°C
- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (153 nm), RTP bei 600°C, Ferroanneal bei 600°C
- 4.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (178 nm), RTP bei 600°C, Ferroanneal bei 600°C
- 5.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (83 nm), RTP bei 700°C, Ferroanneal bei 700°C
- 6.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (118 nm), RTP bei 700°C, Ferroanneal bei 700°C
- 7.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (146 nm), RTP bei 700°C, Ferroanneal bei 700°C
- 8.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (176 nm), RTP bei 700°C, Ferroanneal bei 700°C
- 9.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (79 nm), RTP bei 750°C, Ferroanneal bei 800°C
- 10.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (122 nm), RTP bei 750°C, Ferroanneal bei 800°C
- 11.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (143 nm), RTP bei 750°C, Ferroanneal bei 800°C
- 12.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOD SBT (176 nm), RTP bei 750°C, Ferroanneal bei 800°C

◆ 1.-12. Abgeschieden unter Standardbedingungen

◆ 1.-12. Die Proben wurden 30 sek. im RTP und dann 60 min. im Ofen unter O₂ prozessiert

Der erste Teil der SBT-Versuchsreihe besteht aus vier unterschiedlich dicken Proben, welche jeweils bei 600°C getempert wurden. Mit einer Körnung von 23-93 nm, einem RMS-Wert von 25 Å und einer Höhenverteilung bis zu 19,9 nm hat das 86 nm dicke SBT eine relativ gleichmäßige Oberfläche. Allerdings verliert sie durch etliche größere Hillocks erkennbar an Glätte und Feinkristallinität (Abb. 4.3.7.2-1). Das um 48 nm stärkere SBT besitzt eine RMS-Rauhigkeit von 19 Å, Korngrößen von 16 bis 64 nm und einen maximalen Z-Wert von 21,3 nm. Außerdem sind nur wenige relativ kleine Hillocks auf dem Film zu entdecken. Damit ist

seine Struktur insgesamt homogener und feinkristalliner als die der vorhergehenden Probe (Abb. 4.3.7.2-2). Bei einer Dicke von 153 nm erhält man eine Körnungsvarianz von 18-73 nm und 15,9 nm Höhendifferenz, mit gleichbleibender Rauigkeit. Die Zahl und Größe der Hillocks ist gestiegen und der Film erscheint leicht aufgeraut, erreicht aber nicht die Werte der 86 nm Schicht (Abb. 4.3.7.2-3). Der stärkste SBT-Film (178 nm) hat einen RMS-Wert von 16 Å und erreicht 14,1 nm maximalen Höhenunterschied. Seine Kristallite sind zwischen 18 und 65 nm groß und ähnlich homogen angeordnet wie die des 25 nm dünneren SBTs (Abb. 4.3.7.2-4). Darüber hinaus gibt es auch auf dieser Schicht einige mittelgroße Hillocks. Auf allen Filmen sind gering ausgeprägte Gruben vorhanden, welche Tiefen bis zu 4 nm erreichen können. Die einzige Ausnahme macht das 132 nm dicke SBT, dessen Struktur kleine, bis zu 7 nm tiefe Löcher zeigt. Weiterhin lassen sich auf keiner der Proben Kristallite finden, die sichtbare Kristallflächen oder Kanten aufweisen. Die SBT-Schichtsysteme der zweiten Teilgruppe, wurden bei 700°C getempert und unterscheiden sich deutlich von den 600°C Proben. Eine merklich unebenere Topographie, als das bei 600°C getemperte 86 nm starke SBT, hat dagegen der mit 55 Å Rauigkeit und 54,7 nm maximalem Z-Wert dünnste SBT-Film mit 83 nm. Bei Korngrößen von 25 bis 157 nm besteht seine Oberfläche aus einem Gemisch von größeren Kristallen, welche wiederum von kleineren Kristalliten umgeben sind (Abb. 4.3.7.2-5). Auf den größeren Körnern, welche annähernd ebene Flächen mit gut sichtbaren Kanten und markanten Korngrenzen haben, sind Unterstrukturen zu erkennen. Dieser Trend setzt sich bei der nächst dickeren Probe fort, da sie mit einer Körnung von 25-193 nm, einem RMS-Wert von 62 Å und 46,9 nm Höhendifferenz eine ähnlich grobkristalline Beschaffenheit hat (Abb. 4.3.7.2-6). Im Fall der um 35 nm stärkeren SBT-Schicht ist es jedoch so, daß sich die Menge der kleineren Körner verringert hat, und an deren Stelle noch größere Kristalle entstanden sind. Bei einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke auf 146 nm fallen die statistischen Werte mit einer RMS-Rauigkeit von 53 Å, 27-187 nm Körnung und einer Höhenverteilung von 39,3 nm insgesamt leicht ab. Die Morphologie ist nach wie vor grobkristallin, besitzt jetzt allerdings nur noch eine geringe Anzahl ganz großer Kristalle, dafür gibt es nun mehr längliche Körner (Abb. 4.3.7.2-7). Bei dem 176 nm starken SBT-Film verringern sich die Oberflächendaten schließlich nochmals leicht auf 39 Å Rauigkeit, 26,1 nm maximalen Z-Wert und eine Kristallitverteilung von 25-168 nm. Die Topographie wirkt, im Vergleich mit den restlichen 700°C Proben am homogensten, da sie die geringste Schwankungsbreite bei dieser Kristallgröße und Form vorweist (Abb. 4.3.7.2-8). Innerhalb der 700°C Serie nehmen die Vertiefungen zu dickeren Schichten hin von 26 über 27 zu 20 und 13 nm ab, und trotz tief ausgeprägter Korngrenzen kann man keine Löcher entdecken.

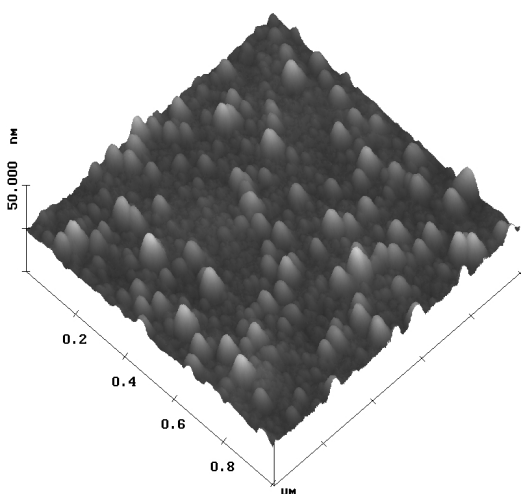
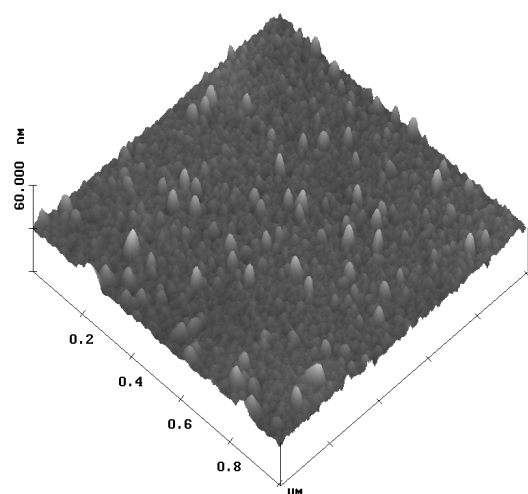
Auf allen Proben gibt es Kristalle, die Verwachsungen sowie große Flächen und Kanten haben. Keiner der Filme weist Hillocks auf, jedoch könnte man bei der dünnsten SBT-Probe den einen oder anderen Ansatz dazu vermuten. Erhöht man die Temperatur um weitere 100°C auf 800°C, so verändert sich das Erscheinungsbild der letzten vier Schichten aufs neue. Die mit 79 nm dünnste Schicht hat nun eine RMS-Rauhigkeit von 85 Å und 59,9 nm Höhendifferenz. Auch ihre Kristallitverteilung ist mit 33-231 nm nochmals größer geworden, und sorgt für eine noch gröbere Strukturierung der Oberfläche (Abb. 4.3.7.2-9). Die Kristalle sind nicht mehr so flach, haben aber noch immer gut ausgebildete Kanten und Flächen. Zum ersten Mal deuten sich neben tiefen Korngrenzen auch noch Löcher an. Bei einer Dicke von 122 nm haben sich die Daten des SBT-Films, mit 83,7 nm Höhenverteilung und einem RMS-Wert von 116 Å abermals erhöht. Mit 32 bis 213 nm hat sich die Körnung des SBTs geringfügig verkleinert, außerdem kann man jetzt mehrere kleine Löcher lokalisieren (Abb. 4.3.7.2-10). Das 21 nm stärkere SBT verfügt mit 66,0 nm maximalem Z-Wert, 101 Å Rauhigkeit und Kristallgrößen von 34-198 nm, über leicht gesunkene statistische Größen. Die Struktur des Films hat sich dabei allerdings nur unwesentlich gewandelt (Abb. 4.3.7.2-11). Auch die dickste Schicht ist grob strukturiert, und kann bei einer RMS-Rauhigkeit von 85 Å, Kristallen von 34 bis 180 nm Größe und der maximalen Höhendifferenz von 53,8 nm abermals mit niedrigeren Werten aufwarten (Abb. 4.3.7.2-12). Die Grubentiefe nimmt zuerst von 35 auf 54 nm zu, landet gleich im Anschluß bei 39 nm, um schließlich bis auf 32 nm abzusinken. Alle SBT-Proben besitzen Kristalle, die über ausgeprägte Flächen und Kanten verfügen, und außerdem auch noch verwachsen sind. Daneben zeigt sich, daß bei zunehmender Schichtdicke die Korngrenzen immer stärker aufgeweitet werden, und dadurch vermehrt Löcher entstehen.

Um mit Hilfe eines AFM-Datensatzes die maximale SBT-Fläche ermitteln zu können, bei der theoretisch gesehen, die ersten Leckströme oder sogar Kurzschlüsse auftreten, stellen sich folgende Überlegungen. Die grundlegende Annahme für die Auswertung der AFM-Informationen besteht darin, daß Ströme erst dann auftreten können, wenn der maximale Z-Wert und die Schichtdicke gleich groß sind. Trägt man nun die Höhendifferenzen von verschiedenen Scanbereichen auf einer halblogarithmischen Skala gegen ihre Flächen auf, so ist es möglich, mit Hilfe der linearen Regression eine Gerade zu ermitteln (Abb. 4.3.7.2-13). Der Schnittpunkt dieses Graphen mit der Schichtdicke ergibt den theoretischen Grenzwert für die größte Fläche ohne Kurzschluß. Im Vergleich zu unterschiedlich getemperten ca. 80 nm starken SBT-Filmen hat die 600°C Probe die größte Fläche mit $5,0 \times 10^{19} \mu\text{m}^2$. Erstaunlicherweise folgt dann, allerdings mit größerem Abstand, die 800°C SBT-Schicht mit

einer Fläche von $3,1 \times 10^4 \mu\text{m}^2$. Den schlechtesten Wert erreicht der bei 700°C getemperte Film mit einer Fläche von $2,5 \times 10^4 \mu\text{m}^2$. Diese Möglichkeit für die theoretische Auswertung von AFM-Höheninformationen kann sehr nützlich sein, da sie in relativ guter Näherung angibt, ab welcher Fläche/Kondensatoranzahl mit den ersten Ausfällen auf einem FeRAM zu rechnen ist¹.

Tabelle 4.3.7.2:

Oberflächendaten Probe	RMS in [\AA]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
86 nm, FA bei 600°C	25	23-93	15,9	4
132 nm, FA bei 600°C	19	16-64	21,3	7
153 nm, FA bei 600°C	19	18-73	15,9	4
178 nm, FA bei 600°C	16	18-65	14,1	4
83 nm, FA bei 700°C	55	25-157	54,7	26
118 nm, FA bei 700°C	62	25-193	46,9	27
146 nm, FA bei 700°C	53	27-187	39,3	20
176 nm, FA bei 700°C	39	25-168	26,1	13
79 nm, FA bei 800°C	85	33-231	59,9	35
122 nm, FA bei 800°C	116	32-213	83,7	54
143 nm, FA bei 800°C	101	34-198	66,0	39
176 nm, FA bei 800°C	85	34-180	53,8	32

Abb. 4.3.7.2-1 86 nm MOD SBT - FA bei 600°C Abb. 4.3.7.2-2 132 nm MOD SBT - FA bei 600°C

¹ Spätere Untersuchungen von Hartner/Junghans^[103] ergaben bessere Werte bei niedrigeren FA-Temperaturen

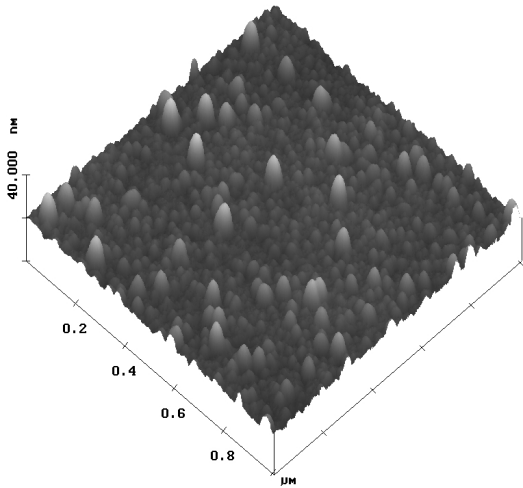


Abb. 4.3.7.2-3 153 nm MOD SBT - FA bei 600°C

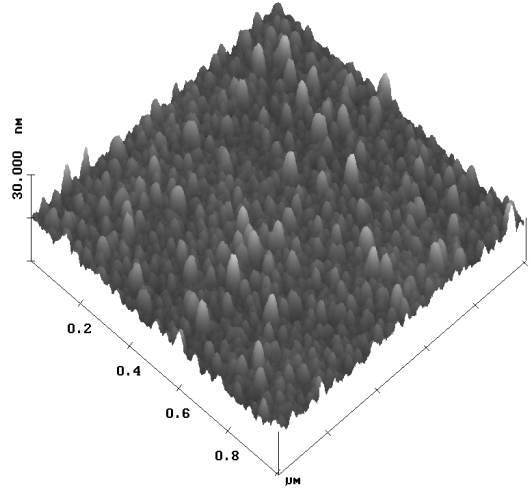


Abb. 4.3.7.2-4 178 nm MOD SBT - FA bei 600°C

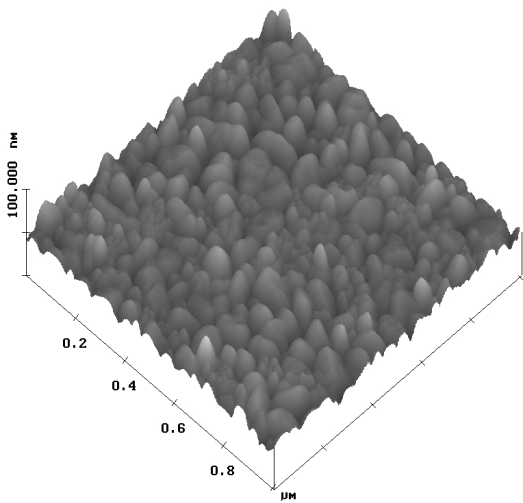


Abb. 4.3.7.2-5 83 nm MOD SBT - FA bei 700°C

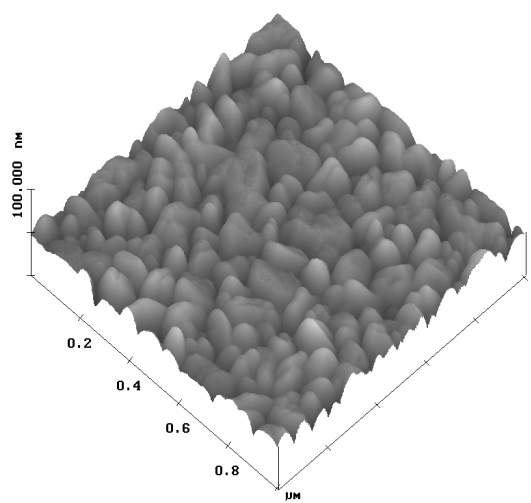


Abb. 4.3.7.2-6 118 nm MOD SBT - FA bei 700°C

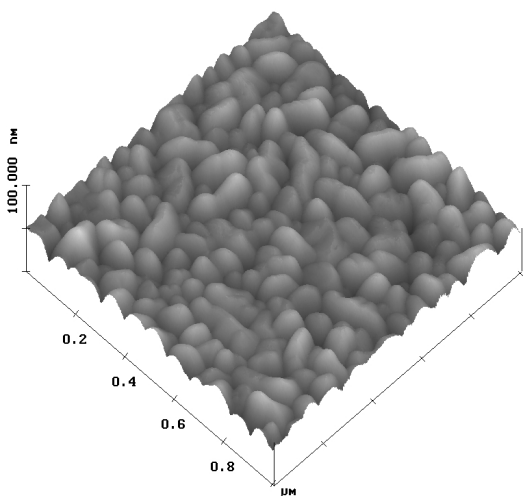


Abb. 4.3.7.2-7 146 nm MOD SBT - FA bei 700°C

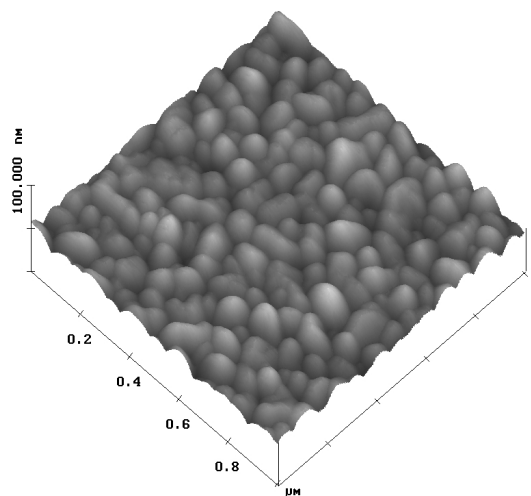


Abb. 4.3.7.2-8 176 nm MOD SBT - FA bei 700°C

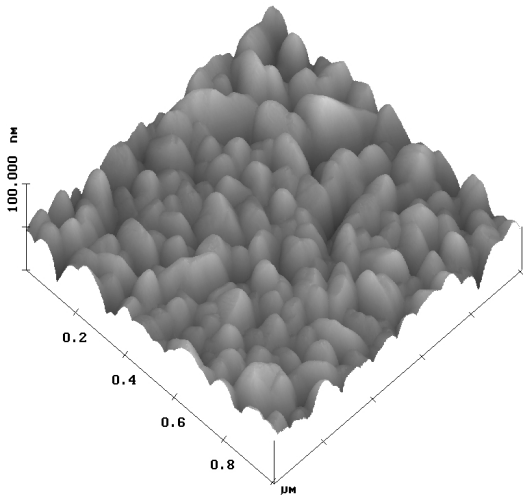


Abb. 4.3.7.2-9 79 nm MOD SBT - FA bei 800°C

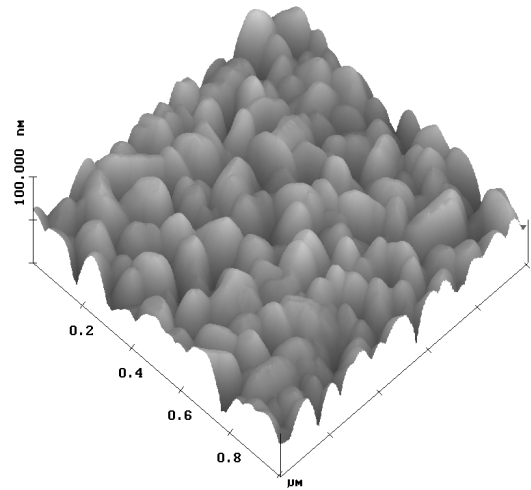


Abb. 4.3.7.2-10 122 nm MOD SBT - FA bei 800°C

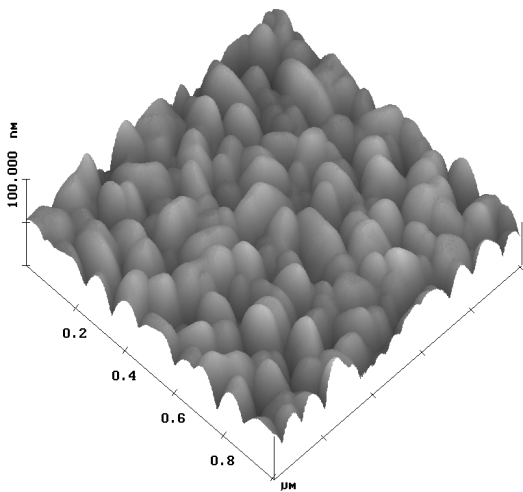


Abb. 4.3.7.2-11 143 nm MOD SBT - FA bei 800°C

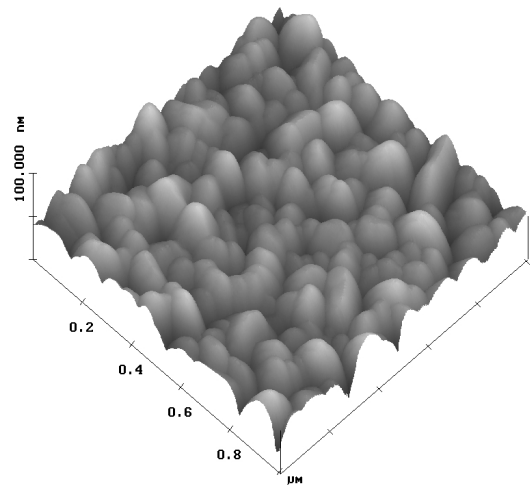


Abb. 4.3.7.2-12 176 nm MOD SBT - FA bei 800°C

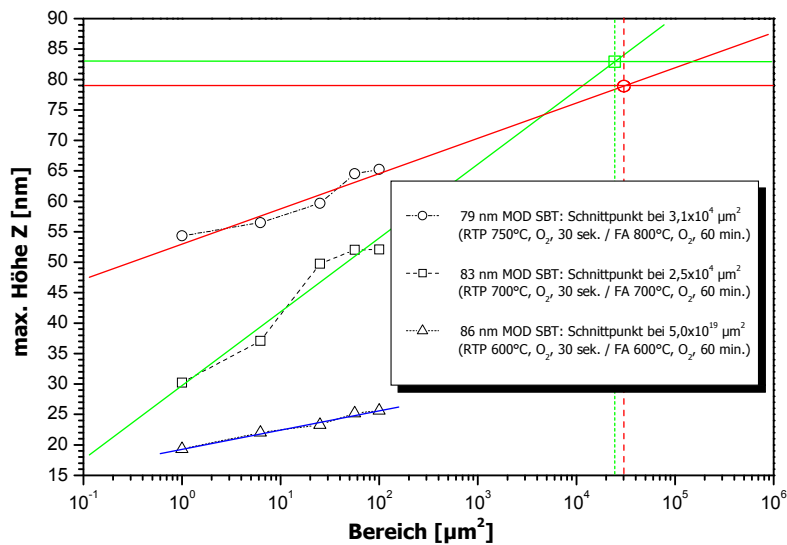


Abb. 4.3.7.2-13 Maximale Höhendifferenz Z verschiedener Scanbereiche aufgetragen gegen ihre Fläche

Zusammenfassung und Deutung

Beim Vergleich der SBT-Proben ohne und mit 150 Minuten Ferroanneal hat sich gezeigt, daß sich die Morphologie der Schicht durch die Temperung enorm verändert hat. Nicht nur die Rauigkeit ist von 29 Å auf 55 Å angestiegen, sondern auch die Kristallgrößen sind von 28-135 nm auf 84-381 nm angewachsen. Am besten ist aber an Hand der Topographieabbildung zu erkennen, wie sich die relativ homogene Struktur der ungetemperten Probe durch den Ferroanneal, in eine sehr grobkristalline und kantige Oberfläche verwandelt hat. Die Körner haben nach der Temperaturbehandlung eine eckige Form mit waagerechten Flächen, die wiederum über etliche Unterstrukturen verfügen. Begrenzt werden diese Kristalle von markanten Korngrenzen, zwischen denen es teilweise bis zu 21 nm tiefe Spalten gibt. Löcher lassen sich auf diesen Filmen nicht lokalisieren. Diese gewaltige Formwandlung konnte nur durch die lange Temperdauer und die hohe Temperatur des Ferroanneals entstehen. Während der 150 Minuten waren die Kristallite nicht nur in der Lage, aneinander zu sintern, sie sind sogar regelrecht zu einem neuen Kristall zusammengewachsen. Die Untersuchung der 90, 167 und 260 nm starken SBT-Filme hat ergeben, daß mit zunehmender Schichtdicke auch sämtliche statistischen Daten zum Teil drastisch angestiegen sind (siehe Tab. 4.3.7.1). Das 90 nm dicke SBT liegt mit 72 Å RMS-Rauigkeit und 53,4 nm maximalem Z-Wert über den Zahlen des getemperten 200 nm SBTs. Allerdings hat die SBT-Probe eine wesentlich gleichmäßigere Topographie als der 200 nm Film (Korngröße: 29-145 nm). Bei der 167 nm starken SBT-Schicht ist die Höhendifferenz auf 61,3 nm angestiegen, und der RMS-Wert ist nun 106 Å groß. Seine Morphologie hat jetzt mit einer Körnung von 46-267 nm eine gröbere Strukturierung, außerdem erscheinen einige Vertiefungen. Mit einer RMS-Rauigkeit von 158 Å und einem maximalen Höhenunterschied von 111,0 nm liegen die Daten des 260 nm starken SBTs erheblich höher als sie bei einer um 93 nm dickeren Schicht zu erwarten gewesen wären. Ihre Oberfläche ist, wie auch schon bei der dünneren Probe, inhomogen und weist Löcher auf. Die Körnungsvarianz liegt bei 55-230 nm, und an den Kristallen zeichnen sich sichtlich Flächen und Kanten ab. Die erhöhten Werte der 90 nm Probe, und auch die ungleich stärkere Zunahme der Daten von 167 zu 260 nm Filmdicke, läßt sich im ersten Fall durch die kürzere Temperungszeit erklären. Im zweiten Fall ist die Höhe der Temperatur und die Dauer des Ferroanneals für die überproportionale Steigerung der verschiedenen statistischen Größen verantwortlich. Diese fünf Proben haben bewiesen, daß Schichtdicke, Temperatur und Temperdauer einen erheblichen Einfluß auf die

Formgebung der SBT-Filme haben. Es gilt diese Parameter aufeinander abzustimmen, um ein optimal einsetzbares Ferroelektrikum zu erhalten.

Um den Einfluß der Schichtdicke und der Temperatur genauer zu untersuchen, wurden drei Temperaturreihen bei 600, 700 und 800°C mit vier unterschiedlich dicken Proben gefertigt (ca. 80, 125, 145 und 175 nm). Die Temperzeit betrug bei allen Proben 60 Minuten, da die ferroelektrischen Eigenschaften des SBTs erst nach dieser Dauer den Anforderungen entsprachen. Alle bei 600°C getemperten Proben haben eine regelmäßige und feinkristallin aufgebaute Struktur. Beim Vergleich der Rauigkeiten stellt man fest, daß sie mit 26 Å bei der dünnsten Schicht (86 nm) am höchsten ist, dann aber über 19 Å (132 nm und 153 nm) auf 16 Å beim stärksten Film (178 nm) abfällt. Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei der Korngröße, die sich von 23-93 nm (86 nm SBT) auf 18-65 nm (178 nm SBT) verkleinert. Auch beim Erreichen der maximalen Höhe und den größten Vertiefungen zeigt sich das gleiche Bild (siehe Tabelle 4.3.7.2). Eine Ausnahme bildet jedoch die 132 nm starke SBT-Schicht, welche mit einem maximalen Z-Wert von 21,3 nm und 7 nm Grubentiefe höhere Daten als die 86 nm Probe aufweist. Zusätzlich entdeckt man in dem Film auch noch einige Ansätze zu Löchern. Eine Erklärung für diese Tatsachen könnte das speziell bei dieser Schichtdicke entstehende Verhältnis von Zug- und Druckspannung im SBT-Film sein, welches zu Verspannungen und Löchern in der Schicht führt. Außerdem besitzen alle Proben Hillocks, besonders zahlreich und groß sind sie allerdings bei der dünnsten Probe. Die Bildung dieser Hillocks ist entweder durch eine Veränderung der unteren Pt-Elektrode (unkontrollierte Ti-Oxidation) oder durch die zu niedrige Temperatur hervorgerufen worden, welche zu Wachstumsstörungen in Form von Verwerfungen geführt hat. Die bei 700°C getemperten SBT-Proben fallen besonders durch die Veränderung ihrer Morphologie bei zunehmender Schichtdicke auf. Am besten ist dieses Verhalten mit Hilfe der Topographieabbildungen zu erkennen, da die Kristallvarianzen mit maximal 25-193 nm bei allen Proben nicht besonders stark schwanken. Bei dieser Versuchsreihe zeigt sich nämlich, daß, besonders bei 83 nm und 118 nm dickem SBT, einige große und flache Kristalle entstanden sind, die Unterstrukturen und Flächen mit scharfen Korngrenzen besitzen. Die Umgebung dieser Körner besteht aus vielen kleinen Kristalliten. Erklären kann man diese Beobachtung über das thermodynamisch bestimmte Wachstumsverhalten der Körner beim Sintern. Da bei den dünneren Filmen nur begrenzt Material für die Umkristallisation zur Verfügung steht, sind ausgehend von einem etwas größeren Korn, viele kleinere Kristallite zugunsten eines einzigen großen Kristalls zusammen gesintert. Eine Verstärkung dieses Effektes könnte die bei diesen Filmen vorkommende Druck- und Zugspannung hervorrufen.

Bei der Rauigkeit und Grubentiefe haben diese Proben ein Verhalten, daß zu dem der 600°C Proben analog ist, wenn auch die Werte höher sind. Die RMS-Rauigkeit steigt von 55 Å auf 62 Å an, fällt dann aber von 53 Å auf 39 Å ab (Grubentiefen siehe Tab. 4.3.7.2). Keine der Schichten weist Löcher auf, aber bei allen sind Korngrenzen sichtbar und die Kristalle haben durchgängig ausgeprägte Kanten und Flächen. Darüber hinaus gibt es auf diesen Filmen mehrere länglich verwachsene Kristalle. Die 800°C SBT-Proben haben ohne Ausnahme eine grobkristalline relativ homogene Oberfläche, mit stellenweise versintert erscheinenden Strukturen. Außerdem lassen sich auf jeder SBT-Schicht deutlich Kristallflächen und Kanten ausmachen. Auch aufgeweitete Korngrenzen und Löcher kann man auf den Filmen entdecken. Die Korngrößenverteilung fällt relativ gesehen um 52 nm, vom dünneren SBT (198 nm max. Größenunterschied) hin, bis zum dickeren SBT (146 nm max. Größenunterschied) ab (Daten siehe Tab. 4.3.7.2). Wie auch bei der 600°C und 700°C Probe mit ca. 125 nm Schichtstärke besitzt der 122 nm SBT-Film der 800°C Probenreihe die höchste Höhendifferenz (83,7 nm) und die größte Rauigkeit (116 Å). Allerdings haben sich bei dieser Reihe auch die Daten der 143 nm Schicht leicht erhöht. Verursacht wird dies offenbar durch die erhöhte Temperatur des Ferroanneals. Anscheinend sind diese Schichtdicken besonders kritisch, da während des Kristallisationsprozesses durch intrinsische Spannungsphänomene, tiefe Risse zwischen den Kristallen entstehen. Die niedrigsten Werte mit 85 Å Rauigkeit und 53,8 nm bzw. 59,9 nm maximaler Höhe zeigen der dickste und der dünnste SBT-Film.

Die Leckstromermittlung mit Hilfe des maximalen Z-Wertes hat ergeben, daß die mit 600°C zu niedrig getemperte SBT-Schicht (die ferroelektrische Phase ist noch nicht ausgebildet) durch ihre geringen Höhendifferenzen erst viel später Leckströme als die bei höheren Temperaturen behandelten Filme aufweist. Durch das gemischte Bildungsverhalten der Kristalle bei 700°C (siehe Abb. 4.3.7.2-5/6), ist dort sogar noch früher als bei der mit aufgeweiteten Korngrenzen und Löchern versehenen 800°C Probe, mit Strömen zu rechnen. Bedingt durch die Rauigkeit der 700°C/800°C Filme ist selbst bei diesem einfachen Modell klar, die leckstromfreien Flächen sind für die Anwendung noch nicht groß genug.

Diese Versuchsreihe hat ergeben, daß zum einen der Einfluß der Temperatur des Ferroanneals gut an Hand von Wachstumsstörungen in der Gestalt von Hillocks bei der 600°C Reihe zu erkennen ist. Auch die großen breitflächigen Kristalle, welche von kleineren Körnern umgeben sind, in der 700°C Versuchsreihe, und schließlich noch die grob kristalline Topographie, bei der geweitete Korngrenzen und Löcher/Spalten entstanden sind, zeigen die Wirkung der erhöhten Temperatur. Zum zweiten wird die Morphologie der Schicht durch ihre jeweilige Dicke beeinflusst. Besonders im Bereich von 125 +/- 25 nm bildet sie eine Zone aus,

in der innerhalb des Films Zug-/Druckspannungen und auch kritische Kristall-Größen/Bereiche entstehen. Auch die hier vorgestellte Möglichkeit der Voraussage von Leckströmen mittels AFM-Höhendaten ist natürlich von den Annahmen und Informationen abhängig, die in das Modell hineingesteckt werden. So wäre es wünschenswert, die Entstehung von Strömen auch auf reine Materialschwächungen zu erweitern, und außerdem auch noch die AFM-Daten mit makroskopischen elektrischen Messungen zu korrelieren¹. Somit würde man zu einem verfeinerten Modell gelangen, mit dem noch genauere Aussagen erreichbar wären.

4.3.8 MOCVD SBT Oberflächenanalyse und Wachstumsphänomene

Die reaktive Abscheidung aus der Gasphase ist, genau wie bei dem reinen Dielektrikum BST die angestrebte Methode der Wahl, um schnell und kontrolliert SBT-Schichten herzustellen. Auch wenn die ersten FeRAMs aus Stapelkondensatoren aufgebaut sein werden, ist es trotzdem nötig, für zukünftige Speicher eine Technik zu besitzen, mit der eine gleichmäßige Bedeckung von dreidimensionalen Strukturen problemlos möglich ist. Für SBT ist es besonders wichtig - neben den bereits beim BST erwähnten Punkten - zu wissen, wie seine Oberfläche nach der Temperung aussieht. Zusätzlich muß auch hier sichergestellt sein, daß durch die Abscheidung oder den Ferroanneal keine Wachstumsstörungen in Form von Hillocks oder anderen Phänomenen entstehen. Um die Bedeutung dieser Einflüsse besser abschätzen zu können sind die folgenden Proben angefertigt worden:

- 1.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOCVD SBT (193 nm)
- 2.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOCVD SBT (167 nm)
- 3.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOCVD SBT (207 nm)
- 4.) Si / SiO₂ / TiO₂ / Pt / MOCVD SBT (178 nm)

◆ 1.-4. MOCVD Standardabscheidebedingungen

◆ 1.-4. Verschiedene Substrattemperatur, unterschiedliche Temperzeit und Temperatur

¹ Bei späteren Untersuchungen von Hartner/Junghans ^[103] wurde die Korrelation von AFM-Daten und elektrischen Messungen durchgeführt

Das 193 nm starke MOCVD SBT hat mit einer Kristallverteilung von 81-450 nm, eine grobkristalline und vereinzelt leicht verwachsene Oberfläche (Abb. 4.3.8-1). Die Kristalle haben ausgeprägte Flächen und Kanten, und werden durch tief liegende Korngrenzen voneinander getrennt. Auch der RMS-Wert von 150 Å und die Höhenverteilung von 84,9 nm, bei einer gleichzeitigen maximalen Grubentiefe von 35 nm, veranschaulichen die grobe Struktur dieser SBT-Schicht. Eindeutig bessere Daten kann der 167 nm dicke SBT-Film mit 125 Å Rauigkeit und Korngrößen zwischen 40 und 280 nm aufweisen. Seine Kristalle sind homogener geordnet und verfügen über kleinere Flächen und Kanten (Abb. 4.3.8-2). Bis auf ein zufällig auftretendes Loch sind sie nach beiden Seiten durch ausgeprägte Korngrenzen separiert. Die 67 nm Grubentiefe und der maximale Z-Wert von 98,4 nm, weichen im Vergleich zur vorherigen Probe allerdings merklich nach oben ab. Bei einer Schichtdicke von 207 nm hat die dritte Probe eine Rauigkeit von 155 Å, einen bis zu 99,4 nm großen Höhenunterschied und maximal 58 nm tiefe Gruben. Nicht ganz so hoch ist die Kristallgrößenverteilung mit 73 bis 308 nm. Besonders auffällig sind, neben Kristallflächen und Kanten, viele miteinander versinterte Kristallite (Abb. 4.3.8-3). Mit Korngrößen, die von 55 bis 611 nm reichen, hat das 178 nm starke SBT eindeutig die ungleichmäßigste Strukturierung von allen Proben. Seine Oberfläche ist extrem grobkörnig und die Kristallite sind fast alle zusammengewachsen. Neben deutlich sichtbaren Flächen und Kanten zeigen einige von ihnen eine stark abgeflachte Struktur (Abb. 4.3.8-4). Alle anderen Daten, wie der RMS-Wert mit 91 Å, die 69,2 nm Höhendifferenz und die bis zu 42 nm reichenden Vertiefungen, sind aber merklich kleiner. Vergleicht man nun die Proben bei einem größeren Scanbereich (5 µm) miteinander, so zeigt sich, daß sowohl der 193 nm (Abb. 4.3.8-5) als auch der 167 nm (Abb. 4.3.8-6) dicke SBT-Film keine Hillocks besitzt. Die 207 nm (Abb. 4.3.8-7) und 178 nm (Abb. 4.3.8-8) starken SBT-Schichten, weisen dagegen hervorstechende Hillocks auf. Bei Probe drei erreichen sie eine Breite von 589 nm und eine Höhe von 192 nm. Die Hillocks der vierten SBT-Probe haben eine etwas geringere Breite von maximal 498 nm, und erreichen bis zu 114 nm Höhe. Außerdem sind die Hillocks immer aus mehreren, nach oben gewachsenen Körnern zusammengesetzt. Bei der 167 nm SBT-Probe ist die homogenste Oberfläche mit der geringsten Kristallvarianz vorhanden. Danach folgt der 207 nm SBT-Film. Bei dem 167 nm und 178 nm dicken SBT läßt sich klar eine Mischung aus länglichen und großflächigen Kristalliten erkennen, die ineinander versintert sind. Extrem auffällig ist dies bei dem 178 nm dicken SBT. Die Untersuchung des Phasenkontrastes hat nur bei der vierten SBT-Probe ein nutzbares Resultat ergeben. Dort kann man auf den scheinbar glatten Flächen einen Kontrast entdecken, der auf Materialunterschiede hindeutet (Abb. 4.3.8-10).

Tabelle 4.3.8:

Oberflächendaten Probe	RMS in [\AA]	Korngröße in [nm]	Z max. [nm]	Vertiefung in [nm]
193 nm MOCVD SBT	150	81-450	84,9	35
167 nm MOCVD SBT	125	40-280	98,4	67 ^{1a}
207 nm MOCVD SBT	155	73-308	99,4	58 ^{1b}
178 nm MOCVD SBT	91	55-611	69,2	42

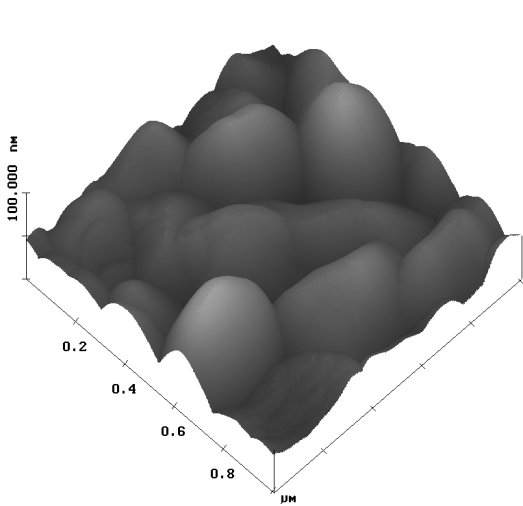


Abb. 4.3.8-1 193 nm MOCVD SBT

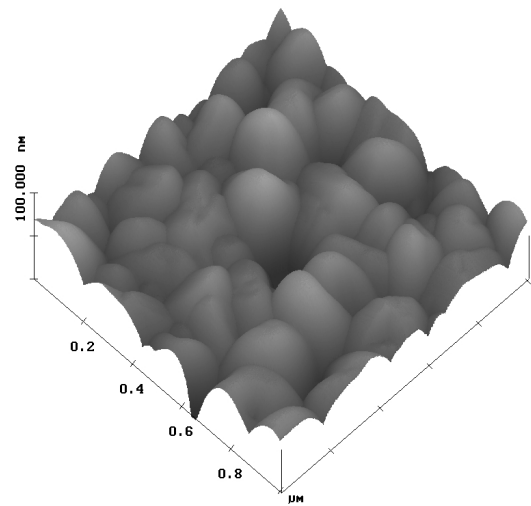


Abb. 4.3.8-2 167 nm MOCVD SBT

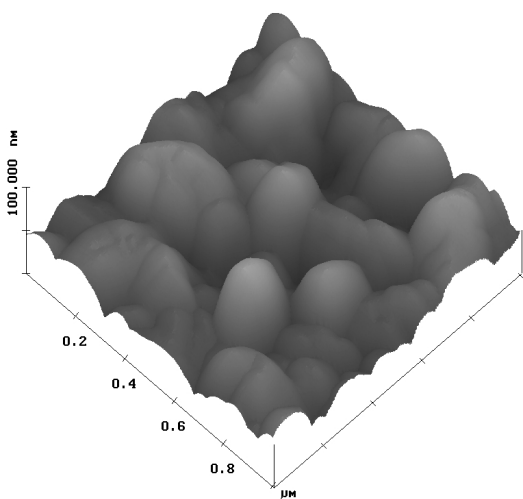


Abb. 4.3.8-3 207 nm MOCVD SBT

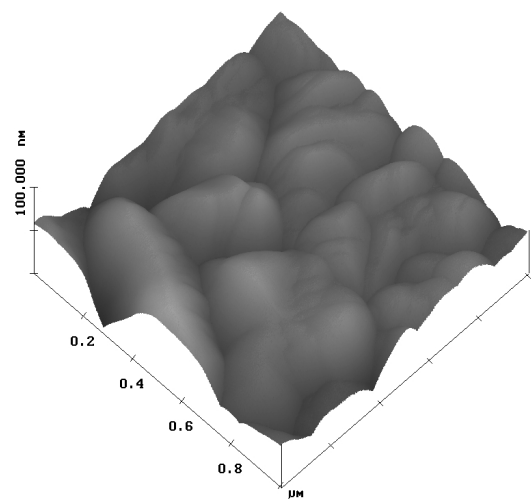


Abb. 4.3.8-4 178 nm MOCVD SBT

¹ a) Einzelnes tiefes Loch (siehe Abb. 4.3.8.-2), b) Einzelnes tiefes Loch (siehe Abb. 4.3.8-3)

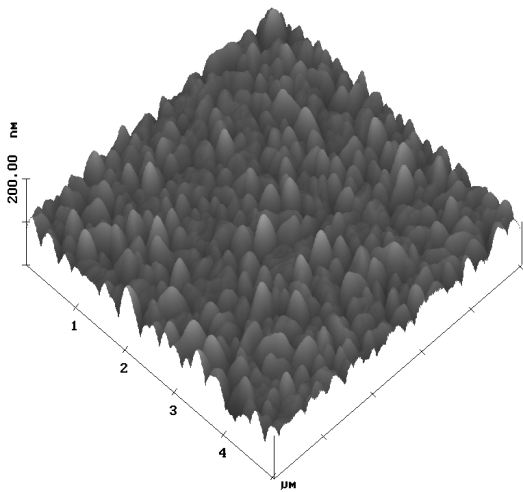


Abb. 4.3.8-5 193 nm MOCVD SBT

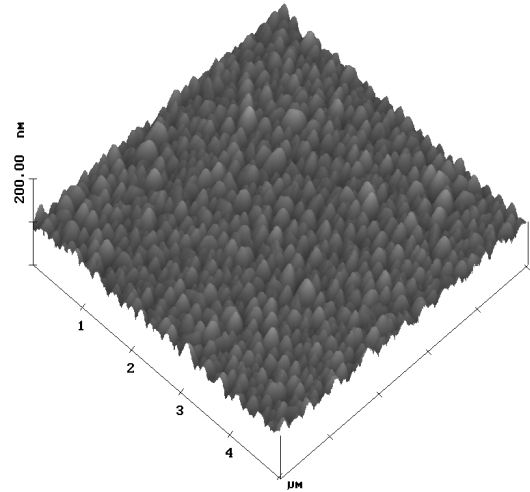


Abb. 4.3.8-6 167 nm MOCVD SBT

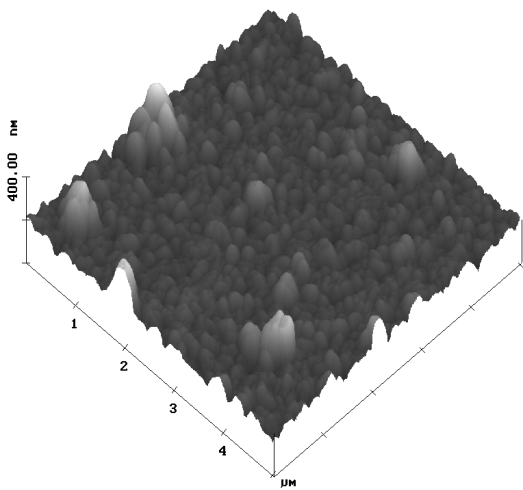


Abb. 4.3.8-7 207 nm MOCVD SBT

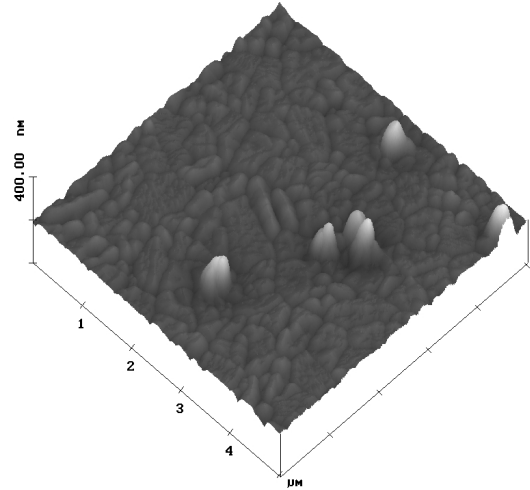


Abb. 4.3.8-8 178 nm MOCVD SBT

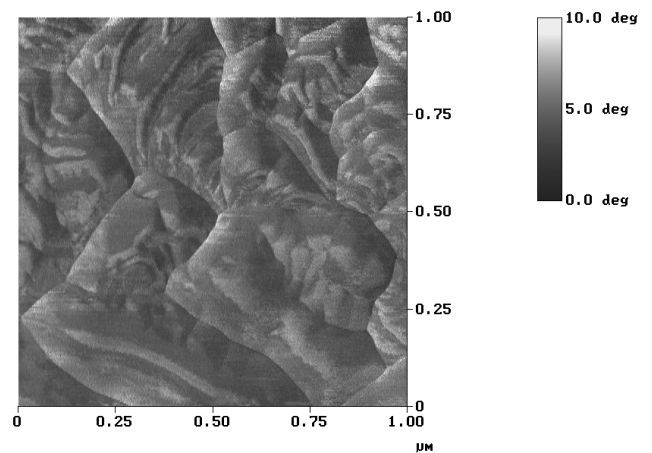
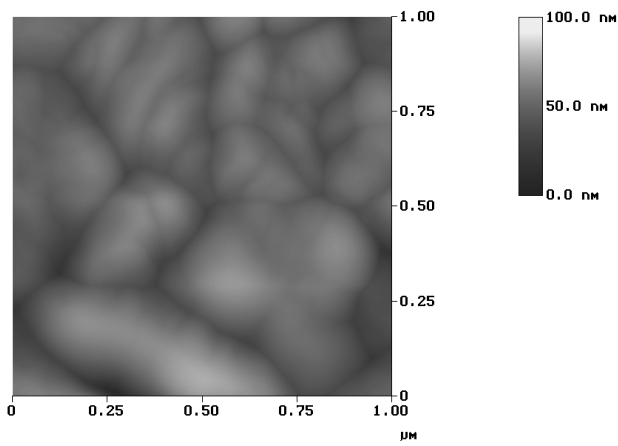


Abb. 4.3.8-9 178 nm MOCVD SBT (Topographie) Abb. 4.3.8-10 178 nm MOCVD SBT (Phase)

Zusammenfassung und Deutung

Der Vergleich von vier, unter verschiedenartigen Bedingungen entstandenen MOCVD SBT-Filmen hat ergeben, daß die zweite SBT-Probe (167 nm), die gleichmäßigste Struktur und die kleinste Schwankungsbreite bei den Korngrößen (40-280 nm) hat. Obwohl wichtige Parameter wie Temperdauer, Temperatur und homogenes Wachstum bei dieser SBT-Schicht verbessert wurden, treten trotzdem immer noch partiell Fehler in Gestalt eines 67 nm tiefen Loches auf. Da es bis jetzt immer noch sehr schwierig ist, eine reproduzierbar MOCVD SBT-Abscheidung zu erhalten, führte wahrscheinlich eine Schwankung der Reaktionsbedingungen im Reaktor zu diesem Loch in der SBT-Schicht. Durch solche Defekte werden die statistischen Daten des SBTs nachhaltig verschlechtert (siehe Tab. 4.3.8). Diese Werte vermitteln daher ein zum Teil verzerrtes Bild dieser Probe. Das 193 nm starke SBT hat zwar mit 35 nm die niedrigste Grubentiefe, aber seine Rauigkeit (150 Å) und Kristallitgröße (81-450 nm) liegen höher als die des 167 nm Films. Die Oberfläche dieser Probe baut sich primär aus zwei verschiedenartig versinterten Kristallgruppen auf, die von kleineren Körnern umgeben sind. Der erste Kristalltyp hat mehr einen runden plateauförmigen Aufbau, demgegenüber ist der zweite Typ eher länglich geformt. Dieses Bild ist schon von den dünneren Filmen der 700°C MOD SBT-Reihe bekannt. Daraus ergibt sich, daß schon am Anfang des kontinuierlichen Wachstums der 193 nm SBT-Probe die Substrattemperatur zu hoch gewesen war. Dies führte bereits während des Schichtaufbaus zu unerwünschten Sinterprozessen. Da auch das 178 nm dicke SBT die oben genannten Kristalltypen besitzt, unterliegt es ebenfalls diesem Effekt. Allerdings sind sie bei dieser Probe mit einer Körnungsvarianz von 55-611 nm wesentlich deutlicher ausgeprägt. Daraus läßt sich schließen, daß die Temperatur des Substrates während der Abscheidung im Bereich von 700°C lag. Erstaunlicherweise sind aber alle anderen statistischen Werte des Films besser als die Daten der 167 nm SBT-Probe (siehe Tab. 4.3.8). Bei der Betrachtung höherer Meßbereiche (5 µm) entdeckt man eine größere Anzahl von Hillocks auf der SBT-Schicht. Sie können nur an Partikeln auf der unteren Elektrode oder durch eine unkontrollierte Gasphasenreaktion im MOCVD Reaktor entstanden sein. Das gleiche Problem hat offensichtlich auch der 207 nm dicke SBT-Film, da man auf seiner Oberfläche gleichfalls Hillocks findet. Auch wenn er eine etwas größere Kristallitverteilung (73-308 nm), eine höhere RMS-Rauigkeit (155 Å) und Hillocks hat, so läßt er sich doch gut mit dem 167 nm starken SBT vergleichen. Die 207 nm SBT-Probe weist ebenfalls punktuell Löcher auf. Sie hat zwar mehr ineinander verwachsene Kristallite, aber letztlich ähneln sich die AFM-Abbildungen dieser

beiden Proben am meisten. Eine REM/EDX-Analyse der Hillocks hat ergeben, daß kein ersichtlicher Unterschied zwischen Hillock und Fläche vorhanden ist. Selbst mit dem AFM-Phasenkontrast konnte nur einmal ein Materialunterschied auf den Kristallflächen gefunden werden. Verursacht wurde dieser Unterschied vermutlich durch die Ablagerung von undefinierten Reaktionsprodukten des MOCVD Prozesses. Somit haben diese vier SBT-Proben gezeigt, wie wichtig es ist, die Reaktion im Reaktor und die nötigen Temperaturen während bzw. nach der Abscheidung genau zu kontrollieren. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich dann noch bessere Schichten für FeRAMs herstellen.

Diskussion: Topographische Charakterisierung von BST-, PZT- und SBT-Filmen (4.3.4-8)

Die Analyse der neuartigen di/ferroelektrischen Materialien BST, PZT und SBT läßt sich grundsätzlich in zwei Arbeitsbereiche einteilen. Das erste Gebiet beschäftigt sich mit der Charakterisierung des Wachstums und den beim Aufbau der Filme auftretenden Phänomenen. Im zweiten Abschnitt steht die Analyse von mehreren Schichtdicken, Schichtabfolgen und auch eine Reihe unterschiedlich getemperter Proben im Vordergrund. Darüber hinaus sind parallel bei einigen Di/Ferroelektrika diese zwei Teilbereiche auch noch anhand verschiedener Abscheidungstechniken erforscht und verglichen worden.

Gesputtertes BST wächst von Beginn an mit geringer RMS-Rauhigkeit (27 Å), sehr feinkristallin (20-40 nm Körnung) und homogen auf. Anfänglich zeichnet sich die untere Elektrode noch in der Struktur des aufwachsenden BSTs ab. Nachdem die Schicht allerdings eine ausreichende Dicke (70 nm) erreicht hat, ist der Einfluß des Pt-Films nicht mehr zu erkennen. BST wächst relativ langsam, da die Schichtstärke in 45 Minuten nur um cirka das Vierfache von 17 auf 70 nm angestiegen ist. Dies zeigt, zusammen mit der in der selben Zeit lediglich verdoppelten Kristallitgröße, daß BST einen columnaren Wachstumscharakter besitzt. Die mit Hilfe der MOCVD-Technik hergestellten Filme haben ein, von der Energiebilanz des Systems abhängiges Nukleations- und Wachstumsverhalten, das letztlich durch die Substrattemperatur bestimmt wird. Bei einer Temperatur von 690°C findet ein fließender Übergang vom zweidimensionalen (2D, Frank-van-der-Merwe), zum dreidimensionalen (3D, Stranski-Krastanov) Wachstum statt. Die bei 600°C abgeschiedene BST-Schicht hat von Anfang an einen gemischten 2D/3D Schichtaufbau, der überwiegend in einen 3D inselartigen Aufbau (Vollmer-Weber) übergeht. Senkt man die Temperatur des Substrates

auf 450°C, entsteht eine auf den ersten Blick glatte Schicht mit geringer Kristallvarianz. Allerdings ergibt die Untersuchung von größeren Scanbereichen, daß diese Oberfläche mit großen, dendritisch aufgebauten, inselartigen Strukturen übersät ist. Mit Hilfe einer EDX-Analyse wird eine starke Verringerung des Ti-Gehalts im BST festgestellt. Daher besteht der Film hauptsächlich aus den energetisch leichter zu bildenden Oxiden von Sr und Ba. Aber selbst bei idealer Wachstumstemperatur führen Schwankungen im Reaktor oder bei den Precursoren zu großen flachen Hügeln und spitzen/hohen Hillocks (Haze). Die TXRF-Analyse in der Haze-Region eines solchen Films weist einen Ba-Mangel auf. Deshalb besteht die Schicht dort hauptsächlich aus Sr- und Ti-Oxid. Das auf SiO₂ gewachsene BST unterscheidet sich in seinen statistischen Daten nur unwesentlich von dem auf der Pt-Elektrode abgeschiedenen BST. Die Rauigkeit des Untergrundes ist für die Oberfläche des MOCVD BSTs nur bedingt maßgeblich, da der Film typische Wachstumsmerkmale besitzt (Kristallform, Größe, usw.), die ihm durch sein Kristallgitter vorgegeben werden. Erst von einem sehr unebenen Schichtsystem aus Ti, TiN und W werden diese Merkmale stark verändert. Der rauhe W/TiN/Ti-Film prägt dem an sich feinkristallinen BST seine Morphologie auf, und die BST-Schicht wächst daraufhin mit großen markanten Kristallflächen und Kanten auf.

Das mittels Sputtern hergestellte PZT besitzt eine hohe Wachstumsrate, und hat von Anfang an einen relativ feinkristallinen Aufbau (45-80 nm) mit minimaler RMS-Rauigkeit (11 Å). Der RMS-Wert steigt zu Beginn des PZT-Wachstums kurzzeitig an, um sich im weiteren Verlauf der Abscheidung nur noch sehr langsam zu erhöhen. Die Struktur des PZT-Films entsteht ohne sichtbaren Einfluß der unteren Elektrode. Im Vergleich zum BST können die zweimal so großen PZT-Körner eine so gleichmäßige Bedeckung der Pt-Schicht gar nicht erreichen. Nach einer Wachstumsdauer von 10 min. (63 nm), ist ein Wandel in der Morphologie der Oberfläche zu erkennen. Die Kristalle haben zum überwiegenden Teil ihre Größe verdoppelt (max. 175 nm), bei annähernd gleichbleibender Rauigkeit. Die um den Faktor zwei angestiegene Kristallvarianz und die gleichzeitig um das achtfache von 12 auf 94 nm erhöhte Filmdicke zeigen, daß PZT, bedingt durch sein Kristallsystem, über einen columnaren Schichtaufbau verfügt. Ansätze zu Kristallkanten und Flächen kann man beim PZT, ähnlich wie beim BST, meist nur erahnen. Der Grund für dieses Verhalten liegt bei dem PZT am schnellen Wachstum, bei dem BST ist es seine hohe Feinkristallinität.

Die mit der MOD Technik angefertigten SBT-Filme haben vor dem Ferroanneal eine relativ homogene Struktur (Korngrößen: 28-135 nm, RMS-Wert: 29 Å), die bei der Temperung in eine sehr grobkristalline und kantige Oberfläche umgewandelt wird. Die Körner besitzen nach

der Temperaturbehandlung eine eckige Form mit waagerechten Flächen, sowie Unterstrukturen, die von markanten Korngrenzen getrennt werden. Diese gewaltige Formwandlung (Kristallvergrößerung bis zu 381 nm, RMS-Rauhigkeit: 55 Å) ist durch einen intensiven Sinterprozeß entstanden. Möglich wurde dies erst durch die hohe und lange Temperaturbehandlung. Bei der Herstellung von MOCVD SBT-Proben ist es wichtig, daß die Reaktion im Reaktor und die nötigen Temperaturen während bzw. nach der Abscheidung genau kontrolliert werden. Zwei von vier produzierten Schichten weisen keine Wachstumsanomalien auf. Man kann sie gut anhand der Kristalle unterscheiden, die bei dem ersten Film sowohl länglich als auch plateauartig beschaffen sind. Die zweite Schicht hat nicht so große Körner und ist homogener angeordnet. Bei den Wachstumsphänomenen handelt es sich in beiden Fällen um große Hillocks, die entweder durch Abweichungen der Gasphasenreaktion oder an einer Umwandlung des Ti-Films unter der Pt-Elektrode entstanden sind. Mit einer EDX/REM-Untersuchung konnte kein Materialunterschied zwischen einem Hillock und seiner umgebenden Schicht festgestellt werden. Auch mit dem AFM-Phasenkontrast wurden nur bei einer Probe Kontaminationen gefunden. Die restliche Oberfläche ähnelt, je nach Temperaturbehandlung, einer der beiden zuvor beschriebenen Strukturen. Das Erscheinungsbild des SBTs ist ein Effekt der jeweiligen Substrat/Abscheidetemperatur, und stellt ein Charakteristikum für die verwendeten MOCVD Parameter dar. Einzelanalysen an 90, 167 und 260 nm starken SBT-Filmen haben ergeben, daß mit zunehmender Schichtdicke und variierender Temperatur auch sämtliche statistischen Daten zum Teil drastisch ansteigen (260 nm SBT-Probe: 158 Å RMS-Rauhigkeit). Die systematische Erforschung der Wechselwirkung von Temperatur (600, 700, 800°C) und Schichtdicke (ca. 80, 125, 145, 175 nm) bei konstanter Temperzeit (60 min.) hat ergeben, daß zum einen bei 600°C kleine Wachstumsstörungen in der Gestalt von Hillocks auf feinkörnigen Filmen zu erkennen sind. Sobald man die Temperatur des Ferroanneals (700°C) erhöht, entstehen große breitflächige Kristalle, die von kleineren Körnern umgeben werden. Bei 800°C bildet sich schließlich eine grobkristalline Topographie, bei der geweitete Korngrenzen und Löcher/Spalten ins Auge fallen. Zum anderen wird die Morphologie der Schicht durch ihre Dicke mitgeprägt. Besonders bei der Schichtstärke von 125 +/- 25 nm taucht eine Zone auf, in der sich innerhalb des Films Zug-/Druckspannungen und auch kritische Kristallgrößen/Bereiche entwickeln. Die Möglichkeit der Leckstromabschätzung mittels Auswertung von AFM-Höhendaten ist für erste Aussagen nützlich, hängt aber von den Annahmen und Informationen ab, die für das zugrundeliegende Modell verwendet werden.

Vergleicht man die durch Analyse von BST-, PZT- und SBT-Oberflächen erhaltenen topographischen und statistischen Daten, so fallen mehrere Charakteristika auf. Zu Beginn hat sich gezeigt, daß die getemperten SBT-Schichten die höchsten RMS-, Korngrößen-, Vertiefungs- und maximalen Z-Werte haben, sowie die mit Abstand größten Kornvarianzen und Kristallite besitzen. Sie sind die einzigen Proben, bei denen die Form der Körner so extrem schwankt, daß sie von rund über länglich, bis hin zu abgeflacht und scharfkantig reicht. Außerdem haben besonders die Kristallplateaus etliche Unterstrukturen. BST dagegen hat die geringsten Korngrößen, ebenso sind alle statistischen Daten kleiner als beim SBT. PZT hat zwar vergleichsweise größere Kristalle als BST, aber alle anderen relevanten Werte liegen unter denen von BST und SBT. Die BST- und PZT-Körner haben meist runde Kristallformen und neigen bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. bei den dickeren BST-Filmen, nicht zu Verwachsungen. Kristallkanten und Flächen lassen sich nur bei SBT-Schichten deutlich lokalisieren. Bei BST- und PZT-Proben kann man sie bestenfalls erahnen.

Die Entstehung dieser Unterschiede wird von mehreren grundlegenden Faktoren bestimmt, die bei dem Aufbau von polykristallinen Filmen unterschiedliche Auswirkungen haben. Als erster und wichtigster Aspekt ist die Wachstumstemperatur zu nennen. Sie definiert, zusammen mit weiteren Punkten, die thermodynamischen und kinetischen Verhältnisse bei der Ausbildung von Schichten. Das heißt, sie wirkt einerseits auf die entstehende Kristallform, Korngröße, Struktur und Phase des Di/Ferroelektrikums ein, andererseits bestimmt sie die Wachstumsgeschwindigkeit mit. Bei den SBT-Filmen erkennt man sehr gut die damit verbundene Problematik, da sie zwingend eine Rekristallisation unter O₂ angereicherter Atmosphäre benötigen. Wenn eine lange und hohe Temperaturbehandlung durchgeführt wird, bildet sich der Film unter thermodynamischer Kontrolle aus. Dabei entwickelt er beim Sintern der Kristallite große strukturierte Körner, die unregelmäßig verteilt sind und akzentuierte Kanten haben. Bei moderater Temperatur und kurzer Temperzeit entsteht dagegen eine nur teilweise ferroelektrische Schicht, die homogen und relativ feinkristallin erscheint. Es ist also nicht möglich, eine hohe Temperatur zu applizieren, und gleichzeitig kleine gleichmäßig angeordnete Kristallite zu erhalten. Ein homogenes Gefüge und eine Verkleinerung der Körner läßt sich wahrscheinlich nur mit einer Temperung in mehreren Stufen erreichen. Man kann aber auch zuerst eine Schutzschicht aufbringen und anschließend erhitzen, um so die Vergrößerung der Kristalle zu verringern. Bei BST und PZT wird keine hohe Temperatur für die Abscheidung benötigt, weshalb die kinetischen Effekte ein größeres Gewicht erreichen. Aus diesem Grunde entwickeln sich diese Filme mit relativ

kleinen und regelmäßig angeordneten Strukturen. Die mittlere Temperatur fördert außerdem noch das columnare Kristallwachstum der BST- und PZT-Proben. Die hohe Temperatur der SBT-Schichten begünstigt zwar eine säulenartige Kristallform, allerdings kann man diese nicht mehr an dem Verhältnis von Filmstärke zu Korngröße feststellen, sondern nur noch anhand von REM-Querschnitten. Der Größenunterschied von BST und PZT kommt durch die etwas niedrigere Prozeßtemperatur des BSTs zustande. Gleichzeitig sorgt dieser Energieunterschied auch noch für ein langsameres BST-Schichtwachstum. Erstaunlich ist der, nur mittels einer erhöhten Energiezufuhr, hervorgerufene Wandel des vermischten 2D/3D orientierten Filmaufbaus von MOCVD BST bei niedriger Substrattemperatur, hin zum reinen 2D Wachstum mit Übergang in die 3D Form. Es gibt also eine optimale Temperaturzone, bei der die Summe von diversen Energien an der polykristallinen Oberfläche einem Minimum entgegen strebt. Dieser Bereich läßt sich mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse ermitteln und kann dann zur Herstellung eines sehr homogen strukturierten Di/Ferroelektrikums mit niedrigen RMS-, Korngrößen-, Vertiefungs- und maximalen Z-Werten genutzt werden. Allerdings muß diese Zone nicht automatisch bei der niedrigsten noch möglichen Temperatur liegen, da es weitere wichtige formgebende Punkte gibt, die bei der Bildung solcher Schichten eine Rolle spielen. Einer dieser Faktoren ist neben der Temperatur die für die Herstellung der Proben benutzte Wachstumsmethode. Die untersuchten Di/Ferroelektrika wurden mittels Sputtern, MOD und MOCVD Präparation angefertigt. In der Regel ist eine physikalische Technik wie das Sputtern einfach aufgebaut, und relativ leicht zu beherrschen. Die MOCVD Abscheidung ist als chemisches Verfahren von ihrer Apparatur und den Vorgängen im Reaktor meist um ein vielfaches komplexer beschaffen. Beim MOD Prozeß dagegen liegt ein chemisch physikalisches System vor, das mit seiner Komplexität im Bereich des Sputterns anzusiedeln ist. Der direkte Vergleich des gesputterten und MOCVD abgeschiedenen BSTs ergibt, daß die gesputterten Proben generell eine kleinere Körnungsvarianz besitzen, und die Sputtertechnik das columnare Wachstum fördert. Dagegen weisen die MOCVD Filme zu Beginn ihres Wachstums eine Abnahme der Rauigkeit, Grubentiefe und des maximalen Z-Wertes auf, was ihnen auch bei stärkeren Filmen zu leicht niedrigeren Werten verhilft. Die Analyse von MOD und MOCVD SBT-Schichten nach dem Ferroanneal zeigt, daß die MOD Proben, bis auf die sehr ähnliche Korngrößenverteilung, kleinere RMS-, Vertiefungs- und maximale Z-Daten haben als die MOCVD Filme. Diese Werte liegen jedoch insgesamt gesehen deutlich höher als bei den BST-Schichten, und belegen damit wiederum die negative Auswirkung von hohen Temperaturen auf die Strukturgebung dieses Materials. Allerdings hat eine MOD Probe, die noch nicht getempert wurde, RMS-, Korngrößen-, Vertiefungs- und

maximale Z-Werte, die zum Teil sogar noch kleiner als die der BST-Proben sind. Bei einigen Filmen, die mit der reaktiven Abscheidung aus der Gasphase hergestellt sind, fällt eine weitere interessante Tatsache auf, die so nicht bei den Sputter oder MOD Schichten zu beobachten ist. Es scheinen sich immer wieder Störungen des Wachstums in Gestalt von Hillocks, Haze oder dendritischem Inselwachstum einzuschleichen. Um dies zu verhindern, und eine reproduzierbar hohe Schichtqualität zu erlangen, ist es zwingend nötig, die chemischen Reaktionen grundlegend zu verstehen. Mit diesen Erkenntnissen gelingt es dann, die Reaktionsparameter präziser an die Vorgänge im Reaktor anzupassen. Andererseits muß die Substratoberfläche die Umgebungsbedingungen ohne nennenswerte Umwandlungen verkraften. Somit darf die optimale Reaktionstemperatur weder über, noch unterschritten werden, da sich sonst die Energiebilanz des chemischen Systems ändert. Die kinetisch und thermodynamisch sensiblen Teilreaktionen werden damit abgewandelt. Entmischungen oder Bildung anderer Phasen, sowie auch Verwachsungen sind die Folge. Diese Analyse beweist eindeutig, daß der richtige Temperaturbereich für die jeweilige Nukleationstechnik, besonders bei den anfälligeren komplexen Methoden, immens wichtig ist. Und obwohl bei allen Verfahren feinkristalline und homogen ausgebildete Filme entstehen, wird sich wohl das MOCVD Verfahren für die Herstellung von Di/Ferroelektrika durchsetzen. Für diesen Prozeß sprechen das gleichmäßigere Wachstum auf strukturierten Oberflächen und die hohen Wachstumsraten, welche bei gleicher Schichtdicke und Qualität, in teilweise weniger als einem Fünftel der Zeit, die ein Sputterreaktor benötigt, erzielt werden. Die MOD Technik ist für das homogene Aufbringen von Filmen ungeeignet, da sie als Spin-On Methode das Material auf einer dreidimensionalen Struktur nicht gleichmäßig gut verteilt. Ein weiterer Faktor, der die Morphologie der Proben beeinflusst, ist die Wechselwirkung vom Substrat mit der aufzubringenden Schicht, welche zusätzlich auch noch von der Stärke des jeweiligen Films abhängt. Ein zu grobkörniger Untergrund führt, selbst bei nivellierenden Materialien wie BST, zu einer starken Aufrauung und Aufprägung der Unterstruktur. Als Gegenmaßnahme bietet sich bei solchen Problemen ein Ausgleichsfilm oder ein CMP Zwischenschritt auf dem Substrat an. Nur so kann sicher gestellt werden, daß die homogene Feinstruktur des BSTs beim Aufwachsen nicht durch den Untergrund gestört wird. Beachten sollte man auch die Tatsache, daß unterschiedliche Schichtdicken, zu mehr oder weniger starken Zug und/oder Druckspannungen in der Probe führen. In Abhängigkeit von Temperatur und Dicke der Schichten werden die für die jeweilige Schichtdicke spezifischen Druckverhältnisse und Größenverteilungen über das Versintern von Kristalliten ausgeglichen. Sie führen so zu den am Anfang beschriebenen charakteristischen Kristallformen und Größen-

verteilungen. Sofern die Summe dieser Spannungen nicht zu groß wird, ist sie ein Phänomen, das je nach Stärke und Temperatur der Schicht auftreten kann. Gleichwohl wird der weitere Aufbau des Bauelementes dadurch nicht unbedingt gestört. Wenn die Spannung allerdings ein gewisses Maß überschreitet, kann man versuchen, sie durch RTP-Zwischenschritte zu mindern. Auch mit einem Haftvermittler, welcher eine partielle Ablösung des Films verhindert, ist es möglich die spezifischen Drücke auszugleichen.

Die TXRF, REM/EDX-Messungen und XRD- Untersuchungen haben bei einigen Punkten zur Aufklärung von Wachstumsphänomenen beigetragen, da sie, ergänzend zu den vorhandenen Topographieinformationen, auch noch Auskunft über die Elementverteilung und Phase gegeben haben. Obwohl die Totalreflexionsbedingungen auf Grund der rauhen Filme meist nicht erfüllt waren, und man deshalb eher von hochauflösender RFA sprechen sollte, hat ihr Auflösungsvermögen gereicht, um das Fehlen von einzelnen Elementen qualitativ nachzuweisen. Da die TXRF als integrale Meßmethode eine örtliche Auflösung von $\sim 1 \text{ cm}^2$ hat, lassen sich mit ihr nur großflächig auftretende Phänomene, wie beispielsweise Haze analysieren. Mit REM/EDX ist es dagegen machbar, Strukturen bis in den sub μm -Bereich, auf ihre Elemente und Zusammensetzung hin zu untersuchen. Aber auch hier gibt es Einschränkungen, da über das Eindringvolumen (Eindringbirne) des Elektronenstrahls integriert wird, und somit das Spektrum im schlechtesten Fall mehr Volumen als Oberflächeninformation enthält. Daher konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob eventuell ein Unterschied in der Elementzusammensetzung des Bulks, sowie den dendritisch gewachsenen Inseln vorhanden ist. Um diese Frage zu klären, müßte man einen erheblich größeren Aufwand betreiben, weil in diesem Fall nur noch mit hochauflösender Elementanalyse im TEM ein Ergebnis zu erlangen wäre.

Bei den Nukleationsexperimenten von BST und PZT hat sich zum Schluß immer die wichtige Frage gestellt; wann ein Film hinreichend gut geschlossen ist, um nur noch minimale Leckströme zuzulassen. Es konnte gezeigt werden, daß markante Veränderungen im Erscheinungsbild der Probe einen Hinweis auf diesen Punkt liefern. Auch mit Modellen, die AFM-Höhendaten für eine Extrapolation von Kurzschlüssen im SBT nutzen, lassen sich erste Aussagen dazu machen. Diese Vorgehensweise gibt jedoch bestenfalls einen groben Bereich an, und ist überdies mit vielen Fehlerquellen behaftet. Um hier genauere, und in einigen Fällen sogar semiquantitative Resultate zu erhalten, bietet es sich an, eine Kombination aus STM und AFM zu benutzen, das sogenannte C-AFM.

Mit Hilfe der Rastersondenmikroskopie und den hier verwendeten Analysemethoden sind die Materialien BST, PZT und SBT hochauflösend untersucht worden. Es konnte gezeigt werden,

daß die Topographie der di/ferroelektrischen Schichten von mehreren Aspekten bestimmt wird. Zu den wichtigsten gehören das Abscheidungsverfahren, genauso wie die Wechselwirkung des Substrats mit dem aufwachsenden Film. Gesteuert werden deren komplexe Zusammenhänge über den wichtigsten Parameter; die Temperatur. Nur dann wenn man diesen Punkt eingehend analysiert hat, und seine Auswirkungen auf die verschiedenen Schichtsysteme genau kennt, ist die Herstellung von nutzbaren Schichten für FeRAMs möglich.

4.4 Elektrische Charakterisierung von BST-, PZT- und SBT-Filmen

Die Erforschung von neuartigen Materialien, die für den Einsatz in zukünftigen Speichertechnologien (z.B. FeRAM) bestimmt sind, besteht aus vielen unterschiedlichen Teilbereichen. Als erstes müssen die Mechanismen der Oberflächenausbildung von einzelnen Filmen und den aus ihnen entstehenden Schichtsystemen untersucht und verstanden werden. Mit diesem Wissen ist man in der Lage, die Morphologie und Qualität der verschiedenen Filme zu optimieren. Neben der topographischen Analyse von Di- und Ferroelektrika gibt es einen zweiten sehr wichtigen Aufgabenbereich, der parallel zu der Strukturoptimierung durchgeführt werden muß, nämlich die elektrische Charakterisierung dieser Materialien. Bei diesen Untersuchungen kommt es in erster Linie darauf an, das elektrische Verhalten und die auftretenden Phänomene, sowohl qualitativ als auch quantitativ zu erfassen ^[104,105]. Die so gewonnenen Ergebnisse werden ständig mit den oberflächenrelevanten Werten verglichen, und erst wenn die elektrischen Anforderungen und die Topographie der Schichten im Rahmen der Vorgaben liegen, ist die Entwicklung abgeschlossen. Für die elektrische Charakterisierung von Di/Ferroelektrika werden primär C/V Kurven und I/V Kennlinien aufgezeichnet. Aus den C/V Kurven ermittelt man die remanente Polarisation und koerzitiv Feldstärke. Die I/V Kennlinien geben unter anderem Aufschluß über die Leckströme der polykristallinen Filme. Außerdem wird noch die Zuverlässigkeit der Materialien über mehr als 10^{12} Schaltzyklen getestet, um festzustellen, ob nach diesen Durchläufen irgend eine Art von Veränderung der C/V oder I/V Charakteristik stattgefunden hat. Solche unter Umständen auftretenden Abweichungen, die in Form von Kurvenverschiebungen oder elektrischer Materialermüdung vorkommen, werden als Imprint und Fatigue bezeichnet (siehe Kapitel III.). Die normalerweise dazu verwendeten Testverfahren messen bei den teilweise über $10000 \mu\text{m}^2$ großen Teststrukturen, die zuvor erwähnten elektrischen Kenngrößen. Da alle Verfahren diese Daten nur integral erfassen können, ist es bis dato noch nicht möglich gewesen, Aussagen über Bereiche zu erhalten, die in etwa den Abmessungen späterer Speicherkondensatoren entsprechen ($0,5\text{-}0,25 \mu\text{m}^2$). Die Rastersondenmikroskopie eröffnet hier erstmalig die Chance, sowohl Topographie als auch elektrische Parameter, simultan und mit hoher lateraler Auflösung ($10\text{-}50 \text{ nm}$), zu untersuchen ^[106-109].

4.4.1 Elektrostatische Kraft Mikroskopie (EFM) an PZT- und SBT-Oberflächen

4.4.1.1 Das zugrunde liegende Polarisationsexperiment

Um die ferroelektrischen Eigenschaften von PZT und SBT mit dem EFM zu untersuchen, mußte zuerst ein Experiment entwickelt werden, mit dem man die verschiedenen Anforderungen an die Filme qualitativ überprüfen kann. Dieser Versuch soll einerseits Auskunft über die Polarisierbarkeit in verschiedenen Richtungen geben, andererseits gegebenenfalls vorhandene Inhomogenitäten und andere Phänomene mit hoher Auflösung abbilden. Das nach diesen Vorgaben konzipierte Experiment besteht aus drei Teilschritten, und wird wie folgt durchgeführt (siehe Abb. 4.4.1.1-1). Als erstes wird die leitfähige Meßspitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht und die Spannung $+U_{\text{pol}}$, welche maximal 20 Volt beträgt (typisch: 5 V), angelegt. Die verwendete Spannung hängt direkt von der Schichtdicke ab, da sie die zum Polarisieren nötige Feldstärke vorgibt. Als zweites scannt man ein $5 \times 5 \mu\text{m}$ großes Feld zweimal im Kontakt-Modus (AFM) ab (1.). Sodann wird der Scanbereich auf $1 \times 1 \mu\text{m}$ verkleinert, die inverse Spannung $-U_{\text{pol}}$ angelegt und ebenfalls zweimal über die Probe gerastert (2.). Zum Abschluß zieht man die AFM-Spitze zurück, und untersucht im EFM-Modus einen $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen Bereich auf dem Ferroelektrikum (3.). Die Abbildung der Probe erfolgt bei einer Lifthöhe von 20-80 nm und einem Potential von 0-0,5 Volt an der Spitze.

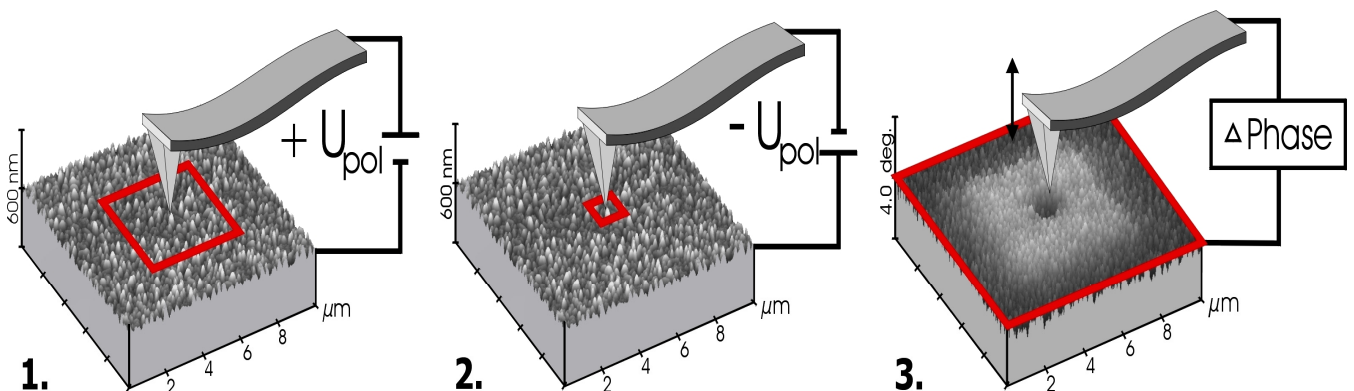


Abb. 4.4.1.1-1 Schematischer Ablauf des Polarisationsexperimentes

Die EFM-Aufnahme besteht aus zwei Bildern, einem topographischen und einem elektrostatischen, die simultan erstellt werden. Bei der Topographieabbildung handelt es sich um ein im Tapping-Modus aufgezeichnetes Bild. Die Elektrostatik/Polarisation der Probe wird als Phasenverschiebung der Cantileveroszillation im Lift-Modus erfaßt. Nur wenn die

Polarisation und inverse Polarisation orthogonal zur Oberfläche ausgerichtet sind, können sie mit voller Signalstärke vom EFM abgebildet werden. Mit diesem Versuch wird der Lese/Schreib Zyklus eines FeRAM-Kondensators nachgestellt ^[110]. Die Spitze ersetzt dabei den metallischen Kontakt des Pt-Films, das mehrfache Abrastern eines Bereiches beschreibt die Fläche der oberen Kondensatorelektrode.

Bei den ersten Testversuchen ist bei den Arbeitsschritten 1. und 2. der Tapping-Modus benutzt worden. Es hat sich allerdings nach einigen Anläufen gezeigt, daß die applizierte Feldstärke durch die Entfernungsschwankung der oszillierenden Spitze zu stark gemindert wird, womit eine Polarisation so nicht mehr möglich ist. Eine vollständige Polarisation kann daher ausschließlich im Kontakt-Modus realisiert werden, da nur beim Kontakt mit der Probe die räumliche Nähe ausreicht, um über die Spitze die volle Feldstärke nutzen zu können. Dieses Experiment wurde zum erstenmal erfolgreich auf einer 700 nm starken PZT-Schicht ausgeführt und mit dem EFM analysiert (Abb. 4.4.1.1-2).

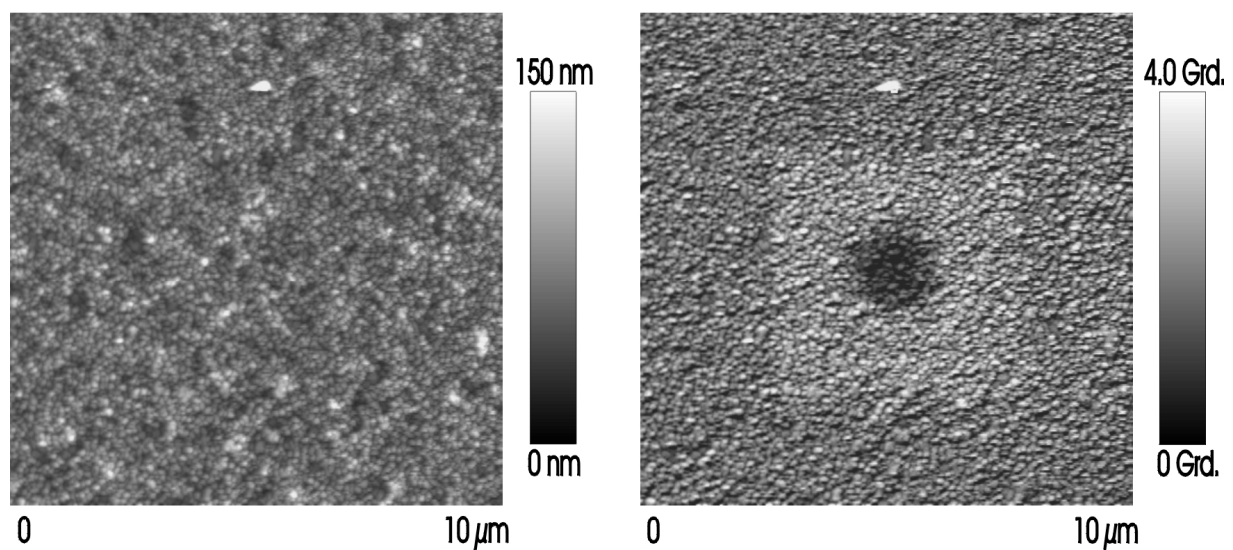


Abb. 4.4.1.1-2 Topographie (links) und Elektrostatik (rechts) eines 700 nm dicken PZT-Films, aufgenommen mit dem dritten Schritt des zuvor beschriebenen Polarisationsexperimentes ($U_{\text{pol}} = \pm 20 \text{ V}$)

Das Phasenbild zeigt deutlich, daß die Polarisation und inverse Polarisation gelungen sind. Die Kanten der äußeren Region heben sich klar vom unpolarisierten Bereich ab. Außerdem sind im 5 μm Feld keine nennenswerten Unregelmäßigkeiten zu erkennen. Beim inneren Feld sind die Kanten ein wenig verschwommen, weswegen man besser von kurzen Übergangsbereichen sprechen sollte. Unabhängig davon ist auch hier die Fläche relativ homogen

polarisiert worden. Die $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche hat zur $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche eine Phasendifferenz von $1,6^\circ$. Der Unterschied zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereich und der unpolarisierten Restfläche liegt bei einer Phasendifferenz von $0,5^\circ$ ¹. Ohne Berücksichtigung der polarisierten Regionen beträgt der maximale Phasenunterschied $10,4^\circ$ über die gesamten $10 \times 10 \mu\text{m}$, und ihr RMS-Wert liegt bei $0,7^\circ$ ².

Die gesamte Polarisation ist beim PZT direkt nach der Herstellung, bedingt durch die angewandte Wachstumstechnik, orthogonal zum Film ausgerichtet^[111]. Es sollte an sich keine nennenswerte Phasenverschiebung zu entdecken sein, da das EFM primär nur bei Polarisationsunterschieden einen Kontrast liefert. Es ist aber trotzdem ein Phasenunterschied von maximal $10,4^\circ$ vorhanden. Außerdem ist es möglich, über den gesamten Bildbereich die Kristallstruktur des PZTs, mit seinen Erhöhungen und Vertiefungen, in der Phasenabbildung wiederzufinden. Besonders gut zeigt sich dies an dem großen Partikel im oberen Drittel der Topographieaufnahme (Abb. 4.4.1.1-2), der im Phasenbild wieder an derselben Stelle auftaucht. Diese Artefakte können eigentlich nur durch eine sehr rauhe Morphologie, oder die Meßmethode selbst, hervorgerufen worden sein.

Um einen Eindruck zu bekommen, wie die MOD SBT-Probe (siehe Kapitel 4.3.7.1) direkt nach dem Ferroanneal, ohne die Einwirkung von elektrischen Feldern aussieht, wurde vor dem Polarisationsexperiment eine EFM-Aufnahme der Oberfläche gemacht (Abb. 4.4.1.1-3).

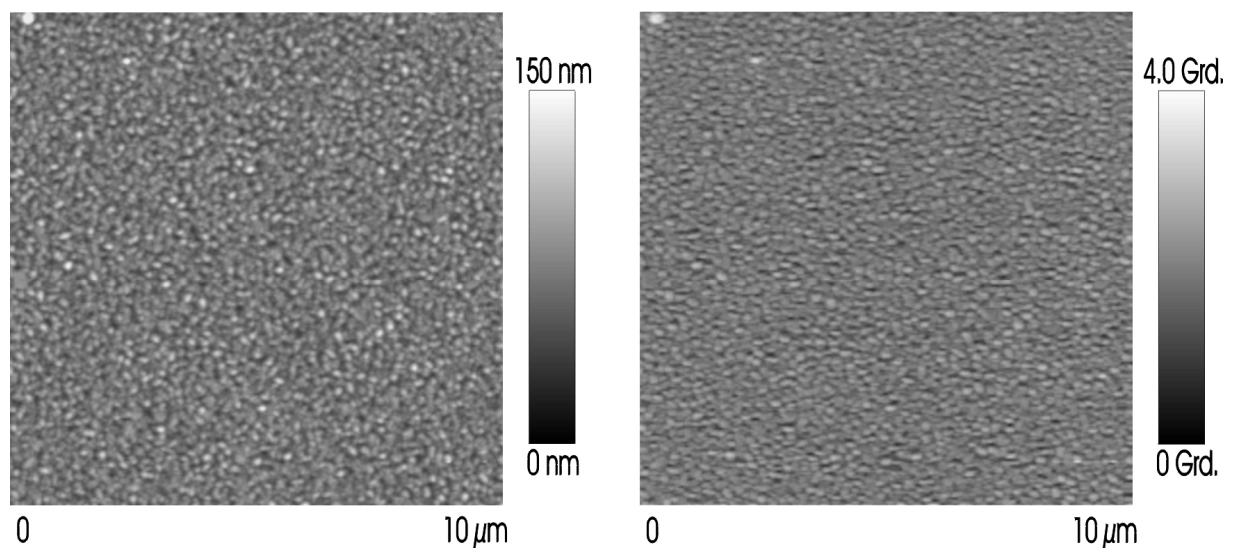


Abb. 4.4.1.1-3 Topographie (links) und Elektrostatik (rechts) eines 260 nm dicken MOD SBT-Films, EFM-Aufnahme nach dem Ferroanneal ohne gezielte Polarisierung

¹ Die Ermittlung der Daten erfolgt über ein gemittelttes Höhenlinienprofil (siehe Kapitel 4.4.1.3)

² Die Daten wurden wie bei Topographieaufnahmen ermittelt, nicht über ein gemittelttes Höhenlinienprofil

Die SBT-Schicht hat direkt nach der Temperung eine maximale Phasendifferenz von $3,5^\circ$ und eine RMS-Rauigkeit von $0,4^\circ$. Auf dem elektrostatischen Bild des SBTs lassen sich nach dem Ferroanneal keine Vorzugsrichtungen oder Polarisationsbereiche erkennen. Allerdings findet man, analog zum PZT-Film, auch bei dieser Probe die Erhebungen und Gruben der SBT-Struktur als erhöhtes bzw. erniedrigtes Phasensignal in der EFM-Aufnahme wieder. Somit ist es hier ebenfalls nicht gelungen, ein artefaktfreies Bild aufzunehmen, da die Topographie der SBT-Probe nur unvollständig aus der Phasenaufnahme eliminiert werden konnte.

Als nächstes wurde dann auf diesem 260 nm dicken MOD SBT-Film das Polarisationsexperiment gemacht, um zu ermitteln wie ihr Polarisationsverhalten ist (Abb. 4.4.1.1-4).

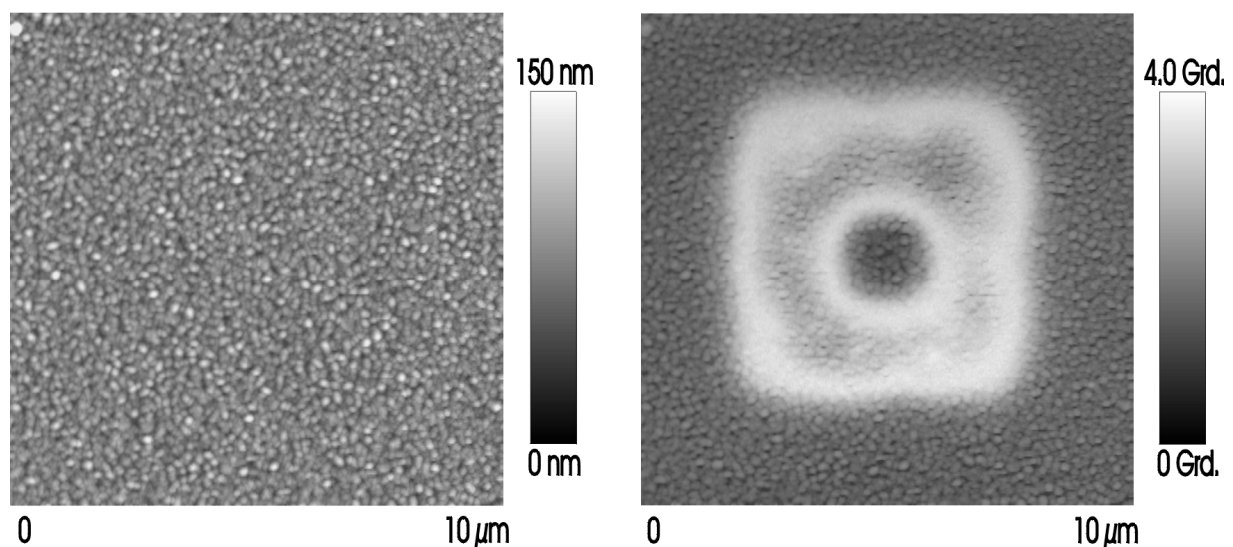


Abb. 4.4.1.1-4 Topographie (links) und Elektrostatik (rechts) eines 260 nm dicken MOD SBT-Films, aufgenommen mit dem dritten Schritt des zuvor beschriebenen Polarisationsexperimentes ($U_{\text{pol}} = \pm 20\text{V}$)

Das Elektrostatikbild dieser Schicht zeigt, daß die Polarisation in beide Richtungen erfolgreich gewesen ist. Von der $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche zur $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche ist eine Phasendifferenz von $2,0^\circ$ vorhanden. Zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereich und der unpolarisierten Restfläche liegt eine Phasendifferenz von $0,7^\circ$. Über die gesamten $10 \times 10 \mu\text{m}$ beträgt die maximale Phasendifferenz $6,4^\circ$, und der RMS-Wert liegt, ohne Berücksichtigung der polarisierten Regionen, bei $0,9^\circ$. Primär fällt bei dieser Probe auf, daß die Polarisationsantwort ungleichmäßig verteilt ist, und besonders stark an den Rändern der $5 \mu\text{m}$

und 1 μm großen Felder auftritt. Darüber hinaus verschwimmen die Kanten von beiden Flächen an den Rändern merklich. Die zum Polarisieren von SBT-Proben nötige Feldstärke, beträgt 300 kV/cm, was bei 260 nm Schichtdicke einer Spannung von 7,8 Volt entspricht. Es ist jedoch beinahe mit dem Dreifachen der notwendigen Spannung gearbeitet worden (20 Volt). Daher ist es wahrscheinlich, daß die erhöhte Feldstärke freie Ladungsträger auf/an der Oberfläche erzeugt hat. Erklären läßt sich die unterschiedliche Phasenverschiebung auf den Flächen nur durch die unterschiedliche, mittlere Aufenthaltsdauer der AFM-Spitze an einem Meßpunkt und den dabei von ihr erzeugten Ladungen. Zweitens wäre noch zu bemerken, daß, analog zu den Elektrostatikbildern der zuvor untersuchten Ferroelektrika, bei diesem Film gleichfalls Topographieartefakte in der EFM-Aufnahme vorhanden sind.

Zusammenfassung und Deutung:

Die Polarisationsexperimente haben bewiesen, daß verschiedene Ferroelektrika mit einer leitenden AFM-Spitze einwandfrei, in beide Richtungen orthogonal zum Film (nach oben und nach unten), polarisiert werden können. Außerdem muß das elektrische Feld der Spitze die Hauptpolarisationsachse von PZT und SBT ausgerichtet haben, da nur diese Achse eine so ausgeprägte Antwort im Phasensignal aufweist. Somit wurde ein Großteil der ferroelektrischen Domänen, bei den columnar gewachsenen Materialien PZT und SBT, orthogonal zur Schicht ausgerichtet. Wäre dies nicht der Fall, müßte es im Polarisationsbild Zonen geben, die keine oder nur eine unvollständige Ausrichtung besitzen. Zusätzlich hat die hohe Feldstärke vermutlich freie Ladungsträger auf der Oberfläche generiert.

Die Auswertung der EFM-Aufnahmen hat leider auch gezeigt, daß die Phasendarstellung ein Mischsignal aus Phase und einem geringen Anteil Topographie ist, da sich die Morphologie der Proben unterschwellig in der Phasendarstellung widerspiegelt. Der für die Messung verwendete Lift-Modus ist in erster Linie für glatte Oberflächen geeignet, weil dort die geringsten Abstandsschwankungen zwischen Schicht und Spitze beim Liftscan auftreten. Probleme gibt es dann, wenn die Rauigkeit der polykristallinen PZT- und SBT-Filme, besonders im Bereich von Kristallflanken, für Abstandsunterschiede sorgt, und das resultierende elektrische Feld zusätzlich durch die räumliche Nähe/Entfernung verstärkt bzw. abschwächt. Diese Modulation des elektrischen Feldes durch die Topographie ist ein Artefakt dieser Meßmethode, welches immer bei der Analyse rauher Materialien als fester Bestandteil in der EFM-Abbildung auftauchen wird. Ein unerwünschter Nebeneffekt ist außerdem der durch die Phasenschwankungen verursachte Auflösungsverlust. Neben der Lifthöhe und dem

Spitzenradius ist auch dieser Effekt für die schlechtere Auflösung des EFMs verantwortlich (siehe Kapitel 2).

Die Versuche mit der SBT-Schicht haben ergeben, daß eine zu hohe Polarisationsspannung für die verwendete Schichtdicke angelegt wurde. Die Folge dieser überhöhten Feldstärke ist vermutlich eine Generierung von freien Ladungsträgern auf der Oberfläche. Belegen läßt sich diese Annahme an Hand der im Vergleich zum PZT bis zu $0,4^\circ$ höheren Phasendifferenz des SBTs in den polarisierten Flächen, obwohl PZT die höhere remanente Polarisation besitzt. Andererseits wird diese Vermutung durch das scheinbar unregelmäßig polarisierte und an den Kanten leicht verlaufend wirkende $5 \times 5 \mu\text{m}$ große Polarisationsfeld gestützt. Da bei einem Spannungsüberschuß von 12,2 Volt garantiert der gesamte Film polarisiert worden ist, müssen die Schwankungen von ungleichmäßig erzeugten Ladungen auf der Probe stammen. Erklären läßt sich dies durch die Tatsache, daß die Spitze aus regeltechnischen Gründen an den Umkehrpunkten einer Scanzeile länger verweilen muß. Das gleiche macht sie auch am Anfang und Ende eines Scans. Da die Spitze an diesen Punkten besonders lange verbleibt, kann dort im zeitlichen Mittel eine erhöhte Feldstärke wirken, und neben der Polarisation werden mehr freie Ladungsträger als auf dem Rest des Weges erzeugt. Um eine optimale AFM-Aufnahme zu erhalten, vermißt man immer eine etwas größere Fläche als angegeben, und schneidet den Randbereich in der Abbildung dann ab. Diese Übergröße ist dafür verantwortlich, daß die Ränder im Polarisationsexperiment scheinbar verlaufen. Darüber hinaus ergibt eine Vermessung der Felder, daß sie um $\sim 10\%$ größer sind als der in die Software eingegebene Wert.

Vergleicht man die statistischen Daten von PZT und SBT, so weist die PZT-Probe einen maximalen Z-Wert von 126 nm auf, und ihre RMS-Rauhigkeit liegt bei 15 nm. Die SBT-Schicht hat dagegen mit 151 nm eine um 25 nm größere maximale Höhendifferenz, und ihr RMS-Wert beträgt 14 nm. Dies ergibt für SBT, im Vergleich mit PZT, einen geringfügig stärkeren Höheneinfluß, und damit verbunden, einen höheren Beitrag zum Phasenbild. Trotzdem ist die maximale Phasendifferenz des PZT-Films um 4° größer als beim SBT. Daß PZT die höhere remanente Polarisation besitzt ^[112], läßt sich somit auch mikroskopisch an Hand der stärkeren Phasenantwort bestätigen. Durch die Auswertung all dieser Daten ist es, wenn auch nur qualitativ, gelungen, etwas über die grundlegenden Unterschiede zwischen beiden Materialien herauszufinden. Auch wenn es auf Grund der zuvor genannten Einschränkungen vielleicht nur zum Teil gelingt, die Feinstruktur der polarisierten Fläche aufzulösen.

4.4.1.2 Oberflächenpotential Mikroskopie an PZT und SBT

Zur Absicherung der EFM-Ergebnisse ist es sinnvoll, das EFM-Polarisationsexperiment mit anderen SPM-Methoden, die ebenfalls für die Analyse von elektrischen Eigenschaften geeignet sind, zu verifizieren (siehe Kapitel II.). Zu diesen Methoden gehört unter anderem die Oberflächenpotential Mikroskopie. Bei dieser Technik gleicht ein zusätzlicher Regelkreis, simultan zur Topographie (Tapping-Modus), das Potential der Spitze an das der Schicht an (Lift-Modus). Das dazu benötigte Potential wird in einem zweiten Bild neben der topographischen Abbildung wiedergegeben. Als erstes wurde das auf dem 700 nm dicken PZT-Film durchgeführte Experiment mit der Oberflächenpotential Mikroskopie untersucht (Abb. 4.4.1.2-1).

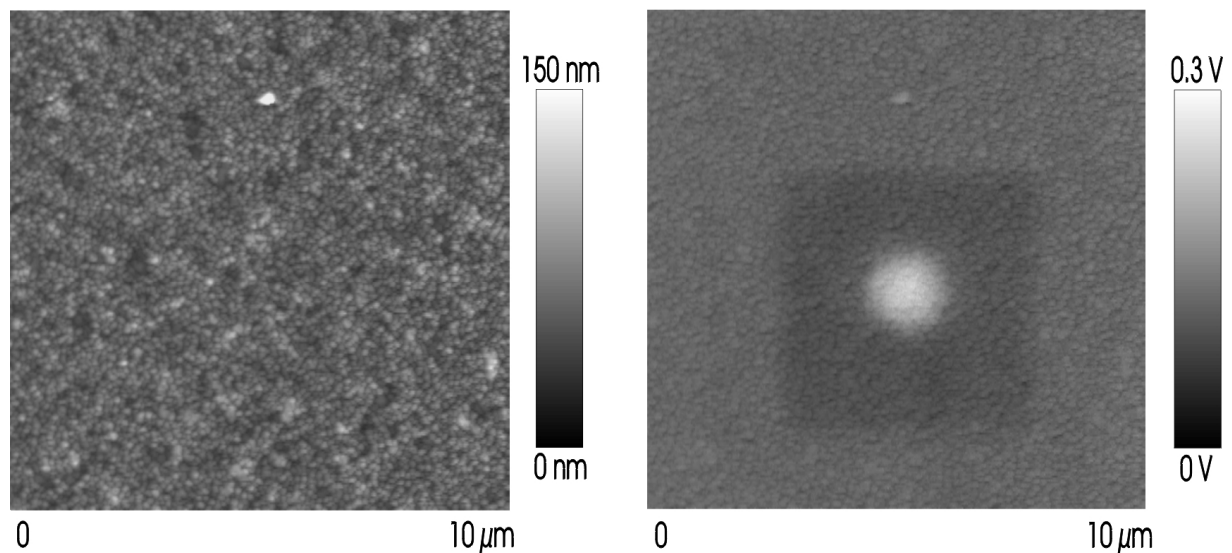


Abb. 4.4.1.2-1 Topographie (links) und Oberflächenpotential (rechts) eines 700 nm dicken PZT-Films, aufgenommen nach der EFM-Untersuchung des bei 4.4.1.1-2 durchgeführten Polarisationsexperimentes ($U_{\text{pol}} = \pm 20 \text{ V}$)

Die Potentialabbildung zeigt deutlich, daß es analog zur EFM-Aufnahme gelungen ist, das Ferroelektrikum in beide Richtungen zu polarisieren. Die Flächen sind homogen polarisiert und heben sich klar von einander, sowie zum unpolarisierten Bereich hin, ab. Auch bei dieser Abbildungstechnik wirken die Kanten des kleinen Feldes verlaufen. Die Potentialdifferenz von der $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Fläche zur $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche beträgt 124 mV. Zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereich und der unpolarisierten Restfläche liegt der Potentialunterschied bei 34 mV.

Ohne Berücksichtigung der polarisierten Regionen hat die Restfläche der $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen Aufnahme eine maximale Potentialdifferenz von 118 mV, und ihr RMS-Wert liegt bei 10 mV. Im Potentialbild sind, genau wie beim EFM, Topographieartefakte vorhanden. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da beide Methoden mit dem Lift-Modus arbeiten. Allerdings fällt der Struktureinfluß in der Oberflächenpotential Mikroskopie Aufnahme um einiges kleiner aus als beim Phasenbild des EFM. Am besten erkennt man diesen Unterschied an dem Partikel, der im oberen Drittel der Abbildung liegt. Er ist in der EFM-Aufnahme für die größte Phasenverschiebung verantwortlich (60°). Dagegen ist sein Potential in Abb. 4.4.1.2-1 kleiner (105 mV) als die Potentialdifferenz der beiden Flächen zueinander (124 mV)¹.

Um die Reproduzierbarkeit der EFM-Ergebnisse zu überprüfen, wurde nach der Analyse des PZT-Films, die 260 nm starke MOD SBT-Schicht (direkt nach dem Ferroanneal) mit dem Oberflächenpotential Mikroskop untersucht (Abb. 4.4.1.2-2).

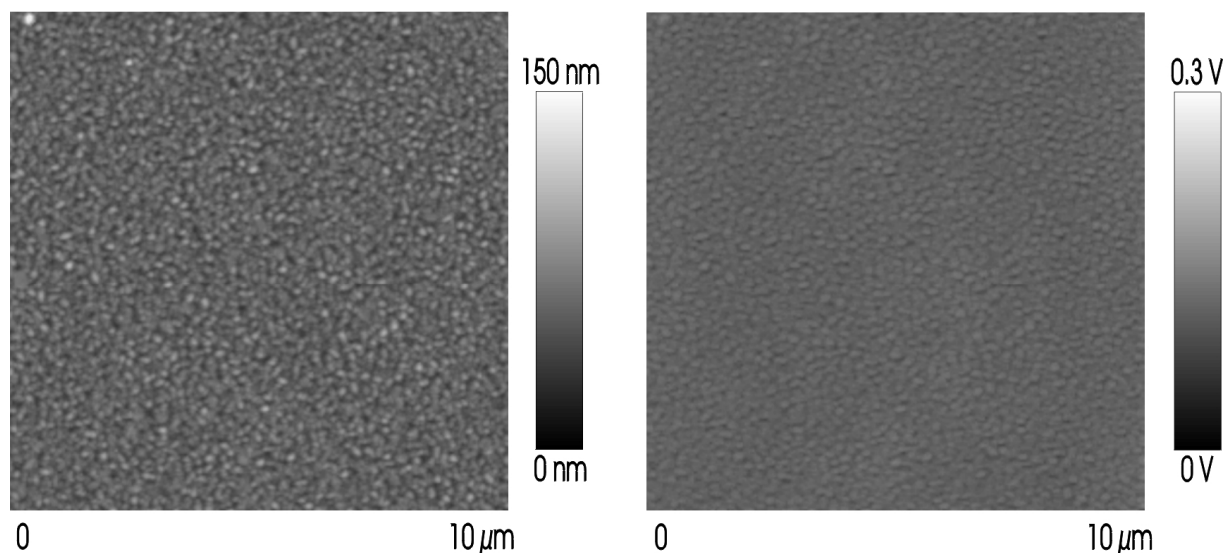


Abb. 4.4.1.2-2 Topographie (links) und Oberflächenpotential (rechts) eines 260 nm dicken MOD SBT-Films (nach dem Ferroanneal ohne gezielte Polarisierung)

Das Oberflächenpotentialbild des SBTs besitzt eine maximale Potentialdifferenz von 122 mV und sein RMS-Wert beträgt 11 mV. Die Potentialaufnahme zeigt keine Polarisationsbereiche oder Vorzugsrichtungen auf dem unbehandelten Film. Auch bei dieser Abbildung kann man die Struktur des polykristallinen SBTs im Potentialbild wiederfinden. Die Oberflächenpotential Mikroskopie- und EFM-Analyse haben einheitlich ergeben, daß auf der unpolarisierten

¹ EFM und Oberflächenpotential Mikroskopie reagieren unterschiedlich auf topographische Störungen (verschiedene Messprinzipien), daher kann es sich auch um ein Artefakt der beiden Meßmethoden handeln

SBT-Probe keine partiell ausgerichtete Polarisation, oder statistisch verteilte Polarisation, vorhanden ist. Darüber hinaus besitzt die Oberflächenpotential Mikroskopie Abbildung, analog zum EFM-Bild, immer Topographieartefakte, die nicht entfernt werden können.

Zum Abschluß des Vergleichs wurde dann noch das Polarisationsexperiment auf dem 260 nm dicken MOD SBT-Film nach der EFM-Analyse mit dem Oberflächenpotential Mikroskop untersucht (Abb. 4.4.1.2-3).

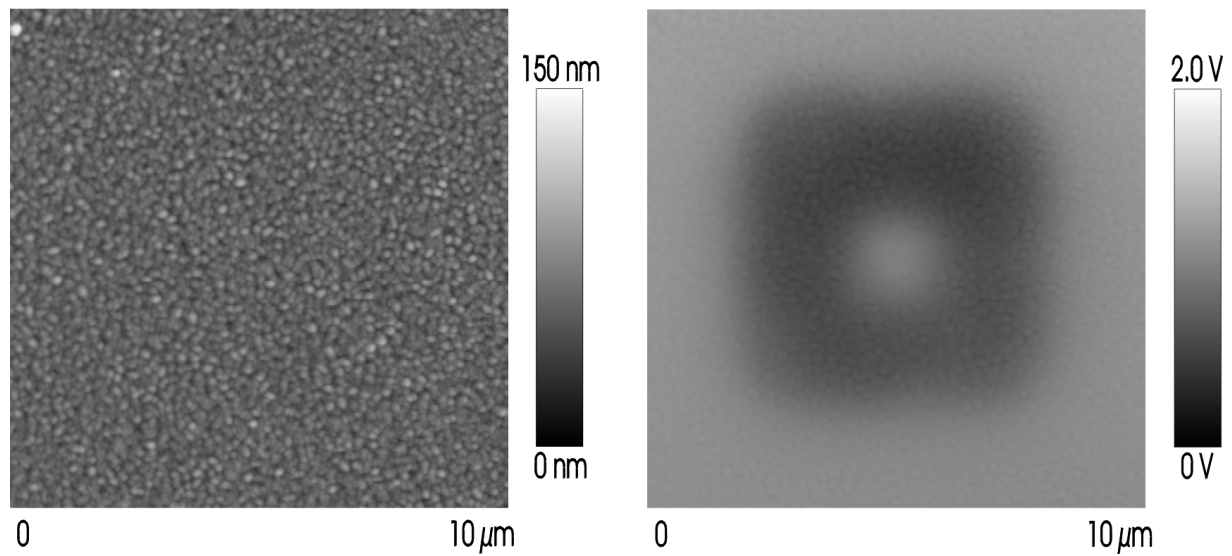


Abb. 4.4.1.2-3 Topographie (links) und Oberflächenpotential (rechts) eines 260 nm dicken MOD SBT-Films, aufgenommen nach der EFM-Untersuchung des bei 4.4.1.1-4 durchgeführten Polarisationsexperimentes ($U_{\text{pol}} = \pm 20 \text{ V}$)

Auf dem Oberflächenpotentialbild erkennt man eindeutig die in beide Richtungen vorhandene Polarisation. Die $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche hat zur $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche eine Potentialdifferenz von 582 mV. Zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereich und der unpolarisierten Restfläche liegt eine Potentialdifferenz von 822 mV. Über die gesamten $10 \times 10 \mu\text{m}$ beträgt die maximale Phasendifferenz 284 mV, der RMS-Wert liegt, ohne Berücksichtigung der polarisierten Regionen, bei 29 mV.

Bei genauerer Betrachtung der Polarisationsflächen fällt auf, daß sie eine ungleichmäßige Potentialverteilung besitzen. Die Kanten können nur schlecht lokalisiert werden, da sie weitläufige Übergänge aufweisen. Außerdem hat der unpolarisierte Restbereich zum $5 \times 5 \mu\text{m}$ Feld einen so großen Potentialunterschied, daß sein Potential geringfügig höher ist, als das der $1 \times 1 \mu\text{m}$ großen Fläche. Da bei dieser Probe, durch die überproportional hohe Spannung, Ladungen auf der SBT-Schicht erzeugt wurden, müssen diese bei der Oberflächenpotential

Mikroskopie zusätzlich zur Polarisierung kompensiert werden. Daher erscheint die Potentialdifferenz der $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche zum unpolarisierten Bereich größer als sie in der Realität ist. Das $1 \times 1 \mu\text{m}$ große Feld hat im Vergleich dazu eine entgegengesetzte Polarisierung, und die hohe Ladung kompensiert einen Teil der Polarisierung, welche dadurch geringer erscheint als sie in Wirklichkeit ist. Deshalb hat sie ein vermeintlich kleineres Potential als die unpolarisierte Restfläche. Selbst bei dieser, von den generierten Ladungen, stark veränderten Potentialabbildung, ist der Topographieeinfluß der Probe unverkennbar. Mit diesem Bild kann man belegen, daß das Oberflächenpotential Mikroskop sehr empfindlich auf Oberflächenpotentiale reagiert. Im Vergleich zum EFM hat sich die gesamte Potentialskala durch die freien Ladungen nicht nur vergrößert, sondern zusätzlich ist sie auch noch verschoben worden, abhängig von der Polarisierungsrichtung, welche zusammen mit der freien Ladung zu einer Verstärkung/Abschwächung des scheinbaren Potentials führte.

Zusammenfassung und Deutung

Die Ergebnisse der EFM-Analysen konnten mit Hilfe der Oberflächenpotential Mikroskopie Untersuchungen einwandfrei verifiziert werden. Es wurde gezeigt, daß es möglich ist, ferroelektrische PZT- und SBT-Schichten orthogonal zu polarisieren. Die erzeugte Polarisierung ist homogen, und die Bereiche haben eine klare Abgrenzung zur restlichen Oberfläche. Auch die Potentialaufnahmen der Oberflächenpotential Mikroskopie sind mit Topographieartefakten behaftet, welche detailliertere Aussagen über einzelne Kristallite extrem erschweren. Allerdings beeinflußt die Struktur der Filme die Phasenabbildung des EFMs viel stärker als das Potentialbild der Oberflächenpotential Mikroskopie. Dies belegen verschiedene Störungen, die bei der Oberflächenpotential Mikroskopie immer zu niedrigeren Signalen führen. Darüber hinaus haben die Oberflächenpotential Mikroskopie Aufnahmen das Vorhandensein von freien Ladungen, die durch das Polarisierungsexperiment auf der Oberfläche erzeugt wurden, bestätigt. Der genaue Vergleich von innerem und äußerem Feld weist eine unterschiedlich hohe Potentialantwort auf, bei der das innere Feld in der Regel ein fast doppelt so hohes Potential hat. Bei den EFM-Bildern zeigt auch immer das $1 \times 1 \mu\text{m}$ Feld eine viel höhere Phasenverschiebung als das $5 \times 5 \mu\text{m}$ große Feld. Es kann sich dabei nur um Ladungsgenerierung handeln, aber nicht um eine Polarisierungserscheinung, da nur auf den kleinen Feldern das erhöhte Phasensignal zu sehen ist. Erklären kann man dies über die Scanparameter. Sie führen dazu, daß die kleinere Fläche von der Spitze in einem viel feineren Raster abgefahren wird, da die Linienzahl (256) gleichbleibt. Ebenso verringert sich

die Rastergeschwindigkeit von 3 $\mu\text{m/s}$ beim 5x5 μm Bereich (0,6 Zeilen/Sekunde) auf 1 $\mu\text{m/s}$ für den 1x1 μm Scan (1 Zeilen/Sekunde). Somit wird bei kleineren Meßbereichen im zeitlichen Mittel mehr Feldstärke pro Flächeneinheit appliziert als bei größeren Scans. Außerdem kann ein erweiterter Wirkungsbereich der angelegten Feldstärke, welcher über die reine Kontaktfläche der pyramidalen Spitze (ca. 200-3200 nm^2) hinaus geht, zusätzliche Ladungen auf dem Film erzeugt haben. Interessant ist auch, daß die Oberflächenpotential Mikroskopie bei der Abbildung von Ladungen mit einer Potentialerhöhung offenbar empfindlicher reagiert als das EFM.

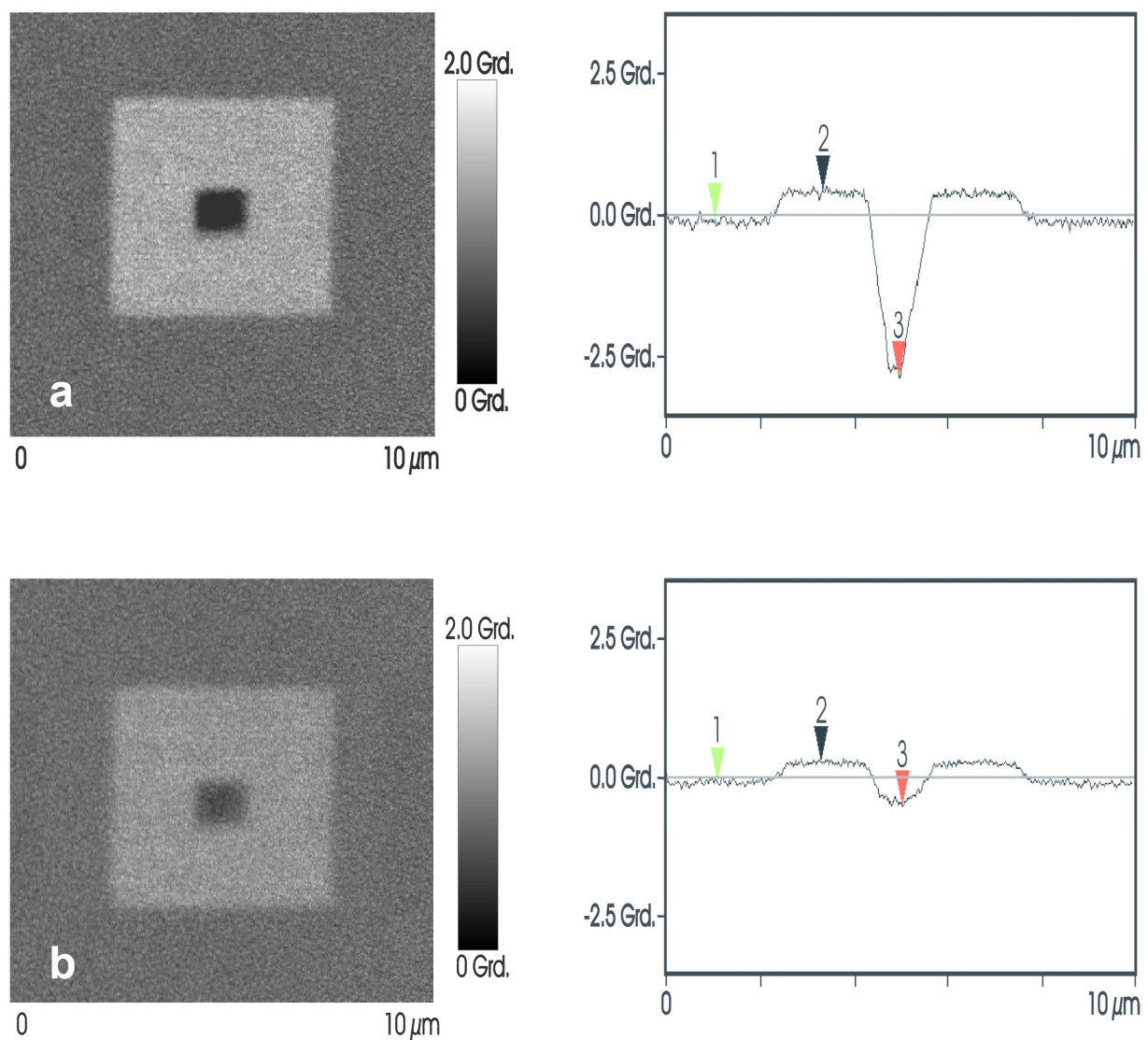
Auf den ferroelektrischen Proben haben beide Sondenmikroskopien ihre Qualität bei elektrischen Analysen bewiesen. Die Oberflächenpotential Mikroskopie Aufnahmen erreichen die gleiche Auflösung und Qualität, die auch die EFM-Bilder besitzen. Dies ist nicht weiter überraschend, da beide Methoden mit der gleichen Spitze arbeiten, sowie den Lift-Modus benutzen. Darum sind einige Effekte sehr ähnlich. Andere haben, bedingt durch die verschiedenen Meßmethoden, durchaus Unterschiede. Da beim EFM immer nur ein sehr kleines Potential an der Meßspitze anliegt, ist es für eine möglichst schonende Untersuchung der Proben prädestiniert. Bei der Oberflächenpotential Mikroskopie können auf Grund des Meßverfahrens zum Teil einige Volt an der Meßsonde anliegen. Dadurch steigt die Gefahr der ungewollten Polarisationsveränderung stark an.

4.4.1.3 Vortäuschung von Polarisation durch Ladung und ihre Eliminierung

Bei den EFM und Oberflächenpotential Mikroskopie Untersuchungen der PZT- und SBT-Proben besteht der begründete Verdacht, daß durch zu hohe Polarisationspotentiale, und die damit verbundene enorme Feldstärke, freie Ladungen erzeugt werden. Da allerdings Polarisation, jedoch nicht generierte Ladung abgebildet werden soll, ist es notwendig, den durch Ladung vorgetäuschten Polarisationsanteil zu ermitteln. Um artefaktfreie Bilder zu erhalten, muß man außerdem auch noch eine geeignete Beseitigungsmethode für die Ladungen entwickeln. Besser wäre es allerdings dafür zu sorgen, daß Ladungen erst gar nicht entsteht. Die Schichtdicke wird in der Regel als Mittelwert angegeben, das Verhalten des Interfaces zwischen Spitze und Probe kann teilweise nur abgeschätzt werden. Aufgrund dieser Schwankungen ist es nur bedingt möglich, die genau benötigte Feldstärke anzulegen. Da jedoch eine vollständige Polarisation erreicht werden soll, darf das verwendete Potential die errechnete Vorgabe auch nicht unterschreiten. Daher läßt sich die Erzeugung von geringen

Ladungsmengen fast nie vermeiden. Um diese Ladungen zu beseitigen, legt man zuerst die leitfähige Spitze zusammen mit der unteren Elektrode auf Masse, und scannt anschließend mehrfach im Kontakt-Modus über die Oberfläche des Films. Mit einer zusätzlichen Saugspannung an der Spitze sollten sich auch die eventuell nicht durch einen reinen Erdungsscan entfernbaren freien Ladungen beseitigen lassen.

Die Quantifizierung der durch Ladungen vorgetäuschten Polarisation und die Überprüfung der Vorgehensweise zur Ladungsentfernung, wurde mit dem Polarisationsexperiment bei $U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$ an einer 176 nm starken MOD SBT-Schicht durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.7.2). Nach der EFM-Untersuchung wurden Schicht und AFM-Spitze auf Masse gelegt, und zweimal im Kontakt-Modus abgerastert. Analog dazu ist mit einem Saugpotential von 500 mV an der Spitze gearbeitet worden. Nach jedem Arbeitsschritt fand eine EFM-Analyse der im Experiment polarisierten Fläche statt (Abb. 4.4.1.3-1).



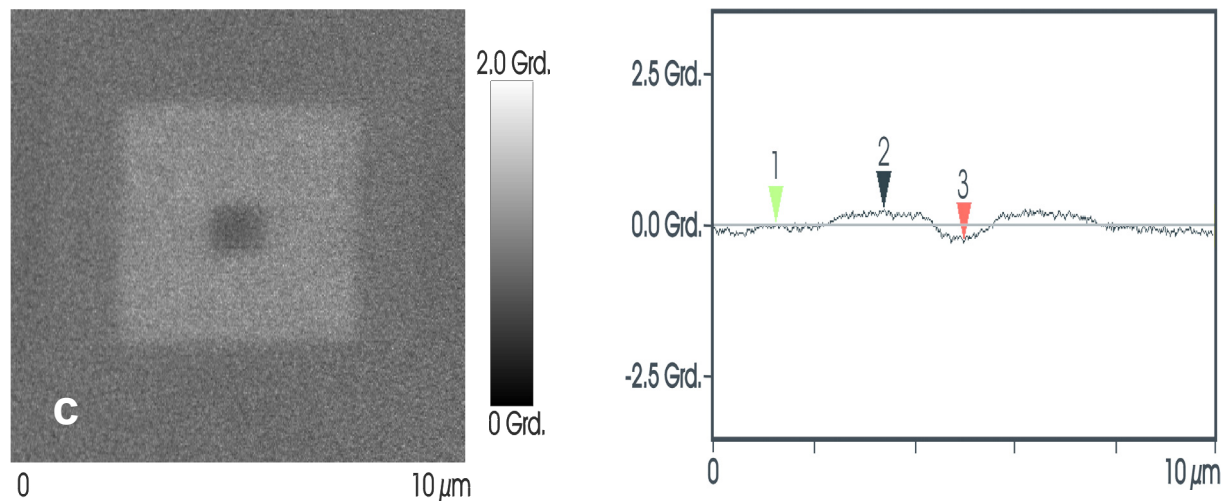


Abb. 4.4.1.3-1 EFM-Aufnahme (links) und gemittelttes Linienprofil¹ (rechts) eines 176 nm starken MOD SBT-Films nach der: a) Polarisierung $\bar{12} = 0,50^\circ$, $\bar{23} = 3,30^\circ$; b) Erdung $\bar{12} = 0,38^\circ$, $\bar{23} = 0,80^\circ$; c) dem Abrastern mit 500 mV Saugpotential $\bar{12} = 0,26^\circ$, $\bar{23} = 0,52^\circ$

Die Abbildung des Films nach der Erdung ist, rein qualitativ gesehen, ärmer an Kontrast, als die EFM-Aufnahme vor der Erdung. Sie besitzt aber nach wie vor die gleiche Polarisationsstruktur. Darüber hinaus fällt auf, daß sich der Kontrast des $1 \times 1 \mu\text{m}$ Feldes besonders stark gewandelt hat. Dies läßt sich auch mit der quantitativen Auswertung der gemittelten Linienprofile belegen, welche für die EFM-Aufnahme ohne Erdung, vom inneren Feld zum äußeren Feld, eine Phasenverschiebung von $3,30^\circ$ ergibt, die nach der Erdung nur noch $0,80^\circ$ beträgt. Auch die $5 \times 5 \mu\text{m}$ große Fläche hat, im Vergleich zum unpolarisierten Restbereich, an Signalstärke verloren. Ihre Phasendifferenz ist von $0,50^\circ$ auf $0,38^\circ$ gefallen. Die Werte belegen, daß bei der kleinen Fläche ein deutlich höherer Signalverlust vorliegt als auf der $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche. Bei diesen Abschwächungen kann es sich nur um die im Polarisationsexperiment generierten Ladungen handeln, welche durch die Erdung beseitigt wurden. Nach dem mehrfachen Abrastern bei 500 mV Saugpotential hat sich der Kontrast des äußeren Bereiches von $0,38^\circ$ auf $0,26^\circ$ vermindert, auch beim inneren Feld ist das Phasensignal von $0,80^\circ$ auf $0,52^\circ$ abgesunken. Wie schon bei der Erdung, ist auch bei 500 mV die Struktur der polarisierten Fläche gleichgeblieben. Das angelegte Saugpotential von 500 mV hat zwar zu einer weiteren Verringerung der Phasenverschiebung geführt, allerdings hat sich das Signal bei beiden Bereichen, im Vergleich zum Erdungsscan, nur noch minimal verändert. Außerdem ist die starke Signalabnahme, die durch eine Erdung im $1 \times 1 \mu\text{m}$ Feld

¹ Das gemittelte Linienprofil stellt die Addition aller Scanlinien, die im Bereich der $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche liegen, dar (siehe Anhang)

erreicht wurde, nach dem Abrastern mit einem 500 mV Saugpotential nicht mehr zu beobachten. Daraus läßt sich schließen, daß ein großer Teil der erzeugten freien Ladungen mit der Erdung beseitigt werden konnten.

Zusammenfassung und Deutung

Der bei den ersten Polarisationsexperimenten aufgekommene Verdacht, daß durch hohe Feldstärke zusätzlich zur Polarisierung auch noch freie Ladung erzeugt wird, hat sich bestätigt. Die so generierten freien Ladungen lassen sich mit einer Erdung der Oberfläche des Ferroelektrikums und der unteren Elektrode zu über 90 % beseitigen. Mit 500 mV Saugpotential an der EFM-Spitze kann man auch noch die restlichen Ladungen entfernen. Das EFM-Signal im inneren Polarisationsfeld enthält bis zu sechsmal mehr Ladungsanteile als Polarisationsinformationen. Dies kann nur, wie schon zuvor vermutet, mit der wesentlich höheren Liniendichte beim Polarisieren zusammenhängen. Verringern könnte man diese immense Ladungsmenge am ehesten mit einer Herabsetzung der Linienanzahl bei kleineren Scanbereichen. Die Zahl sollte so gewählt werden, daß unabhängig von der Scangröße, die Distanz zwischen zwei Zeilen nicht kleiner wird als der Spitzenradius der SPM-Sonde. Bei der $5 \times 5 \mu\text{m}$ Fläche liegt ein Zeilenabstand von 20 nm vor (256 Zeilen pro Bild). Mit einem Spitzenradius von ca. 20 nm erhält man zwar eine Zeilenüberlappung, aber trotzdem besteht das Gesamtsignal nur zu 30-50 % aus Ladungen. Beim $1 \times 1 \mu\text{m}$ Bereich liegt die Überschneidung allerdings um das fünffache höher, und die Ladungsmenge hat sich so sprunghaft gesteigert, daß sie nun wesentlich größer ist als das Polarisationsignal. Ein zusätzlicher Effekt, welcher bestimmt einen Teil dieser Ladung erzeugt hat, ist die reduzierte Rastergeschwindigkeit. Durch die längere Verweildauer pro Flächeneinheit entsteht im Mittel eine höhere Feldstärke an der Meßspitze, die zu einer vermehrten Ladungsgenerierung führt. Andererseits lassen sich die Ladungen sauber mit den beschriebenen Mitteln beseitigen. Nach der Erdung sind alle elektrostatisch gebundenen Ladungen entfernt. Übrig bleiben nur noch injizierte und durch andersartige Wechselwirkungen gehaltene Ladungen. Diese können jedoch mit einem zusätzlichen Potential aus/von der Schicht entfernt werden. Das letztlich resultierende Polarisationsignal zeigt, bis auf einen minimalen Unterschied, gleiche Werte für das innere und äußere Feld. Der Einsatz von Potentialen zum Entfernen von Ladung birgt allerdings auch Gefahren. Da das System nicht mit einer schützenden und elektrisch stabilisierenden oberen Elektrode ausgestattet ist, kann auch nicht mit totaler Sicherheit gesagt werden, bis zu welcher Spannung Ladungen beseitigt werden und ab welchem Punkt die Mikrostruktur der Polarisation verändert wird. Daher sollte man bei Parameteränderungen

(z.B. Schichtdicke) immer überprüfen, ab welchem Saugpotential die Polarisation des Films irreversibel manipuliert wird.

Die vorhandenen Ladungen täuschen bei den EFM-Untersuchungen eine Polarisation vor, die in Realität nicht vorhanden ist. Die logische Konsequenz dieser Analyse ist eine Erweiterung des Polarisationsexperimentes um den Erdungs- und Saugpotentialscan. Mit diesen Maßnahmen gelingt es, detailliertere und artefaktfreiere EFM-Aufnahmen zu erhalten, die durchaus immer noch minimale Ladungsanteile aufweisen können. Darüber hinaus kann mit einer Anpassung der Zeilenabstände an den Radius der Sonde und ein Angleichen der Rastergeschwindigkeit an die jeweilige Scangröße von vornherein die Entstehung übermäßig großer Ladungsmengen verhindert werden^[98].

4.4.1.4 Zeitliche Veränderung der Polarisation

Das Polarisationsexperiment kann nur teilweise die realen Verhältnisse, die in einem FeRAM vorherrschen werden, nachstellen. Da die obere Elektrode meßtechnisch bedingt nicht vorhanden ist, fehlen auch einige wesentliche elektrische und chemische Stabilisierungsmechanismen des Systems. Aus makroskopischen Messungen weiß man, daß die Polarisierung bei ferroelektrischen Materialien nur unter bestimmten Bedingungen beseitigt werden kann (z.B. Überschreitung der Curie-Temperatur oder hohe Feldstärken). Zeitlich gesehen ist die Polarisation dagegen sehr stabil und verändert sich, selbst über Tage hinweg, so gut wie gar nicht. Obwohl die Meßzeiten an diesen Schichten, bedingt durch die Komplexität des Experimentes, bis zu zwei Stunden dauern können, lassen sich unter diesen Bedingungen kaum Aussagen über die Langzeitstabilität der Polarisation treffen. Daher wurden in einer Versuchsreihe die Polarisationsflächen direkt nach der Erzeugung, nach einem Tag und nach sieben Tagen mit dem EFM abgebildet und miteinander verglichen.

Als Ferroelektrikum wurde ein 167 nm dicker MOD SBT-Film verwendet (siehe Kapitel 4.7.3.1). Die Polarisationsspannung betrug 10 Volt und vor der ersten EFM-Aufnahme sind jeweils zwei Erdungs- und Saugspannungsscans (500 mV) gemacht worden (Abb. 4.4.1.4-1).

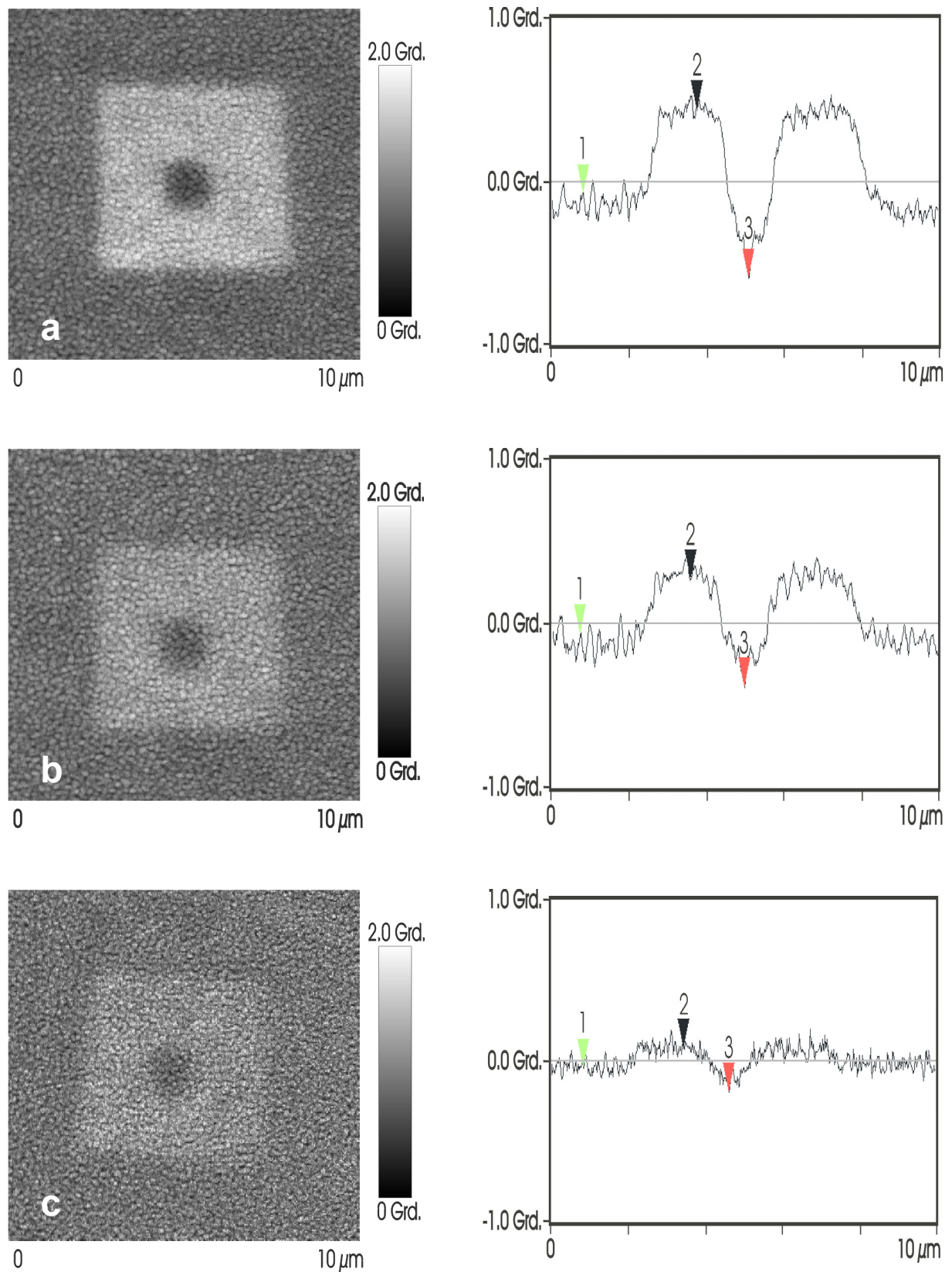


Abb. 4.4.1.4-1 EFM-Aufnahme (links) und gemittelttes Linienprofil (rechts) eines 167 nm starken MOD SBT-Films nach der: a) Ladungsentfernung $\bar{12} = 0,52^\circ$, $\bar{23} = 1,03^\circ$; b) einem Tag $\bar{12} = 0,34^\circ$, $\bar{23} = 0,66^\circ$; c) sieben Tagen $\bar{12} = 0,13^\circ$, $\bar{23} = 0,27^\circ$

Die Aufnahme nach der Ladungsentfernung zeigt ein Erscheinungsbild, das dem der im Kapitel zuvor vermessenen Probe gleicht (homogene Polarisationsflächen und deutliche Kanten). Die Auswertung des gemittelten Linienprofils weist eine Phasendifferenz von $1,03^\circ$ zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ und dem $1 \times 1 \mu\text{m}$ Feld auf, und vom äußeren Feld zur unpolarisierten Restfläche beträgt sie $0,52^\circ$. Einen Tag später ist der Kontrast des EFM-Bildes merklich schwächer geworden, aber auch die Kanten, speziell die der äußeren Fläche, sind leicht verschwommen. Die Phasenverschiebung von der äußeren zur inneren Fläche liegt bei $0,66^\circ$, und das $5 \times 5 \mu\text{m}$ Feld besitzt einen Phasenunterschied von $0,34^\circ$ zum nicht polarisierten Bereich. Nach sieben Tagen ist die Signalstärke in den Polarisationsbereichen nur noch relativ schwach. Die Kanten des Innen- und Außenbereiches haben sich sichtlich verändert. Auch die Flächen wirken nicht mehr so homogen wie einige Tage zuvor. Der Unterschied des Phasensignals liegt bei $0,27^\circ$ vom $5 \times 5 \mu\text{m}$ zum $1 \times 1 \mu\text{m}$ Bereich, und die Differenz zwischen dem $5 \times 5 \mu\text{m}$ Feld und der unpolarisierten Fläche liegt bei $0,13^\circ$. Die Abnahme des Phasensignals ist nicht linear, da sie am Anfang wesentlich größer ist als nach sieben Tagen. Außerdem bleibt der Signalverlust in beiden Flächenteilen immer gleich groß. Für diese Einbußen sind mehrere Effekte verantwortlich. Zu ihnen gehören unter anderem elektrische und chemisch physikalische Phänomene, die sowohl an der Oberfläche als auch im Bulkmaterial wirken. Sie alle sorgen für eine Polarisationschwächung, die in dieser Stärke normalerweise in einem ferroelektrischen Kondensator mit oberer und unterer Elektrode nicht vorkommt.

Zusammenfassung und Deutung

Die mit dem EFM erzeugte und abgebildete Polarisation ist über eine Dauer von mehreren Tagen einwandfrei zu erkennen, auch wenn sie nach sieben Tagen nur noch ein Viertel ihres ursprünglichen Signals besitzt. Das Phasensignal sinkt am ersten Tag auf 65 % des Ursprungswertes ab, nach weiteren sechs Tagen beträgt es nur noch 25 %. Diese Abnahme entspricht annähernd einem logarithmischen Kurvenverlauf. Einen sehr ähnlichen Verlauf hat man auch schon bei makroskopischen Untersuchungen an Ferroelektrika gefunden ^[84,85]. Allerdings haben diese Analysen eine wesentlich kleinere Abnahmerate ergeben als die bei dem hier durchgeführten Versuch. Die Abnahmerate ist exponentiell mit der spezifischen Aktivierungsenergie verknüpft. Fällt bzw. steigt sie, so wird sich die Abnahmerate vergrößern oder verkleinern. Die obere bzw. untere Pt-Elektrode besitzt eine hohe Elektronendichte und ist chemisch gesehen sehr edel. Daher stellt die Grenzfläche zwischen Pt-Schicht und

ionischer Materialstruktur des SBTs ein relatives Energieminimum dar, welches die im Ferroelektrikum generierten Dipolmomente, sprich verschobene Atome und/oder getrennte Ladungen, elektrisch und chemisch stabilisiert. Daraus folgt, daß polarisierte Filme ohne obere Elektrode wesentlich empfindlicher auf äußere Einflüsse reagieren. Außerdem verhindert der Pt-Film die Anlagerung von Kontaminationen und Wassermolekülen an die polarisierte und mit verstreuten Ladungen behaftete Oberfläche. Da die obere Pt-Elektrode fehlt, verteilen sich die Polarisationsmomente bzw. Ladungen ungleichmäßig stark und Kontaminationen lagern sich an. Die nach sieben Tagen auftretenden Inhomogenitäten in den Polarisationsflächen und ihrer verlaufenen Kanten resultieren aus diesen elektrischen Veränderungen. Die Summe der genannten Effekte erniedrigt die spezifische Aktivierungsenergie schließlich so stark, daß nur noch eine geringe Energiezufuhr nötig ist, um das System vorzeitig altern zu lassen. Bei der EFM-Polarisation von ferroelektrischen Schichten wirkt in sehr kurzer Zeit über die EFM-Spitze eine extrem hohe elektrische Feldstärke auf kleinstem Raum ein. Der so auf die Filme ausgeübte elektrische Streß läßt sich zwar über die Scanparameter variieren, ist allerdings immer um etliche Größenordnungen größer als beim Polarisieren mit flächigen Elektroden. Daher ist auch denkbar, daß die ferroelektrischen Schichten den aufgebauten Streß im Kristallgitter durch eine vorzeitige Depolarisation relaxieren.

Interessant ist außerdem, daß die innere und äußere Fläche verliert immer zu gleichen Teilen an Signal, und beide Felder haben schon zu Beginn den gleichen Signalbetrag. Diese Beobachtungen sind weitere Indizien dafür, daß man wirklich nennenswert freie Ladungen durch einen Erdungs- und Saugpotentialscan entfernen kann.

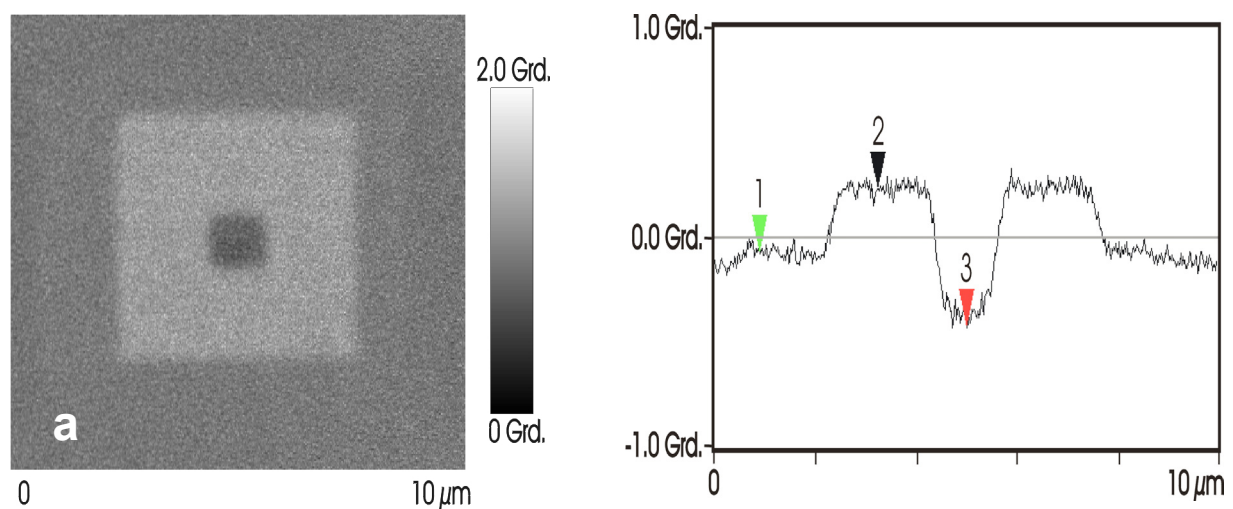
Da diese Experimente nur ohne die obere Elektrode gemacht werden können, ist es leider nicht möglich, unter exakt den selben Bedingungen, die Alterung und andere Phänomene zu studieren. Dennoch sind die Versuchsergebnisse sehr aufschlußreich, da sie, wenn auch nur qualitativ, Informationen über das Polarisationsverhalten der einzelnen Materialien liefern.

4.4.1.5 Polarisationsverhalten in Abhängigkeit von der Ferroannealtemperatur

Ein maßgeblicher Punkt bei der Optimierung von SBT-Schichten ist die Minimierung der Ferroannealtemperatur, welche nach wie vor eine Herausforderung bei der Realisierung von FeRAMs darstellt. Auch wenn es mittlerweile schon gelungen ist, bei verschiedenen Verfahren die Wachstumstemperatur teilweise bis auf 400-500°C zu reduzieren, muß

trotzdem nach wie vor der Ferroanneal bei 750-800°C durchgeführt werden ^[113]. Nur so läßt sich sicherstellen, daß die SBT-Filme hinreichend gute ferroelektrische Eigenschaften ausbilden. Zusätzlich zu der hohen Temperatur wird das bereits aufgebaute Schichtsystem außerdem noch oxidativen Bedingungen ausgesetzt. Da nur wenige Materialien diesen enormen Beanspruchungen standhalten, kann man durch eine Senkung der Annealtemperatur die Belastung der bereits vorhandenen Filmstruktur senken, und so den Herstellungsprozeß vereinfachen. Makroskopische Messungen haben ergeben, daß bei 600°C getempertes SBT fast keine Ferroelektrizität besitzt. Ab 700°C sind die ersten, schwach ausgebildeten ferroelektrischen Eigenschaften feststellbar. Erst bei 800°C haben die Ferroelektrika ihre Materialeigenschaften vollständig ausgeprägt ^[113].

Der Vergleich von makroskopischen Messungen mit hoch aufgelösten mikroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Annealtemperaturen, und die zusätzlichen Informationen aus den SPM-Aufnahmen sind notwendig, um detailliertere Kenntnisse über die einzelnen Stadien der Ausbildung von ferroelektrischen Phasen zu erhalten. Dieses Wissen läßt sich wiederum für die Herstellung hinreichend guter ferroelektrischer Schichten, bei niedrigeren Temperaturen, nutzen. Aus diesen Gründen wurden drei MOD SBT-Filme bei 600, 700 bzw. 800°C getempert (siehe Kapitel 4.3.7.2), und anschließend mit dem erweiterten Polarisationsexperiment ($U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$) analysiert (Abb. 4.4.1.5-1).



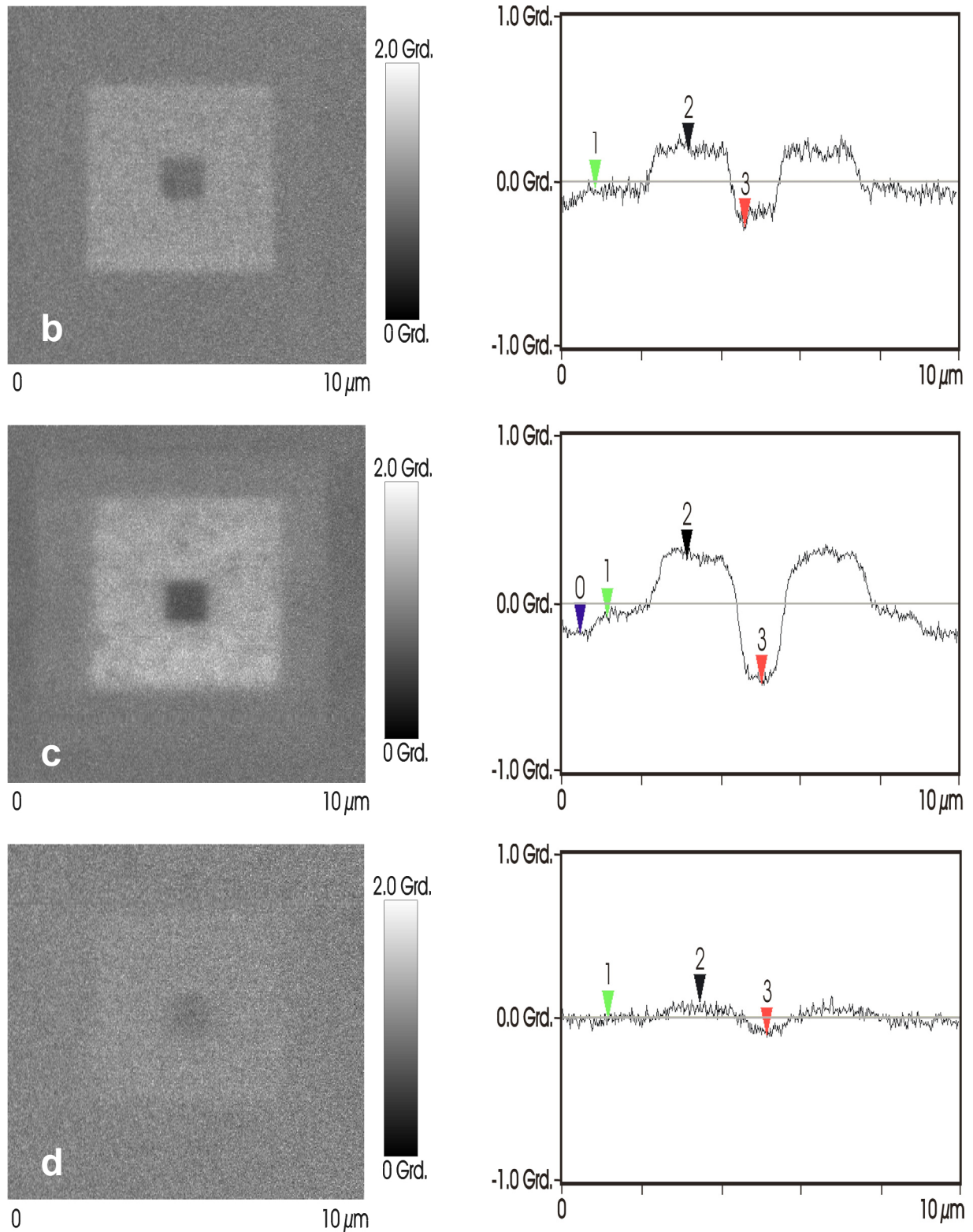


Abb. 4.4.1.5-1 EFM-Aufnahme (links) und gemittelttes Linienprofil (rechts) eines: a) bei 800°C (176 nm), b) 700°C (176 nm) und c) 600°C (178 nm) getemperten MOD SBT-Films nach der Ladungsentfernung. Bei Abbildung d) handelt es sich um Probe c), allerdings wurde die Fläche weitere fünfmal im Erdungsmodus abgerastert

- a) $\bar{12} = 0,30^\circ$, $\bar{23} = 0,65^\circ$; b) $\bar{12} = 0,23^\circ$, $\bar{23} = 0,46^\circ$; c) $\bar{01} = 0,09^\circ$, $\bar{12} = 0,36^\circ$, $\bar{23} = 0,76^\circ$; d) $\bar{12} = 0,10^\circ$, $\bar{23} = 0,20^\circ$

Die Flächen der bei 800°C getemperten SBT-Schicht sind homogen polarisiert, und haben klar ausgeprägte Kanten. Das 5x5 µm Feld weist eine Phasendifferenz von 0,65° zum 1x1 µm Feld auf, und die äußere Fläche hat 0,30° Phasenverschiebung zur Restfläche. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, der bereits untersuchten SBT-Filme, so zeigt sich, daß die 800°C Probe ein für ferroelektrische Schichten typisches Polarisationsverhalten besitzt. Die bei 700°C annealte SBT-Probe ähnelt in ihrem Erscheinungsbild dem des bereits beschriebenen Films, allerdings sind die Kontraste/Phasenverschiebungen ihrer Polarisationsflächen deutlich kleiner. Sie liegen bei 0,46° für die Differenz zwischen äußerem und innerem Bereich, und die 5x5 µm Fläche hat einen Phasenunterschied von 0,23° zur nicht polarisierten Restfläche. Drastische Unterschiede sind dagegen bei der 600°C SBT-Probe vorhanden. Als erstes fällt auf, daß es in den Feldern unvollständige und sogar unpolarisierte Bereiche gibt. Durch diese Inhomogenitäten haben auch die Kanten an vielen Stellen keine klar ausgebildete Struktur, und erscheinen lückenhaft oder ungleichmäßig. Außerdem ist das Phasensignal größer als bei der 800°C Schicht. Zwischen dem großen und dem kleinen Bereich beträgt die Phasendifferenz 0,76°, und die 5x5 µm Fläche hat eine Phasenverschiebung von 0,36° zum Restbereich. Bei genauerer Betrachtung des gemittelten Linienprofils kann man eine weitere Stufe mit einem Phasenunterschied von 0,09° zwischen dem äußeren Feld und der unbehandelten 10x10 µm Region entdecken. Auch im Phasenbild deutet sich ein weiteres Feld um die äußere Polarisationsfläche an, das zirka 8x8 µm groß ist. Es kann sich dabei nur um den 8x8 µm Bereich handeln, der zuerst im Erdungsmodus und danach mit einem Saugpotential von 500 mV abgerastert wurde. Da das EFM nicht direkt zwischen Ladung und Polarisation unterscheiden kann, läßt sich bei diesem Film nicht genau sagen welcher Effekt vorliegt. Aus den makroskopischen Messungen ist jedoch bekannt, daß SBT bei einer Annealtemperatur von 600°C nur noch minimale bis keine Polarisationsmomente mehr besitzt. Daher sollte es sich bei dem Phasensignal der 600°C Probe hauptsächlich um Ladungen handeln. Um diesen Verdacht zu überprüfen, wurde dieselbe 600°C SBT-Schicht weitere fünfmal im Erdungsmodus ohne anschließenden Saugpotentialscan abgerastert. Die anschließende EFM-Untersuchung bestätigt den Verdacht, da das 8x8 µm Feld nun vollständig verschwunden ist, und beide Polarisationsbereiche nur noch schemenhaft zu erkennen sind. Zwischen der 5x5 µm und 1x1 µm Fläche liegt die Phasendifferenz nun bei 0,2°, und der Unterschied vom äußeren Feld zum 10x10 µm Scanbereich beträgt 0,1°. Mit dieser Vorgehensweise wird eindeutig belegt, beim 600°C Film wurden primär Ladung abgebildet, und nicht Polarisation. Dies schließt allerdings nicht aus, daß ein sehr kleiner Anteil des Gesamtsignals durch Polarisation hervorgerufen wurde.

Zusammenfassung und Deutung

Die EFM-Analyse der mit 800, 700 und 600°C getemperten SBT-Filme hat ergeben, die Polarisation wird mit fallender Ferroannealtemperatur kleiner, und bei einer Temperatur von 600°C ist nur noch ein verschwindend geringes Phasensignal vorhanden. Damit stimmen die mikroskopischen und makroskopischen Erkenntnisse über das Polarisationsverhalten von SBT-Schichten grundsätzlich überein. Darüber hinaus erhält man mit dem EFM auch noch hochaufgelöste räumliche Informationen, die mit makroskopischen Untersuchungen nicht erlangt werden können. So ergibt die Analyse der 700°C und 800°C Schichten bei beiden SBT-Proben homogene und klar abgegrenzte Polarisationsflächen, welche sich hauptsächlich durch ihre Signalstärke voneinander unterscheiden. Bei dem 600°C SBT-Film entsteht dagegen auf den ersten Blick ein verwirrendes Bild, denn das Phasensignal der EFM-Aufnahme ist höher als das der 800°C Probe. Darüber hinaus fallen in den Polarisationsflächen, trotz des starken Signals, Bereiche auf, die minimale oder keine Phasenverschiebung aufweisen. Merkwürdig ist auch die zirka 8x8 µm große Fläche um die Polarisationsfelder, welche im EFM-Bild einen geringen Kontrast zeigt, und nach fünf Erdungsscans verschwunden ist. Dies führt zu dem Schluß, daß das EFM-Signal sich zum überwiegenden Teil aus einer durch Oberflächenladungen generierten Phasendifferenz zusammensetzt. Die detaillierte Analyse der 600°C SBT-Schicht ergibt für die Regionen mit geringer Phasenverschiebung im 5x5 µm Feld einen Wert, der dem des 8x8 µm Scanbereichs gleicht. Die vereinzelt Flächen im 5x5 µm Bereich mit noch niedrigerer Phasendifferenz sind mit dem 10x10 µm Scangeld vergleichbar. Daraus folgt, die bei 600°C getemperten SBT-Kristalle haben an einigen Stellen entweder die Phasenumwandlung zum pseudotetragonalen Perowskit (ferroelektrisches SBT) noch nicht abgeschlossen, oder es hat sich die c-Achsenorientierung, welche die geringste Polarisierbarkeit besitzt, ausgebildet. Da die Kristallphase hauptsächlich von der Ferroannealtemperatur, und die Kristallorientierung größtenteils von der Wachstumstemperatur beeinflusst werden ^[114], liegt bei der untersuchten Probe primär eine unvollständig ausgebildete pseudotetragonale SBT-Phase vor, die vermutlich c-Achsenorientierung aufweist.

Mit Hilfe der EFM-Analysen ist es gelungen, die integralen/makroskopischen Untersuchungen zur Ausbildung ferroelektrischer Phasen um weitere Punkte zu ergänzen. Um noch mehr über die Natur der Phasenumwandlung und des Kristallwachstums der SBT-Filme zu erfahren, bietet sich die XRD-Analyse an. Ein potentiell Verfahren, welches die direkte Phasenumwandlung vom amorphen Zustand zur pseudotetragonalen Phase ermöglichen

könnte, ist die RTP-Technik, mit der auch schon beim PZT verbesserte Schichten erzielt werden konnten ^[114]. Durch sie kann man außerdem eine verbesserte Feinkristallinität bei minimierter Temperaturbelastung erreichen.

4.4.1.6 Veränderung der Polarisierung bei Materialtemperatur

Ein wichtiger Aspekt für den Betrieb eines Halbleiterbauelementes ist die einwandfreie Funktion unter thermischer Belastung. Da entweder das Bauelement selbst, oder seine Umgebung Wärme generieren, muß die fehlerfreie Funktion sichergestellt werden. Ähnlich wie beim Magnetismus, gibt es auch bei den Ferroelektrika einen Curie-Punkt, bei dem sie ihre Ferroelektrizität verlieren. Bei SBT wird er mit 300-400°C ^[115] angegeben (je nach Bi Gehalt), und liegt weit von den normalen Betriebstemperaturen eines Halbleiters entfernt. Makroskopische Messungen an SBT-Kondensatoren mit oberer und unterer Pt-Elektrode haben allerdings ergeben, schon ca. 50°C bevor der Curie-Punkt erreicht wird, treten deutlich meßbare Polarisationsverluste auf. Wie die Polarisationslebensdauer bei allen Experimenten bereits gezeigt hat, ist das SBT-System ohne obere Elektrode deutlich empfindlicher als das mit abschließender Pt-Schicht. Daher könnten sich erste Veränderungen in polarisierten Flächen schon bei Temperaturen, die deutlich unterhalb des Curie-Punktes liegen, bemerkbar machen. Ob und wie sich der Betrieb bei erhöhter Temperatur auf polarisierte SBT-Filme auswirkt, wurde mit folgenden Versuchen überprüft.

Ein 167 nm dicker MOD SBT-Film (siehe Kapitel 4.3.7.1) wurde nach dem erweiterten Polarisierungsexperiment ($U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$) 15 min. bei 80°C getempert, und anschließend mit dem EFM analysiert. Bei der selben SBT-Probe wurde an einer neuen Stelle noch mal das erweiterte Polarisierungsexperiment ($U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$) durchgeführt, 15 Minuten bei 130°C getempert, und im Anschluß mit dem EFM gemessen. Die 80°C stehen dabei für den unteren Arbeitstemperaturbereich, und die 130°C stellen den erhöhten Arbeitstemperaturbereich eines Speichers dar (Abb. 4.4.1.6-1).

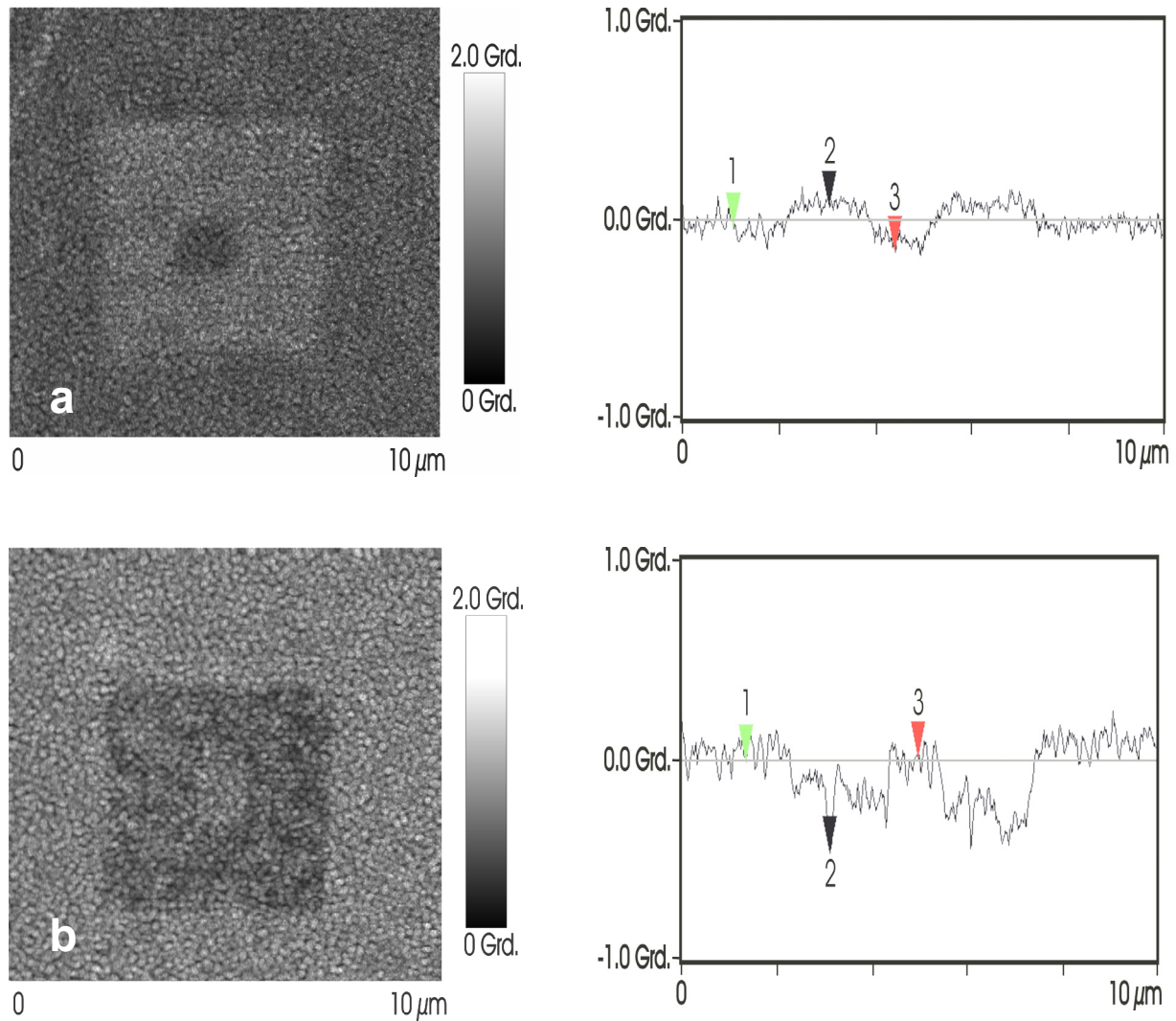


Abb. 4.4.1.6-1 EFM-Aufnahme (links) und gemittelttes Linienprofil (rechts) eines a) 15 min. bei 80°C und b) 15 min. bei 130°C getemperten 167 nm dicken MOD SBT-Films nach der Ladungsentfernung [bei b) ist $-0,5$ V als Spitzenpotential verwendet worden].

$$\text{a) } \overline{12} = 0,11^\circ, \overline{23} = 0,23^\circ; \text{ b) } \overline{12} = 0,45^\circ, \overline{23} = 0,47^\circ$$

Bereits nach einer 15 minütigen Temperung bei 80°C lassen sich in der SBT-Schicht Veränderungen in den Polarisationsflächen und der Signalstärke erkennen. Die Flächen sind relativ homogen polarisiert, nur die Kanten zeigen an einigen Stellen leichte Verwaschungen. Zwischen dem 1 und 5 μm Feld liegt eine Phasendifferenz von $0,23^\circ$ vor, die im Vergleich zum Standardexperiment (siehe 4.4.1.3) bereits einem Signalverlust von 50 % (oder mehr) entspricht. Auch wenn im $5 \times 5 \mu\text{m}$ Scan einige Bereiche andeutungsweise leicht signalreicher erscheinen, ist die Differenz zur $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen Scanfläche $0,11^\circ$, was ebenfalls einen Verlust von 50 % (oder mehr) darstellt. Bei einer Temperatur von 130°C und einer Temperzeit von 15 Minuten weist der SBT-Film eine deutlich veränderte Polarisationsstruktur

auf. Im Vergleich mit dem 10 μm Bereich besitzt das 1 μm Feld mit einem Wert von $0,02^\circ$ kein nennenswertes Polarisationsignal mehr. Außerdem zeigt es auch keine markanten Kanten, mit denen sich das Signal vom 5x5 μm Feld abgrenzt. Der 5 μm Polarisationsbereich dagegen hat zwar Kanten, mit denen er sich von der 10x10 μm Fläche deutlich abhebt, allerdings sind sie an einigen Stellen nur noch bruchstückweise vorhanden. Auch ist die 5x5 μm große Scanfläche nicht mehr homogen polarisiert. Sie erscheint fleckig, und es gibt einige Bereiche die bereits keine Polarisation mehr aufweisen. Daher sind auch die Messwerte des gemittelten Linienprofils nur zum Teil beim Vergleich der Flächen herangezogen worden. Ferner läßt sich die Signalstärke aufgrund der starken Schwankungen im Feld und des negativen Abbildungspotentials, welches einen besseren Kontrast ermöglicht hat, nicht mehr eindeutig auswerten.

Zusammenfassung und Deutung

Insgesamt gesehen führt bei einer SBT-Schicht ohne oberer Pt-Elektrode schon eine Temperatur von 80°C zu Veränderungen bei der Signalstärke. Sie wirkt sich allerdings nicht auf die Polarisationsstruktur aus. Bei 130°C kann man nicht nur eine Verringerung der Phasendifferenz feststellen, sondern auch noch eine Veränderung in der Polarisationsstruktur. Die 1x1 μm Fläche ist praktisch nicht mehr polarisiert, und im 5x5 μm Feld gibt es mehrere Bereiche, die ebenfalls keine Polarisation zeigen. Bei Messungen an SBT Kondensatoren mit oberer und unterer Pt-Elektrode sind merkliche Polarisationsverluste erst ab 260°C aufgetreten. Ohne die obere Elektrode reichen bereits wesentlich niedrigere Temperaturen aus, um das Signal zu verringern. Dieses Verhalten läßt sich mit der bereits in Kapitel 4.4.1.4 genannten Gleichung erklären (siehe dazu Kapitel 3). Sie besagt, daß ein Ferroelektrikum nicht nur durch die Senkung der spezifischen Aktivierungsenergie (siehe 4.4.1.4), sondern auch durch Erhöhung der Temperatur schneller an remanenter Polarisation verliert. Dies gilt im besonderen für SBT-Oberflächen, die keine Pt-Elektrode als oberen Abschluß haben. Bei diesem Versuch liegt beides vor, die erhöhte Temperatur und die Herabsetzung der spezifischen Aktivierungsenergie durch die fehlende Elektrode. Mit dieser Formel kann man erklären, wieso bei gegebener Temperatur frei liegende SBT-Filme, im Vergleich zu abgeschlossenen SBT-Kondensatoren, schneller relaxieren. Letztlich können auch eventuell nicht entfernte freie Ladungen temperaturbedingt sehr früh mobil werden und das Signal verändern. Für das unterschiedliche Erscheinungsbild bei 80°C und 130°C gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder läßt es sich durch die zufällige Ausrichtung der Polarisations-

vektoren im SBT erklären, da das EFM-Bild nur die orthogonale Komponente des Vektors wieder gibt, die sich erst bei schwachen Signalen deutlich auswirkt. Oder ein spezielles Alterungsverhalten der SBT-Schichten ist dafür verantwortlich. Bei der Relaxation einzelner Kristallite werden die mit ihnen korrespondierenden nächsten Nachbarn mitgerissen, und es entstehen somit größere Bereiche. Vermutlich ist es ein Zusammenwirken beider Effekte. Eindeutig nachweisen läßt sich dies nur durch Kombination mit weiteren Analysemethoden (XRD) sowie zusätzlichen Experimenten an SBT-Kondensatoren mit oberer Elektrode.

4.4.1.7 Materialphänomene und ihre Auswirkung auf die Polarisierbarkeit

Um die Ausbildung der gewünschten Phase, welche die optimalen elektrischen Eigenschaften besitzt, zu erreichen, müssen Wachstumsparameter wie Temperatur, Materialzusammensetzung, Temperdauer und Sauerstoffgehalt genau eingestellt werden. Manchmal führen selbst kleine Abweichungen von den Vorgaben zu einer ungewollten Phase oder Kristallorientierung. Wenn solche Filme unbemerkt in Speicherbausteinen zum Einsatz kommen, führen sie zu Totalausfällen, die erst beim elektrischen Testen bemerkt werden. Bei den Bi-Schicht Aurivillius Ferroelektrika (SBT gehört zu dieser Materialfamilie) ist die Keimbildungstemperatur, die anschließende Temperung und die Orientierung der Pt-Schicht für die Ausbildung der bevorzugten Kristallachse besonders wichtig^[116]. Da nur die a-Achse (bzw. b-Achse) eine hinreichend große spontane Polarisation besitzt, werden bei der Herstellung gezielt die Parameter eingesetzt, die zur a/b-Achsen Orientierung führen.

Die folgenden Polarisationsexperimente sind an 193 nm dickem MOCVD SBT (siehe Kapitel 4.3.8), welches unter Standardbedingungen hergestellt wurde, mit ($U_{\text{pol}} = 20 \text{ V}$) durchgeführt worden (Abb. 4.4.1.7-1). An der Probe wurde zuerst das erweiterte Polarisationsexperiment mit $U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$ gemacht. Die EFM-Aufnahme war mit der aus Abb. 4.4.1.7-1 a vergleichbar. Daher wurde das gleiche Experiment mit 20 V wiederholt, damit auf jeden Fall eine sehr hohe Feldstärke anliegt. Außerdem wurde das Experiment mit einem größeren Polarisationsbereich an einer anderen Stelle nochmals durchgeführt.

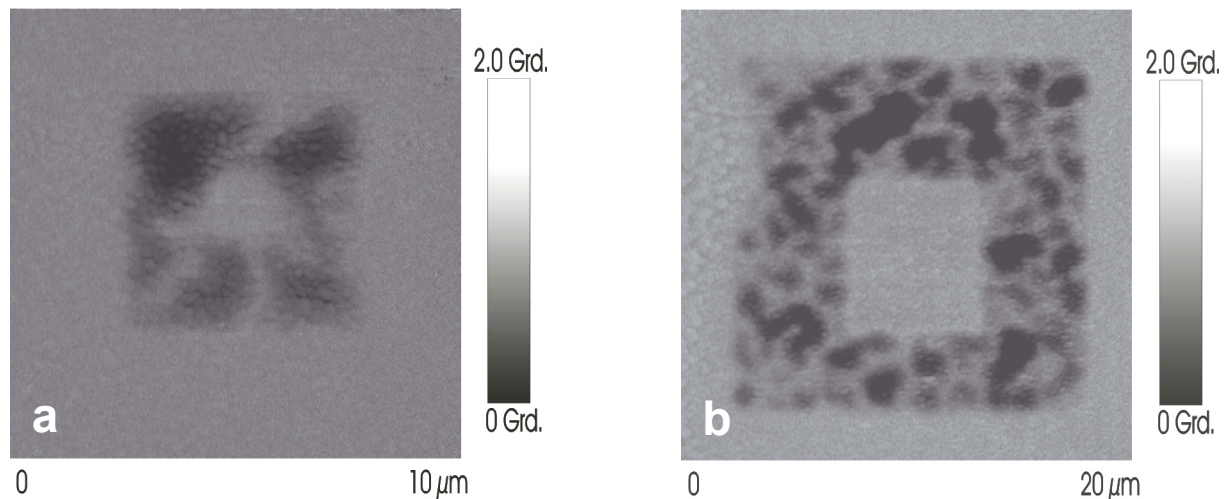


Abb. 4.4.1.7-1 EFM-Aufnahmen eines 193 nm dicken MOCVD SBT- Films
 a) Polarisationsfläche innen/außen: 1/5 μm b) Polarisationsfläche innen/außen: 6/15 μm
 (EFM-Spitzenpotential: $-0,5\text{ V}$; erweitertes Polarisationsexperiment: $U_{\text{pol}} = 20\text{ V}$)

Die MOCVD SBT-Probe hat selbst nach Verwendung einer Polarisationsspannung von 20 Volt eine inhomogene/fleckige polarisierte Oberfläche. Ihre Phasenverschiebung beträgt in den $5 \times 5 / 15 \times 15\ \mu\text{m}$ großen äußeren Polarisationsgebieten $0-0,84^\circ$, und liegt damit in einer Region, die für solche Schichten typisch ist. Bei beiden inneren Polarisationsflächen ($1 \times 1 / 6 \times 6\ \mu\text{m}$) ist dagegen keine nennenswerte Phasendifferenz zu beobachten, obwohl sie eigentlich invers polarisiert sein sollten. Die Kanten sind bei den großen Polarisationsbereichen deutlich besser zu erkennen als bei den kleinen. Dort sind sie zum Teil sehr verwaschen. Unabhängig von der Größe des polarisierten Gebietes, sind alle Kanten an vielen Stellen durch die stark schwankende Polarisation unterbrochen. Die Signalstärke kann aufgrund der starken Schwankungen in den polarisierten Feldern nicht mehr sinnvoll mit dem gemittelten Linienprofil angegeben werden. Daher ist ein Bereich angegeben worden, der wenigstens teilweise einen Vergleich mit anderen Messwerten zulässt. Beide EFM-Aufnahmen sind mit negativem Abbildungspotential gemacht worden, da sich der Kontrast dadurch auch bei diesen Versuchen leicht verbessert hat.

Zusammenfassung und Deutung

Die unter Standardbedingungen hergestellte 193 nm dicke MOCVD SBT-Schicht weist bei kleinen und großen Polarisationsbereichen extrem ungleichmäßig polarisierte Flächen auf. Obwohl eine sehr hohe Polarisationsspannung angelegt wurde, sind einige Bereiche

unpolarisiert geblieben. Für dieses Verhalten kommen mehrere Gründe in Frage. Als erstes könnte eine unvollständige Phasenumwandlung des SBTs vorliegen. Aber auch eine unzureichende Kristallinität des Ferroelektrikums kann zu unvollständiger Polarisation führen. In beiden Fällen wird sich der Film nur sehr schlecht bis gar nicht polarisieren lassen, da entweder die ferroelektrische Phase in vielen Kristalliten unzureichend ausgebildet ist, oder in der Schicht zu viele amorphe Bereiche vorhanden sind. Wächst das SBT hauptsächlich mit c-Achsen Orientierung, so läßt sich der Film zwar polarisieren, aber die Stärke der Polarisation ist entlang der c-Achse um ein Vielfaches kleiner als entlang der a/b-Achse des pseudotetragonalen SBTs. Eine so orientierte Oberfläche könnte ebenfalls EFM Aufnahmen mit stark unterschiedlichen Polarisationssignalen erzeugen.

Da die SBT-Schicht nicht einwandfrei zu polarisieren ist, müssen bei der Herstellung ein oder mehrere Parameter aus dem vorgegebenen Fenster abgewichen sein. So entsteht bei einer Keimbildungstemperatur von 400°C ein Film, der noch einen hohen Grad an amorphen Bereichen besitzt. Bei einer Temperatur von 640°C ändert sich die primäre Orientierung der Kristallachse von c in a. Die anschließende Temperung hat einen immensen Einfluß darauf, ob sich eine Phase bildet, und welche Eigenschaften diese hat. SBT muß für eine Stunde bei mindestens 750°C getempert werden, um eine hinreichend gute ferroelektrische Phase auszubilden. Außerdem muß sich der Sauerstoffpartialdruck während der Abscheidung und Temperung in einem genau festgelegten Bereich befinden, damit die gewünschte Phase und Achsenorientierung entsteht. Selbst das Substrat beeinflusst mit seiner Kristallorientierung das SBT-Wachstum. So bildet sich auf einer Pt (111) Schicht hauptsächlich c-Achsen orientiertes SBT ^[117]. Um herauszufinden was genau passiert ist, müßte zusätzlich noch eine Röntgenstrukturanalyse der SBT-Schicht und ihrer unteren Pt-Elektrode gemacht werden. Mit diesen Untersuchungen sollte es möglich sein den Parameter zu finden, der für die unkontrollierte SBT-Abscheidung verantwortlich ist.

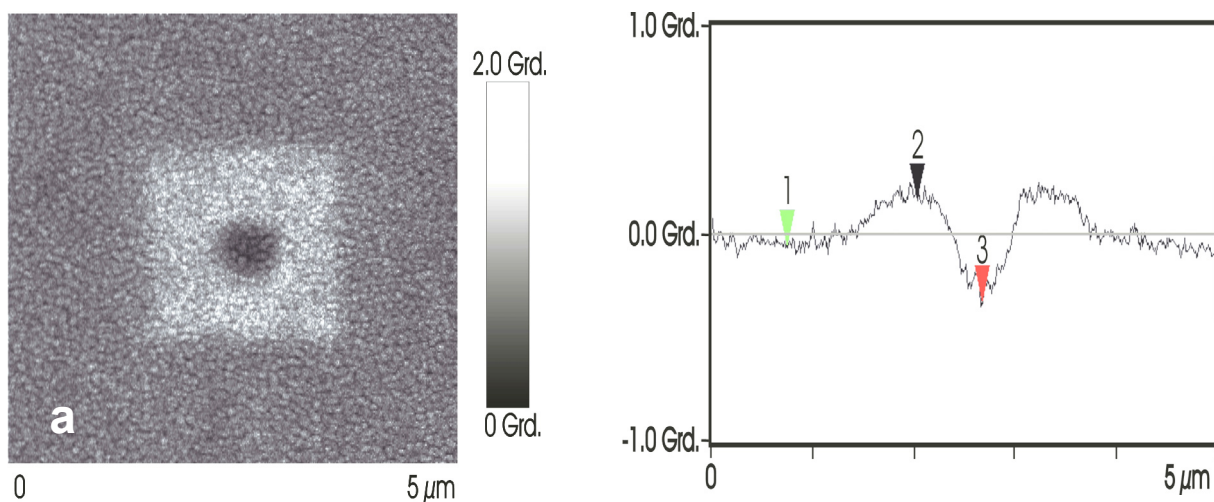
SBT gehört zur Familie der Bi-Schicht Aurivillius Ferroelektrika, bei der die Wachstumsrichtung der Kristalle enorm wichtig ist. Das MOCVD-Verfahren ist eine sehr komplexe Abscheidungstechnik, mit der hochwertige SBT-Filme erzeugt werden können. Sobald es jedoch zu Schwankungen bei den Parametern wie Temperatur oder Gasdruck kommt, werden sich die Schichteigenschaften deutlich verändern. Aber auch bei dem viel einfacheren MOD-Verfahren zur Herstellung von SBT sind ähnliche Phänomene beobachtet worden. Um Produktionsverluste zu vermeiden, sollte man direkt nach der SBT-Abscheidung die Kristallorientierung überprüfen. Das EFM stellt hierbei eine ideale Ergänzung dar, da es gegenüber der integral arbeitenden Röntgenstrukturanalyse den Vorteil hat, zusätzlich auch

noch mit hoher Ortsauflösung, exakt Auskunft über die Polarisierbarkeit der SBT-Oberfläche zu geben.

4.4.1.8 Miniaturisierung der Polarisationsfläche

Die bis jetzt verwendeten Flächen von 5×5 bzw. $1 \times 1 \mu\text{m}$ sind zum Testen der grundlegenden ferroelektrischen Eigenschaften durchaus adäquat. Allerdings entsprechen sie nicht, den für zukünftige FeRAMs nötigen, wesentlich kleineren Kondensatorflächen von $0,5 \mu\text{m}^2$ und kleiner. Offen ist auch die Frage, ob und wie sich die Kondensatoren gegenseitig beeinflussen, sobald sie einen gewissen Abstand zueinander unterschreiten.

Um die Größenverhältnisse eines zukünftigen FeRAMs zu simulieren, ist auf einer 90 nm dicke MOD SBT-Schicht (siehe Kapitel 4.3.7.1) das erweiterte Polarisierungsexperiment mit $U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$, bei einer Polarisationsfeldgröße von $0,5/2 \mu\text{m}$ (innen/außen), durchgeführt worden (Abb. 4.4.1.8-1a). In einem zweiten Experiment ($U_{\text{pol}} = 10 \text{ V}$) ist dann der Polarisationsbereich so weit verkleinert worden, daß mit der Polarisationsspitze ein nur noch $50 \times 50 \text{ nm}$ großes Feld in der Mitte eines Kristallits abgerastert wurde (Abb. 4.4.1.8-1b). Bei der anschließenden EFM-Aufnahme ist die Lifthöhe auf 25 nm gesenkt worden, um die nötige Oberflächenauflösung zu erhalten. Mit diesem Versuch soll geklärt werden, ob es möglich ist, einen einzelnen Kristall zu polarisieren. Außerdem kann man noch untersuchen, wie hoch das Auflösungsvermögen des EFMs ist, und ob eventuell Wechselwirkungen zwischen den Kristallen auftreten.



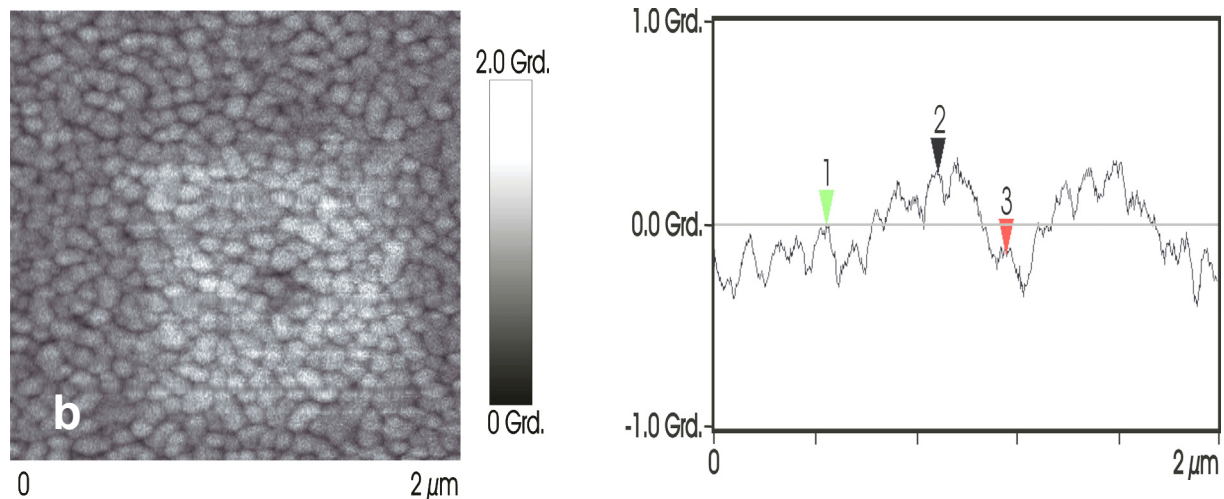


Abb. 4.4.1.8-1 EFM-Aufnahme eines 90 nm dicken MOD SBT-Films nach der Ladungsentfernung. a) Polarisationsfläche innen/außen: $0,5/2 \mu\text{m}$ $\bar{12} = 0,23^\circ$, $\bar{23} = 0,49^\circ$ b) Polarisationsfläche innen/außen: einzelner Kristall ca. $0,003/1 \mu\text{m}$ $\bar{12} = 0,25^\circ$, $\bar{23} = 0,40^\circ$ (Linienprofil nur über die Kristallbreite gemittelt)

Die auf $0,5/2 \mu\text{m}$ verkleinerten Polarisationsflächen sind relativ homogen polarisiert. Ihre Kanten sind deutlich sichtbar, wirken allerdings an einigen Stellen leicht verwaschen/unscharf. Das $2 \times 2 \mu\text{m}$ Feld hat eine Phasendifferenz von $0,49^\circ$ zum $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ Feld, und die äußere Fläche besitzt eine Phasenverschiebung von $0,23^\circ$ zur Restfläche. Damit weist dieses Experiment keine merklichen Unterschiede zu den Ergebnissen des erweiterten Polarisationsexperimentes auf. Der $1 \times 1 \mu\text{m}$ große Bereich um den einzeln polarisierten Kristall ist dagegen nicht überall homogen polarisiert. Die Kanten sind ungleichmäßig ausgebildet, und an einigen Punkten nicht mehr sauber zu erkennen. Bei dem einzeln invers polarisierten Kristall ist nicht nur der Kristallit, sondern auch ein Großteil seines direkten Umfeldes mit polarisiert worden. Die Phasendifferenz der $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche zum Kristall beträgt $0,40^\circ$, und zur unpolarisierten restlichen Umgebung liegt ihre Phasenverschiebung bei $0,25^\circ$. Um eine bedingt nutzbare Aussage über die Phasendifferenzen geben zu können, mußte ein über den gesamten Kristallit gemittelt Linienprofil genommen werden. Rausch- und Topographieeffekte wurden somit wenigstens teilweise abgeschwächt.

Zusammenfassung und Deutung

Die Verkleinerung der Polarisationsbereiche um den Faktor 4 bzw. 6 hat weder das Erscheinungsbild noch die Phasenverschiebung merklich beeinflusst. Das Ergebnis stimmt im

wesentlichen mit denen, der bereits mit dem erweiterten Polarisationsexperiment (4.4.1.3) untersuchten SBT-Filmen überein. Beim zweiten Experiment konnte gezeigt werden, daß es prinzipiell möglich ist, einzelne Kristalle zu polarisieren. Allerdings hat man mit verschiedenen Effekten und Phänomenen zu kämpfen, die die Abbildungsqualität eher verschlechtern. Zum einen wurde, um eine hinreichend hohe Auflösung in den EFM-Aufnahmen zu erreichen ^[100], die Lifthöhe merklich gesenkt. Dadurch vermischt sich das EFM-Signal immer mehr mit dem Topographie-Signal, und eine Aussage über Phasendifferenz und Erscheinungsbild der Polarisation ist nur noch bedingt möglich. Zum anderen führt die höhere Auflösung dazu, daß nun das Rauschen in der EFM-Abbildung deutlich sichtbar wird. Auch die dünnere Schichtdicke (nur noch 90 nm SBT) führt zu einem veränderten und leicht abgeschwächten Phasensignal. Unter diesen Randbedingungen macht es keinen Sinn noch kleinere Bereiche zu untersuchen, da das Phasensignal primär von der Topographie, und nicht mehr von elektrostatischen Effekten, beherrscht wird.

Besonders interessant ist die Beobachtung, daß die Kristallite in der unmittelbaren Umgebung teilweise mit polarisiert worden sind. Ein Grund für dieses „Übersprechen“ ist die EFM-Spitze, welche durch ihre pyramidale Spitzenausbildung (Öffnungswinkel 8-10°) nicht nur im Kontaktbereich, sondern genauso im direkten Umfeld der Sonde, eine extrem hohe elektrische Feldstärke aufbaut. Wenn die Spitze, wie in diesem Fall (Scanfläche 50x50 nm), praktisch über dem Kristall steht, können die benachbarten Kristalle durch die hohe elektrische Feldstärke ebenso polarisiert werden. Unterstützt wird dieser Effekt zusätzlich durch den vorhandenen Kontaminationsfilm, welcher hauptsächlich aus Wasser besteht. Außerdem können sich die Elementardipole des ferroelektrischen SBTs auch noch gegenseitig beeinflussen. Analog zum Verhalten von Ferromagnetika gibt es bei ferroelektrischen Materialien untereinander Wechselwirkungen von Elementardipolen, welche zur Ausbildung von Domänen mit Wänden führen. Das Anlegen eines sehr hohen elektrischen Feldes führt zu einer Art „Dominoeffekt“, der diese Bereiche aufweitet, d.h. ihre Wände werden verschoben. Die so gebildeten Bereiche können aus mehreren Kristallen einer polykristallinen Schicht bestehen. Allerdings ist die Form des Bereiches nicht zwingend an die Korngrenzen der SBT-Kristallite gebunden ^[118]. Vielleicht läßt sich dieses „Übersprechen“ aber auch hauptsächlich über die Polarisationszeit steuern, oder es wird durch das EFM-Experiment selbst erzeugt.

Für die praktische Anwendung kann dieses Phänomen von großer Bedeutung sein. Denn wenn es ebenso bei SBT-Kondensatoren mit oberer Pt-Elektrode vorkommt, so führt dieses Verhalten, selbst bei strukturierten SBT-Schichten, zum Einhalten eines Mindestabstandes. Nur so kann die Wechselwirkung der einzelnen Bereiche unterbunden werden. Im

Zweifelsfall müßte die Speicherzellendichte empfindlich gesenkt werden, um dieses Phänomen zu beherrschen.

Um noch kleinere Flächen zu untersuchen, muß man auf eine weitere SPM-Technik, das Piezoresponse-SPM ^[119-121], zurückgreifen, oder man mißt unter anderen Umgebungsbedingungen (EFM im UHV). Bei der Piezoresponse-Rastersondenmikroskopie wird mit einer geringen Wechselspannung an der elektrisch leitenden Spitze (typisch: 1-3 Volt), welche im Kontakt mit der Oberfläche steht, die piezomechanischen Eigenschaften des Ferroelektrikums angeregt. Mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers gelingt es, aus der Schwingungsantwort des ferroelektrischen Filmes die Polarisationsinformation der Oberfläche heraus zu filtern. Vorteile dieser Meßmethode ist ein fast topographiefreies Polarisationsbild und ein hohes Auflösungsvermögen. Um den Film zu polarisieren, wird während des Experimentes additiv noch eine Gleichspannung angelegt (typisch: 10-15 Volt für 10-100ms bei stehender Spitze). Erste Vorversuche mit der Piezoresponse-SPM haben gezeigt, daß es möglich ist, subkristalline Polarisationsstrukturen ohne nennenswerte Topographieartefakte aufzunehmen (siehe Abb. 4.4.1.8-2).

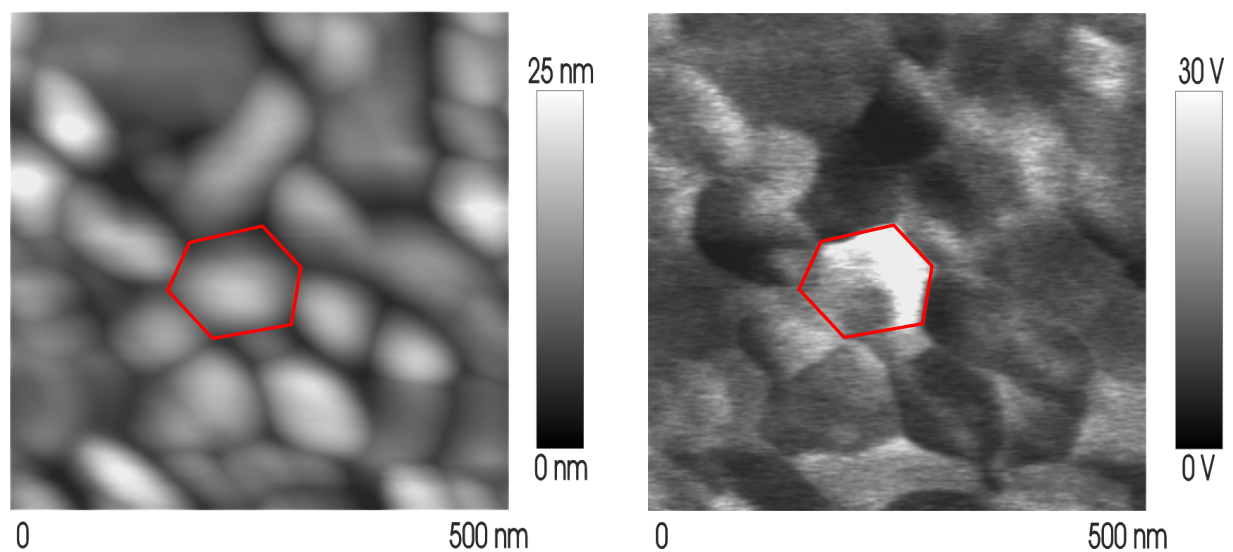


Abb. 4.4.1.8-2 Topographie Aufnahme (links) und Piezoresponse Antwort (rechts) eines 90 nm dicken MOD SBT-Films nach der Polarisierung eines Kristalls (in beiden Abbildungen rot umrandet)

Aus der Aufnahme, welche einen nicht über die ganze Kristallfläche polarisierten Kristallit abbildet, läßt sich außerdem entnehmen, daß die Polarisationsdomänen nicht an den Kristall und seine Korngrenzen gebunden sind. Das Piezoresponsebild weist nur an wenigen Stellen

Ähnlichkeit mit dem Topographiebild auf. Dieses Bild zeigt vielmehr sehr anschaulich die verschiedenen spontanen Polarisationszustände der SBT-Oberfläche nach Abscheidung und Temperung an, welche wahllos jede Raumrichtung annehmen. Prinzipiell ist es sogar möglich, mit Hilfe der Abscheidungsparameter, die Ausrichtung der Kristallite und damit auch ihren Polarisationsvektor zu beeinflussen ^[114]. Ferner scheint die Polarisationszeit und/oder die Meßmethode für das „Übersprechen“ mit verantwortlich zu sein, da im Piezoresponse Bild ein Phänomen dieser Art nicht beobachtet wurde.

Diskussion: EFM an PZT- und SBT-Oberflächen (4.4.1.1-8)

Da bei den EFM-Untersuchungen viele verschiedene elektrostatische Phänomene aufgetreten sind, soll an dieser Stelle vor der Diskussion der einzelnen Experimente eine generelle Betrachtung zu dieser Thematik durchgeführt werden. Die grundlegende Fragestellung dazu lautet, was das erhaltene EFM-Signal eigentlich abbildet und welche Rückschlüsse daraus auf die Eigenschaften des Materials gezogen werden können.

Grundsätzlich sind folgende Antworten möglich:

Da es sich bei einer Polarisation um die Ausrichtung, Auslenkung oder Orientierung von Dipolen handelt (siehe Kapitel III.), könnte das EFM die ausgerichteten Dipole selbst, also die reine physikalische Wechselwirkung des elektrostatischen Feldes mit der ferroelektrischen Probe, abbilden. Das würde bedeuten, die Polarisationsseigenschaften der Filme können mit dieser Methode direkt dargestellt werden. Zum anderen wäre es auch möglich, daß nur die elektrostatischen Felder der Oberflächenladungen gezeigt werden, die vorher das Polarisationsexperiment auf der Oberfläche deponiert hat. Um die Polarisationsseigenschaften/Dipolorientierung des Materials beurteilen zu können, müßte die Anzahl der Oberflächenladungen repräsentativ für die Polarisation der Filme sein. Als dritte Möglichkeit ist eine Vermischung der beiden zuerst genannten Varianten denkbar. Die elektrostatischen Felder über der polarisierten ferroelektrischen Schicht werden sowohl von den orientierten Dipolen als auch von den Oberflächenladungen hervorgerufen. Das dann mit dem EFM detektierte elektrostatische Feld kann keine direkten Rückschlüsse auf die Polarisationsseigenschaften des Materials geben. Die Eigenschaften des Materials können nur indirekt über das Verhalten und die Ausrichtung der gemessenen elektrostatischen Felder bestimmt werden.

Im Folgenden wird ein vereinfachtes Ladungsmodell vorgestellt, welches aus den Modellen der Autoren Gruverman ^[122] und Chen ^[123] von N. Junghans ^[103] abgeleitet wurde. Es

beschreibt den Polarisationsvorgang mit seinen unterschiedlichen Einzelprozessen (siehe Abb. 4.4.1.9-1).

Ein ferroelektrischer Film wird in Kontaktmode mit der EFM-Spitze polarisiert, indem zwischen unterer Pt-Elektrode und der Sonde eine Spannung angelegt wird. Dabei werden unterschiedliche Ladungen erzeugt und/oder verschoben. Je nach Ort und physikalischem Verhalten werden sie als Raumladungen, permanente Polarisation (ausgerichtete Dipole) und Oberflächenladungen bezeichnet (Abb. 4.4.1.9-1). Jeder unterschiedliche Ladungstyp verursacht ein elektrostatisches Feld, und die Summe dieser Felder ergibt ein resultierendes Gesamtfeld der Größe E_r . Das EFM detektiert bei seiner Messung das Gesamtfeld E_r . Es kann dabei nicht zwischen den einzelnen Ladungstypen unterschieden.

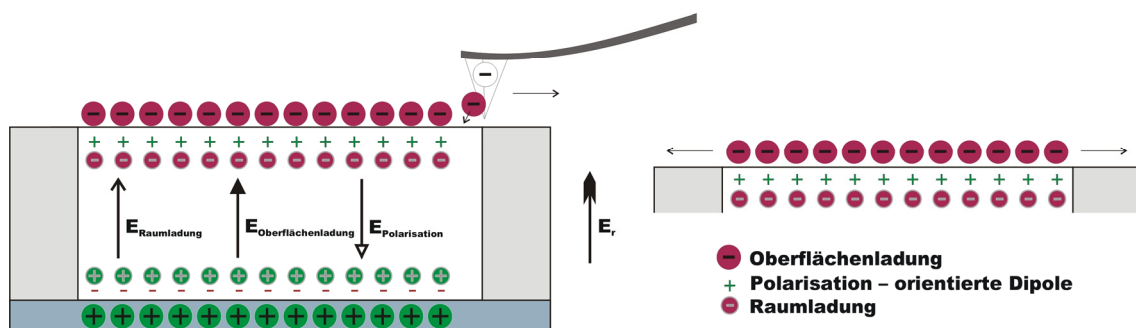


Abb. 4.4.1.9-1 Vereinfachtes Modell der verschiedenen Ladungstypen und elektrostatischen Felder eines Ferroelektrikums. Links: Aus der Polarisation des ferroelektrischen Films mit der EFM-Spitze, welche eine undefinierte Menge an Ladung auf der Oberfläche deponiert, resultiert ein elektrostatisches Gesamtfeld E_r . Rechts: je nach attraktiver Wechselwirkung kann sich die Ladung auf der Oberfläche bewegen.

Die attraktiven Wechselwirkungskräfte der ausgerichteten Dipole des Ferroelektrikums ziehen die Oberflächenladungen an und fixieren sie abhängig von ihrer Quantität mehr oder weniger stark am Polarisationsort.

Durch die hohe Feldstärke, welche während des Polarisationsvorganges anliegt, sind viele „freie Ladungen“ auf der Oberfläche deponiert worden. Daher entsteht direkt nach der Polarisation durch diese Oberflächenladungen ein starkes elektrostatisches Feld. Dieses, durch die freien Ladungsträger an der Oberfläche hervorgerufene elektrostatische Feld, stellt kein Polarisationsignal dar, auch wenn es im EFM-Bild schnell als Polarisation fehl interpretiert werden kann.

Welchen Einfluß der typischerweise vorhandenen Wasserfilm und die Kontaminationen auf

die gesamte Ladungsverteilung von Oberfläche ^[124], ferroelektrischem Material und unterer Pt-Elektrode haben, wird in dem vorgestellten Modell nicht berücksichtigt, und ist nicht ohne erhebliche Vereinfachungen zu integrieren.

Auch das Fehlen der oberen Pt-Elektrode verändert das Verhalten und die Ausbildung der Ladungsverteilung des Systems sicherlich sehr deutlich. Da die EFM Messung aber nur ohne obere Elektrode durchführbar ist, gibt es automatisch Unterschiede zwischen Messungen mit und ohne obere Pt-Elektrode. Somit wird es nicht möglich sein, die Ergebnisse eins zu eins zu vergleichen.

Zusammenfassend ist zu sagen, das EFM detektiert ein elektrostatisches Gesamtfeld, das aus verschiedenen Komponenten besteht, die in der Regel qualitativ und nicht quantitativ miteinander verknüpft sind. Entscheidend ist, wie stark die bei der Polarisierung deponierten Ladungen die EFM-Abbildung beeinflussen, da ansonsten das Polarisierungssignal in den Hintergrund tritt. Somit wäre es dann nicht mehr möglich, irgendeine Aussage über die Polarisierung des Materials zu treffen. Daher ist es zwingend nötig, die Oberflächenladungen möglichst quantitativ zu entfernen. Die Anwendung eines Saugpotentials zum Entfernen der überschüssigen Ladungen reduziert die Ladungsmenge drastisch, kann sie jedoch vermutlich nicht vollständig entfernen. Einen Hinweis auf eventuell vorhandene Restladungen zeigt das Temperexperiment (eine genauere Betrachtung folgt später), bei dem die eventuell nicht entfernten freien Ladungen temperaturbedingt sehr früh mobil werden und das Signal verändern. Offen bleibt jedoch auch hier die Frage, was auf das Materialverhalten einen größeren Einfluß ausübt, die Oberflächenladungen oder die fehlende obere Pt-Elektrode.

Letztlich wird das EFM-Signal immer einen Restanteil an Oberflächenladungssignal enthalten, der nicht genauer quantifizierbar ist. Daher sollte der Leser sich im Folgenden immer bewußt sein, wenn von Polarisierung gesprochen wird, handelt es sich dabei um eine rein qualitative Aussage, da es sich beim EFM-Signal um eine Mischung aus verschiedenen elektrostatischen Feldern handelt, die von der Oberfläche und von den intrinsischen Eigenschaften des Materials hervorgerufen werden. Um präzisere Aussagen zu treffen, ist der Einsatz von ergänzenden Messtechniken wie dem Piezoresponse-SPM oder dem UHV-EFM erforderlich.

Mit den durchgeführten Experimenten ist bewiesen worden, mit dem EFM kann das Polarisationsverhalten von ferroelektrischen Schichten analysiert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Experiment entwickelt, bei dem durch gezielte Polarisierungen des Ferroelektrikums

zwei definierte Zustände entgegengesetzter maximaler Polarisierung auf einer Fläche geschaffen werden. Da das EFM den elektrostatischen Zustand der Probe abbildet, wird mit ihm in einem abschließenden Schritt die Dipolausrichtung, das heißt die Polarisierung der Schicht, aufgenommen. Bei weiteren Versuchen ist dann mit dem Oberflächenpotential Mikroskop das Ergebnis reproduziert worden. Das Oberflächenpotential Mikroskop erzielt die gleiche Auflösung wie das EFM und reagiert dabei weniger auf Topographie Schwankungen. Daher ist es prinzipiell genauso für diese Untersuchungen geeignet, allerdings reagiert es deutlich stärker auf freie Ladungsträger. Außerdem kann die zum Ausgleich des Oberflächenpotentials nötige Spannung, die je nach Höhe eventuell eine Veränderung des Oberflächenzustandes zur Folge hat, wesentlich größer werden als das beim EFM nötige Meßpotential. Aus diesem Grund wurde das EFM für alle weiteren Experimente benutzt.

Um bei den Versuchen zwischen Artefakt und realer Beobachtung unterscheiden zu können, wurde mit den ersten Versuchserien ein Verfahren für die Konditionierung der Probe entwickelt. Es entfernt die bei der Polarisierung generierten Ladungen durch Abrastern der Oberfläche. Die EFM-Sonde ist dabei zuerst geerdet und wird im Anschluß auf ein niedriges positives Potential gelegt. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine von Ladungsartefakten großteils befreite Analyse der Schicht, ohne merkliche Manipulation der Polarisierung. Auch mathematische Modelle zur Berechnung der injizierten Oberflächenladung und ihrer Eliminierung wurden als Ansatz zur Ladungsentfernung betrachtet. Allerdings sind nur eine sehr begrenzte Anzahl der Variablen bekannt und/oder ermittelbar. Da dadurch das Ergebnis mit einer sehr großen Ungenauigkeit behaftet sein wird, hat es keinen Sinn gemacht, diesen Ansatz weiter zu verfolgen.

Zeitabhängige Untersuchungen an SBT haben gezeigt, die abgebildete Polarisierung hat sich bereits nach wenigen Tagen signifikant verringert. Makroskopische Messungen an SBT-Filmen mit oberer Elektrode belegen, der Pt-SBT-Pt Kondensator hat selbst bei 70°C eine geschätzte Retention von mehr als 10 Jahren ^[125]. Eine mögliche Erklärung für den Signalverlust ist die Annahme, daß sich über die Zeit primär nur die SBT-Oberfläche verändert, da ihr die elektrisch und chemisch stabilisierende Pt-Elektrode fehlt. Es lagern sich Kontaminationen und Wassermoleküle an die polarisierte und mit verstreuten Ladungen behaftete Schicht an. Da in den EFM-Aufnahmen nach einigen Tagen hauptsächlich der Zustand der veränderten Oberfläche die Polarisationsabbildung dominiert, ist keine weitere Aussage über die Polarisierung des tiefer liegenden Bulkmaterials mehr möglich. Eine weitere Überlegung geht davon aus, daß durch die EFM-Spitze bei der Polarisierung eine wesentlich höhere Feldstärke auf das Ferroelektrikum einwirkt und dadurch das Material stärker strebt

als mit einer großflächigen Elektrode. Um diesen Streß auszugleichen, relaxiert SBT wesentlich schneller als mit vorhandener oberer Pt-Elektrode. Das Verhalten kann aber auch ein Hinweis auf eventuell vorhandene Restladungen sein, da die eventuell nicht entfernten freien Ladungen durch die erhöhte Temperatur sehr früh mobil werden und das Signal verändern. Die Untersuchung der temperaturabhängigen Relaxation von ferroelektrischen Filmen liefert weitere interessante Erkenntnisse. Der Curie-Punkt von SBT liegt bei 310°C. Es handelt sich dabei allerdings eher um einen Übergang, daher weisen makroskopische Messungen an SBT-Proben bereits ab 260°C eine Schwächung der Polarisierung auf. Durch das Aufheizen ist die Probe von Kontaminationen und Wasserfilm befreit. Da die Analyse der Schicht direkt nach der Temperung erfolgt, sollte die Abschwächung des Signals durch Oberflächenfilme nicht dominierend sein. Trotzdem kann ohne obere Pt-Elektrode bereits bei 130°C ein deutlicher Polarisierungsverlust beobachtet werden, welcher wiederum als ein Anzeichen für das beschleunigte Relaxationsverhalten des SBT-Films gewertet werden kann. Die Temperversuche sprechen damit für die Hypothese, daß bei den Polarisierungsversuchen erhöhter Streß in das SBT eingepreßt wurde, und das System darauf mit stark beschleunigter Relaxation reagiert. Somit hat neben Temperatur und Zeit scheinbar auch das Fehlen der oberen Elektrode eine beschleunigende Wirkung auf das Relaxationsverhalten von ferroelektrischen Schichten. Es kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, was auf das Materialverhalten einen größeren Einfluß ausübt, die Oberflächenladungen oder die fehlende obere Pt-Elektrode.

In weiteren Experimenten wurde die Bildung der ferroelektrischen Phase und deren Störungen untersucht. Bei den Versuchen zur Ausbildung der elektrischen Eigenschaften von MOD SBT-Schichten steigt die remanente Polarisierung von 600 bis 800°C Ferroannealtemperatur stetig an. Da die Kristallphasenbildung hauptsächlich von der Annealtemperatur bestimmt wird, erreicht man bei einer Temperatur von 600°C nur eine partielle Phasenumwandlung der SBT-Kristalle in den pseudotetragonalen Perowskit (ferroelektrisches SBT). Darüber hinaus reicht das thermische Budget nicht aus, um eine SBT-Phase mit a/b-Achsenorientierung auszubilden, welche SBT erst seine vollen ferroelektrischen Eigenschaften verleiht. Die Untersuchung eines mittels MOCVD-Verfahren abgeschiedenen SBT-Films ergab, die Oberfläche konnte nicht vollständig polarisiert werden. Da die SBT-Probe mit den richtigen Parametern getempert wurde, müssen bei der MOCVD-Abscheidung, einer oder mehrere Einstellungen aus dem vorgegebenen Fenster abgewichen sein. Neben der exakten Mischung der Edukte, den richtigen Partialdrücken der Gase und der optimalen Energieeinkopplung in das Plasma, kann die Substrattemperatur als einer der wichtigsten Wachstumsparameter nur

sehr ungenau überwacht werden. Im Gegensatz zur Phasenbildung wird die Orientierung der Kristallite größtenteils über die Wachstumstemperatur gesteuert ^[114]. So bildet sich bei einer Substrattemperatur von 640°C primär eine a/b-Kristallachsenorientierung aus. Da sich die Probe nur partiell polarisieren läßt, ist höchstwahrscheinlich die Substrattemperatur während der Abscheidung zu niedrig gewesen. Daher hat sich zum Teil die c-Achsenorientierung ausgebildet, welche sich auch bei dem anschließenden Temperschritt nicht mehr umwandelt ^[126]. Um abschließend zu klären, welches Phänomen wirklich vorliegt, müßte man zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse der SBT-Schicht und ihrer unteren Pt-Elektrode machen, und abschließend noch eine TEM-Untersuchung zur Aufklärung der Mikrostruktur.

Zum Abschluß der Experimente sind die analysierten Flächen auf wenige Mikrometer beschränkt worden, und schließlich wurden auch einzelne Kristalle polarisiert und abgebildet. Im Rahmen dieser Experimente haben sich auch die Limitierungen der Polarisations- und Abbildungsmethode gezeigt. Um eine hohe Auflösung zu erzielen, mußte die Lifthöhe gesenkt werden. Allerdings enthält das EFM-Signal dadurch auch einen merklich höheren Anteil des Topographiesignals. Zusätzlich steigt außerdem noch der Rauschpegel in den EFM-Abbildungen an. Unter den gegebenen Bedingungen sind damit kaum eindeutige Aussagen und Schlußfolgerungen möglich. Dies zeigt sich beispielsweise anhand des Phänomens des „Übersprechens“ bei dem, nach der Polarisation des einzelnen Kristalls, seine nächsten Nachbarn anscheinend ebenfalls partiell polarisiert wurden. Da eine eindeutige Aussage nicht möglich ist, werden verschiedene Effekte wie Feldüberhöhung oder Domänenwechselwirkung diskutiert. Eine abschließende Aussage ist leider bei diesen Experimenten nicht möglich, weil in diesen sehr kleinen Bereichen die Meßtechnik selbst das Ergebnis deutlich beeinflußt/verfälscht. Daher ist es nötig, weiterführende Analysen mit höher auflösenden Meßmethoden durchzuführen, um die gefundenen Ergebnisse richtig in das Gesamtbild einordnen zu können.

Die an Luft angewandte EFM-Analysetechnik liefert hauptsächlich qualitative Ergebnisse mit Auflösungen bis in den Submikrometerbereich. Ein Teil der beobachteten Effekte waren letztlich nur Artefakte der Meßbedingungen und/oder Meßmethode. Limitiert wird das EFM durch die Meßbedingungen an Luft, welche es durch die permanent vorkommenden Kontaminationen, den immer vorhandenen Wasserfilm und eventuell nicht entfernten freien Ladungsträgern nicht erlauben, die Oberfläche mit höherer Auflösung störungsfrei zu vermessen. Außerdem begrenzt die typischerweise hohe Rauigkeit der Schicht die Messung. Die genannten Gründe lassen kleine Lifthöhen, welche für höhere Auflösung nötig sind, bei

den EFM-Untersuchungen nicht zu. In erster Näherung kann die Auflösung beim EFM maximal so gut werden wie der verwendete Meßabstand zur Oberfläche (Lifthöhe) ^[100]. Dies bedeutet, es muß eine sehr geringe Lifthöhe verwendet werden, um die Feinstruktur der Probe abzubilden. Dieser geringe Abstand zur Oberfläche kann nur stabil und reproduzierbar unter UHV Bedingungen aufrecht erhalten werden, da dort keine störenden Kontaminationen und/oder Wasserfilme vorhanden sind. Messungen mit dem UHV-EFM an anderen Materialsystemen, bei denen 10-20 nm dicke Domänen Wände abgebildet wurden ^[82,83], haben bereits bewiesen, wie gut die Auflösung des UHV-EFMs sein kann. Erste EFM-Analysen an einer SBT-Schicht im UHV haben noch keine brauchbaren Ergebnisse geliefert, da für diese Materialklasse erst die Untersuchungsparameter und die Meßspitze (in Form und Parametern) angepaßt/optimiert werden muß. So ist beispielsweise die Steifigkeit der Spitze nicht hoch genug, um sie konstant über die Oberfläche zu führen. Außerdem beeinflusst sie auch noch die Auflösung des Systems. Mit dem Piezoresponse-SPM ist eine weitere Meßmethode mit sehr hoher Auflösung vorhanden. Da sie im Gegensatz zum EFM allerdings im Kontaktmodus arbeitet, ist die Gefahr einer direkten Wechselwirkung von Spitze und abgerasterter Oberfläche wesentlich größer. Um diese Gefahr zu minimieren und gleichzeitig eine bessere Auflösung zu erzielen, sollte man mit dem Piezoresponse-SPM im UHV messen. Bei den EFM-Analysen kann nur eine indirekte Aussage über die Kristallachsenorientierung getroffen werden, da nur die a/b-Achse Orientierung ein hinreichend hohes Polarisations-signal liefert. Das EFM kann außerdem keine Aussage über die Ausrichtung und statistische Verteilung von ferroelektrischen Domänen liefern. Dies wäre jedoch mit einer hochauflösenden Röntgenanalyse möglich, welche die Ergebnisse des EFMs um die wichtige Information der Kristallorientierung und Phasenausbildung ergänzt.

Insgesamt gesehen hat das EFM einige interessante qualitative Informationen zum mikroskopischen Verständnis und zur Materialoptimierung von PZT- und SBT-Filmen gegeben, die bei der Herstellung von ferroelektrischen Speichermedien genutzt werden können.

4.4.2 Kombinierte Tunnel- und Kraftmikroskopie (C-AFM) an BST, PZT und SBT

Die zunehmende Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen und die damit verbundenen ständig kleiner werdenden Strukturbreiten führen dazu, daß die Bauteile auch immer empfindlicher auf Schwankungen bei den Herstellungsprozessen reagieren. Um die

Qualität der Bauteile sicherzustellen, muß die Reproduzierbarkeit der Prozesse zunehmend größer werden. Dies hat zur Folge, daß man neue Meßtechniken und Verfahren braucht, die die immer kleiner werdenden Abweichungen erfassen können. Einer der wichtigsten Prozessschritte bei der Fertigung eines DRAMs ist die Abscheidung der dielektrischen Kondensator- und Feldeffekttransistorschicht ^[53]. Zu ihrer Charakterisierung werden unter anderem integrale Meßtechniken benutzt, mit denen der Leckstrom und die I/V Kennlinie des Dielektrikums ermittelt wird. Diese Analysemethoden haben einige Limitierungen, zum einen die geringe Ortsauflösung, zum anderen eine begrenzte Meßempfindlichkeit. Da zukünftige DRAM-Generationen durch immer kleinere Leckströme ausfallen können, reichen die makroskopischen Meßmethoden nicht mehr aus, um die Komponenten hinreichend gut zu charakterisieren.

Das C-AFM ist in der Lage, sowohl die elektrischen Kenngrößen als auch die morphologischen Schichteigenschaften hochauflösend zu untersuchen. Bei dieser Technik wird eine leitfähige AFM-Spitze im Kontaktmodus über die Oberfläche gerastert und ein Potential zwischen Spitze und Probe angelegt. Während der AFM-Regelkreis die Topographie aufzeichnet, mißt parallel dazu ein sehr empfindlicher STM-Stromverstärker den Stromfluß. Die Daten können mit konstantem Potential zwei dimensional, und bei punktueller Messung als I/V Kennlinie erfaßt werden. Typischerweise ist es möglich, bis hinunter zu 10-20 fA Stromauflösung zu gelangen, bei einer gleichzeitigen Ortsauflösung von bis zu 10 nm ^[56]. An polykristallinen Schichten führen unter anderem Defekte, Wachstumsfehler und Korngrenzen zu erhöhten Leckströmen. Der Vergleich von Strom- und Topographiebild zeigt, wo Wachstumsfehler und Defekte vorhanden sind, und ob an allen Korngrenzen Leckströme auftreten. Die Stärke des Leckstroms ist außerdem noch ein Maß für die Ausprägung der Unregelmäßigkeit. Auch Strukturierungs- und Schichtdickeneinflüsse können durch das Auftreten und die Stärke des Leckstroms bewertet werden. Selbst auf topographisch sehr homogen wirkenden Proben (z.B. SiO₂) kann man mit dieser Analysetechnik elektrische Inhomogenitäten finden. Aus den Stromdaten läßt sich zusätzlich auch noch die so genannte elektrisch wirksame Schichtdicke bestimmen ^[52]. Letztlich kann auf diese Weise das Durchbruchverhalten von dielektrischen Schichten mit hoher Orts- und Stromauflösung charakterisiert werden.

4.4.2.1 Spannungs- und Schichtdickenabhängige Veränderung des Leckstroms bei BST

Die ständig zunehmende Integrationsdichte, das Bestreben Energie einzusparen und die Verkürzung der Schaltzeiten führt im MOSFET-Transistor und DRAM-Kondensator zu immer dünneren SiO₂-Schichten. Die Schichtdicke des Dielektrikums läßt sich allerdings nicht beliebig senken, da ansonsten die in jedem Oxid vorhandenen Defekte zu dominant würden. Sie sind für lokal überhöhte Feldstärke und Tunnelströme verantwortlich, die das Dielektrikum schneller degradieren lassen und zu lokalen Durchbrüchen/Ausfällen führen.

Um die Integrationsdichte trotzdem erhöhen zu können, muß man an Stelle von SiO₂ Materialien verwenden, die wesentlich höheren Feldstärken standhalten. BST ($\epsilon = 200-600$) hat, im Vergleich zu SiO₂ ($\epsilon = 3-5$), eine um den Faktor hundert höhere Dielektrizitätszahl, kann also bei gleicher Schichtdicke und Fläche, einem hundertfach höheren elektrischen Feld ausgesetzt werden. Im Gegensatz zum meist amorph abgeschiedenem SiO₂ ist BST allerdings ein polykristallines Material, bei welchem außer Schichtdickenschwankungen auch noch andere Fehlermechanismen zu Leckströmen führen. Korngrenzen, Kristallbaufehler, Fremdatomdefekt und Kontaminationen erzeugen Ausfälle, die für den Einsatz von BST in den nächsten DRAM Generationen kritisch sein können.

Um den Einfluß dieser Wachstumserscheinungen auf das elektrische Verhalten von BST zu beurteilen, ist als erstes eine 17 nm dicke BST-Schicht (siehe Kapitel 4.3.4) mit dem C-AFM untersucht worden (Abb. 4.4.2.1-1). Es wurde dabei so vorgegangen, daß man während des Abrasterns der Probe das angelegte Potential solange in 0,1 Volt Schritten angehoben hat, bis schließlich bei 4 Volt leicht erhöhte Tunnelströme aufgetreten sind. Im nächsten Schritt ist, über die leitfähige AFM-Spitze eine fast viermal höhere Spannung (15 Volt) angelegt worden, um zu beobachten, wie sich BST bei sehr viel stärkeren Feldstärken verhält, und wo die Leckströme dann erscheinen.

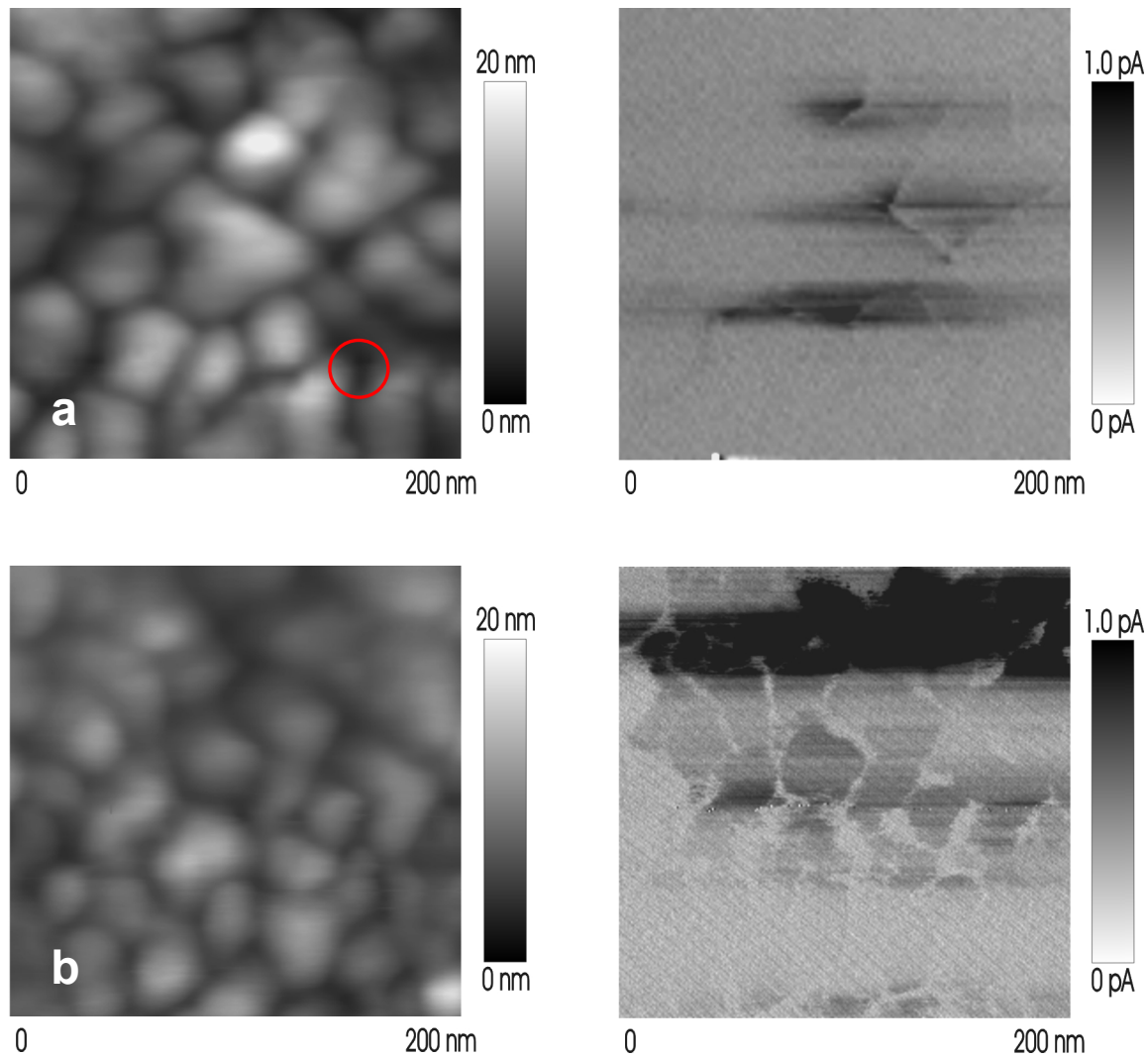


Abb. 4.4.2.1-1 Topographie (links) und Tunnelstrom-Aufnahme (rechts) eines 17 nm dicken BST-Films mit einem Spitzenpotential von a) + 4 Volt und b) + 15 Volt (tiefste Stelle in Bild a ist rot umrandet)

Bei 4 Volt treten punktuell Tunnelströme mit unterschiedlicher Stärke auf. Die Leckströme an den Korngrenzen sind relativ niedrig und liegen bei 0,05-0,3 pA. An 4-5 Stellen zeigen zusammengewachsene Kristallecken Leckströme von 0,21-1,0 pA. Sie erreichen im Vergleich zu den Korngrenzen einen mehr als dreimal so hohen Wert. Die restlichen Bereiche der BST-Schicht weisen keine erhöhten Tunnelströme auf. Besonders auffällig sind an diesen 4-5 Stellen die mit sehr hohen Leckströmen vorhandenen Scanartefakte (Streifen in Scanrichtung). Sie beweisen, daß extrem hohe Ladungsmengen an diesen Punkten freigesetzt werden, da in der Elektronik erst im Laufe der weiteren Scanbewegung die noch vorhandene Ladung abklingen kann. Nur dort, wo hohe Leckströme vorkommen (an Kristalleckenverwachsungen), treten abhängig von der Leckstromstärke, unterschiedlich stark ausgeprägte

Scanartefakte auf. Bei genauerer Betrachtung fällt außerdem auf, die höchsten Ströme erscheinen nicht unbedingt an den tiefsten Stellen (Gruben/Löchern). Selbst die tiefste Stelle im Bild (siehe roter Kreis) zeigt keinen erhöhten Leckstrom. Da der höchste Leckstrom in einer schmalen und nicht besonders tiefen Grube auftritt, beeinflussen auch Breite und Form der Löcher die Höhe des Leckstroms nicht merklich. Wird die Spannung auf 15 Volt erhöht, so zeigt sich ein völlig anderes Bild. Die Leckströme treten nun ausschließlich im Volumen der Kristallite auf. An den Korngrenzen und verwachsenen Kristallecken sind keine erhöhten Leckströme mehr zu beobachten. Die extrem hohe Feldstärke führt anscheinend zu einer Bündelung der Leckströme im Kristall. Außerdem fallen bei diesem C-AFM Bild die starken Leckstromschwankungen auf. Bei genauer Betrachtung erkennt man, es handelt sich bei den Schwankungen nicht um Schichtinhomogenitäten, sondern um ein Spitzenartefakt. Der Beweis dafür ist im Tunnelstrombild zu finden. Dort zeigt sich über mehrere Scanzeilen hinweg eine gleichmäßige Leckstromverteilung von 50-200 fA, welche schlagartig verschwindet und kurze Zeit später, unabhängig von der Kristallitstruktur, wieder auftaucht. Einige Zeilen später liegt die Intensität des Stroms dann bei 1-10 pA. Wenn Unregelmäßigkeiten in der BST-Schicht vorhanden wären, müßte sich auch das Erscheinungsbild der Leckströme ändern, und nicht nur ihre Stärke. Aus vielen, verschiedenen Versuchen ist ferner bekannt, daß die, bei diesen Experimenten verwendete Metallbeschichtung der Siliziumspitze, unter sehr hoher Feldstärke dazu neigt, einen Teil ihrer Beschichtung auf der Oberfläche abzulagern^[98]. In einigen Fällen hat die extrem große Feldstärke sogar zu einer spontanen Verdampfung der C-AFM Spitze geführt^[52].

Um den Einfluß der Schichtdicke auf das Leckstromverhalten von BST zu untersuchen, wurde im Anschluß an die 17 nm Probe, eine 70 nm dicke BST-Schicht (siehe Kapitel 4.3.4) mit einem ähnlich hohen Spitzenpotential (12 Volt) abgerastert (Abb. 4.4.2.1-2).

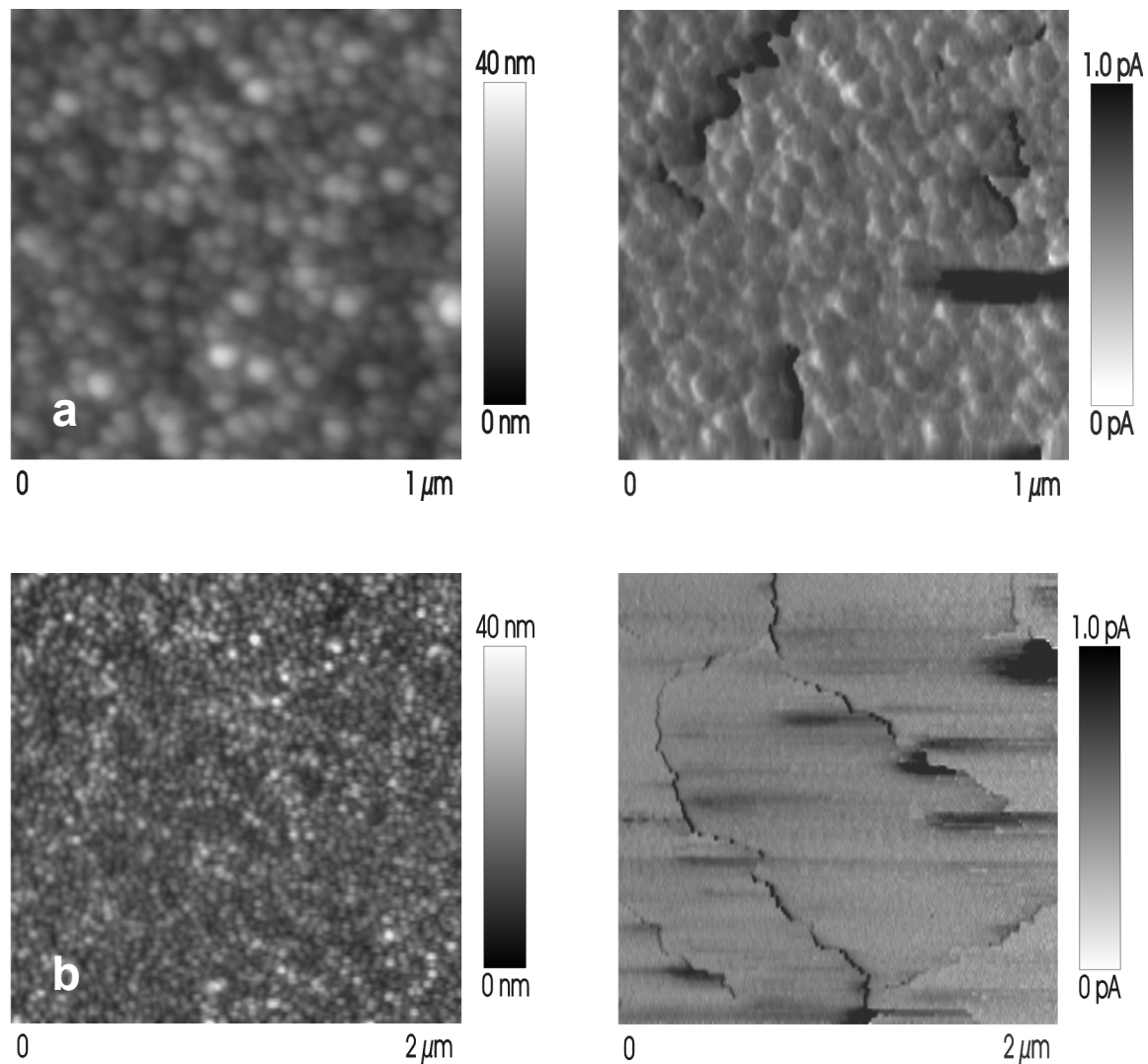


Abb. 4.4.2.1-2 Topographie (links) und C-AFM Aufnahme (rechts) eines 70 nm dicken BST-Films mit einem Spitzenpotential von a/b) + 12 Volt

Bei einem Potential über 10 Volt zeigt die 70 nm Probe im Vergleich zur 17 nm BST-Schicht ein völlig unterschiedliches Verhalten. Es läßt sich keine Bündelung der Leckströme im Kristall erkennen. Das Leckstrombild gleicht eher dem der 17 nm Probe, bei einem angelegten Potential von 4 Volt. Die Leckströme an den Korngrenzen und den zusammengewachsenen Kristallecken liegen im Bereich von 0,07 bis 2,6 pA. Betrachtet man das Auftreten der Tunnelströme genauer, so scheinen die Leckströme bevorzugt entlang von Linien zu verlaufen, die wie „elektrische Risse“ wirken. Diese Risse treten über die gesamte Fläche der Probe auf. Zum Teil laufen sie so zusammen, daß der Eindruck entsteht, die BST-Schicht besteht aus „schollenartigen Bruchstücken“ (siehe Abb. 4.4.2.1-2b). Ein Zusammenhang zwischen topografischen Vertiefungen und diesen Tunnelstromstrukturen ist auch nach genauer Untersuchung der beiden Aufnahmen nicht zu entdecken. Außerdem ist

bei den C-AFM Aufnahmen der 70 nm dicken BST-Probe keine Übereinstimmung zwischen tiefen Gräben/Löchern und dem Auftreten hoher Tunnelströme vorhanden. Analog zu den Ergebnissen der 17 nm Probe ist auch bei der dicken BST-Schicht ein Übersprechen bei besonders hohen Strömen zu erkennen. Dies kann besonders gut bei der 2 μm Abbildung 4.4.2.1-2b an Hand des immer zur gleichen Seite verlaufenden Abklingens des Leckstroms gezeigt werden. Die Aufnahmen des 70 nm BSTs weisen, im Gegensatz zur 17 nm dünnen Probe, nur leichte Schwankungen in der Stromempfindlichkeit der C-AFM Spitze auf. Neu dagegen ist, daß im 1 μm Tunnelstrombild (Abb. 4.4.2.1-2a) ein leichter Topographieeinfluß zu sehen ist. Am besten sieht man dies an den immer auf der gleichen Seite hell erscheinenden Kristalliten. Die Erklärung für diesen Unterschied liegt an den verschiedenen Messaufbauten. Das 1 μm Bild wurde mit einem C-AFM, bei dem die Spitze gerastert wird, aufgenommen. Beim 2 μm Bild wurde dagegen die Probe gerastert. Bei der 1 μm Leckstromabbildung war die Abschirmung der Spitze von den Scanpiezos noch nicht optimiert. Daher ist eine leichte Überlagerung der Regelspannung des Z-Piezos mit dem Strombild erfolgt.

Zusammenfassung und Deutung

Der 17 nm dicke BST-Film weist bei einer Sondenspannung von 4 Volt, Leckströme an Korngrenzen (0,05-0,3 pA) und an Verwachsungspunkten von Kristallen (0,21-1,0 pA) auf. Bei einer Spannung von 15 Volt findet der Stromfluß direkt durch die Kristallite statt. Auftreten und Stärke des Tunnelstroms ist in erster Linie nicht an besonders dünne Stellen der BST-Schicht gekoppelt, sondern tritt unabhängig von der Schichtdicke auf. Bei einer angelegten Spannung von 12 Volt zeigt die 70 nm starke BST-Probe nur Leckströme entlang der Korngrenzen und Vertiefungen. Diese Tunnelströme bilden scheinbar „elektrische Risse“ aus. Die Risse laufen an mehreren Stellen zusammen und sehen wie „schollenartige Bruchstücke“ aus. Auf allen BST-Schichten wird die Messelektronik bei besonders hohen Strömen bis zur Sättigung aufgeladen, und das Abklingen der Ladungen kann im C-AFM Bild beobachtet werden. Außerdem führt eine unzureichende Abschirmung der Tunnelspitze dazu, daß sich die Steuerspannung des Z-Piezos mit dem gemessenen Tunnelstrom überlagert, und in der C-AFM Abbildung zu erkennen ist.

Leckströme in polykristallinen Schichten können durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden. In Anlehnung an das bei amorphen Materialien wie SiO_2 bereits sehr genau studierte Auftreten von Leckströmen und die damit verbundene Degradation, unterscheidet man

grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Mechanismen, dem extrinsischen und dem intrinsischen Auftreten von Leckströmen ^[52]. Beide führen über eine längere Zeit zu einer Degradation des Dielektrikums die mit dem elektrischen Durchbruch endet. Von extrinsischen Leckströmen spricht man, wenn diese durch im Material vorhandene Defekte hervorgerufen werden. Intrinsische Leckströme werden durch die Eigenschaften des Materials bestimmt. Typischerweise treten extrinsisch verursachte Leckströme bei deutlich niedrigeren Feldstärken auf als die intrinsisch hervorgerufenen.

Schon bei dünnen BST-Schichten wird der Leckstrom von verschiedenen Effekten beherrscht. Zum einen führen Kristallbaufehler (Fehlstellen, Fremdatome, Versetzungen, ...) in/an Kristalliten, Korngrenzen und Verwachsungszonen zu einer erhöhten Leitfähigkeit. Zum anderen stellt die Dicke des Films eine Limitierung dar. Neben der generellen Aussage über die Verursachung von Leckströmen durch Kristallbaufehler, Wachstumsformen und Korngrößen ^[66], finden sich in der Literatur ^[65] auch Beweise, daß BST mit niedriger Ti-Konzentration (< 50 Atom %) oder veränderter Sauerstoff-Konzentration erhöhte Leckströme aufweist. Diese extrinsischen Effekte dominieren bei relativ niedrigen Feldstärken die Entstehung von Leckstrompfaden in der BST-Schicht. Im Gegensatz zu SiO₂ spielt bei BST die Filmdicke nur eine untergeordnete Rolle. Deutlich wird dies durch Leckströme, welche nicht an besonders dünnen Stellen des BST-Films auftreten, sondern bevorzugt an den Punkten, die dazu neigen Kristallbaufehler (Korngrenzen, Verwachsungszonen, ...) auszubilden ^[66].

Wird die Feldstärke allerdings drastisch erhöht, so treten die extrinsischen Effekte in den Hintergrund und die intrinsischen Effekte dominieren das Leckstromverhalten der Schicht. Bei der intrinsischen Leckstrombildung werden die an der Kathode freigesetzten Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt. Die so energetisch angeregten Elektronen geben durch inelastische Streuprozesse Energie an die BST-Schicht und die Grenzflächen ab. Die bei diesen Wechselwirkungen abgegebene Energie reicht aus, um Bindungsbrüche und freie Elektronen zu erzeugen. Diese Energiezustände (Traps) und freie Ladungsträger verkleinern die Bandlücke und generieren so eine erhöhte Leitfähigkeit des BSTs. Durch die Veränderung der Bandstruktur wird der Widerstand im Volumen der Kristallite kleiner als in den Korngrenzen und Verwachsungen des BST-Films. Letztlich führen diese Effekte in Kombination mit Defekten zu einer Degradation des Materials die je nach Ladungsdichte mit einem elektrischen Durchbruch enden kann (genauere Beschreibung siehe ^[127]).

Mit steigender Schichtdicke bauen die Filme je nach Material, Abscheidungsmethode, Kristallgröße und Wachstumsform Zug- oder Druckspannung auf. Dieser Stress generiert

Bindungsbrüche, freie Ladungsträger und Leerstellen an Korngrenzen und Verwachsungen. In den so entstandenen Gefügeänderungen der polykristallinen Schicht entsteht somit eine erhöhte Leitfähigkeit. Der durch die Schichtmorphologie verursachte Stress versucht sich so homogen wie möglich zu verteilen. Je nach Filmdicke und Korngröße entstehen kritische Stressflächen. Sobald diese überschritten werden, kommt es zum Stressabbau durch Gefügeänderung. Diese „Schollenbildung“ wird dann durch die erhöhten Leckströme sichtbar. Um eindeutig zu beweisen, daß es sich bei der Ausbildung des Leckstroms um ein Stressphänomen handelt, müßte man zuerst den Stress in Abhängigkeit der Materialdicke bestimmen. Anschließend sollte dann die Kristallstruktur der Grenzflächen, mit und ohne erhöhten Leckstrom, miteinander verglichen werden. Die Messung an unterschiedlichen Schichtdicken zeigt auch sehr anschaulich, die Durchbruchfeldstärke von BST ist proportional zu seiner Materialdicke und Dielektrizitätszahl.

4.4.2.2 Spannungsabhängige Veränderung des Leckstroms bei PZT

In zukünftigen Speicherbausteinen wie dem FeRAM werden Materialien benötigt, die sowohl di- als auch ferroelektrische Eigenschaften haben. Es ist bekannt, daß Ferroelektrika im elektrischen Feld ihre Kristallstruktur verändern. Daher ist es durchaus möglich, daß sie nicht nur Leckströme zeigen die von unterschiedlichen Schichtdicken oder Wachstumseffekten hervorgerufen werden. Zu diesen bereits bei polykristallinem dielektrischem BST beobachteten Effekten kämen dann auch noch die, durch Ferroelektrizität generierten Leckströme. Welche zusätzlichen Leckströme bei Ferroelektrika wie PZT und SBT auftreten können, und wie groß damit das Risiko für additive Schwachstellen in FeRAMs wird, soll in den nächsten Versuchen geklärt werden.

Um zu erfahren wie sich ferroelektrische Schichten verhalten, und zu erkennen ob es wirklich einen Unterschied zu dielektrischen Materialien wie BST gibt, ist als Vorversuch ein 63 nm dicker PZT-Film (siehe Kapitel 4.3.6) mit dem C-AFM untersucht worden (Abb. 4.4.2.2-1). Die Messung wurde so durchgeführt, daß während des Abrasterns der Probe, die angelegte Spannung solange in 0,1 Volt Schritten angehoben worden ist, bis schließlich bei -10 Volt, leicht erhöhte Tunnelströme aufgetreten sind. Im Anschluß wurde dann an einer anderen Stelle über die leitfähige AFM-Spitze ein Potential von -11,5 Volt angelegt. So konnte beobachtet werden, wie sich das Leckstrombild von PZT bei größerer Feldstärke verändert. Es wurde mit negativem Potential gearbeitet, um eine eventuell vorhandene Abhängigkeit von der elektrischen Feldrichtung zu entdecken.

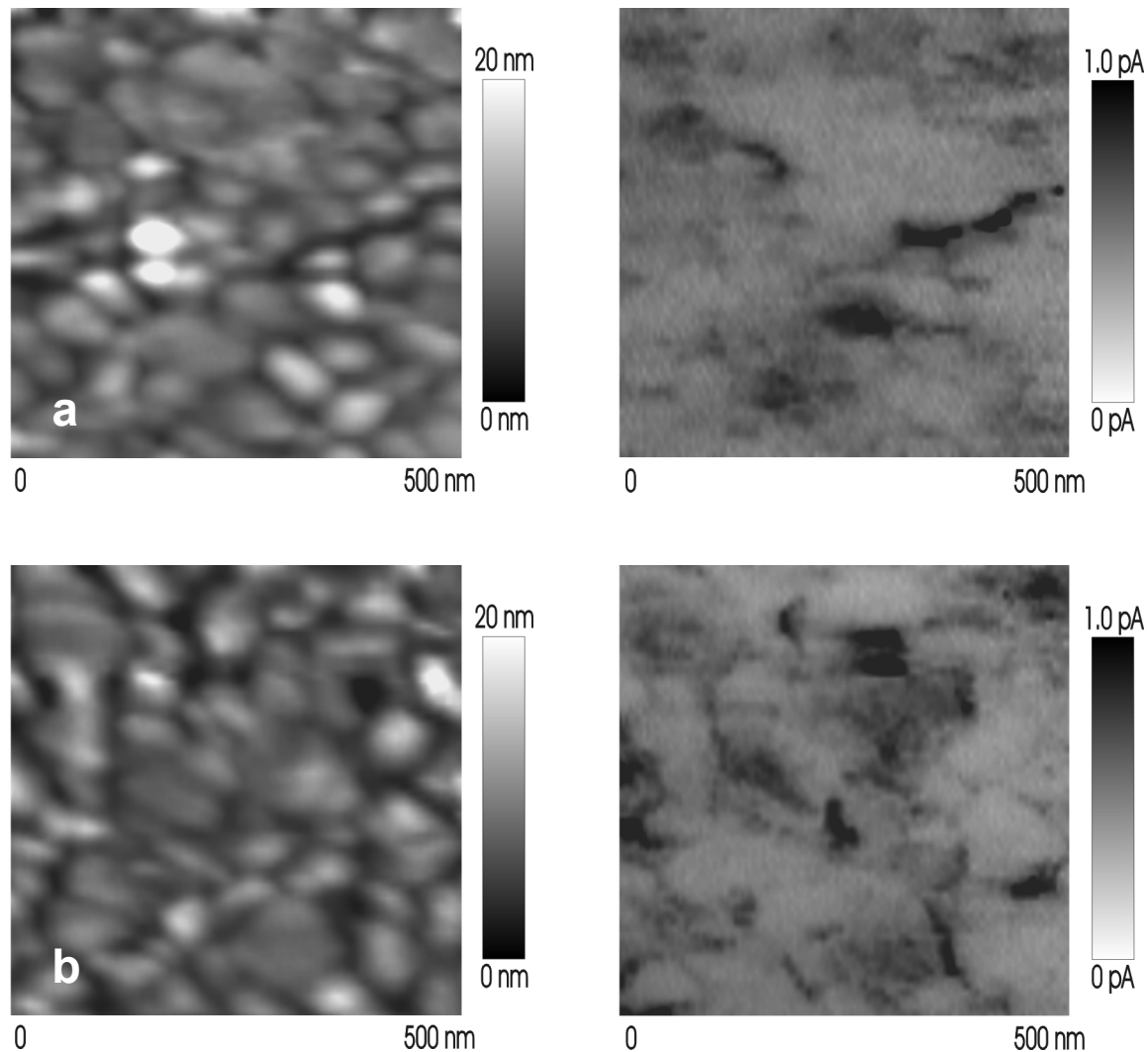


Abb. 4.4.2.2-1 Topographie (links) und C-AFM Aufnahme (rechts) eines 63 nm dicken PZT-Films mit einem Spitzenpotential von a) -10 Volt und b) -11,5 Volt

Bei einer Spannung von -10 Volt sind an verschiedenen Stellen der PZT-Schicht Tunnelströme mit unterschiedlicher Stärke erkennbar. Die Leckströme liegen an den Korngrenzen und Spalten in einem Bereich von 0,04 bis 0,70 pA. In den zusammengewachsenen Kristallecken treten Leckströme von 0,03 bis zu 0,24 pA auf. Im Gegensatz zu BST sind bei PZT die Leckströme in den Korngrenzen größer als in den zusammen gewachsenen Kristallecken. Die zweite C-AFM Abbildung, welche an einer neuen Stelle des PZT-Films mit einem Spitzenpotential von -11,5 Volt aufgenommen worden ist, weist im Vergleich zum ersten Bild eine deutlich höhere Leckstrom Verteilung auf. An den Spalten und Korngrenzen erreichen die Tunnelströme eine Stärke zwischen 0,07 und 0,68 pA. Die Tunnelströme in den aneinander gewachsenen Kristallecken haben eine Größe von 0,15 bis 0,78 pA. Der

Unterschied zwischen beiden Tunnelstrombildern liegt hauptsächlich in der Leckstromdichte und nicht in ihrer Höhe. Das heißt, PZT hat bei größeren Spannungen weniger Bereiche, die keinerlei Leckstrom haben, also wirklich Tunnelstrom frei sind. Eine direkte Abhängigkeit zwischen Vertiefung und Höhe des Leckstroms ist, ähnlich wie bei BST, nicht vorhanden. Auch wenn am tiefsten Punkt des Topographiebildes kein erhöhter Tunnelstrom gemessen wird, so zeigt PZT trotzdem eine Tendenz zu höheren Leckströmen in Spalten und Korngrenzen. Da die Tunnelströme bei beiden C-AFM Aufnahmen relativ niedrig sind, ist im Gegensatz zu BST auch kein direktes Übersprechen der Messelektronik, in Form von Scanstreifen im Tunnelstrombild, zu erkennen. Die Topographieabbildung wirkt bei beiden Aufnahmen verwaschen/unscharf. Für dieses Erscheinungsbild kommen in erster Linie nur zwei Dinge in Frage. Zum einen kann das negative Spitzenpotential zum Aufbau einer Ladungsschicht an der Oberfläche führen, welche die Repulsionskräfte beeinflusst. Es könnte aber auch eine Kontamination der Oberfläche vorliegen. Neben Standardverunreinigungen wie organischer Kontamination kommen Eduktreste oder Vorstufen der Reaktionsprodukte in Frage. Bei PZT kann im Gegensatz zu BST ein neues Phänomen beobachtet werden. Es gibt im C-AFM Bild nämlich Bereiche, die mit 0,04 bis 0,21 pA leicht erhöhte Tunnelströme aufweisen. Neu daran ist, die schwachen Leckströme tauchen nicht nur in verschiedenen Arten von Kristallverwachsungen auf, sondern sogar im Volumen der Kristallite.

Zusammenfassung und Deutung

Bei einer Sondenspannung von -10 Volt weist das 63 nm dicke PZT Leckströme an Korngrenzen in einem Bereich von 0,04 bis 0,70 pA auf. An Verwachsungspunkten von Kristallen liegt er bei 0,03-0,24 pA. Bei einem Potential von -11,5 Volt steigen die Leckströme nur unwesentlich an, allerdings treten in deutlich mehr Bereichen Leckströme auf. Korngrenzen und Verwachsungspunkte zeigen nun ähnlich hohe Leckströme. Obwohl, wie bei den BST-Untersuchungen, die Leckströme häufig in Korngrenzen und Verwachsungen auftreten, ist auch bei der PZT-Schicht keine direkte Abhängigkeit zwischen Filmdicke und auftretendem Leckstrom vorhanden. Allerdings sind die Leckströme generell geringer als bei BST, und sie treten zusätzlich sogar im Volumen der Kristallite auf. Außerdem deutet sich in den EFM und Topographie Aufnahmen eine Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche an, die entweder durch Elektrostatik oder Kontamination hervorgerufen wird.

Da PZT und SBT dielektrische und ferroelektrische Eigenschaften besitzen, ist die Entstehung von Leckströmen noch komplexer als bei dielektrischen Materialien wie BST. Generell versucht man das Auftreten von Leckströmen durch zwei unterschiedliche Methoden zu charakterisieren. Bei der ersten wird die Zeitabhängigkeit des Leckstroms mit Gleichspannung untersucht, bei der zweiten wird die Frequenzabhängigkeit mit Hilfe von Wechselspannung analysiert. Speicherbausteine werden typischerweise mit gepulsten Signalen betrieben. Daher muß man primär die zeitabhängigen Wechselwirkungen zwischen Ferroelektrikum und elektrischer Ladung genau untersuchen und verstehen. Die mit Gleichspannung durchgeführten C-AFM Analysen fokussieren auf die Zeitabhängigkeit des Leckstroms bei ferroelektrischen Schichten. Die Zeitabhängigkeit von Entladungs- oder Depolarisationsströmen läßt sich grundsätzlich in erster Näherung gut durch das Curie-von-Schweidler Gesetz beschreiben. Als Differenzialgleichung erster Ordnung wird dieser Sachverhalt auch in Form der Debye-Gleichung beschrieben ^[128]. Auch wenn diese Formeln auf ein weites Spektrum an Substanzklassen angewendet werden können, so führen durchaus sehr unterschiedliche Mechanismen, wie das Raumladungsmodell, Viel-Körper-Wechselwirkungsmodell und das Verteilungs-Relaxations-Zeit Modell, zu diesem Verhalten ^[66]. Das Bath-Tub Modell verbindet schließlich die bereits von dielektrischen Materialien bekannten Effekte und Mechanismen mit denen der Ferroelektrika, und ordnet sie zeitabhängig an ^[66]. Die Mechanismen werden in drei große Bereiche aufgeteilt: Ladungsaufnahme, Leckstromabgabe und Degradation. Bei ferroelektrischen Filmen wird das Material während der Ladungsaufnahme polarisiert, und erst dann bilden sich Leckströme aus. Somit ist die Entstehung der Leckströme bei ferroelektrischen Materialien grundsätzlich komplexer und von unterschiedlichem Zeitablauf. Aber die letztlich resultierenden Leckströme und die Stellen an welchen sie auftreten, unterscheiden sich nur geringfügig von denen dielektrischer Schichten. Auch die Ausrichtung des Potentials (positives oder negatives Spitzenpotential) hat keine nennenswerte Auswirkung auf den Entstehungsort und die Stärke des Leckstroms. Waser, Raymond und Smyth ^[66] haben herausgefunden, daß undotierte Titanate (MTiO_3 mit $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) über Kationen- und Anionenleerstellen verfügen. Die Sauerstoff Leerstellen sind positiv geladen und agieren als natürliche Donor Defekte. Daher muß die Perowskit-Struktur einen nicht stöchiometrischen Sauerstoffüberschuß besitzen, um eine optimale Isolationswirkung zu gewährleisten. Außerdem haben die Sauerstoff Leerstellen ein niedrigeres Energieniveau als die Akzeptor Defekte, welche tiefer liegende Niveaus der Bandlücke besetzen. Somit können Sauerstoff Leerstellen leichter aktiviert werden, und sind deutlich mobiler (Mobilisierungs-/Aktivierungsenergie ~ 1 eV). Neben Oberflächenkonta-

minationen sind wahrscheinlich auch diese Sauerstoff Leerstellen für die Leckströme im Volumen der PZT-Kristallite verantwortlich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, die Leckstromausbildung bei BST- und PZT-Schichten wird eindeutig von ihrer kristallinen Mikrostruktur und ihrer Defektchemie beherrscht. Die wichtigsten Größen wie Kristallitform (kolumnar oder multikristallin), Wachstumsdichte, Größe, Kristalldefekte und das Nukleationsinterface des Kristalls müssen im Zusammenhang mit den Wachstumsparametern kontrollierbar sein. Um besser zu verstehen, welche Mechanismen wie zusammenwirken, sind zeitaufgelöste Messungen und eine genaue Analyse der Kristall-/Defektstruktur von PZT-Filmen nötig. Die Leckstromentstehung ist zwar bei ferroelektrischen Schichten komplexer als bei dielektrischen Materialien, aber die ermittelten Stromwerte unterscheiden sich nur wenig von denen reiner Dielektrika. Letztlich könnte der Unterschied genauso gut auch durch die im Vergleich zu BST höhere Dielektrizitätszahl von PZT hervorgerufen worden sein.

4.4.2.3 Leckstromanalyse an MOD und MOCVD SBT Oberflächen

4.4.2.3.1 Spannungsabhängige Veränderung des Leckstroms bei SBT

PZT und SBT gehören zwar beide zur Gruppe der Ferroelektrika, allerdings unterscheiden sie sich deutlich in ihrer Kristallstruktur und Eigenschaften. Besonders gut läßt sich dies am elektrischen Alterungsverhalten der Materialien erkennen. PZT, das ohne spezielle Vorbehandlung auf einer Pt-Elektrode abgeschieden wurde, weist nach 10^5 Schaltzyklen eine immer geringer werdende remanente Polarisierung auf (fatigue - siehe Kapitel III.) und der positive/negative Anteil der remanenten Polarisierung verlagert sich zunehmend in eine Richtung (imprint - siehe Kapitel III.). Wird dagegen SBT auf einer Pt-Elektrode permanent umgepolt, so treten selbst nach 10^{12} Zyklen keine Änderungen des Schaltverhaltens auf. Man bezeichnet SBT deshalb auch oft als fatigue und imprint freies Ferroelektrikum. Diese Eigenschaften favorisieren SBT für den Einsatz in zukünftigen Speicherbausteinen (FeRAMs). Für den Bau von zuverlässigen und verlustarmen FeRAMs ist unter anderem ein besseres Verständnis des Leckstromverhaltens von SBT-Filmen nötig. Daher sollen die bereits durchgeführten makroskopischen Leckstromuntersuchungen ^[5] durch mikroskopische C-AFM Analysen ergänzt/erweitert werden.

SBT wird meistens mit dem MOD oder MOCVD Verfahren hergestellt. Die reaktive Abscheidung aus der Gasphase wird in der Halbleiterindustrie bei vielen Prozessen zum Herstellen von dünnen Schichten eingesetzt, deswegen soll sie auch für das Wachstum von SBT-Schichten genutzt werden. Die Leckstromuntersuchungen sind aus diesem Grund zuerst an einem 167 nm dicken MOCVD SBT-Film (siehe Kapitel 4.3.8) mit dem C-AFM durchgeführt worden (Abb. 4.4.2.3.1-1). Um in etwa gleiche Bedingungen zu wählen, wurde die Schicht als erstes mit einem Spitzenpotential von -10 Volt abgerastert. Anschließend hat man die Spannung solange in Einvoltschritten erhöht, bis schließlich bei -28 Volt eine erhöhte Leckstromdichte aufgetreten ist. Die Veränderung des Leckstrombildes bei noch größerer Feldstärke ist dann mit einem Potential von -28 Volt dargestellt worden. Alle Messungen wurden an derselben Stelle aufgenommen, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

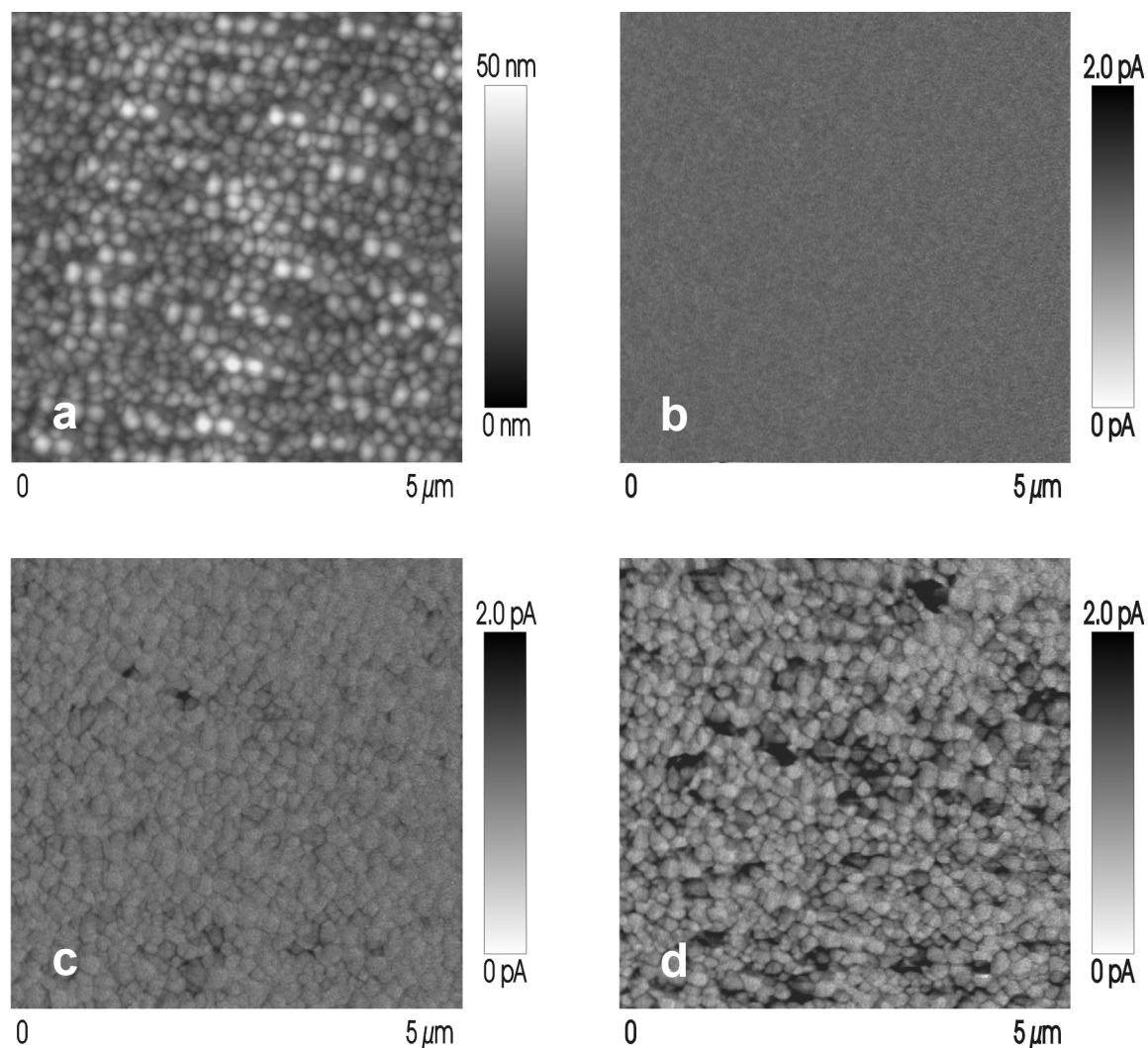


Abb. 4.4.2.3.1-1 Topographie (a) und C-AFM Aufnahme (b-d) einer 167 nm dicken MOCVD SBT-Schicht mit einem Spitzenpotential von b) -10 Volt, c) -22 Volt und d) -28 Volt

Der MOCVD Film weist bei einem Spitzenpotential von -10 Volt keinerlei Leckströme auf. Erst bei einem Potential von -22 Volt sind deutlich Leckströme zu erkennen. An den Korngrenzen und Spalten schwanken sie zwischen 0,29 bis 0,47 pA. Die Intensität der Leckströme erreicht an den Punkten der zusammengewachsenen Kristallecken Werte von 0,69 bis zu 2,07 pA. Im Vergleich sind die Leckströme in den zusammengewachsenen Kristallecken um den Faktor vier größer als in den Korngrenzen und Spalten. Wird die Spannung auf -28 Volt erhöht, so steigt die Leckstromdichte und Stärke drastisch an. Die Tunnelströme an den Spalten und Korngrenzen erreichen eine Größe von 0,23 bis 1,08 pA. An den aneinander gewachsenen Kristallecken sind sie um das Vierfache gestiegen und liegen nun zwischen 0,71 und 8,57 pA. Neu bei dieser hohen Feldstärke ist dagegen, daß es Bereiche/Regionen gibt, die zusätzlich zu den bereits bekannten Schwachstellen auch noch im Volumen der Kristallite einen geringen Leckstrom zeigen. Er hat eine Größenordnung von 0,20 bis 0,51 pA. Dieses Phänomen konnte bereits bei der Analyse des PZT-Films beobachtet werden. Auch wenn sich SBT in diesem Punkt analog zu PZT verhält, so ist die Verteilung der Tunnelströme an den Standardschwachstellen eher denen des BST ähnlich. Die höchsten Leckströme treten bei SBT, genau wie bei den bereits charakterisierten BST- und PZT-Schichten, nicht an den topographisch tiefsten Punkten der miteinander verwachsenen Kristallecken und Korngrenzen auf. Leider ist die Probe während der aufwendigen C-AFM Untersuchung um 600 nm gedriftet, was den direkten Vergleich partiell erschwert hat. Obwohl der Tunnelstrom bei einem Potential von -28 Volt mehr als 8 pA beträgt, ist kein direktes Übersprechen der Messelektronik, in Form von Scanstreifen im Tunnelstrombild, aufgetreten. Außerdem ist trotz negativem Spitzenpotential keine Unschärfe bei der Topographie- oder Tunnelstromaufnahme zu erkennen. Für dieses, im Vergleich zu PZT, unterschiedliche Erscheinungsbild kommen primär die materialbedingten Differenzen wie Schichtdicke, Durchbruchverhalten, Kristallstruktur und Defektausbildung/Dichte in Frage.

Zusammenfassung und Deutung

Der 167 nm dicke SBT-Film weist erste deutlich sichtbare Leckströme bei einer Spannung von -22 Volt auf. Es werden Werte zwischen 0,29 und 0,47 pA in Korngrenzen und Spalten erreicht. An zusammengewachsenen Kristallecken haben sie eine Größe von 0,69 bis 2,07 pA. Bei einem Potential von -28 Volt steigen die Tunnelströme drastisch. In Korngrenzen sind sie um den Faktor zwei angestiegen und an den miteinander verwachsenen Kristallecken liegen sie sogar bei mehr als dem Vierfachen. Zusätzlich gibt es auch noch teilweise auf/in den

Kristallflächen bis zu 0,51 pA hohe Leckströme. Obwohl bei -28 Volt die Tunnelströme punktuell über 8 pA erreichen, ist kein Übersprechen der Messelektronik in Form von Scanstreifen zu erkennen. Trotz der hohen negativen Spitzenspannung ist die C-AFM Aufnahme frei von Störungen oder Unschärfe. Generell treten bei SBT Leckstrompfade auf die denen des BSTs ähneln, es zeigen sich aber auch Leckstrompfade die typischerweise nur bei PZT zu beobachten sind.

Die bereits bei PZT beschriebenen Gesetzmäßigkeiten und Modelle für die Entstehung von Leckströmen gelten grundsätzlich für alle Ferroelektrika. Es gilt also hier zu klären, wieso SBT im Vergleich zu PZT ein zum Teil unterschiedliches Leckstrombild besitzt. Die Dielektrizitätszahl von PZT ist um den Faktor 2-3 größer als die des SBTs. Allerdings ist die SBT-Schicht um fast das Dreifache dicker als die untersuchte PZT-Probe. Daher ist es nicht möglich, die Proben direkt zu vergleichen. Die gesammelten Ergebnisse zeigen allerdings, daß bei allen Proben nicht nur Schichtdicke und Dielektrizitätskonstante den Leckstrom beeinflussen. Ein erheblicher Anteil wird durch die kristallinen Eigenschaften der Schicht festgelegt. Die chemische Zusammensetzung des Materials gibt dabei das Kristallsystem vor. Die Abscheidebedingungen geben Form, Verwachsung, kristallographische Ausrichtung und Defektstruktur des polykristallinen Films vor. Wahrscheinlich sind bei SBT die Korngrenzen dichter miteinander verwachsen und/oder die Grenzflächen der Kristallite haben sich mit einer geringeren Defektdichte ausgebildet. Ob diese Annahme so richtig ist, ließe sich am besten mit gezielten TEM-Querschliffen der Korngrenzen und Verwachsungen beantworten.

Daß die Materialeigenschaften auch einen Einfluß auf das Degradationsverhalten haben, läßt sich bei PZT und SBT besonders gut an den Bereichen mit leicht erhöhtem Leckstrom erkennen. Dort befinden sich die Materialien bereits in einer stark fortgeschrittenen elektrischen Degradation, ohne daß der vollständige Durchbruch schon erfolgt ist. Die langsamer voran schreitende Degradation erklärt auch, wieso ein Übersprechen der Messelektronik nicht zu beobachten ist. Erfolgt die Degradation als kaskadenartiger Durchbruch, so läuft die Messelektronik sofort in die Sättigung und im Bild tauchen Scanstreifen auf (siehe dazu 4.4.2.3.2).

Eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt generell bei diesen Untersuchungen die Injektionsgeometrie des Versuches. Da das Meßsystem im Normalfall aus verschiedenen Grenzflächen besteht, ergeben sich unterschiedlich hohe Tunnelbarrieren. Diese Barrieren wiederum beeinflussen die gemessenen Tunnelstromwerte^[52]. Glücklicherweise liegt bei den analysierten Systemen immer ein symmetrisches System aus Metall/Ferroelektrikum/Metall vor. Selbst wenn nicht immer die gleichen Metalle das Ferroelektrikum umgeben, so sind ihre

Barrierehöhen generell niedriger und unterscheiden sich nur wenig. Auch eine anodische Oxidation der Metall/Ferroelektrikum Grenzfläche ist aufgrund der verwendeten Edelmetalle eher unwahrscheinlich. Allerdings stellt die sich während der Messung ständig leicht durch Materialabrieb, Formänderung und Kontaminationen verändernde C-AFM Spitze eine lateral inhomogene Barriere dar. Somit entsteht bei negativem Spitzenpotential eine inhomogene Ladungsträgerinjektion in die Probe. Um die Störung der instabilen Injektionsgrenzfläche Spitze/Probe zu eliminieren, sollten die Messungen vorzugsweise nur noch mit positivem Potential an der Spitze durchgeführt werden.

4.4.2.3.2 Leckstromverteilung bei MOD und MOCVD SBT

Die elektrischen Eigenschaften von Materialien werden nicht nur durch ihre chemische Zusammensetzung festgelegt. Ein erheblicher Anteil wird unter anderem durch die Kristallstruktur, Wachstumsbedingungen, Defekte und Kontaminationen bestimmt. Obwohl die reaktive Abscheidung aus der Gasphase (MOCVD) für die Herstellung von SBT als Zielprozess anvisiert ist, sollte man die klassische Methode der metallorganischen Abscheidung (MOD) bei der Herstellung und Analyse von SBT-Schichten mit einbeziehen. In vielen Fällen hat sich bereits gezeigt, die Abscheidungsmethode kann maßgeblich für die Eigenschaften der Schicht verantwortlich sein ^[127]. Gerade die Wachstumsmethode bestimmt welche Kristallform und Größe entsteht, wie die Kristallite zusammenwachsen und wo welche Defekte entstehen.

Um die beiden Wachstumsprozesse miteinander vergleichen zu können, ist zuerst ein 167 nm dicker MOD SBT-Film (siehe Kapitel 4.3.7.1) mit dem C-AFM auf Leckströme analysiert worden (Abb. 4.4.2.3.2-1a). Im Anschluss wurde dann eine 193 nm starke MOCVD SBT-Schicht (siehe Kapitel 4.3.8) ebenfalls mit dem C-AFM auf Leckströme untersucht (Abb. 4.4.2.3.2-1b). Um gleiche Bedingungen zu wählen, wurde bei beiden Proben mit einem Potential von +10 Volt gestartet. Die Spannung ist dann solange in Einvoltschritten gesteigert worden, bis auf der MOD SBT-Probe bei +28 Volt ein großer Leckstrompeak zu beobachten war. Da der MOCVD SBT-Film um 26 nm dicker ist, mußte dort die Spannung auf +35 Volt eingestellt werden, bis auf der Probe ein erhöhter Leckstrom sichtbar geworden ist.

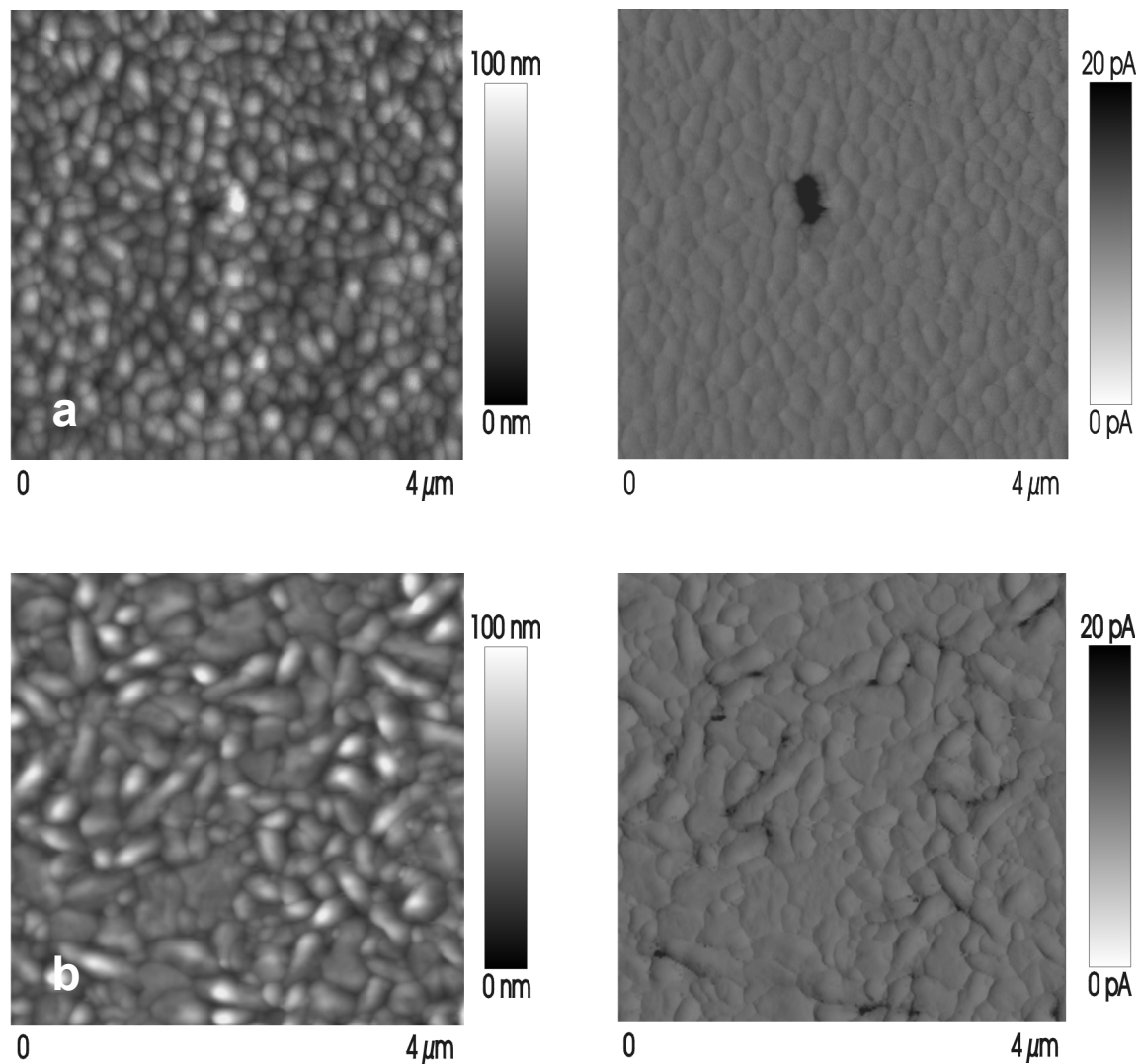


Abb. 4.4.2.3.2-1 Topographie (links) und C-AFM Aufnahme (rechts) eines a) 167 nm dicken MOD SBT-Films mit einem Spitzenpotential von +28 Volt und einer b) 193 nm starken MOCVD-SBT Schicht +35 Volt

Die 167 nm dicke MOD SBT-Probe weist bei einem Potential von +28 Volt auf den ersten Blick nur an einer Stelle einen Leckstrompeak mit 10,08 pA auf. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, es handelt sich um zwei ähnlich hohe Peaks die 290 nm voneinander entfernt sind. Allerdings liegt nur einer der Peaks an einer topographisch sehr tiefen Stelle. Außerdem gibt es an einem weiteren Punkt noch Leckströme in Korngrenzen und Spalten, die in einem Bereich von 0,40 bis 0,87 pA liegen. Generell hat das Tunnelstrombild ein Rauschen in einer Größenordnung von 0,31 bis 0,40 pA. Der 193 nm starke MOCVD SBT-Film zeigt bei einem Spitzenpotential +35 Volt an mehreren Stellen Leckströme in Korngrenzen und Spalten, die von 0,98 bis 2,47 pA reichen. In den zusammengewachsenen Kristallecken liegen Leckströme von 7,08 bis zu 8,66 pA vor. Der überwiegende Teil der Leckströme ist bei dieser Probe in

den verwachsenen Kristallecken zu beobachten. Beide SBT-Schichten sind mit einem C-AFM untersucht worden, bei dem die Meßspitze gerastert wird. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine hinreichend gute Abschirmung zum Z-Piezo vorhanden war, erkennt man in beiden Tunnelstrombildern leichte Topographieartefakte. Sie äußern sich in Form von scheinbar leichten Tunnelstromerhöhungen an den Kristallflanken. Typischerweise tauchen sie je nach Scanrichtung immer an den rechten/linken Flanken auf. Bei beiden Proben ist trotz der sehr hohen Tunnelströme kein Übersprechen in Form von Scanstreifen zu beobachten. Wie auch schon bei allen anderen Proben tauchen auch bei diesen Proben die größten Leckströme nicht automatisch an den tiefsten Stellen auf.

Zusammenfassung und Deutung

Die untersuchte MOD SBT-Probe hat nur wenig Stellen an denen Leckströme beobachtet werden können. Besonders auffällig ist, die Leckströme tauchen nur in einem Bereich des Films auf. Zum einen in Form eines Peaks mit 10,08 pA, zum anderen als Tunnelströme an Korngrenzen und Spalten mit bis zu 0,87 pA. Die MOCVD SBT-Schicht zeigt dagegen deutlich mehr Leckströme. Sie treten hauptsächlich in zusammengewachsenen Kristallecken auf und liegen bei 7,08 bis 8,66 pA. Die wenigen Leckströme in Korngrenzen und Spalten haben Werte von 0,98 bis 2,47 pA. Beide Proben sind leider nicht ganz frei von Scanartefakten. Die Messelektronik weist bei beiden Proben trotz der punktuell sehr hohen Tunnelströme kein Übersprechen auf. Auch bei diesen Proben findet man die meisten Leckströme nicht automatisch an den tiefsten Punkten der Topographieabbildung.

Daß die Wachstumsmethode einen sehr deutlichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht besitzt, hat der Vergleich der beiden Proben eindeutig ergeben. Der MOD SBT-Film zeigt nur in einer Region erhöhte Tunnelströme. In diesem Bereich liegt offensichtlich auch ein gestörtes Schichtwachstum vor, da sich dort ein Loch in der SBT-Schicht befindet. Zusätzlich wächst neben dem Loch auch noch der höchste Kristallit des Bildes. Als Fehler für diese Wachstumsstörung kommen zwei verschiedene Ursachen in Frage. Zum einen könnte die Störung durch einen Hillock auf der Pt-Elektrode verursacht sein (siehe Kapitel 4.3.3). Zum anderen kann die Wachstumsstörung auch von einem Partikel oder einer Kontamination verursacht worden sein. Welche Ursache wirklich dafür verantwortlich ist, läßt sich final nur mit einer Zielpräparation im FIB mit anschließender REM-/TEM-Analyse sagen.

Bei der MOCVD-Probe dagegen ist schon in der Topographieaufnahme zu erkennen, daß der SBT-Film nicht homogen gewachsen ist. Die Leckströme tauchen fast ausschließlich in den

Bereichen auf, die leicht vereinzelte nicht miteinander verwachsene hohe Kristalle besitzen. In den Regionen mit ineinander verwachsenen großen Kristallbereichen sind minimale Tunnelströme zu finden. Da es sich bei dem MOCVD-Verfahren um eine reaktive Gasphasenabscheidung handelt, könnte es sein, daß aufgrund eines instabilen Prozesses oder falsch eingestellter Parameter die Stöchiometrie des SBTs über die Probe geschwankt hat. Somit wäre nicht überall die gewünschte Kristallstruktur aufgewachsen und das anschließende Tempern des Films hat nur in Teilbereichen der Probe das gewünschte Kristallsystem ausgebildet. Auch wenn erst nach der Temperung die ferroelektrische Phase vollständig hergestellt wird, so könnte man trotzdem durch einen Vergleich vor und nach Temperung versuchen herauszufinden, ob das Wachstum oder die Temperbedingungen für die beobachteten Leckstrombilder verantwortlich sind. Abschließend ist festzustellen, die MOD-Probe hat selbst mit einem markanten Fehler deutlich weniger Leckströme, als die elektrisch und kristallin inhomogene MOCVD-Probe.

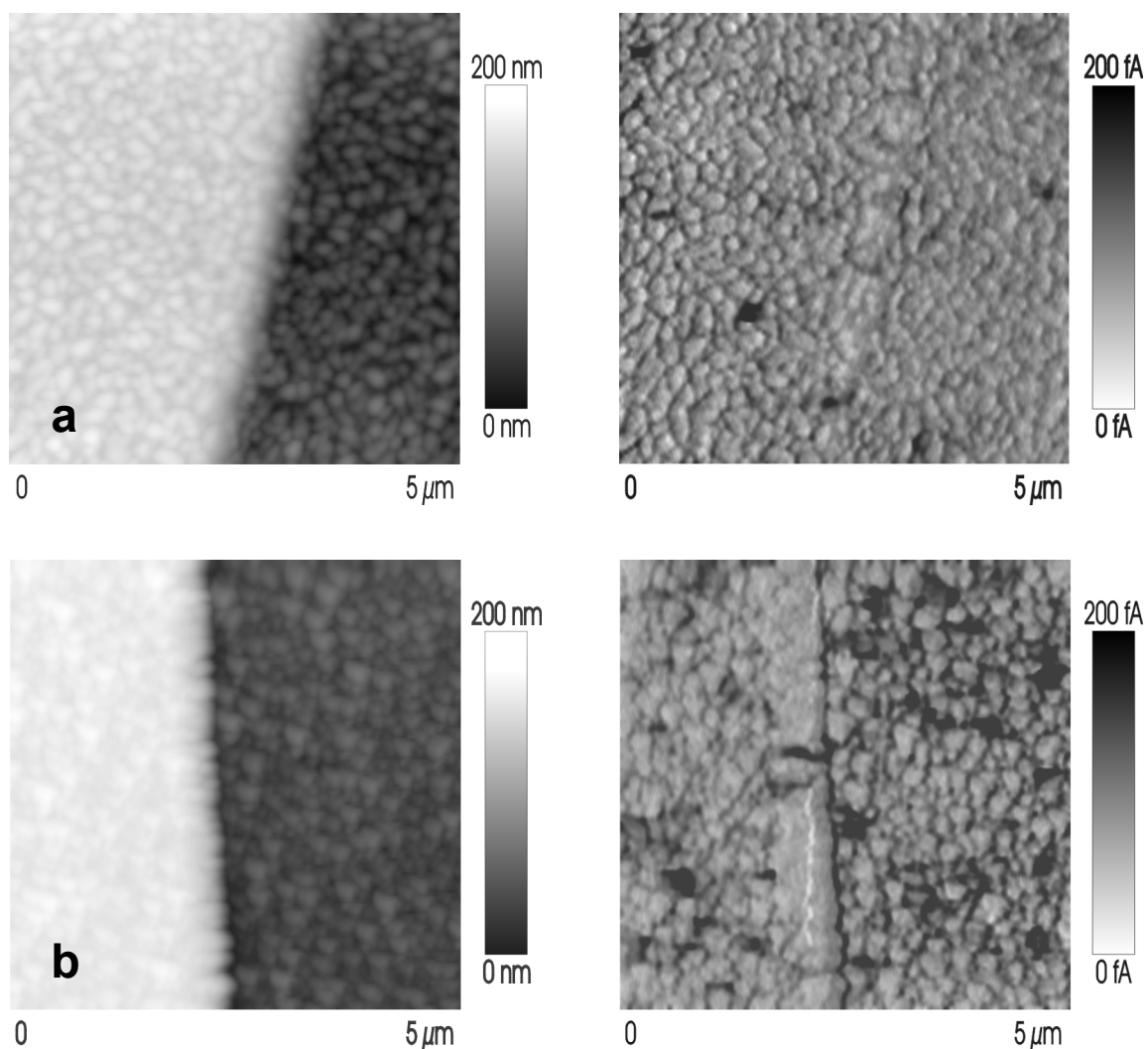
Die Benutzung eines positiven Spitzenpotentials hat keinen nennenswerten Unterschied auf die Tunnelstromwerte und das Leckstrombild. Somit hat sich die Annahme bestätigt, daß die Injektionsgeometrie durch das symmetrische Metall/Ferroelektrikum/Metall Grenzflächensystem keinen merklichen Einfluß auf das Tunnelstrombild und seine Werte hat.

4.4.2.3.3 Topographie- und Schichtdickeneinflüsse auf die Leckstromverteilung bei MOD- und MOCVD-SBT

Nachdem die unterschiedlichen Materialien und Wachstumsmethoden bereits charakterisiert worden sind, ist eine wichtige Frage noch nicht betrachtet worden. In der heutigen Halbleiterindustrie werden fast alle Strukturen mit teilweise extremen Höhen und Aspektverhältnissen abgeschieden. Aus dieser Tatsache ergibt sich automatisch die Frage, wie homogen lassen sich die ferroelektrischen Zielschichten auf dreidimensionalen Strukturen abscheiden. Grundsätzlich ist bekannt, daß je nach Wachstumsmethode und gewählten Parametern schlechte oder einseitige Kantenbedeckungen, Kantenüberhöhungen und vorzeitige oder unzureichende Auffüllung von Löchern erzielt werden. Je nach Methode kämpft man fast immer mit einem oder mehreren dieser Effekte.

Die folgenden Versuche wurden gemacht, um herauszufinden, ob und wie die genannten Effekte die elektrischen Eigenschaften von SBT-Schichten in Kantenbereichen verändern. Dazu wurde eine strukturierte 167 nm dicke MOD-Probe (siehe Kapitel 4.3.7.1) im Bereich

einer 120 nm hohen Stufe mit dem C-AFM analysiert (Abb. 4.4.2.3.3-1a). Als nächstes ist dann eine 167 nm starke strukturierte MOCVD-Probe (siehe Kapitel 4.3.8) in der Region einer 120 nm hohen Stufe untersucht worden (Abb. 4.4.2.3.3-1b). Um den Einfluß von Schichtdicke und Topographie zu analysieren, ist dann ein 90 nm starker MOD SBT-Film (siehe Kapitel 4.3.7.1) ebenfalls im Bereich der 120 nm hohen Stufe mit dem C-AFM abgebildet worden (Abb. 4.4.2.3.3-1c). Bei allen Proben ist die Spannung, ausgehend von +10 bzw. +5 Volt, solange in 1 bzw. 0,5 Volt gesteigert worden, bis die SBT-Proben deutliche Leckströme aufwiesen. Die erreichten Spannungen liegen je nach Schichtdicke und Wachstumsmethode bei +20 (a), +16 (b) und +8,5 Volt (c). Abschließend ist noch eine 90 nm und eine 180 nm starke MOD SBT-Schicht mit der Tunnelspektroskopie analysiert worden, um herauszufinden wie der Durchbruch bei SBT-Filmen erfolgt. Dazu ist bei beiden Proben zehnmal, jeweils in einem Abstand von 500 nm, eine Strom/Spannungskurve aufgenommen worden (Abb. 4.4.2.3.3-2, in der Grafik sind aus Übersichtlichkeitsgründen pro Probe nur zwei repräsentative Spektren dargestellt).



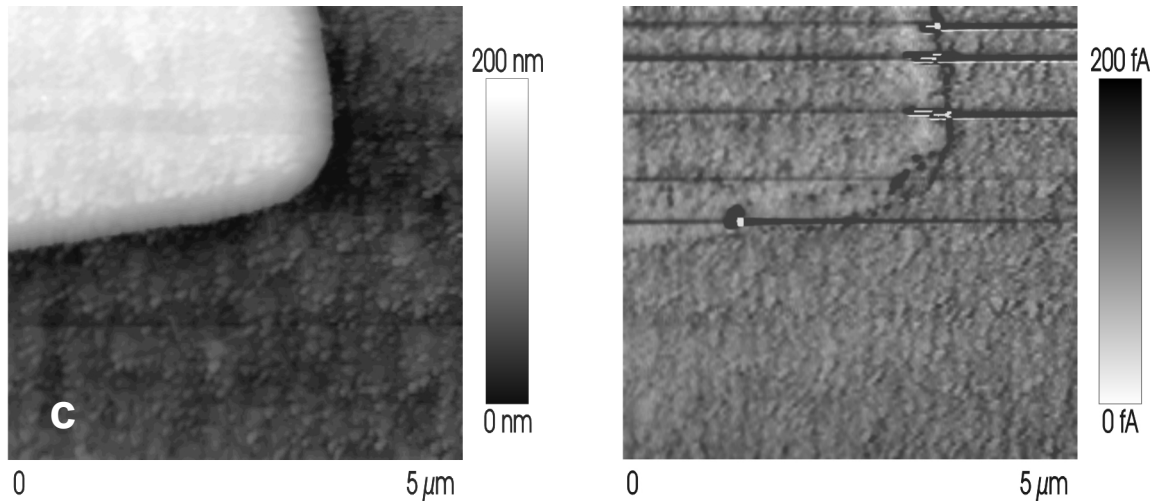


Abb. 4.4.2.3.3-1 Topographie (links) und C-AFM Aufnahme (rechts) eines a) 167 nm dicken MOD SBT-Films mit einem Spitzenpotential von a) +20 Volt, b) 167nm MOCVD SBT +16 Volt und c) eine 90nm MOD SBT mit +8,5 Volt Spitzenpotential aufgenommen. Die Stufenhöhe beträgt bei allen drei Proben jeweils 120 nm.

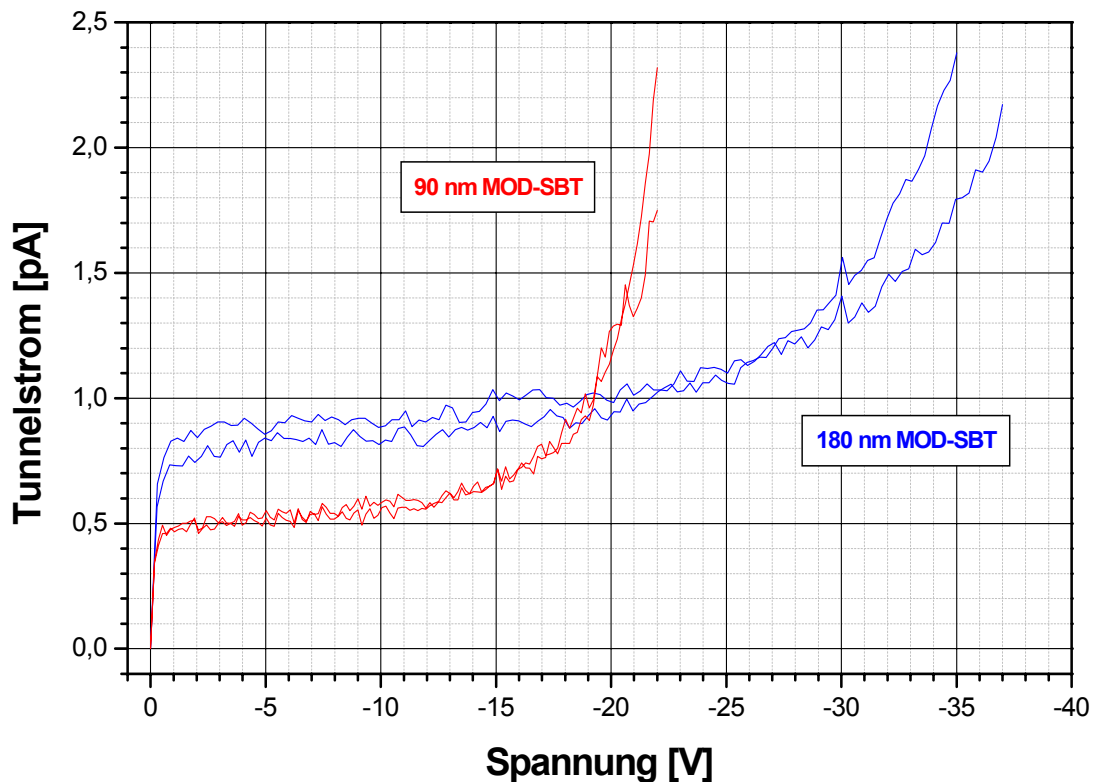


Abb. 4.4.2.3.3-2 I/V Kennlinien eines a) 90 nm und b) 180nm dicken MOD-SBT Films. Die I/V Spektroskopie wurde mehrmals, mit einem Abstand von 500 nm, durchgeführt

Bei einer Spannung von +20 Volt sind an verschiedenen Stellen der 167 nm starken MOD SBT-Schicht erste schwache Tunnelströme mit unterschiedlicher Stärke erkennbar. An den Spalten und Korngrenzen liegen die Leckströme in einem Bereich von 0,03 bis 0,06 pA. Bei bis zu 0,29 pA erreichen die zusammengewachsenen Kristallecken einen um mehr als das Vierfache höheren Tunnelstromwert. Signifikante Leckstromwerte sind an der 120 nm Stufe in Form von sehr kleinen Bereichen oder als Längs-/Querrisse zu beobachten. Bei der ersten Form, einer punktförmigen Stelle auf der Kante, wird ein Tunnelstromwert von 0,14 pA gemessen. Eine quer zur Stufe verlaufende Linie hat dagegen nur einen Leckstrom von 0,04 pA. Mit 0,07 pA zeigt auch die kurze Längslinie im Fußbereich der Stufe einen nur geringfügig höheren Stromwert. Die Anzahl und Stärke der Leckstrombereiche ist oberhalb und unterhalb der Stufe annähernd gleich verteilt. Die 167 nm dicke MOCVD SBT-Probe besitzt bereits bei +16 Volt eine deutlich höhere Dichte an Leckströmen. Sie weisen in den Korngrenzen und Spalten Werte von 0,08 bis 0,19 pA auf. In den zusammengewachsenen Kristallecken liegt dagegen ein Tunnelstrom von 0,29 bis zu 1,19 pA vor. An der 120 nm Stufe gibt es eine punktförmige Stelle die einen Tunnelstrom von 0,27 pA erreicht. Auffällig ist, der Punkt sitzt in einer Querlinie mit erhöhtem Leckstrom. Eine sich fast über den gesamten Fußbereich der Stufe erstreckende Linie hat ein deutlich erhöhtes Leckstromniveau, das bei 0,07-0,18 pA liegt. Es handelt sich dabei höchst wahrscheinlich um ein erhöhtes Aufkommen von Wachstumsfehlern entlang der Stufe, welche zu dieser linienartigen elektrischen Schwächung der Schicht führen. Die Leckströme treten - über die gesamte Probe gesehen - deutlich häufiger und stärker im tiefen Bereich der SBT-Schicht auf. Generell gesehen zeigt sich auch bei diesen Proben, die Leckstromverteilung/-höhe zwischen Korngrenzen, Spalten und verwachsenen Kristallecken ist vergleichbar mit denen der zuvor untersuchten SBT-, PZT- und BST-Filme. Analog zu den bereits analysierten Proben ist das Auftreten von Leckströmen nicht primär an die Schichtdicke gekoppelt, d.h. in den tiefsten Stellen der Bilder sind keine erhöhten Leckströme zu entdecken. Außerdem sind in den C-AFM Aufnahmen der SBT-Proben keine Anzeichen für ein Übersprechen der Messelektronik zu beobachten, obwohl bei diesen Schichten Leckströme über 1 pA vorhanden sind. Abschließend ist es wichtig festzustellen, daß bei gleicher Schichtdicke das MOCVD SBT bereits bei niedrigerer Spannung ein höheres Leckstromniveau besitzt.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei der 90 nm dicken MOD SBT-Schicht. Bei +8,5 Volt treten die Leckströme ausschließlich punktuell im Kantenbereich auf. Sie schwanken zwischen 0,48 und 9,95 pA. Die sehr schnell und extrem ansteigenden Leckströme führen zu einer Sättigung der Regelelektronik, welche sich deutlich an den im Leckstrombild

erkennbaren Scanstreifen zeigt. Die punktförmig in der C-AFM Abbildung auftretenden Signalwechsel (schwarz/weiß Farbwechsel) sind ein deutliches Zeichen für das ungewöhnlich starke Übersprechen der Messelektronik. Erstaunlich ist, das für diese Filme bisher noch nicht beobachtete Durchbruchverhalten, welches erst bei besonders dünnen Schichten mit Wachstumsstörungen auftritt. Auch bei dieser Probe erstreckt sich über große Teile des Fußbereiches der Stufe eine Linie, die erhöhte Tunnelströme zwischen 0,06-0,16 pA zeigt. Analog zu dem bereits zuvor beobachteten Phänomen liegt hier ebenfalls eine elektrische Schwächung der Schicht, in Form eines umlaufenden Risses, vor. Ob der Riss durch Wachstumsfehler und/oder Schichtspannungen zustande gekommen ist, läßt sich nur durch Spannungsmessungen und Kristallstrukturanalyse im TEM oder XRD klären. Daß die C-AFM Spitze nur eine begrenzte Lebensdauer hat, deutet sich bereits durch leichte Spitzenartefakte in der Topographie Aufnahme des 167nm dicken MOCVD SBT-Films an. Die anschließend mit derselben veränderten Spitzengeometrie abgerasterte 90nm MOD SBT-Probe weist noch deutlichere Artefakte auf.

Die aufgenommenen I/V Spektren zeigen generell bei Spannungen von 0-500 bzw. 800 mV, abhängig von der jeweiligen Dicke der Schicht, einen Verschiebestrom. Danach verläuft die Kurve annähernd horizontal. In diesem Bereich vergrößert sich die Feldstärke ohne sichtbaren Einfluß auf das Material. Bei beiden Proben liegt die Steigung der Kurve bei ca. 0,01pA pro Volt. Erst ab einer Spannung von 13 Volt (90 nm MOD SBT) und 25 Volt (180 nm MOD SBT) erhöht sich der Strom stärker mit 0,05 und 0,06 pA pro Volt. Bei einem Potential von 19 bzw. 34 Volt steigt der Tunnelstrom dann extrem schnell an. Bei dem 90 nm MOD SBT-Film mit 0,8 pA pro Volt, und bei der 180 nm MOD SBT-Schicht mit 0,21 pA pro Volt. Die stark angestiegene Feldstärke führt bei beiden SBT-Proben schließlich zum elektrischen Durchbruch. Allerdings weist das 90 nm dünne MOD SBT eine wesentlich steilere Durchbruchkurve auf. Außerdem hat sich bei zweifacher Schichtdicke, das zum Durchbruch führende Potential verdoppelt. Die Stromspannungskurve rauscht/schwankt bei dem 180 nm dicken Film deutlich stärker als bei der 90 nm Schicht.

Zusammenfassung und Deutung

Prinzipiell treten bei den 167nm dicken MOD und MOCVD SBT-Schichten in den gleichen Bereichen Leckströme auf. Allerdings sind bei der MOD SBT-Probe deutlich weniger und niedrigere Tunnelströme, bei höherem angelegtem Potential (20 Volt), vorhanden. Sie erreichen in den Spalten und Korngrenzen bis zu 0,06 pA und in den

zusammen gewachsenen Kristallecken maximal 0,29 pA. An der 120 nm hohen Stufe liegen die Tunnelströme in Form von sehr kleinen Bereichen oder als Längs-/Querrissen mit höchstens 0,14 pA vor. Der MOCVD SBT-Film (167 nm) weist bereits bei 16 Volt einen deutlich höheren Leckstrom auf. Er liegt in den Korngrenzen und Spalten bei 0,19 pA und in den zusammen gewachsenen Kristallecken steigt er sogar auf 1,19 pA an. Die Kante der 120 nm Stufe erreicht an einem punktförmigen Defekt sogar einen Strom von 0,27 pA. Im Gegensatz zur MOD-Probe tritt bei dieser Schicht der Leckstrom deutlich häufiger und stärker im tiefen Bereich der Oberfläche auf. Bei der 90 nm dicken MOD SBT-Schicht kann man nur im Kantenbereich punktuelle Tunnelströme beobachten, die bei 8,5 Volt bis zu 9,95 pA aufweisen. Die extrem hohen und sehr schnell ansteigenden Ströme führen zu einem ungewöhnlich starken Übersprechen der Messelektronik. Generell gesehen zeigen die Proben ein mit den zuvor untersuchten SBT-, PZT- und BST-Filmen vergleichbares Verhalten.

Die I/V Spektren der MOD SBT-Proben lassen sich in vier Bereiche einteilen. Zuerst werden je nach SBT-Dicke Verschiebestrome aufgebaut. Danach erhöht sich die elektrische Feldstärke mit zuerst geringer Auswirkung, bis schließlich mit steigendem Potential Tunnelströme auftreten. Nach weiterer Spannungssteigerung erfolgt dann der elektrische Durchbruch. Die I/V-Kurve der 90 nm SBT-Schicht erreicht dabei maximal eine Steigung von 0,8 pA pro Volt. Bei der 180 nm Probe wird der Durchbruch deutlich langsamer mit 0,21 pA pro Volt erreicht.

Das Wachstumsverhalten der mit verschiedenen Abscheidungsverfahren hergestellten ferroelektrischen Filme auf strukturiertem Untergrund weist, wenn man es ausschließlich anhand der Topographieaufnahmen bewertet, nur geringe Unterschiede auf. Die Kanten sind relativ gleichmäßig bewachsen und zeigen keine nennenswerten Unebenheiten. Als wesentlicher Bestandteil eines FeRAMs müssen diese Materialien allerdings in erster Linie eine elektrisch homogene Oberfläche ausbilden. Daher werden die wesentlichen Unterschiede der MOCVD und MOD Proben erst in den C-AFM Aufnahmen sichtbar. Der mit dem MOCVD Verfahren hergestellte SBT-Film hat eine merklich geringere elektrische Durchbruchfestigkeit, als die mit Hilfe der MOD Methode aufgewachsene SBT-Schicht. Besonders gut läßt sich dies anhand der merklich höheren Dichte und Stärke der Leckströme erkennen, die bereits bei deutlich niedrigerer elektrischer Feldstärke vorliegen. Auch das Leckstromverhalten im Bereich der überwachsenen Stufe spiegelt dieses Bild wider. Die MOCVD SBT-Probe hat bei niedrigerem Potential partiell höhere Tunnelstromwerte auf der Kante und im Fußbereich. Es treten fast durchgängig Leckströme auf, die bei der MOD SBT-Probe so nicht vorkommen.

Erstaunlich ist außerdem das vermehrte Auftreten von Tunnelströmen auf der Fläche unterhalb der Stufe des mittels MOCVD Technik hergestellten SBT-Films. Die durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase gezüchteten Schichten bilden sich an und um Kanten typischerweise überhöht aus, im Fußbereich dagegen nur sehr schlecht. Auf glatten Flächen ist ein normales Wachstum vorhanden. Dadurch findet die Schichtausbildung an Seitenwänden, im Fußbereich und auf dem Boden von schmalen Gruben teilweise sehr schlecht/gestört statt ^[129]. Die erhöhte Tunnelstromdichte im Fußbereich der MOCVD SBT-Probe kann gut über das verminderte/gestörte Wachstum erklärt werden. Allerdings ist es nicht möglich, die erhöhte Leckstromdichte auf der Fläche unterhalb der Stufe damit zu erklären. Für dieses Phänomen kommen mehrere mögliche Erklärungsansätze in Frage. Einer geht davon aus, das Kristallwachstum wurde durch eine Störung der polykristallinen Struktur während der Nukleation auf dem Substrat verändert. Ursachen können erhöhte Rauigkeit, Kristallstrukturfehler und/oder Kontamination sowie andere, das Wachstum verändernde Störungen des Substrates sein. Allerdings wird auch durch einen ungleichmäßigen/instabilen Abscheidungsprozess die Bildung der Kristallkeime negativ beeinflusst. Da die chemische Zusammensetzung der Schicht dadurch inhomogener wird, stellt sich keine gleichmäßige Stöchiometrie ein, die für eine maximale elektrische Durchbruchfestigkeit nötig ist. Letztlich kann sogar der nach jeder Abscheidung erforderliche Ferroanneal für dieses Verhalten verantwortlich sein. Er ist für die Bildung und Feinstruktur der ferroelektrischen Phase zuständig. Die elektrischen Eigenschaften verschlechtern sich drastisch, wenn sehr wichtige Parameter wie Sauerstoffpartialdruck, Temperatur oder Annealzeit nicht exakt eingehalten werden oder über einen gewissen Zeitraum schwanken. Ob eine oder mehrere der Fehlerquellen für dieses Phänomen verantwortlich sind, läßt sich nur mit weiterführenden Analysen der Kristallstruktur, in Bezug auf ihre Zusammensetzung, Homogenität und Struktur klären. Bei dem um fast die Hälfte dünneren MOD SBT-Film (90 nm) treten die Leckströme an mehreren Punkten im Stufenbereich punktuell auf. An diesen Stellen steigt er allerdings extrem sprunghaft mit sehr hohen Werten an, und führt so zu einer ungewöhnlich starken Übersteuerung der Messelektronik. Dieses Verhalten belegt eindeutig, im Kantenbereich wird die Durchbruchfestigkeit der Materialien hauptsächlich durch die Wachstumsfehler und Kontaminationen der polykristallinen Filme limitiert. Das Fehlen von Leckströmen auf den Flächen belegt anschaulich, die elektrische Durchbruchfestigkeit des MOD SBTs ist bereits bei deutlich dünnerer Schichtdicke vorhanden, und wird im Vergleich zum MOCVD SBT auf glatten Flächen deutlich weniger durch das Wachstumsverfahren dominiert. Auch bei den an dünnen BST-Schichten (70 nm) durchgeführten Experimenten hat

die Messelektronik, unabhängig vom Material, ein ähnliches Übersprechverhalten gezeigt. Am einfachsten läßt sich dieses Verhalten mit einem Plattenkondensator vergleichen, bei dem der elektrische Durchbruch vom Elektrodenabstand und dem Dielektrikum bestimmt wird^[130]. Auf die Untersuchung übertragen, repräsentiert die dünnere Kantenbedeckung den geringeren Elektrodenabstand. Die an der Kante vermehrt auftretenden Kristalldefekte und Kontaminationen stellen das elektrisch geschwächte SBT-Dielektrikum dar.

Die an 180 und 90 nm dicken MOD SBT-Probe durchgeführte I/V-Spektroskopie zeigt quantitativ und qualitativ sehr eindrucksvoll, wie SBT unter steigender elektrischer Feldstärke degradiert, bis hin zum vollständigen Durchbruch. Generell kann man die I/V Kurven in vier Teilbereiche einteilen. Zuerst wird in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht ein Verschiebestrom generiert, der durch die elektrische Aufladung und Sättigung des Ferroelektrikums zustande kommt. Danach verläuft die Kurve annähernd horizontal. In dieser Region ist die eingeprengte Energie gleich oder leicht größer als die Höhe der Tunnelbarriere ($eV \geq \Phi_0$), und es entsteht ein minimaler Tunnelstrom. Sobald das aufgebrauchte Potential stark erhöht wird ($eV \gg \Phi_0$), tritt ein merklich höherer Tunnelstrom auf. Man bezeichnet diesen Tunnelmechanismus auch als Feldemissions- oder Fowler-Nordheim-Tunneln. Diesen Übergang von niedrigen auf hohe Tunnelströme bezeichnet man auch als Wechsel zwischen elektrischer Stressphase und Degradation^[52]. Hierbei kommt es zuerst zu einer effektiven Dünnung der Barriere. Diese senkt, bei ständig steigender Feldstärke, die Energiedifferenz vom Valenz- zum Leitungsband schließlich so weit, bis sich die SBT-Proben wie ohmsche Leiter verhalten. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe und Verschiebestrome werden bei gleichem Material und Potential primär von der Tunnelbarrierendicke bestimmt (siehe Kapitel II.). Da es sich nicht um ein lineares Verhalten handelt, sind die Verschiebestrome und die Durchbruchsspannung bei doppelter Dicke keine Vielfachen voneinander.

Die Untersuchungen an einer mit SBT beschichteten Stufe haben ergeben, daß eine 120nm hohe Topologie, für die mittels MOD und MOCVD Abscheidungsverfahren hergestellten SBT-Filme, eine merkliche Störung darstellt. Sie äußern sich hauptsächlich durch Wachstumsanomalien, Defekte und Dickenschwankungen der polykristallinen Struktur. Das C-AFM versetzt den Beobachter in die Lage, optisch nicht detektierbare Störungen in der Schichttopologie durch Tunnelstrommessungen nachzuweisen. Damit stellt es ein, für die elektrische Charakterisierung von ferroelektrischen Materialsystemen, äußerst nützliches Analyseverfahren dar.

Diskussion: C-AFM an BST-, PZT- und SBT-Oberflächen (4.4.2.1-3)

Die Ergebnisse der C-AFM Analysen an di- und ferroelektrischen Schichten haben durch ihre sehr hohe Orts- und Stromauflösung einen genaueren Einblick in das Leckstromverhalten von BST, PZT und SBT ermöglicht. Das C-AFM wurde bereits sehr erfolgreich bei der Charakterisierung von dünnen SiO₂-Gateoxiden eingesetzt ^[56], daher lag es nahe, diese Technik für die Analyse von Di- und Ferroelektrika zu verwenden. Da bei diesen Untersuchungen eine hohe Feldstärke an die C-AFM Spitze angelegt werden muß, entstehen alle bei diesen Experimenten gemessenen Tunnelströme durch Feldemission. Man spricht in diesem Fall auch vom Fowler-Nordheim-Tunneln. Letztlich wird mit dem C-AFM primär der Leckstrom des Materials gemessen, welcher in der Praxis meistens durch Feldstärkenüberhöhung hervorgerufen wird. Generell ist die Ortsauflösung und Stromauflösung bei diesem Meßverfahren sehr hoch, allerdings kann, bedingt durch die Injektionsgeometrie Spitze-Probe, der Einfluß kleiner Feldstärken nicht gemessen werden.

Da die di- und ferroelektrischen Materialien im Gegensatz zum amorphen SiO₂ eine polykristalline Struktur haben, können neben bekannten Fehlertypen wie Fremdatomdefekten, Leerstellen¹ und Kontaminationen, auch noch Versetzungen, Korngrenzen und eine Vielzahl weiterer Kristallbaufehler für elektrische Fehler sorgen. Auch die Morphologie der Filme kann das elektrische Verhalten des Materials beeinflussen. Bei den Untersuchungen an unterschiedlich dicken BST-Proben wurden abhängig von Schichtdicke und Feldstärke verschiedene Phänomene beobachtet. So dominieren bei 17 nm dünnem BST und niedrigem Potential die durch extrinsische Fehler generierten Leckströme. Diese Fehler treten in Form von Fremdatomdefekten, Leerstellen, Kontaminationen und verschiedenen Kristallbaufehlern an Korngrenzen und Verwachsungen auf. Sobald die Feldstärke deutlich erhöht wird, verlagern sich die Leckströme ins Volumen der Kristallite, das heißt die intrinsischen Fehler bestimmen die Leckstrompfade. Hervorgerufen werden diese Fehler durch die hohe Feldstärke, welche Ladungsverschiebungen und freie Elektronen im BST generiert, die wiederum die Bandstruktur verändern und in Kombination mit Defekten zu einer Degradation des Materials führen. Je nach Ladungsdichte endet diese Degradation mit einem elektrischen Durchbruch. Bei dickeren BST-Schichten (70nm) tritt, neben den bereits beobachteten Leckstrommechanismen, ein neues Fehlerbild bei der Bildung von Leckströmen auf. Es wird durch den intrinsischen Stress des Films hervorgerufen, und ist erst ab einem kritischen Zug-

¹ Das Einlagerungen von Ti in SBT und auch Anreicherung von Bi in der Schichtabfolge der Elektrode zu elektrischen Veränderungen von SBT führen wurde bereits von Hartner beobachtet ^[5]

oder Druckstressniveau erkennbar. Der Leckstrom erscheint Insel/Domänen-artig und kann in der topografischen Abbildung nicht mit Rissbildung oder Vertiefungen korreliert werden. Je nach Filmdicke und Korngröße entstehen Stressflächen, die durch Gefügeänderung ihren Stress abbauen. Dies zeigt sich in Form von Leckstrompfaden, die sich im Kompensationsbereich bilden. Da BST den piezokristallinen Materialien sehr ähnlich ist, wurde durch die Stresskompensation eventuell eine Art von Piezoeffekt ausgelöst, der zusammen mit der injizierten Feldstärke die Leckströme generiert hat. Im Gegensatz zu SiO_2 spielt bei BST die Filmdicke nur eine untergeordnete Rolle, da partielle Dünnungen nicht automatisch erhöhte Leckströme aufweisen müssen.

Es ist bekannt, daß ferroelektrische Materialien wie PZT und SBT im elektrischen Feld ihre Kristallstruktur verändern können. Daher wäre es denkbar, daß - zusätzlich zu den bereits beobachteten Effekten - auch noch durch ferroelektrische Eigenschaften generierte Leckströme auftreten könnten. Makroskopische Messungen haben gezeigt, die Entstehung von Leckströmen ist bei ferroelektrischen Proben grundsätzlich komplexer und folgt einem anderen Zeitablauf als bei einem Dielektrikum ^[127]. Generell wird das zeitabhängige Verhalten von Ferroelektrika im elektrischen Feld in drei Stadien eingeteilt: Ladungsaufnahme mit gleichzeitiger Polarisierung, Leckstromabgabe und Degradation. Theoretisch läßt sich die Zeitabhängigkeit von Entladungs- oder Depolarisationsströmen in erster Näherung gut durch das Curie-von Schweidler Gesetz beschreiben. Das Bath-Tub Modell verknüpft schließlich die von den dielektrischen Materialien bekannten Effekte/Mechanismen mit denen der Ferroelektrika, und ordnet sie zeitabhängig an ^[66]. Erste Leckstromuntersuchungen mit dem C-AFM an einer PZT-Schicht bei verschiedenen Feldstärken haben ein dem BST ähnliches Verhalten beim Auftreten, Verteilung und Stärke der Leckströme ergeben. Das zwischen BST und PZT keine merklichen Differenzen feststellbar sind, liegt unter anderem an der verwendeten Meßmethode. Bei der C-AFM Messung wird Gleichspannung an die Spitze angelegt und während die Spitze im Kontakt über die Probe rastert, mißt das System pro Zeile 256 mal den Tunnelstrom. Es stellt ihn in Form einer 256x256 Meßpunkte umfassenden Graustufenmatrix dar. Die örtliche Auflösung pro Meßpunkt liegt dabei je nach Bildgröße auf der ein- bis zweistelligen Nanometerskala, während die zeitliche Auflösung den ein- bis zweistelligen Millisekundenbereich erreicht. Da die Polarisierung eines Ferroelektrikums jedoch in der Größenordnung von Mikro- bis Nanosekunden erfolgt, ist es mit dem C-AFM nicht möglich die oben beschriebenen zeitabhängigen Vorgänge sichtbar zu machen. Um die einzelnen Stadien der elektrischen Degradation von PZT und SBT zu studieren, müßte man die Filme mit frequenzmodulierter Wechsellspannung untersuchen und/oder punktuell mit sehr

hoher Zeitauflösung eine Strom-Zeitkurve mit dem C-AFM aufnehmen. Eine weitere Möglichkeit ist die mehrfache Abrasterung eines Bereiches mit erhöhtem Potential. Die Degradation erfolgt dabei nicht über die Potentialerhöhung, sondern über die zeitabhängige Einwirkung einer gleich bleibenden Feldstärke.

Die letztlich aus der Messung resultierenden Leckströme und die Stellen an denen sie auftreten, unterscheiden sich dabei nur unwesentlich von denen dielektrischer Schichten. Wahrscheinlich werden sie hauptsächlich durch die unterschiedlich hohen Dielektrizitätszahlen der Materialien verursacht.

PZT und SBT gehören zwar beide zur Gruppe der Ferroelektrika, unterscheiden sich allerdings deutlich in der Kristallstruktur und den Eigenschaften. So weist SBT auf einer Pt-Elektrode keine Alterungserscheinungen wie fatigue oder imprint auf. Diese Eigenschaften favorisieren SBT für den Einsatz in zuverlässigen und verlustarmen FeRAM-Speichern. Aus diesem Grund wurden bei allen weiteren Analysen nur noch SBT-Filme untersucht. Für die Herstellung der SBT-Schichten werden bevorzugt zwei Verfahren benutzt. Beim MOD Verfahren werden die Precursoren Mittels Spin On aufgeschleudert, und dann mit mehreren Temperschritten in das Ferroelektrikum umgewandelt. Das MOCVD Wachstumsverfahren scheidet SBT aus der Gasphase ab, und durch eine anschließende Temperung wird die ferroelektrische Phase ausgebildet. Die an MOD und MOCVD SBT-Proben durchgeführten Untersuchungen weisen je nach Abscheideverfahren ein, sowohl in Verteilung als auch Stärke der Leckströme, unterschiedliches Bild auf. Bei den MOCVD Filmen treten die Leckströme hauptsächlich in den Bereichen auf, die leicht vereinzelte oder nicht dicht verwachsene Korngrenzen und Kristallecken besitzen. Die MOD Schichten zeigen im Vergleich dazu in ähnlichen Bereichen deutlich weniger und niedrigere Leckströme. Außerdem treten bei gleicher Probendicke die Leckströme beim MOD SBT erst bei merklich höherem Potential und in geringerer Anzahl auf. Selbst über die 120 nm hohe Stufe, wo die reaktive Abscheidung aus der Gasphase eine bessere Kantenbedeckung erzielen sollte, sind im Kantenbereich und auf den Flächen mehr Leckströme vorhanden. Die an den verschiedenen SBT-Filmen gesammelten Erkenntnisse beweisen, daß das MOCVD Verfahren dazu neigt, Schichten mit vermehrten Wachstumsfehlern und Stöchiometrieschwankungen auszubilden. Das heißt die wichtigsten Größen wie Kristallitform (kolumnar oder multikristallin), Wachstumsdichte, Größe, Kristalldefekte und die insitu Nukleationsoberfläche können noch nicht zuverlässig über die MOCVD Wachstumsparameter kontrolliert werden. Der durch die hohe elektrische Belastung hervorgerufene Verschleiß der AFM-Spitzen auf diesen SBT-Proben ist ein weiteres Indiz für die starken Schichtstörungen (Die Aufnahmen a, b und c in

Kapitel 4.4.2.3.3 wurden nacheinander mit derselben Spitze gemacht, und zeigen zunehmend Spitzenartefakte).

Letztlich hat auch die MOD Technik Limitierungen, die bei der 90 nm dünnen SBT-Probe sichtbar werden. Obwohl die 120 nm Stufe gleichmäßig überwachsen erscheint, zeigen die Kanten markante Leckströme. Auf den Flächen sind allerdings keine Leckströme vorhanden, was wiederum die hohe Qualität des Schichtwachstums beweist. Lediglich im Kantenbereich überwiegen die bereits oben beschriebenen Wachstumsfehler. Damit ist diese Abscheidetechnik nur bedingt für den Aufbau von FeRAMs geeignet, da ihre Qualität von der SBT-Filmstärke und dreidimensionalen Struktur des FeRAMs abhängt.

Da SBT, PZT und BST in polykristalliner Form abgeschieden werden, sind ihre elektrischen Eigenschaften vom Kristallwachstum des einzelnen Kristalls und seinem Umfeld abhängig [129]. Aber auch die Schichtdicke hat einen deutlichen Einfluß auf das elektrische Verhalten der Materialien. Daß sich jedoch auch das Degradationsverhalten merklich verändert, wird erst in den I/V Spektren der 90 und 180 nm MOD SBT-Proben sichtbar. Dort zeigt sich, speziell bei höheren Feldstärken besitzt der dünne SBT-Film eine um den Faktor vier steilere Degradation. Dadurch erfolgt der elektrische Durchbruch bei dünnen Schichten kaskadenartig und nicht schrittweise. Das heißt bei dünneren Filmen wird die Leckstrombildung immer stärker von der Wachstumsqualität der Kristalle dominiert, und nicht mehr von den di- und ferroelektrischen Eigenschaften der Materialien. Durch die Scanstreifen (Sättigung der Meßelektronik) in den Tunnelstrombildern wird dieser schlagartige Durchbruch besonders gut sichtbar (siehe Abb. 4.4.2.1-1/2 und Abb. 4.4.2.3.3-1c). Da PZT eine um das zwei- bis dreifach höhere Dielektrizitätszahl hat, kann dieser Effekt bei 70 nm starkem PZT noch nicht beobachtet werden. Erst in einem Bereich von 30-50 nm sollte PZT ein ähnliches Verhalten aufweisen. Aber auch hier wird die Kristall-/Wachstumsqualität der polykristallinen PZT-Schicht einen entschiedenen Einfluß auf das Leckstromverhalten und die Degradation haben. Daß die Leckstrombildung der untersuchten di- und ferroelektrischen Materialien bei einer direkten Dünnung der Proben in Form von Löchern, Rissen oder Spalten nicht zwangsläufig erhöhte Tunnelströme aufweist, ist ein weiteres Indiz für die komplexe Wechselwirkung zwischen Materialdicke und Kristall-/Wachstumsqualität. Um diese verschiedenartigen Effekte besser zu verstehen, und die dafür zuständigen Mechanismen mit ihren Wechselwirkungen richtig zuzuordnen, ist es nötig, die Untersuchungen mit Verfahren zur Kristallstrukturanalyse (XRD, TEM), Zielpräparation (FIB) und orts-/zeit aufgelösten elektrischen Analyse (I/V, I/t und I/ ω Spektroskopie mit dem C-AFM und ergänzende makroskopische Meßmethoden) noch weiter zu verfeinern. Theoretisch ist sogar die Umrechnung der

Tunnelstromdaten in eine effektive di- bzw. ferroelektrische Schichtdicke möglich ^[55]. Praktisch gesehen wird die Ermittlung der dafür nötigen Kennwerte bei einem polykristallinen Material jedoch extrem fehlerbehaftet/schwankend sein. Daher ist es nur sehr begrenzt möglich, den Bildkrafteffekt richtig zu berechnen. Er sollte bei einer exakten Auswertung der experimentellen Daten aber auf jeden Fall berücksichtigt werden, da er zu einer Stromerhöhung um 1-2 Dekaden führt ^[52].

Mit dem C-AFM ist es gelungen, wichtige Einblicke in die Leckstrombildung von BST, PZT und SBT zu geben, die mit klassischen Mikroskopietechniken nicht detektierbar sind. Es konnte gezeigt werden, die Leckstromentstehung der Schichtsysteme wird - je nach Herstellungsverfahren - neben der Dielektrizitätszahl auch signifikant von ihrer kristallinen Mikrostruktur, ihren Defekten und Stöchiometrieschwankungen gesteuert. Die Leckstrombildung ist bei ferroelektrischen Schichten komplexer als bei dielektrischen Filmen. Generell unterscheiden sich die ermittelten Tunnelstromwerte jedoch nur unwesentlich von denen reiner Dielektrika. Um bei einigen der durchgeführten Experimente genauere Aussagen treffen zu können, ist es nötig, mit den oben genannten Verfahren diese Materialien noch fundierter zu analysieren.

V. Zusammenfassung und Ausblick

Die Erforschung der neuartigen Materialien BST, PZT und SBT für den Einsatz in neuartigen Speichertechnologien wie dem FeRAM besteht aus vielen unterschiedlichen Teilbereichen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden primär zwei Hauptbereiche analysiert. Als Erstes wurden sowohl die Mechanismen der Oberflächenausbildung (Wachstumsverfahren, Prozeßparameter, Substrat Einflüsse) von einzelnen Filmen, als auch die Wechselwirkungen der Schichten untereinander und deren Auswirkung auf das Schichtsystem, untersucht. Im zweiten Schritt wurde das elektrische Verhalten, und die auftretenden Phänomene sowohl qualitativ als auch quantitativ erfaßt und bewertet. Erst die Kombination der Erkenntnisse aus Schichtbildungsanalyse und elektrischer Charakterisierung ermöglichen es, Morphologie und Qualität der verschiedenen Filme, für ihren Einsatz in der jeweiligen Anwendung strukturell und elektrisch, zu optimieren. Diese Arbeit ist in Kooperation mit der Infineon Technologies AG München entstanden, die auch alle Schichtsysteme hergestellt hat. Da einige Schichtsysteme und/oder Analysen, die für weitere Experimente benötigt wurden, im Entwicklungsprojekt eine sehr niedrige Priorität bekommen haben, war es leider nicht immer möglich die Experimente fortzuführen.

Als Elektrodenmaterial für die di/ferroelektrische Speicher kann nicht wie gewohnt dotiertes Silizium/Polysilizium verwendet werden. Da Platin den chemischen und thermischen Belastungen bei der Herstellung dieser Filme besonders gut gewachsen ist, wird es bevorzugt als Elektrode eingesetzt. Zuerst wurde die Qualität und Verwendbarkeit der unteren Elektrode an Hand der Homogenität und Morphologie der Schichten qualitativ und quantitativ beurteilt. Als nächstes wurden die Einflüsse von verschiedenen Substraten, Barrieren und Prozeßvariationen einander gegenübergestellt.

Bei dem Aufbau der Pt-Elektrode erfolgt die größte Veränderung des Systems durch die RTP-Oxidation des reaktiven Titans. Die Rauigkeit des vorher sehr fein kristallinen Ti-Films steigt auf das Vierfache bei einer gleichzeitigen Verdreifachung der Korngröße. Die anschließend aufgebraute Pt-Elektrode kann die grobe Struktur des TiO₂ (Rutil) nur teilweise nivellieren und wird durch die RTP-Oxidation nicht merklich verändert. Über den gesamten Wafer betrachtet erzielen alle Prozesse die nötige Homogenität. Da in vielen Bauelementen Si oder Poly-Si in Kombination mit einer Ti/TiN-Barriere als Basis für den Pt-Film fungieren, wurde bei den nächsten Experimenten der Einfluß des Substrates und der TiN-Sputtertemperatur auf die Topologie/Morphologie der Elektrode untersucht. Additiv wurde

auch die Kombination mit einer O₂-Temperung und einem N₂-RTP Vortemperungsschritt analysiert. Es hat sich gezeigt, daß die Kombination aus Abscheidetemperatur, Sputterleistung, Temperprozeß, Temperzeitpunkt und das Substrat die Morphologie des Schichtsystems maßgeblich beeinflussen. So kann die Rauigkeit des Polysiliziums weder durch das nivellierend wirkende Platin, noch durch eine reaktive Temperaturbehandlung ausgeglichen werden. Außerdem haben die O₂-Temperversuche ergeben, ab einer Temperatur von 500°C wird die Oxidation von Ti nicht mehr durch Pt verhindert. Nur durch Anpassung der TiN Sputterleistung, eine niedrige Substrattemperatur und der Kombination aus N₂-RTP Temperung (nach TiN) und O₂-Temperung (nach Pt), gelingt es die Rauigkeit und Kristallitgrößen des entstandenen Filmsystems zu minimieren.

Bei der Charakterisierung der di/ferroelektrischen Materialien BST, PZT und SBT wurden zum einen das Wachstum und die beim Aufbau der Schichten auftretenden Phänomene anhand verschiedener Abscheidungstechniken untersucht/verglichen. Zum anderen sind mehrere Schichtdicken, Schichtabfolgen und eine Reihe unterschiedlich getemperter Proben analysiert worden.

Die mittels Sputtern hergestellten BST Filme belegen, dieses Material hat typischerweise ein columnares Kristallwachstum und läßt sich sehr fein kristallin aufbringen. Nur ein sehr rauher Untergrund wie W/TiN/Ti ist in der Lage, dem fein kristallin wachsenden BST seine Morphologie aufzuzwingen. Erst ab Schichtdicken von 70 nm wirken BST-Schichten bedingt nivellierend. Bei der reaktiven Abscheidung aus der Gasphase (MOCVD) hat sich schnell gezeigt, das komplexe Material System BST reagiert bereits bei Variation eines Parameters extrem unterschiedlich. So findet bei einer hohen Substrattemperatur (690°C) ein fließender Übergang vom zwei dimensional (2D, Frank-van der Merwe), zum drei dimensional (3D, Stranski-Krastanov) Wachstum statt. Wird BST bei 600°C abgeschieden, liegt von Anfang an ein gemischter 2D/3D Schichtaufbau vor, der überwiegend in einen 3D inselartigen Aufbau (Vollmer-Weber) übergeht. Senkt man die Temperatur auf 450°C, bildet sich auf der Oberfläche Haze, der durch eine instabile Gasphasenreaktion an der Oberfläche entsteht und sich hauptsächlich aus Strontium- und Bariumoxid zusammensetzt. Aber selbst bei idealer Wachstumstemperatur führen Prozeßschwankungen zu großen Hügeln und Hillocks (Haze), die hauptsächlich aus Strontium- und Titanoxid bestehen.

Gesputtertes PZT besitzt im Vergleich zu BST eine um den Faktor 6 höhere Wachstumsrate, und bildet zweimal so breite Kristallite aus. Es hat eine relativ feinkörnige Struktur und seine Kristalle wachsen wie beim BST columnar auf. Die Substratmorphologie (Pt-Elektrode) übt dabei keinen Einfluß auf die Schichtstruktur aus.

Die MOD Technik erzeugt einen relativ homogenen SBT-Schichtaufbau mit Korngrößen bis zu 135 nm. Erst nach dem Ferroanneal entstehen bis zu dreimal größere Kristalle, die von markanten Korngrenzen getrennt werden und große Kristallflächen mit Unterstrukturen haben. Da beim Tempern eine hohe Temperatur (600-800°C) über längere Zeit (60 Minuten) gehalten wird, liegt hier ein Sinterprozeß vor, der die Kristallite verwachsen läßt, zu tiefen Spalten führt und intrinsische Spannungen generiert. Die mit der MOCVD Methode hergestellten SBT-Proben zeigen teilweise Wachstumsphänomene in Form von Hillocks, die im EDX allerdings keine Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen. Sie sind entweder durch Abweichungen in der Gasphasenreaktion entstanden, oder stellen das Resultat einer Veränderung des oxidierten Ti-Films unter der Pt-Elektrode dar. Die systematische Untersuchung der Wechselwirkung von Temperatur (600-800°C) und Schichtdicke (ca. 80-175 nm) bei konstanter Temperzeit (60 min.) hat ergeben, daß die Filme bei einem 600°C Ferroanneal kleine Hillocks besitzen, die erst ab 700°C nicht mehr zu beobachten sind. Außerdem bestimmt die Höhe der Annealtemperatur die Feinkristallinität der Oberfläche. Die Morphologie der Schichten wandelt sich von einer feinkristallinen Struktur (600°C) hin zu einem grobkristallinen Erscheinungsbild, welches geweitete Korngrenzen und Löcher/Spalten hat. Letztlich ist das Erscheinungsbild und die intrinsischen Spannungen des SBTs abhängig von Substrat/Abscheidetemperatur, verwendeten MOCVD Parametern, Höhe der Ferroanneal Temperatur und der gewachsenen Schichtdicke.

Neben der topographischen Analyse von Di- und Ferroelektrika gibt es einen zweiten sehr wichtigen Aufgabenbereich, die elektrische Charakterisierung dieser Materialien. Bei diesen Untersuchungen werden das elektrische Verhalten und die auftretenden Phänomene sowohl qualitativ als auch quantitativ erfaßt. Da alle herkömmlichen Verfahren diese Daten nur Integral erfassen können, eröffnet die Rastersondenmikroskopie hier erstmalig die Chance, sowohl Topographie als auch elektrische Parameter simultan und mit hoher Ortsauflösung (10-50 nm) zu analysieren.

Die ersten Versuchsreihen wurden mit dem EFM gemacht und haben sich mit dem Polarisationsverhalten von PZT und SBT beschäftigt. Zu diesem Zweck wurde ein Experiment entwickelt, bei dem das Ferroelektrikum durch gezielte Polarisierungen in zwei definierte Zustände entgegengesetzter maximaler Polarisation versetzt wird. Danach wird mit dem EFM die polarisierte Fläche abgebildet. Die Ergebnisse konnten mit dem Oberflächenpotential Mikroskop reproduziert werden, allerdings reagiert das Oberflächenpotential Mikroskop deutlich stärker auf freie Ladungen als das EFM. Um zwischen Ladungsartefakt

und realer Beobachtung unterscheiden zu können, wurde ein Verfahren zur Konditionierung und Ladungsentfernung der Probe entwickelt, ohne die Probe merklich zu manipulieren.

Da bei den EFM-Untersuchungen viele verschiedene elektrostatische Phänomene aufgetreten sind, ist eine generelle Betrachtung zur Fragestellung, was bildet das erhaltene EFM-Signal eigentlich ab, gemacht worden. Dazu wurde ein deutlich vereinfachtes Ladungsmodell vorgestellt, das den Polarisationsvorgang mit seinen unterschiedlichen Einzelprozessen beschreibt. Zusammenfassend ist zu sagen, daß EFM ein elektrostatisches Gesamtfeld detektiert, das aus verschiedenen Komponenten besteht, die in der Regel qualitativ und nicht quantitativ miteinander verknüpft sind. Somit ist das EFM-Signal eine Mischung aus verschiedenen elektrostatischen Feldern, die von der Oberfläche und von den intrinsischen Eigenschaften des Materials hervorgerufen werden. Um präzisere Aussagen zu treffen, ist der Einsatz von ergänzenden Messtechniken wie dem Piezoresponse-SPM oder dem UHV-EFM erforderlich.

Im Gegensatz zu makroskopischen Messungen haben zeitabhängige Untersuchungen an SBT gezeigt, die abgebildete Polarisation verringert sich bereits nach wenigen Tagen signifikant. Eine Erklärung für den Signalverlust ist die Annahme, daß sich über die Zeit primär nur die SBT-Oberfläche verändert, da ihr die elektrisch und chemisch stabilisierende Pt-Elektrode fehlt. Eine weitere Überlegung geht davon aus, durch die EFM-Spitze hat eine wesentlich höhere Feldstärke auf das Ferroelektrikum eingewirkt und das Material dadurch stärker gestreßt. Um diesen Streß auszugleichen relaxiert SBT ohne obere Pt-Elektrode wesentlich schneller. Das Verhalten kann aber auch ein Hinweis auf eventuell vorhandene Restladungen sein. Die Untersuchung der temperaturabhängigen Relaxation von ferroelektrischen Filmen liefert weitere interessante Erkenntnisse. Ohne obere Pt-Elektrode kann man bereits ab 130°C einen deutlichen Polarisationsverlust beobachten (Curie-Punkt SBT: 310°C). Die Temperversuche sprechen damit für die Hypothese, durch die fehlende obere Elektrode wurde bei der Polarisation erhöhter Streß in das SBT eingepreßt und das System hat darauf mit stark beschleunigter Relaxation reagiert. Es kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, was auf das Materialverhalten einen größeren Einfluß ausübt, die Oberflächenladungen oder die fehlende obere Pt-Elektrode.

In weiteren Experimenten wurde die Bildung der ferroelektrischen Phase und deren Störungen untersucht. Versuche mit unterschiedlicher Ferroannealtemperatur bei MOD SBT-Schichten haben gezeigt, die Kristallphasenbildung wird hauptsächlich von der Annealtemperatur gesteuert. Bei einer Temperatur von 600°C wird nur eine partielle Phasenumwandlung erzielt, dagegen liegt bei 800°C eine vollständige Umwandlung in den

pseudotetragonalen Perowskit (ferroelektrisches SBT) mit a/b-Achsenorientierung vor. Die Untersuchung eines mittels MOCVD-Verfahren abgeschiedenen SBT-Films ergab eine nicht vollständig polarisierte Oberfläche. Da die SBT-Probe mit den richtigen Parametern getempert wurde, muß bei der MOCVD-Abscheidung ein Fehler passiert sein. Da sich bei einer Substrattemperatur von 640°C primär eine a/b-Kristallachsenorientierung ausbildet, die Probe jedoch nur partiell polarisierbar war, ist höchstwahrscheinlich die Substrattemperatur während der Abscheidung zu niedrig gewesen. Daher hat sich zum Teil auch nur die c-Achsenorientierung gebildet, welche keine nennenswerte Polarisierbarkeit besitzt.

Zum Abschluß der Versuche wurde der Polarisationsbereich zunächst auf wenige Mikrometer verkleinert und schließlich sogar auf einzelne Kristalle eingeschenkt. Obwohl es gelingt, einzelne Kristalle zu polarisieren, zeigen diese Experimente deutlich die Limitierungen des EFMs auf. So führt die Senkung der Lifthöhe, welche nötig ist um eine adäquate Auflösung zu erzielen, zu einem merklich erhöhten Rauschpegel und das EFM-Signal enthält außerdem auch noch einen höheren Anteil des Topographiesignals. Diese Signalbeimischungen verfälschen die Polarisationsdaten und führen zu Artefakten. Daher ist es nicht möglich zu klären, ob Effekte wie Feldüberhöhung oder Domänenwechselwirkung für das, bei der Einzelkristallpolarisation beobachtete Phänomen des „Übersprechens“ verantwortlich sind. Mit EFM Messungen im UHV oder dem Piezoresponse-SPM kann dieses Verhalten störungsfreier und mit höherer Auflösung untersucht werden. Die ersten Messungen mit dem Piezoresponse-SPM haben ergeben, daß es möglich ist, subkristalline Polarisationsstrukturen ohne nennenswerte Topographieartefakte und „Übersprechen“ abzubilden. Um abschließend festzustellen, ob es sich beim „Übersprechen“ um ein Artefakt oder ein Materialeffekt handelt, sind noch weitere Analysen mit den oben genannten Meßverfahren nötig.

Mit dem C-AFM ist in sehr hoher Orts- und Stromauflösung das Leckstromverhalten von BST, PZT und SBT untersucht worden. Da diese di- und ferroelektrischen Materialien eine polykristalline Struktur haben, treten neben Fehlertypen wie Fremdatomdefekten und Leerstellen auch noch eine Vielzahl anderer Kristallbaufehler (Versetzungen, Korngrenzen, ...) auf, die zu erhöhten Leckströmen führen. Auch die Morphologie der Filme beeinflusst das elektrische Verhalten der Materialien. Die mit dem C-AFM gemessenen Tunnelströme werden durch Feldemission generiert und ähneln damit denen, die im Bauelement durch Feldüberhöhungen erzeugt werden. Bei den als Erstes vermessenen BST-Proben ist eine starke Schichtdicken- und Feldstärken-Abhängigkeit zu beobachten. So wird das Leckstrom-

verhalten bei dünnen BST-Proben und niedrigem Potential von extrinsischen Fehlern in Form von Fremdatomdefekten, Leerstellen und verschiedenen Kristallbaufehlern dominiert. Erhöht man allerdings die Feldstärke, so bestimmen die intrinsischen Fehler die Leckstrompfade, da durch das hohe Potential die Bandstruktur solange degradiert bis ein elektrischer Durchbruch vorliegt. Die Leckströme treten dann nicht mehr an Korngrenzen und Verwachsungen auf (niedriges Potential), sondern sie erscheinen im Volumen der Kristallite. Bei höheren Schichtdicken (70 nm) werden durch den intrinsischen Streß des Films hervorgerufene Leckströme erkennbar. Sie treten erst ab einem kritischen Zug- oder Druckstreßniveau in Insel/Domänen-ähnlicher Form auf, der in der topographischen Aufnahme nicht sichtbar ist. Die Leckströme zeigen sich bevorzugt in den Kompensationsbereichen des Kristallstresses und sind sehr wahrscheinlich durch das Zusammenwirken von injizierter Feldstärke und Piezoeffekt entstanden. Im Gegensatz zu amorphen Materialien wie dem SiO_2 spielt bei BST, PZT und SBT die Filmdicke nur eine untergeordnete Rolle, da eine partielle Dünnung nicht automatisch einen erhöhten Leckstrom zur Folge hat.

Da ferroelektrische Materialien eine Leckstromgenerierung besitzen die komplexer ist, und einem anderen Zeitablauf folgt, als bei einem Dielektrikum, wurde zuerst das ferroelektrische PZT mit dem C-AFM analysiert. Die ersten Untersuchungen an einer PZT-Probe haben allerdings sehr schnell gezeigt, zwischen BST und PZT gibt es keine nennenswerten Unterschiede im Leckstromverhalten. Da sich die Leckströme und die Stellen an denen sie auftreten nur unwesentlich von denen dielektrischer Schichten unterscheiden, werden sie hauptsächlich von den unterschiedlich hohen Dielektrizitätszahlen von BST und PZT dominiert. Für die Darstellung des komplexen Leckstromverhaltens von Ferroelektrika ist das C-AFM nicht geeignet, da es meßtechnisch bedingt die nötige Zeitauflösung im Mikro- bis Nanosekunden Bereich nicht besitzt.

SBT weist im Gegensatz zum PZT keine Alterungserscheinungen wie fatigue oder imprint auf, daher wird es für den Einsatz in FeRAM-Speichern favorisiert und alle weiteren Analysen wurden an SBT-Proben gemacht. Für die Herstellung von SBT-Schichten werden hauptsächlich das MOD und das MOCVD Verfahren verwendet. Um festzustellen welche der beiden Abscheidetechniken das bessere Leckstromverhalten hat, wurden MOD und MOCVD SBT-Filme charakterisiert. Diese Untersuchungen haben gezeigt, bei MOCVD Filmen treten die Leckströme hauptsächlich in den Bereichen auf, die leicht vereinzelte oder nicht dicht verwachsene Korngrenzen und Kristallecken besitzen. Im Vergleich dazu weisen die MOD Schichten in ähnlichen Bereichen deutlich weniger und niedrigere Leckströme auf. Bei gleich dicken Proben treten die Leckströme bei MOD SBT erst bei deutlich höherem Potential

und in geringerer Anzahl auf. Selbst an topographischen Erhöhungen (120 nm Stufe), wo das Wachstum aus der Gasphase die bessere Kantenbedeckung erzielt, sind bei den MOCVD Schichten im Kantenbereich und auf den Flächen mehr und höhere Leckströme vorhanden. Diese Ergebnisse zeigen, das MOCVD Verfahren bildet Schichten mit vermehrten Wachstumsfehlern und Stöchiometrieschwankungen aus. Daraus folgt, bei der Herstellung dieser Proben war es noch nicht möglich, Kristallitform, Wachstumsdichte, Größe, Kristalldefekte und die insitu Nukleationsoberfläche zuverlässig über die MOCVD Wachstumsparameter zu kontrollieren. Letztlich wird das Leckstromverhalten nicht nur über das Wachstumsverfahren gesteuert, sondern auch über die topographischen Gegebenheiten und die SBT-Schichtdicke. Den Einfluß von Topologie und Filmdicke hat die Analyse einer mit 90 nm MOD SBT beschichteten Stufe (120 nm) belegt, da dort nur im Kantenbereich extrem erhöhte Leckströme zu beobachten sind. Das Degradationsverhalten von SBT ist außerdem auch noch dickenabhängig. Dies beweisen I/V Spektren, die bei C-AFM Messungen an unterschiedlich dicken MOD SBT-Schichten aufgenommen wurden. Es zeigt sich, speziell bei höheren Feldstärken liegt bei der dünnen SBT-Probe (90 nm) eine um den Faktor vier steilere Degradation vor. Dadurch erfolgt der elektrische Durchbruch kaskadenartig und nicht schrittweise. Somit wird die Leckstrombildung bei dünnen ferroelektrischen Filmen immer stärker von der Wachstumsqualität der Kristalle dominiert. Daß die Leckstrombildung der untersuchten di- und ferroelektrischen Materialien bei einer direkten Dünnung der Proben in Form von Löchern, Rissen oder Spalten nicht zwangsläufig erhöhte Tunnelströme aufweist, ist ein weiteres Indiz für die komplex Wechselwirkung zwischen Materialdicke und Kristall-/Wachstumsqualität.

Abschließend ist zu sagen, daß die di-/ferroelektrischen Materialien BST, PZT und SBT im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Rastersondenmikroskopie und diverser weiterer Analysemethoden topographisch und elektrisch hochauflösend charakterisiert worden sind. Viele der aufgetretenen Phänomene und Effekte konnten umfassend betrachtet werden, allerdings sind auch etliche neue Fragen bei den Analysen aufgetaucht. Um diese Fragen klären zu können, müssen bei zukünftigen Untersuchungen noch mehr Analytikverfahren mit einbezogen werden. So ist die Nutzung weiterer SPM Meßmodi von Vorteil, wie die ersten Piezoresponse-Messungen eindrucksvoll bewiesen haben. Darüber hinaus wird die Anwendung von I/V, I/t und I/ ω Spektroskopie mit dem C-AFM weitere nützliche Ergebnisse liefern. Ebenfalls sollten die Untersuchungen nicht nur an Luft, sondern auch im Vakuum und in Flüssigkeiten durchgeführt werden, um störende Randeffekte zu beseitigen. Auch die

intensivere Nutzung von Verfahren zur Kristallstrukturanalyse (XRD, TEM) und Zielpräparation (FIB), sowie die Anwendung von mathematischen Modellen auf die Analysenergebnisse wird die Aufklärung der beobachteten Effekte und Phänomene merklich unterstützen.

Nur durch den ständigen Abgleich der ermittelten Ergebnisse mit den verwendeten Wachstumsbedingungen/-methoden, und den daraus abgeleiteten Verbesserungen bei der Erzeugung der Filme, wird es möglich sein, zuverlässige FeRAM-Speicher herzustellen.

VI. Literatur

- [1] H. R. Huff, H. Tsuya, U. Gösele, *Semiconductor silicon*, Electrochemical Society, PV98-1, 1 (1998)
- [2] F. Shimura, *Semiconductor silicon crystal technology*, Academic Press, Inc. San Diego, 1 (1989)
- [3] B.O. Kolbesen, W. Pamler, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 333, 561 (1989)
- [4] J.W. Gregory, J.D. Cuchiaro, C.A. Araujo, L.M. McMillan, *Integrated Ferroelectrics*, 6, 281 (1995)
- [5] W. Hartner, *Formation and Characterization of SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) Thin Film Capacitor Module with Platinum/Titanium Bottom and Platinum Top Electrodes*, Dissertation, TH Aachen, (2003)
- [6] *Electronics Weekly* February, 24 (1997)
- [7] C. Mazuré, J. Alsmeier, C. Dehm, and W. Hönlein, *Integrated Ferroelectrics*, 21, 15 (1998)
- [8] J. Baliga, *Semiconductor International*, November, 79 (1999)
- [9] P.C. Fazan, *Integrated Ferroelectrics*, 4, 247 (1994)
- [10] A. Ishitani, P.-Y. Lesaichere, S. Kamiyama, K. Ando, H. Watanabe, *IEICE Trans. Electron.*, E76- C(11), 1564 (1993)
- [11] G. Beitel, H. Wendt, V. Weinrich, M. Engelhardt, B. Hasler, T. Röhr, R. Bergmann, U. Scheler, K.-H. Malek, N. Nagel, A. Gschwandtner, W. Pamler, W. Hönlein, C. Dehm, C. Mazuré, *Microelectronic Engineering*, 48, 299 (1999)
- [12] E.M. Philofsky, *IEEE, Int'l NonVolatile Memory Technology Conference*, 99 (1996)
- [13] C.A. Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott, *Nature*, 374, 627 (1995)
- [14] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today*, 22 (1998)
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, 40 {2}, 178 (1982)
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta*, Vol.55, 726 (1982)
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, *Surface Science*, 126, 236 (1983)
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, *Physica*, 127B, 37 (1984)
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters*, Vol.50 No.2, 120 (1983)
- [20] S. Buchholz, *GIT Fachz. Lab.*, September, 1072 (1990)
- [21] H. Fuchs, *Phys. Bl.*, 45 Nr.4, 105 (1989)
- [22] H. Neddermeyer, *Chemie in unserer Zeit*, 26. Jahrg. Nr.1, 18 (1992)
- [23] P. Avouris, *J. Phys. Chem.*, 94, 2246 (1990)
- [24] G. Binnig, C.F. Quate, *Physical Review Letters*, Vol.56 No.9, 930 (1986)
- [25] T.R. Albrecht, C.F. Quate, *J. Appl. Phys.*, 62 {7}, 2599 (1987)
- [26] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.59 No.17, 1942 (1987)
- [27] M. Suzuki, Y. Homma, Y. Kudoh, R. Kaneko, *Ultramicroscopy*, 42-44, 940 (1992)
- [28] Y. Homma, M. Suzuki, N. Yabumoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, A.10 {4}, 2055 (1992)
- [29] L.F. Sutcu, C.J. Chu, M.S. Thompson, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Appl. Phys.*, 71 {12}, 5930 (1992)
- [30] R.C. Barrett, C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol.*, A.8 {1}, 400 (1990)
- [31] G.J. Germann, S.R. Cohen, G. Neubauer, G.M. McClelland, H. Seki, *J. Appl. Phys.*, 73 {1}, 163 (1993)
- [32] T.A. Jung, A. Moser, H.J. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H.R. Hidber, U.D. Schwarz, *Ultramicroscopy*, 42-44, 1446 (1992)
- [33] J. Frommer, E. Meyer, *J. Phys.: Condens. Matter*, 3, S1 (1991)
- [34] M.G. Lagally, *Physics Today*, Nov., 24 (1993)
- [35] S.A.C. Gould, B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S. Manne, H.G. Hansma, P.K. Hansma, *J. Vac. Sci. Technol.*, A.8 {1}, 369 (1990)
- [36] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, VCH Weinstein, New York, (1996)
- [37] P. Vettiger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U.T. Dürig, W. Häberle, M.I. Lutwyche, H.E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G.K. Binnig, *Microelectronic Engineering*, v.46, n.1-4, 101 (1999)

- [38] A. Knoll, P. Bächtold, J. Bonan, G. Cherubini, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, B. Gotsmann, W. Häberle, C. Hagleitner, D. Jubin, M.A. Lantz, A. Pantazi, H. Pozidis, H. Rothuizen, A. Sebastian, R. Stutz, P. Vettiger, D. Wiesmann, E. Eleftheriou, *Microelectronic Engineering*, 83(4-9), 1692 (2006)
- [39] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford Univ. Press, Oxford (1994)
- [40] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy II*, 2nd Edition, Springer, Ser. Surf. Sci., 28, Berlin (1995)
- [41] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Springer, Ser. Surf. Sci., 32, Berlin (1995)
- [42] C. Hamann, M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [43] D. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley-VCH, (2001)
- [44] C. Ronning, D. Schwen, S. Eyhusen, U. Vetter, H. Hofsäss, *Surf. and Coat. Tech.*, 158-159, 382 (2002)
- [45] Ph. Niedermann, W. Hänni, D. Morel, A. Perret, N. Skinner, P.-F. Indermühle, N. F. de Rooij, P.-A. Buffat, *Applied Physics*, A66, 31 (1998)
- [46] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, Ph. Niedermann, W. Hänni, J. Vancea, H. Hoffmann, *J. Vac. Sci. Techn. B*, 17(4), 1570 (1999)
- [47] <http://www.nanosensors.com/>
- [48] T. Trenkler, T. Hantschel, R. Stephenson, P. de Wolf, W. Vandervorst, L. Hellemans, A. Malavé, D. Büchel, E. Oesterschulze, W. Kulisch, P. Niedermann, T. Sulzbach, O. Ohlsson, *J. of Vac. Sci. & Tech. B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Vol.18, 1, 418 (2000)
- [49] *Electric Force Microscopy (EFM)*, Dimension™ Series Systems, Support Note No.230 Rev.A, Digital Instruments, Santa Barbara (1996)
- [50] S. Howell, *Electrostatic Force Microscopy Studies of Nanoscale Systems*, Ph.D. Thesis, University Purdue, (2001)
- [51] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford Univ. Press, Oxford (1994)
- [52] A. Olbrich, *Charakterisierung dünner Dielektrika mittels modifizierter Rasterkraftmikroskopie* Dissertation, Universität Regensburg, (1999)
- [53] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, *IEEE Inter. Rel. Phys. Proc.*, Reno, 163 (1998)
- [54] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, J. Vancea, H. Hoffmann, *Proc. 10th Eu. Symp. Rel. of Electr. Dev., Fail. Phy. and Analys.*, Bordeaux, 941 (1999)
- [55] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, *Appl. Phys Lett.*, 73, 3114 (1998)
- [56] A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit, J. Vandcea, H. Hoffmann, H. Altmann, G. Gieres, J. Wecker, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (19), 2934 (2001)
- [57] P. De Wolf, E. Brazel, A. Erickson, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4 (1-3), 71 (2001)
- [58] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy I*, 2nd Edition, Springer, Ser. Surf. Sci., Berlin (1994)
- [59] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy III*, 2nd Edition, Springer, Ser. Surf. Sci., 29, Berlin (1996)
- [60] D. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley-VCH, (2001)
- [61] R. Holm, *J. Appl. Phys.* 22 {5}, 569 (1951)
- [62] J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* 35 {9}, 2655 (1964)
- [63] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1. Aufl., 330 (1990)
- [64] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 119, 173 (1928)
- [65] R. Ramesh, *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*, Kluwer Academic Publishers, (1997)
- [66] D.J. Taylor, *Handbook of Thin Film Devices 5: Ferroelectric Film Devices*, Academic Press, (2000)
- [67] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer, (2000)
- [68] R. Sietmann, *c't* 6, 146 (1999)
- [69] W. Hönlein, *Phys. Bl.* 55(2), 51 (1999)
- [70] E.M. Philofsky, *IEEE, Int'l NonVolatile Memory Technology Conference*, 99 (1996)

- [71] E. Fujii, T. Otsuki, Y. Judai, Y. Shimada, M. Azuma, Y. Uemoto, Y. Nagano, T. Nasu, Y. Izutsu, A. Matsuda, K. Nakao, K. Tanaka, K. Hirano, T. Ito, T. Mikawa, T. Kutsunai, L.D. McMillan, C.A. Araujo, IEDM Conference, 597 (1997)
- [72] A. Itoh, Y. Hikosaka, T. Saito, H. Naganuma, H. Miyazawa, Y. Ozaki, Y. Kato, S. Mihara, H. Iwamoto, S. Mochizuki, M. Nakamura, and T. Yamazaki, Symp. on VLSI Techn., Dig. of Techn. Pap., 32 (2000)
- [73] P.C. Fazan, Integrated Ferroelectrics, 4, 247 (1994)
- [74] G. Beitel, H. Wendt, V. Weinrich, M. Engelhardt, B. Hasler, T. Röhr, R. Bergmann, U. Scheler, K.-H. Malek, N. Nagel, A. Gschwandtner, W. Pamler, W. Hönlein, C. Dehm, C. Mazuré, Microelectronic Engineering, 48, 299 (1999)
- [75] Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications, APC International Ltd., (2002)
- [76] D. Roy, S.B. Krupanidhi, J. Appl. Phys., 76, 980 (1995)
- [77] M. Klee, U. Mackens, Microelectronic Engineering, 29, 185 (1995)
- [78] C.D. Gutleben, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 433, 109 (1996)
- [79] H. Bachhofer, Herstellung und Charakterisierung von $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Dünnschichten für ferroelektrische Halbleiterspeicher, Dissertation, Universität Regensburg, (2001)
- [80] B.A. Strukov, A.P. Levanyuk, Ferroelectric Phenomena in Crystals, Springer, (1998)
- [81] D. Munz, T. Fett, Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, Springer, (1999)
- [82] L. Eng, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Surface and Interface Analysis, 27, 422 (1999)
- [83] L.M. Eng, M. Bammerlin, Ch. Loppacher, M. Guggisberg, R. Bennewitz, R. Lüthi, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Applied Surface Science, 140, 253 (1999)
- [84] J.M. Benedetto, R.A. Moore, F.B. McLean, J. Appl. Phys., 75, 460 (1994)
- [85] T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 2380 (1995)
- [86] R. Bruchhaus, D. Pitzer, R. Primig, W. Wersing, Y. Xu, Integr. Ferroelectr., 14, 141 (1997)
- [87] S. Zafar, R.E. Jones, B. Jiang, B. White, P. Chu, D. Taylor, S. Gillespie, Appl. Phys. Lett., 73, 175 (1998)
- [88] S. Schlamming, Charakterisierung kristallographischer und elektrischer Eigenschaften von Hoch-Epsilon-Dielektrika, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (1998)
- [89] J.V. Mantese, A.L. Micheli, A.H. Hamdi, R.W. Vest, MRS Bulletin, October, 48 (1989)
- [90] M.C. Scott, C.A. Araujo, L.D. McMillan, US Patent Number 5,514,822 (1996)
- [91] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, Polymer Engineering and Science 38(12), 2039(1998)
- [92] A.L. Kholkin, K.G. Brooks and N. Setter, Appl. Phys. Lett., 71 14, 2044 (1997)
- [93] T. Ami, K. Hironaka, C. Isobe, N. Nagel, M. Sugiyama, Y. Ikeda, K. Watanabe, A. Machida, K. Miura, M. Tanaka, Mater. Res. Soc. Proc., 415, Pittsburgh, 195 (1996)
- [94] F. Hintermaier, B. Hendrix, D. Desrochers, J. Roeder, T. Baum, P. van Buskirk, D. Bolten, M. Grossmann, O. Lohse, M. Schumacher, R. Waser, H. Cerva, C. Dehm, E. Fritsch, W. Hönlein, C. Mazuré, N. Nagel, P. Thwaite, H. Wendt, Integrated Ferroelectrics, 21, 367 (1998)
- [95] H. Bachhofer, Herstellung und Charakterisierung von $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Dünnschichten für ferroelektrische Halbleiterspeicher, Dissertation, Universität Regensburg, Kapitel 1-3 (2001)
- [96] http://www.veeco.com/Products/metrology_and_instrumentation/AFM_SPM/
- [97] R.S. Howland, J. Okagaki, L. Mitobe, How To Buy a Scanning Probe Microscope, Park Scientific Instruments, (1993)
- [98] P.-A. Weiss, Charakterisierung von Di- und Ferroelektrischen Schichten mit Rastersondenmethoden, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, (1999)
- [99] R. Stömmer, X-ray scattering from silicon surfaces and thin oxides on silicon substrates, Dissertation, Universität Potsdam, (1999)
- [100] Digital Instruments Handbuch, Dimension 3100 Series, Scanning Probe Microscope Instruction Manual, Digital Instruments, Santa Barbara (1997)

- [101] N. Münter, Methoden zur Präparation und Charakterisierung von Time Dependent Haze auf Siliziumoberflächen, Dissertation, Universität Frankfurt, (2002)
- [102] Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology: Ferroelectrics and related substances, Vol.16., Springer, (1981)
- [103] N. Junghans, Rastersondenmikroskopische Untersuchungen an ferroelektrischen SBT-Filmen, Dissertation, Universität Frankfurt, (2004)
- [104] C. Dehm, W. Hartner, G. Schindler, R. Bergmann, B. Hasler, I. Kasko, M. Kastner, M. Schiele, V. Weinrich, C. Mazuré, *Integrated Ferroelectrics*, 26, 197 (1999)
- [105] U. Kang, T. Lee, Y.-H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 4147 (1999)
- [106] K. Franke, M. Weihnacht, *Ferroelectric Lett.*, 19, 25, 35 (1995)
- [107] K. Franke, H. Huelz, *Ferroelectrics Letters*, 21, Nr. 3-4, 93 (1996)
- [108] T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, N. Mikoshiba, M. Shimizu, T. Shiosaki, L.A. Wills, R. Hiskes, S.A. Dicarolis, J. Amano, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 17, 2358 (1996)
- [109] G. Zavala, J.H. Fendler, S. Trolier-McKinstry, *J. Appl. Phys.*, 81, 11, 7480 (1997)
- [110] R. Moazzami, P.D. Maniar, R.E. Jones, C.J. Mogab, *Symp. on VLSI Techn., Dig. of Techn. Pap.*, 55 (1994)
- [111] R. Bruchhaus, D. Pitzer, R. Primig, M. Schreiter, W. Wersing, *Integr. Ferroelectr.*, 21, 461 (1998)
- [112] N. Nagel, I. Kunishima, *Integrated Ferroelectrics*, 48, 127 (2002)
- [113] M. Moert, G. Schindler, W. Hartner, I. Kasko, M.J. Kastner, T. Mikolajick, C. Dehm, R. Waser, *Integr. Ferroelectr.*, 30, 235 (2000)
- [114] H. Hu, C.J. Peng, S.B. Krupanidhi, *Thin Solid Films*, 223, 327 (1993)
- [115] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1904 (1999)
- [116] H.N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, U. Gösele, *Science*, 296, 2006 (2002)
- [117] D.J. Taylor, *Handbook of Thin Film Devices 5: Ferroelectric Film Devices*, Academic Press, S.B. Krupanidhi, Kapitel 1.3.4 (2000)
- [118] R. Waser, *Werkstoffe der Elektrotechnik Teil 1 & Teil 2, Vorlesungsskript*, TU Aachen, (1998)
- [119] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gosele, *Applied Physics Letters*, 75, 1793 (1999)
- [120] A. Gruverman, M. Alexe, *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*, Springer, Berlin, (2004)
- [121] M. Alexe, A. Gruverman, C. Harnagea, N.D. Zakharov, A. Pignolet, D. Hesse, J.F. Scott, *Applied Physics Letters*, 75, 1158 (1999)
- [122] A. Gruverman, M. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, 89, No.3, 1836 (2001)
- [123] X.Q. Chen, H. Yamada, T. Horiuchi, K. Matsushige, S. Watanabe, M. Kawai, P. Weiss, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(5), 1930 (1999)
- [124] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press Inc., (1991)
- [125] D.J. Taylor, *Handbook of Thin Film Devices 5: Ferroelectric Film Devices*, Academic Press, T. Otsuki, K. Tanaka, K. Nakao, Kapitel 2 (2000)
- [126] M.A. Rodriguez, T.J. Boyle, C.D. Buchheit, R.G. Tissot, C.A. Drewien, B.A. Hernandez, M.O. Eatough, *Integrated Ferroelectrics*, 14, 201 (1997)
- [127] D.J. Taylor, *Handbook of Thin Film Devices 5: Ferroelectric Film Devices*, Academic Press, S.B. Krupanidhi, Kapitel 1 (2000)
- [128] A.K. Jochner, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, (1983)
- [129] I. Eisele, *Grundlagen der Silizium-Halbleitertechnologie*, Seminarskript, Universität d. Bundeswehr München, (2006)
- [130] C. Gerthsen, H. Vogel, *PHYSIK - Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*, 17.Aufl., Springer, (1993)

VII. Anhang

Erläuterung zur Ermittlung der Daten von Tabelle 4.3.1-1:

1) Berechnung der RMS (Root-Mean-Square) Rauigkeit:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2 / N - 1}$$

2) Die Größenverteilung wurde durch Vermessen der fünf größten und der fünf kleinsten im Bild erkennbaren Kristallite abgeschätzt. Die Auswertung ist mit der Software von Park Scientific Instruments und Digital Instruments gemacht worden (Beispiel siehe Abb. 6-1).

3) Die maximale Höhe Z wurde durch zehn Schnitte, welche durch die jeweilige Aufnahme gelegt worden sind, bestimmt. Als Nullpunkt wurde der z -Mittelwert des Schnittes benutzt. Die Auswertung ist mit der Software von Park Scientific Instruments und Digital Instruments gemacht worden (Beispiel siehe Abb. 6-1).

4) Die maximale Grubentiefe wurde durch zehn Schnitte, welche durch die jeweilige Aufnahme gelegt worden sind, bestimmt. Als Nullpunkt wurde der z -Mittelwert des Schnittes benutzt. Die Auswertung ist mit der Software von Park Scientific Instruments und Digital Instruments gemacht worden (Beispiel siehe Abb. 6-1).

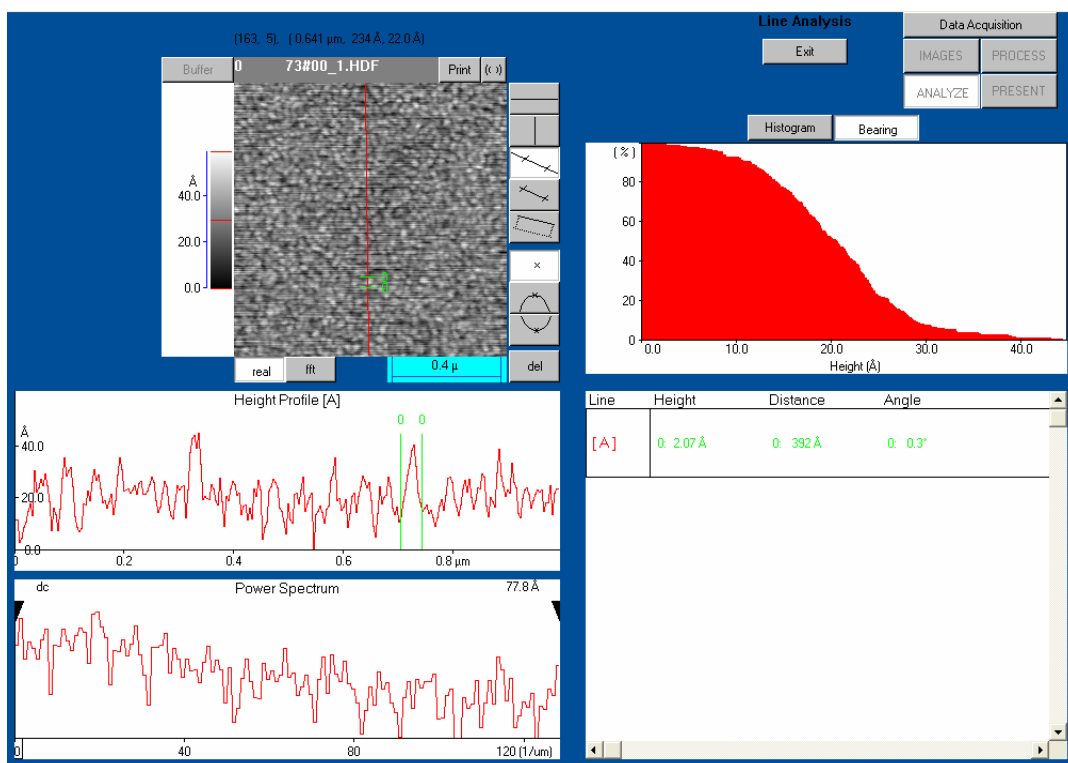


Abb. 6-1 Bild der Auswertungssoftware von Park Scientific Instruments

- 5) Das gemittelte Linienprofil stellt die Addition aller Scanlinien dar, die im Bereich der $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche liegen. Die Auswertung ist mit der Software von Digital Instruments gemacht worden (Beispiel siehe Abb. 6-2)

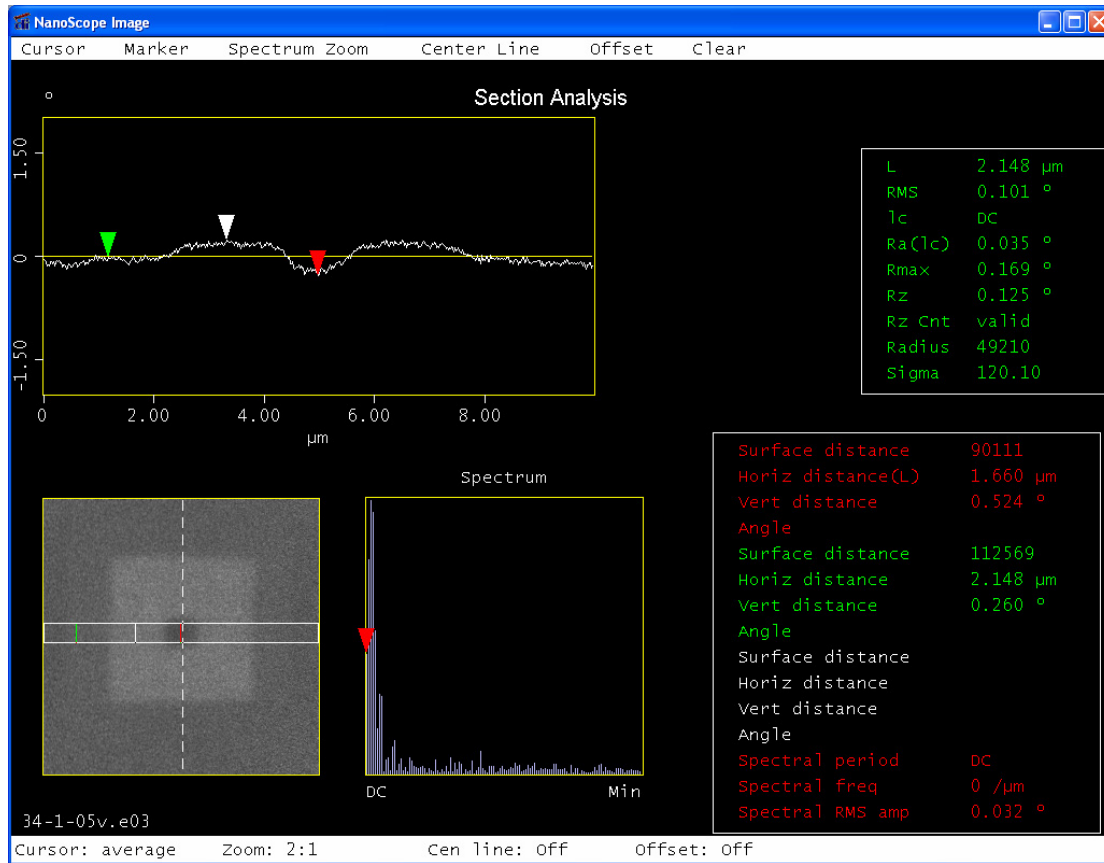


Abb. 6-2 Bild der Auswertungssoftware von Digital Instruments

Verwendete Abkürzungen, Symbole und Konstanten

AFM	Atomic Force Microscopy
BST	Barium Strontium Titanat
C-AFM	Conducting-AFM
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CMP	Chemisch Mechanisch Polieren
DNS	DesoxyriboNukleinSäure
DRAM	Dynamic Random Access Memory
EDX	Energy Dispersive X-ray
EFM	Electrostatic Force Microscopy
EPROM	Erasable Programmable Read Only Memory
FA	Ferroanneal
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
IC	Integrated Circuit
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition
MOD	Metal Organic Decomposition
MOSFET	Metall Oxid Silicium Feld Effekt Transistor
MRAM	Magnetic Random Access Memory
PFM	Pulsed Force Microscopy
PZT	Blei Zirkonat Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	Root Mean Square
RTP	Rapid Thermal Processing
SBT	Strontium Bismutat Tantalat
SPM	Scanning Probe Microscopy
SRAM	Static Random Access Memory
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie

Verwendete Abkürzungen, Symbole und Konstanten

TXRF	Total X-Ray Reflection Fluorescence
UHV	UltraHochVakuum
XRD	X-Ray Diffraction
$2P_r$	Polarisationsmoment
eV_t	Energie der tunnelnden Elektronen
e	Elementarladung
h	Plancksche-Konstante
j	Stromdichte
k	Federkonstante
k	Boltzmann-Konstante
l	Länge
m	Masse
m_x	Abklingrate
r	Abstand
t	Retentionszeit
t_0	Startpunkt des Abklingprozesses
t_f	Zeit an der P_f erreicht ist
z	Auslenkung
C	Kapazität
C_k	Curie-Konstanten
E	Energie
E_1/E_2	Youngsche Module
E_c	Koerzitivfeldstärke
E_F	Fermienergie
E_r	Elektrostatisches Gesamtfeld
F	Kraft
I	Strom
K	Elastizitätsmodul
L	Breite (endlicher Wert)
P_0	Polarisation bei $t=t_0$

Verwendete Abkürzungen, Symbole und Konstanten

P_f	Erster elektrisch messbarer Fehler
P_r	Remanente Polarisation
Q	Qualitätsfaktor
R	Radius
T	Temperatur
U	Potential
U_{pol}	Polarisationsspannung
U_T	Tunnelspannung
V_s	Potential zwischen Spitze - Probe
α	Konstante
β	Konstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
μ	Dipolmoment
μ_c	Chemische Potential
v_1/v_2	Poissonverteilungen
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
φ	Phasenverschiebung
χ_m	Magnetischen Suszeptibilität
ω	Resonanzfrequenz
Φ	Austrittsarbeit
Φ_S	Austrittsarbeit des Probenmaterials
Φ_T	Austrittsarbeit des Spitzenmaterials

Herrn Prof. Dr. B.O. Kolbesen danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die geführten Diskussionen und die im Rahmen dieser Arbeit gegebenen Anregungen. Auch danke ich ihm für die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten, sowie der Organisation der Kooperation mit der Siemens AG / Infineon Technologies AG. Mein besonderer Dank gilt den vielen Einblicken, die er mir in die Entwicklung der Halbleitertechnologie gegeben hat, ebenso seiner Geduld, die er bei der Entstehung dieser Arbeit aufgebracht hat.

Herrn Bruchhaus von der CT Siemens AG danke ich für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Pt-Elektroden, BST- und PZT-Proben.

Frau Dr. Fritsch, Herrn Dr. Schindler und Herrn Dr. Hartner von der Siemens AG / Infineon Technologies AG danke ich für die interessante Kooperation und Bereitstellung der verschiedensten Pt-Elektroden, BST- und SBT-Proben.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. Cerva und seinen Kolleginnen und Kollegen von der CT Siemens AG für die Anleitung und Bereitstellung der TEM / FIB Präparationen, und die REM Aufnahmen der präparierten ferroelektrischen Proben.

Bei Herrn Dr. Olbrich von der Infineon Technologies AG bedanke ich mich für die Einführung in das Thema des C-AFM's und die Unterstützung / Anleitung bei den Leckstrom-experimenten.

Darüber hinaus möchte ich mich noch bei allen hier nicht namentlich genannten internen und externen Kooperationspartnern für ihre Hilfe bedanken.

Ferner bedanke ich mich bei Herrn Dr. Münter, Herrn Dr. Weiß und Herrn Dr. Junghans für die kameradschaftliche und nette Zusammenarbeit. Den Arbeitskreismitgliedern danke ich für die entgegengebrachte Aufmerksamkeit, Hilfsbereitschaft und die nette Arbeitsatmosphäre.

Auch bei meinen Freunden Holger, Gunther, Daniel und Markus bedanke ich mich für die gegebenen Aufmunterungen und ihre Freundschaft.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern und meiner Frau Berrin für ihre langjährige Unterstützung und Liebe bedanken. Ohne ihre Geduld und Hilfe wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Lebenslauf

Persönliche Daten	Name:	Stefan Andreas Landau
	Geboren am:	27. Februar 1968 in Frankfurt am Main
	Familienstand:	Verheiratet
	Wohnhaft in:	61273 Wehrheim, Danziger Straße 11
Schulbildung	08/1974 - 05/1978	Grundschule Kalbach/Frankfurt am Main
	05/1978 - 07/1988	Gymnasium Anna-Schmidt-Schule in Frankfurt am Main Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
Studium	10/1989 - 07/1994	Diplomstudium Chemie an der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt am Main
	10/1991	Vordiplom
	01/1994 - 07/1994	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Kolbesen am Institut für Anorg./Analyt. Chemie mit dem Thema: „Charakterisierung von Mikroschädigungen auf Siliciumoberflächen durch Diamantspitzen“ Abschluß: Diplom Chemiker mit der Gesamtnote sehr gut
	07/1994 -	Doktorarbeit bei Prof. Dr. Kolbesen am Institut für Anorg./Analyt. Chemie der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt am Main mit dem Thema: „Untersuchung von Keimbildungsprozessen bei Dünnschichtverfahren mittels hochauflösend abbildender Methoden“
	09/1997 -	Neuausrichtung des Themas auf: „Rastersondenmikroskopische Analyse di/ferroelektrischer Materialien für zukünftige Speichertechnologien“ (experimentelle Arbeit von 09/1997 bis 05/2001)
	11/2001 -	Eintritt bei Infineon Technologies AG

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bartl, Bats, Becker, Bock, Comes, Egert, Engels, Griesinger, Grill, Hensen, König, Kohlmaier, Kolbesen, Martiensen, Quinkert, Rehm, Reinsch, Schlögl, Schmalz, Sterzel

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorgelegte Dissertation über „Rastersondenmikroskopische Analyse di/ferroelektrischer Materialien für zukünftige Speichertechnologien“ selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, daß aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Wehrheim, den 15.06.2009

Stefan Landau