

MASTER

Microminiaturisatie : geïntegreerde circuits met opgedampte films

Wulms, H.E.J.

Award date:
1965

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

ARL
65
ELE

BSE

385126

E

UNIVERSITEIT



*0221562P

EINDHOVEN

TECHNISCHE HOOGESCHOOL GINDBOVEN
Sectie Materiaalkunde.

Microminiaturisatie :
Geïntegreerde circuits met op-
gedampte films.

afstudeerverslag
door H. J. J. Mulms
afdeling Electrotechniek.

januari 1965.

I. Inleiding	I-1
II. Opdamptechnieken in vacuum.	
1. Inleiding	II-1
2. Beschrijving van de opdampinstallatie	II-3
3. Verdampingsmethoden	II-4
4. Structuur van de opgedampte laag	II-7
5. Laagdikte metingen	II-12
III. Het opdampen van weerstanden.	
1. Inleiding	III-1
2. Het vervaardigen van tantaalfilms	III-2
3. Metingen en conclusies	III-3
IV. Het opdampen van condensatoren.	
1. Inleiding	IV-1
2. Electrodemateriaal	IV-3
3. TiO_2 als diëlectricum	IV-7
4. Opdampen van SiO	IV-7
5. Vervaardigen van Ta_2O_5 condensatoren	IV-16
V. Contacten op silicium.	
1. Inleiding	V-1
2. Meting en berekening van de soortelijke weer- stand en de contact- + spreidingsweerstand	V-3
VI. Het opdampen van een geïntegreerde schakeling.	
1. Inleiding	VI-1
2. Beschrijving van het opdampen	VI-2
3. Slotopmerkingen	VI-5
Literatuurlijst.	

I. Inleiding.

De ontwikkeling van de electronica heeft gedurende en na de tweede wereldoorlog een geweldige vlucht genomen. Vooral het op de markt komen van de vaste stof diode en de transistor heeft hier een grote bijdrage toe geleverd. Bij de computers en de ruimtevaart werden de electronische schakelingen weldra zo talrijk en uitgebreid dat bij de ontwerpers al spoedig de wens leefde om gebruik te kunnen maken van kosten- en ruimtebesparende componenten. Dit zijn ook de hoofdredenen waarom men er toe overging om te miniaturiseren en later te microminiaturiseren.

Hoewel aan het kostenprobleem in dit verslag verder geen aandacht wordt besteed is wel duidelijk geworden dat we bij microminiaturisatie alleen kosten kunnen besparen indien grote series vervaardigd worden.

De ruimtebesparing komt beter tot uiting. Hoewel de definitieve schakeling in principe nog kleiner had kunnen zijn, moet er rekening mee gehouden worden dat het ook onze onzekerheid is geweest om verschillende materialen op hun filmeigenschappen te testen. Het is dan om praktische redenen eenvoudiger om met iets grotere modellen te werken.

Wij kunnen in deze ontwikkeling een onderscheid maken tussen drie afzonderlijke richtingen :

1. Micromodule systeem : Hierbij worden conventionele elementen geminiaturiseerd en afzonderlijk bevestigd. Deze methode heeft als voordeel dat de elementen nog apart gecontroleerd kunnen worden.

2. Geïntegreerde circuits met opgedampte films :

Hierbij worden de componenten vervaardigd door dunne lagen op te dampen op een substraat.

3. Kristalschakelingen.

Een complete schakeling door epitaxiale groei en/of diffusie ^{wordt} vervaardigd in een éénkristal van Ge of Si.

In dit verslag wordt alleen aandacht besteed aan de tweede benadering: de geïntegreerde circuits met opgedampte films.

Naast een beschrijving over de opdamptechnieken in het algemeen wordt aandacht besteed aan de vervaardiging en eigenschappen van opgedampte weerstanden, geleiders en condensatoren.

Een apart hoofdstuk, gericht op de toekomst, is gewijd aan het vervaardigen van ohmse-contacten op Si.

In het laatste hoofdstuk van het verslag wordt een toepassing beschreven van de resultaten die we in de voorgaande hoofdstukken verkregen hebben: nl. het opdampen van een bistabiele multivibrator schakeling met aan de ingang een differentiërend netwerk.

Recente publicaties wijzen op de mogelijkheden van het opdampen van TFT (thin film transistors), allen α . veld-effect-transistoren, waardoor het opgedampte circuit ook actieve elementen zou kunnen bevatten. De mogelijkheden hiertoe, zijn door ons niet onderzocht. Opgemerkt zij echter, dat men in de toekomst een combinatie van twee benaderingen zal gebruiken: de actieve componenten worden gelegeerd in een éénkristal, terwijl de passieve elementen worden opgedampt op dit eenkristal, zodat we dan een geïntegreerd circuit krijgen, wat gedeeltelijk een kristalschakeling is en gedeeltelijk uit opgedampte films bestaat.

II Opdamptechnieken in vacuum

II-1 Inleiding

Het ondampen geschiedt in vacuum, want het principe van het ondamper bestaat hierin dat de vrije weglengte, waaronder we verstaan, de afstand die een molecuul gemiddeld aflegt tussen twee botsingen met gasatomen, groter wordt dan de afstand ondamperbron tot substraat, waardoor een verdampt molecuul ongehinderd naar het substraat kan bewegen.

Het is duidelijk dat deze vrije weglengte groter wordt naarmate de druk lager is.

De kinetische gastheorie ¹⁾²⁾ levert ons de formules :

$$L = \frac{1}{n \pi \sigma^2} \dots \dots \dots (1)$$

- met L = gemiddelde vrije weglengte
- n = dichtheid
- σ = diameter van een molecuul.

Daar echter $p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 \dots \dots \dots (2)$

- met p = druk
- m = massa per molecuul
- \bar{v} = gemiddelde snelheid = $\sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}}$

Dan vinden we uit (1) en (2)

$$L = \frac{m \bar{v}^2}{3 p \pi \sigma^2} = \frac{8 kT}{3 \pi^2 \sigma^2} \frac{1}{n} \dots \dots \dots (3)$$

hetgeen de druk afhankelijkheid van de vrije weglengte illustreert.

Uit de kinetische gastheorie is ook bekend :

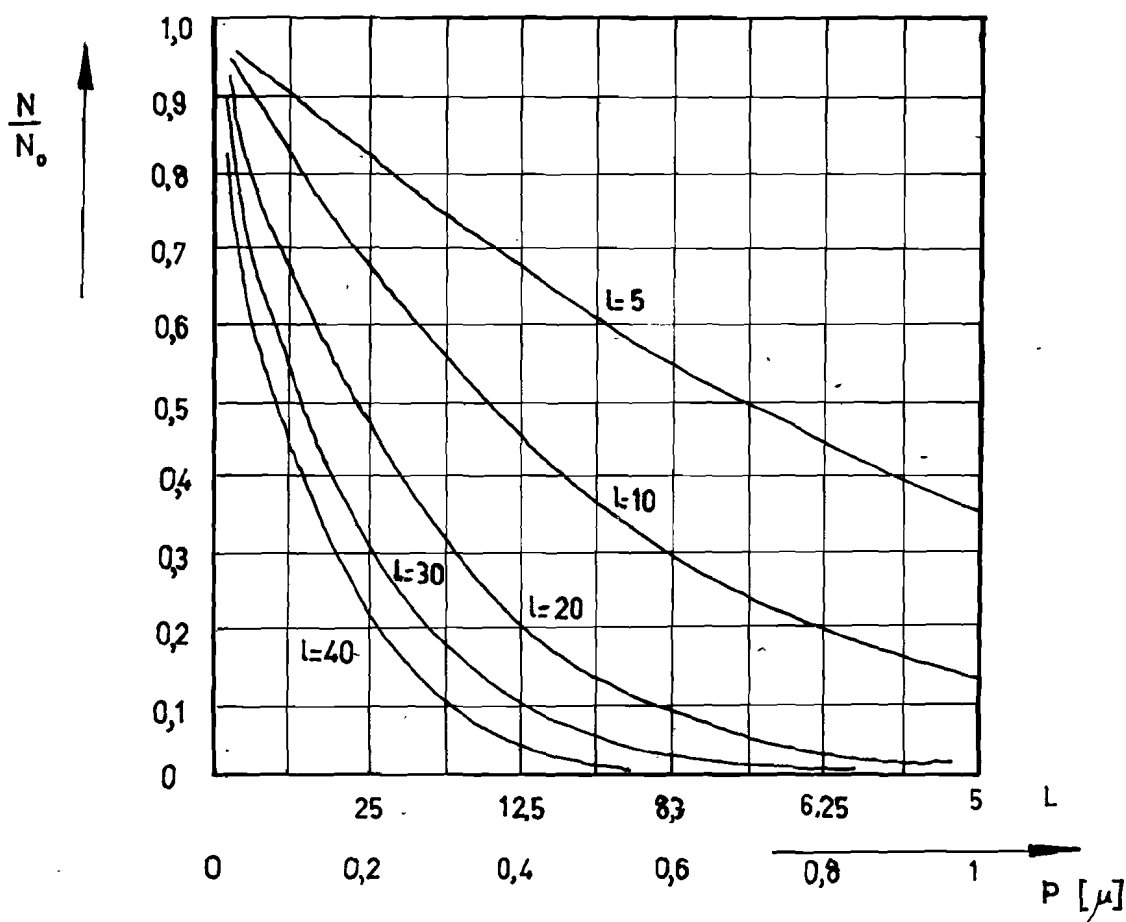
$$N = N_0 \exp (- L/\lambda)$$

met N = gedeelte van de geëmitteerde moleculen die een afstand l afleggen zonder te botsen met atomen van het restgas.

N_0 = totale aantal geëmitteerde moleculen.

L = gemiddelde vrije weglengte.

In figuur 1 is deze relatie uitgezet, met de veronderstelling dat $L = 50\text{cm}$ bij een gasdruk van 10^{-4} mm Hg.



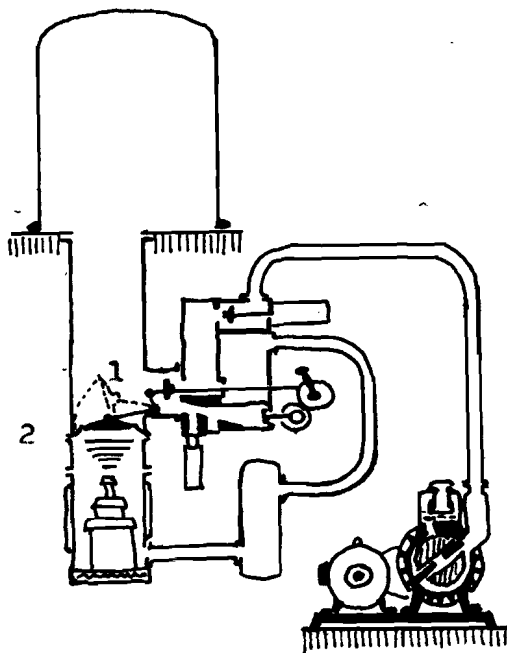
Figuur 1. $\frac{N}{N_0}$ als functie van L en P .

Nemen we een afstand tussen ondampbron en substraat van 10 cm, dan volgt uit bovenstaande grafiek dat een druk van 0.1μ voldoende laag is, om op te dampen. In de paragraaf structuur van de ongedampte laag komen we op de invloed van de druk nog terug.

II-2 Beschrijving van de opdampinstallatie.

De opdampinstallatie welke wij gebruikt hebben was een Balzers hoogvacuüm klok BA-350N, waarmede wij een minimale druk konden bereiken van 10^{-5} mm Hg. Het is een tweetrapsklok; een roterende voorvacuumpomp tot een druk van 10^{-2} mm Hg en een watergekoelde oliediffusiepomp.

De klok is voorzien van verschillende elektrische doorvoeren, waardoor uit een kroesje gedampt kan worden. Bovendien was het hierdoor mogelijk het substraat te verwarmen en de substraattemperatuur te bepalen m.b.v. een thermokoppel. In figuur 2 is een doorsnede van de installatie getekend.



Figuur 2. Doorsnede van de opdampinstallatie.

Bij het voorvacuumnemen staat de klep in stand 2. Is de druk voldoende laag dan schakelen we de klep van stand 2 naar stand 1 en de diffusieromp kan dan zijn werk doen.

II-3 Verdampingsmethoden

In vacuum moeten we nu een bepaalde stof gaan smelten, zodat deze voldoende snel kan verdampen.

Om de stof zodanig te verhitten dat zij gaat verdampen staan ons verschillende methoden ter beschikking.

1. Weerstandverhitting

a. indirecte weerstandsverhitting,

Het op te dampen materiaal, meestal in poeder- of korrelvorm bevindt zich in een kroesje van een hoogsmeltend materiaal (W, Mo, Ta, of van keramische stoffen). Aan de uiteinden van dit kroesje wordt een potentiaal verschil gelegd zodat het kroesje door een stroom van 50 à 100A verhit wordt; het op te dampen materiaal gaat smelten en verdampt snel.

b. directe weerstandsverhitting.

Sommige hoogsmeltende metalen (o.a. Ta) zijn op deze wijze niet te verdampen, omdat er geen kroesje voor bestaat. Een stripje of draadje Tantal wordt daarom direct geklemd in de elektroden en door stroomdoorgang verhit.

Bij onze experimenten hebben we alleen gebruik gemaakt van deze weerstandsverhitting. Als kroesmateriaal hebben we gekozen wolfram dat een hoog smeltpunt heeft, een lage verdampingsnelheid en bovendien hebben de legeringen die wolfram vormt zo'n hoog smeltpunt, dat zij de ongedampte film niet zullen verontreinigen. Andere methoden om op te dampen zijn :

2. Electronenbombardement.

Bij deze methode wordt het te verdampen materiaal blootgesteld aan een electronenbombardement. Het materiaal gaat dan plaatselijk smelten en verdampt. Het voordeel van deze methode is dat het niet gesmolten materiaal dienst doet als kroesje, hetgeen een grote zuiverheid van de ongedampte film waarborgt.

3. Sputteren.

Tussen een kathode, vervaardigd van het te verdampen materiaal en een anode wordt een potentiaalverschil van enkele k Volt aangelegd. Dit electrodensysteem bevindt zich in een inerte gasatmosfeer (bv. argon van 10-20 μ Hg gasdruk). De positieve gasionen bombarderen dan het kathodeoppervlak waardoor kleine deeltjes worden losgeslagen, die op een substraat kunnen condenseren. Deze methode is door ons ook beproefd. Lchter het vermogen van de ondampinstallatie was te gering om hiermede enig resultaat te boeken.

Door nu in deze wolk van metaaldamp een substraat te hangen, kunnen de metaalatomen condenseren op het substraat, waardoor het substraat bedekt wordt met een film. Als substraat hebben

wij gekozen : pyrexglas.

Echter, bij het opdampen willen wij de film in een bepaalde configuratie op het substraat krijgen.

Wij kunnen dan gebruik maken van maskers, waarin deze vorm is uitgefreesd of uitgeëtst. Tijdens het opdampen wordt het masker dan onder het substraat gehouden, waardoor de gewenste vorm op het substraat komt. Figuur 3 toont deze methode van opdampen.

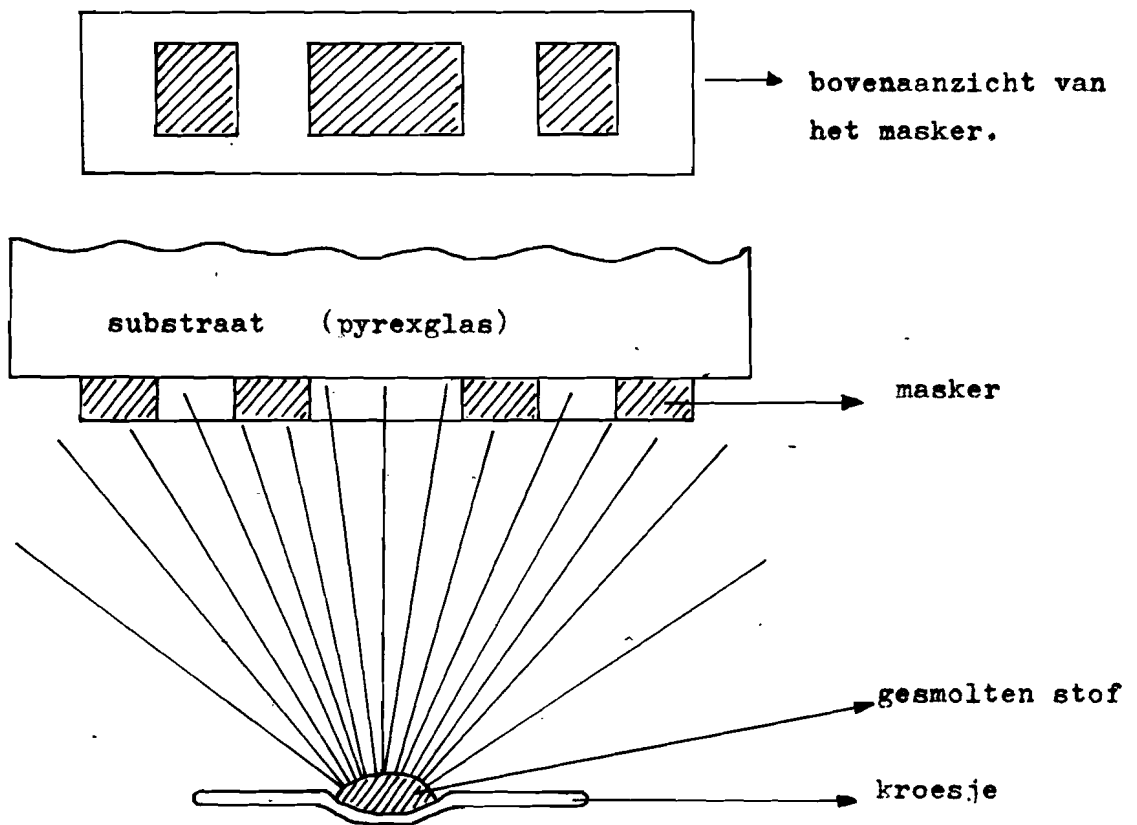


Fig. 3. Opdampen met behulp van maskers.

Men kan ook een uniforme laag ondampen. Achteraf kan men dan door foto-ets procédés, hier de gewenste vorm uitetsen⁽³⁾.

II-4 Structuur van de opgedampte laag.

De structuur van de film, die we bij de bovenomschreven methode van opdampen verkrijgen hangt van verschillende omstandigheden af.

Achtereenvolgens zullen besproken worden de invloed van :

- a. Substraattemperatuur.
- b. druk.
- c. dampspanning en verdampingssnelheid van de op te dampen stof.
- d. temperatuur van de ondampbron.

Ad a Substraattemperatuur

Langmuir⁽⁷⁾ heeft een model ontwikkeld voor de eerste stadia in de groei van een film. Willen de atomen van een metaal condenseren op het substraatooppervlak, dan moet er een zekere relatie bestaan tussen de temperatuur van het oppervlak en de dichtheid van de aankomende stroom deeltjes.

Een aankomend metaalatoom beweegt nog enige tijd over het oppervlak totdat het bôtst met een ander atoom waardoor tenslotte poly-atomaire groepen gevormd worden, zie zich op hun beurt uitbreiden tot een dunne laag. Het is duidelijk dat temperatuur en de oppervlaktegladheid hierop van grote invloed zijn.

Bij het kiezen van de substraattemperatuur moeten we rekening houden met twee tegenstrijdige voorwaarden :

Lage temperaturen verlagen de hechting van de film en bij te hoge temperaturen kunnen de deeltjes niet condenseren. In de praktijk is gebleken dat een substraattemperatuur van 200°C goede resultaten geeft, mede omdat bij 150°C het grootste gedeelte van de H₂O film op het substraat verdwenen is.

ad b druk.

In de inleiding is er reeds op gewezen dat de druk zo laag moet zijn, dat de vrije weglengte groter wordt dan de afstand van ondambron tot substraat. Echter voor de zuiverheid van de ondampte laag is het noodzakelijk dat de druk zo laag mogelijk is, om de verontreiniging door zuurstof en andere gasresten zo gering mogelijk te houden.

We hebben dan ook steeds gewerkt bij de minimale druk van onze apparatuur, nl. 10^{-5} mm Hg.

+d.
ad c. dampspanning en verdampingsnelheid; temp. v.d. ondambron.
wanneer twee fasen van een enkelvoudige stof met elkaar in evenwicht zijn hoort bij een willekeurig gekozen druk een bepaalde evenwichtstemperatuur en omgekeerd.

Ook de molecuul-volumina van elk der fasen hebben bij gekozen temperatuur of druk een zeer bepaalde waarde.

Volgens de fasenregel van Gibbs :

$$f = 2 + n - r$$

met f = aantal graden van vrijheid

(onafh. variabelen).

n = aantal componenten

r = aantal fasen.

hebben we in ons geval slechts één vrijheidsgraad en we noemen het evenwicht monovariant.

Het verband tussen druk en temperatuur van monovariante evenwichten wordt beheerst door de thermodynamische differentiaalvergelijking van Clapeyron :

$$T \frac{\partial p}{\partial m} = \frac{Q_{1,2}}{V_2 - V_1}$$

met T = temperatuur

p = druk

$Q_{1,2}$ = hoeveelheid warmte die toegevoerd moet worden om 1 grammol. van de stof uit toestand 1 naar toestand 2 te brengen.

$V_{1,2}$ = volume van 1 grammol. van de stof in toestand 1, resp. 2.

Het temperatuur-druk verloop van enkele stoffen is weergegeven in grafiek II-10.a.

De kinetische gastheorie levert ons de volgende formules :

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$$

$$A = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

met n = dichtheid

m = massa

\bar{v} = gemiddelde snelheid.

A = aantal atomen dat per seconde door een eenheid van oppervlakte heen beweert.

k = constante van Boltzmann

Drukken we de verdampingssnelheid uit ⁱⁿ massa per seconde per oppervlakte-eenheid, dan is deze gelijk aan A_m

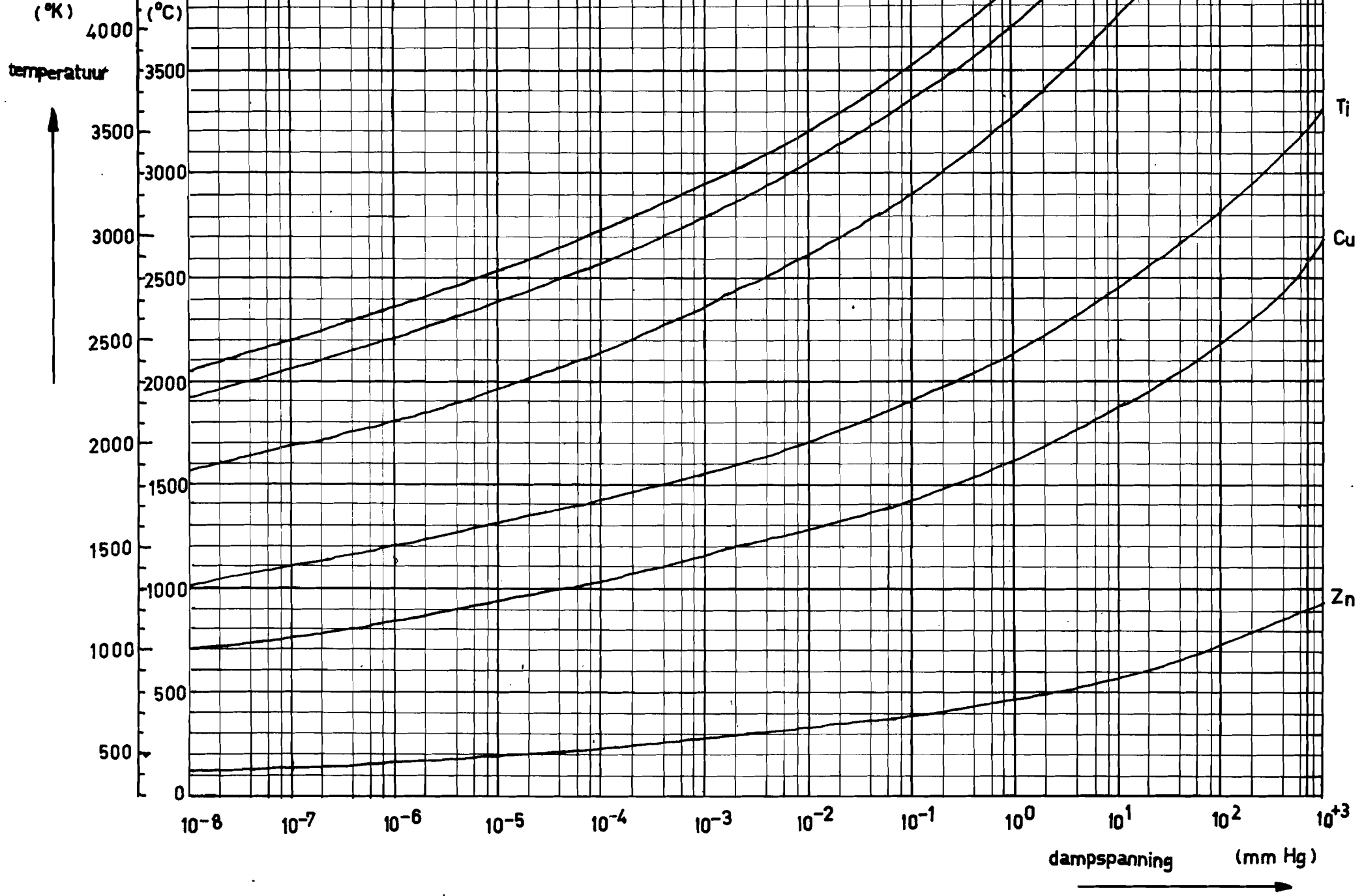
$$A_m = \frac{1}{4} p \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}}$$

Dit is de relatie tussen verdampingssnelheid en dampdruk. In grafiek II-11 is uitgezet de relatie tussen de temperaturen en verdampingssnelheid voor enkele stoffen.

Uit grafiek II-10a en II-11 kunnen we enkele feiten constateren welke van belang zijn bij het ondampen.

1. Hoogsmeltende metalen zoals W, Mo, Ta hebben een lage dampdruk en een lage verdampingssnelheid. Zij zijn dus bij uitstek geschikt als kroesmateriaal.
2. Zink heeft een hoge verdampingssnelheid bij relatief lagere temperaturen. We mogen dus nooit zink of zinklegeringen gebruiken als bevestigingsmateriaal in de klok omdat dit het vacuum slecht maakt en de ongedampte film verontreinigt.
3. Tenslotte willen we wijzen op de grote temperatuurafhankelijkheid van de verdampingssnelheid.

Verhogen we bij het opdampen van Wolfrasm de temperatuur 1500 tot 2000°C dan wordt de verdampingssnelheid met een factor 10^6 vergroot. Deze sterke temperatuurinvloed zal de reproduceerbaarheid niet ten goede komen.



II-10-a

II-5 Laagdiktemetingen.

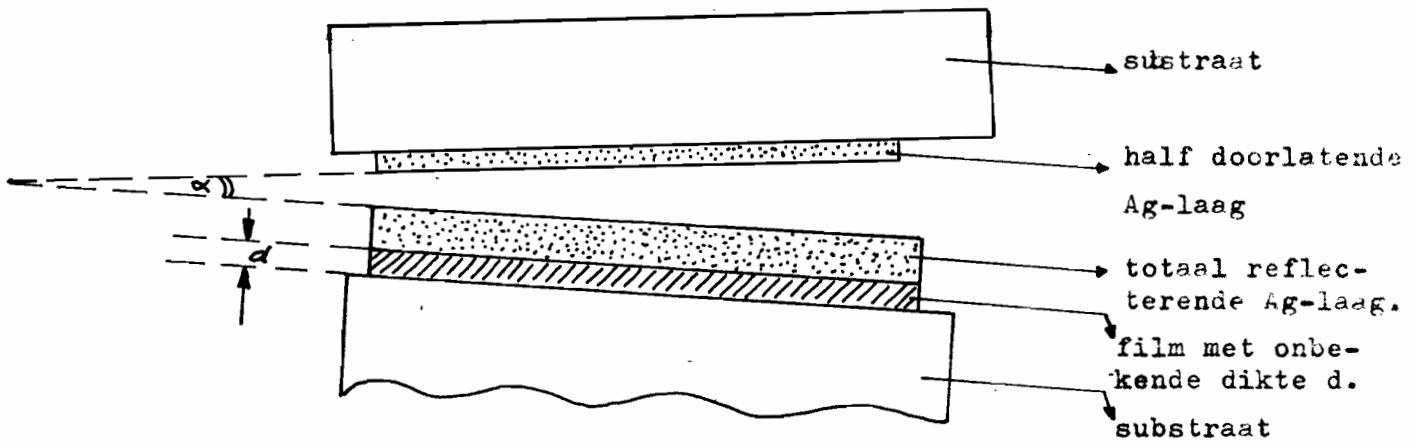
In de literatuur⁵⁾ zijn verschillende methoden aangegeven om de dikte van dunne films te meten.

Bij onze metingen hebben wij gebruikt de "multiple beam" interferentie methode van Tolansky⁶⁾.

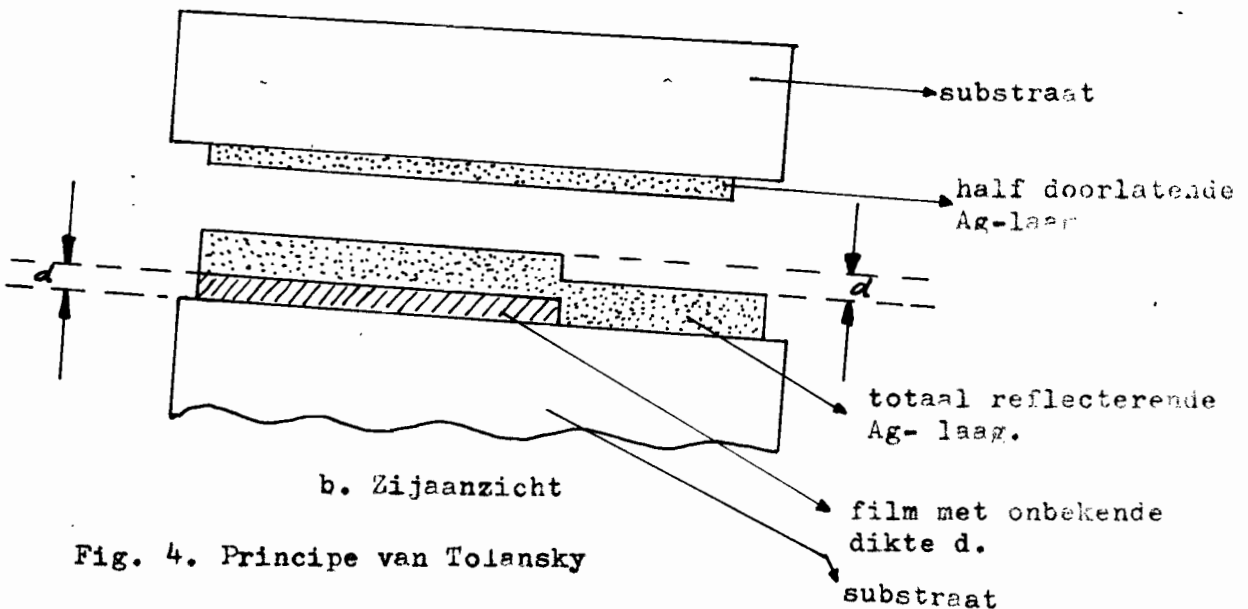
Deze methode heeft als nadeel, dat de film na de meting niet meer bruikbaar is voor verdere metingen.

Het principe is als volgt :

We willen de dikte d bepalen van een dunne metaalfilm, (zie fig. 4).



a. Vooraanzicht



b. Zijaanzicht

Fig. 4. Principe van Tolansky

Hiertoe dampen we over de te meten film een totaalreflecterende zilverlaag. Onder een hoek α , welke enkele graden is, plaatsen we hierop een halfreflecterende Ag-spiegel. Op dit systeem laten we een monochromatische bundel licht vallen.

We zien dan een interferentie patroon verschijnen, want twee lichtstralen zullen elkaar uitdoven indien het verschil in weglengte $\frac{\lambda}{2}$ bedraagt als λ de golflengte van het licht voorstelt.

Een interferentielijns kan geïnterpreteerd worden als een lijn op het oppervlak zodanig dat de opvallende lichtstralen een even grote afstand afleggen, door de wigvormige luchtspleet. Een volgende interferentielijns zal dan ontstaan als de afstand door lucht afgelegd weer $\lambda/2$ groter is geworden. De afstand tussen 2 evenwijdige interferentielijnen kan dus geïnterpreteerd worden als een hoogteverschil van $\lambda/2$.

Door de sprong in het reflecterende oppervlak zal het interferentiepatroon ook een sprong vertonen, welke overeenkomt met de dikte van de te meten film.

Een dergelijk interferentiepatroon is getekend in fig.5.

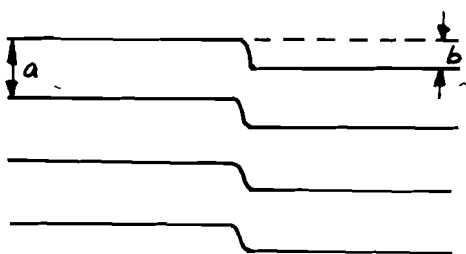


Fig. 5. Interferentiepatroon.

De laagdikte is nu als volgt te bepalen :

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{b}{a} .$$

We hebben gewerkt met een kwiklamp voorzien van een filter. De golflengte van de monochromatische lichtbundel welke door het filter werd doorgelaten bedroeg : $\lambda = 5460 \text{ \AA}$.

Opmerking:

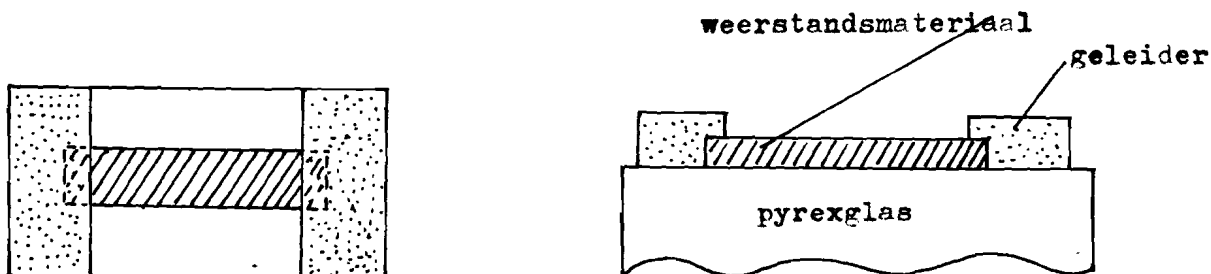
1. Daar de grootte van de sprong b onder de microscoop moet worden bepaald moet de film een minimale dikte hebben wil de meting nog redelijk nauwkeurig blijven. De minimum waarde van deze dikte bedraagt 500 à 600 \AA .
2. Voor de meting van nog dunnere films gebruiken we een andere methode, welke beschreven wordt in hoofdstuk IV, bij het anodisch oxyderen van een tantaalfilm.

III Het ondampen van weerstanden.

III-1 Inleiding

Het ondampen van weerstanden is al geruime tijd het onderwerp van veel onderzoekingen geweest.

Een weerstand bestaat in principe uit een dunne film van weerstandsmateriaal, aan de uiteinden voorzien van twee goed geleidende contacten (zie fig. 6).



figuur 6a bovenzicht

6b dwarsdoorsnede.

Staff⁽⁸⁾, Sikina⁽⁷⁾ en Stone⁽³⁾ vervaardigden weerstanden door tantaal te sputteren in een argonatmosfeer; veel gebruikt worden ook ongedampte NiCr-films (80% Ni, 20% Cr) beschreven door Levine⁽⁴⁾ en in mindere mate ongedampte metaaloxiden en goud-platina legeringen. Als weerstandsmateriaal hebben wij tantaal gekozen, op grond van enkele prettige eigenschappen van tantaalfilms.

1. Wordt een tantaalfilm aan de lucht blootgesteld, dan vormt zich onmiddellijk een homogene oxydehuid, die de film beschermt tegen corrosie, hetgeen de levensduur, betrouwbaarheid en stabiliteit van de gevormde weerstand verhoogt.
2. Tantaalweerstanden kunnen achteraf nog getrimd worden, d.w.z. de gevormde oxydehuid kan kunstmatig verbroot worden. Dit oxydatieproces is goed controleerbaar, waardoor we met grote nauwkeurigheid discrete weerstands-

waarden kunnen verkrijgen.

3. Het gevormde oxydehuidje (Ta_2O_5) kan gebruikt worden als diëlectricum voor een condensator. Deze eigenschap is vooral van belang bij het vervaardigen van een geïntegreerd circuit.

III-2 Het vervaardigen van Tantaalfilms.

In hoofdstuk I is er reeds op gewezen dat met onze opdamppinstallatie niet gesputterd kan worden.

Het hoge smeltpunt van tantaal ($2977^{\circ}C$) maakt het onmogelijk tantaal in een kroesje te smelten.

we moeten onze toevlucht nemen tot de directe weerstandsverhitting : een stripje tantaal ($50 \times 5 \times 0,1$ mm) wordt als opdamppbron gebruikt. De lage verdampingssnelheid van tantaal (zie grafiek II-11) maakt het noodzakelijk dat we een zo hoog mogelijke temperatuur trachten te bereiken.

Teneinde een homogene film te verkrijgen moet het substraat op enige afstand van de opdamppbron geplaatst worden. Deze afstand bedroeg in ons geval 9 cm.

De lage verdampingssnelheid van tantaal en het geringe vermogen van de transformator maakten het niet mogelijk om dikke films op te dampen.

De omstandigheden, waaronder de tantaalfilm ongedampt werden, waren :

1. substraattemperatuur : $250^{\circ}C$
2. druk in de vacuüm klok : 10^{-5} mm Hg
3. temperatuur van de opdamppbron : $+ 2500^{\circ}C$.

Het substraat was pyrexglas en de maskers waren vervaardigd

van koperfolie van 0,2 mm dikte.

III-3 Metingen en conclusies.

De weerstanden waaraan metingen zijn gedaan hebben allen dezelfde lengte en breedte. De dikte is van de afmetingen de enige variabele. In de onderstaande tabel staan enkele meetresultaten, die afzonderlijk besproken zullen worden.

tabel I

tijd [min]	R [Ω]	dikte [\AA]	ρ [Ω_{mm}]	R_{mm^2} [$\frac{\Omega}{\text{mm}^2}$]	$\Delta R/R$ [%]	α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
3	10.700	88	$4,75 \times 10^{-3}$	74	3,5	$-4,2 \times 10^{-4}$
4 $\frac{1}{2}$	8.650	111	$4,85 \times 10^{-3}$	60	1,5	$-1,53 \times 10^{-4}$
7	2.640	341	$4,51 \times 10^{-3}$	18	2	—
10	2.950	265	$3,94 \times 10^{-3}$	20	3	$-3,7 \times 10^{-4}$
13	1.730	578	$5,04 \times 10^{-3}$	12	1,75	$-1,84 \times 10^{-4}$
7	159.000	---	-----	1100	40	$-21,4 \times 10^{-4}$
10	116.000	---	-----	803	30	$-18,4 \times 10^{-4}$
--	10.080	---	-----	---	3,5	$-2,86 \times 10^{-4}$
--	8.270	---	-----	---	3	$-2,68 \times 10^{-4}$
--	6.820	---	-----	---	3	$-2,64 \times 10^{-4}$
--	2.725	---	-----	---	3,5	$-3,2 \times 10^{-4}$

10^{-5}

Hg

10^{-3}

Hg

olweerstanden

Opmerkingen:1. Opdamptijd.

De opdamptijd is geen goede maat voor de weerstandswaarde die we krijgen. Er is reeds gewezen op de grote temperatuurafhankelijkheid van de verdampingssnelheid. Het is echter moeilijk om de temperatuur van de opdambron constant te houden, vandaar dat de opdamptijd geen goede maat is voor de dikte en weerstandswaarde van de opgedampte films.

De soortelijke weerstand ρ blijkt beter constant te zijn. Willen we weerstanden opdampen met een discrete waarde, dan kunnen we twee contacten aanbrengen op een substraat. Hieronder wordt een masker geplaatst waarin een bepaald patroon, met bekende afmetingen, is uitgefreesd.

De contacten worden buiten de klok aangesloten op een ohmmeter.

Daar $R = \rho \frac{1}{b \cdot d} = \text{Const.} \frac{1}{d}$ is tijdens het opdampen de aanwijzing van de meter een maat voor de reciproke dikte van de film.

2. Laagdiktemeting.

Zoals reeds eerder is opgemerkt is de laagdiktemeting met de methode van Tolansky, niet geschikt voor lagen dunner dan 500 Å. Dunnere films worden gemeten door anodische oxydatie. Op dit proces gaan we in hoofdstuk IV, bij het anodisch oxyderen van Ta-films nog uitvoeriger in. Hier wordt volstaan met de opmerking dat de aangelegde spanning tussen de elektroden evenredig is met de dikte van de gevormde oxydehuid. Door een laag van bekende dikte te oxyderen vinden we dat deze evenredigheid 15.8 Å/Volt bedraagt.

In de literatuur vinden we voor deze evenredigheid:

Sikina⁷⁾ : 25 Å/V ; Staff⁸⁾ : 15 Å/V ; Charlesby and Polling⁹⁾ : 16 Å/V .

hoewel deze laatsten een ander electrolyt gebruikten. Echter studies van Hass¹⁰⁾ hebben aangetoond dat de aard van het electrolyt van weinig invloed is op deze evenredigheid. Door nu $1/R$ te meten als functie van V is hiermede op eenvoudige wijze de dikte van de tantaalfilm te bepalen.

Deze metingen zijn op grafiek III-6 uitgezet.

3. R_{\square}

Bij de geïntegreerde circuits is het gebruikelijk te verwerken met oppervlaktegrootheden.

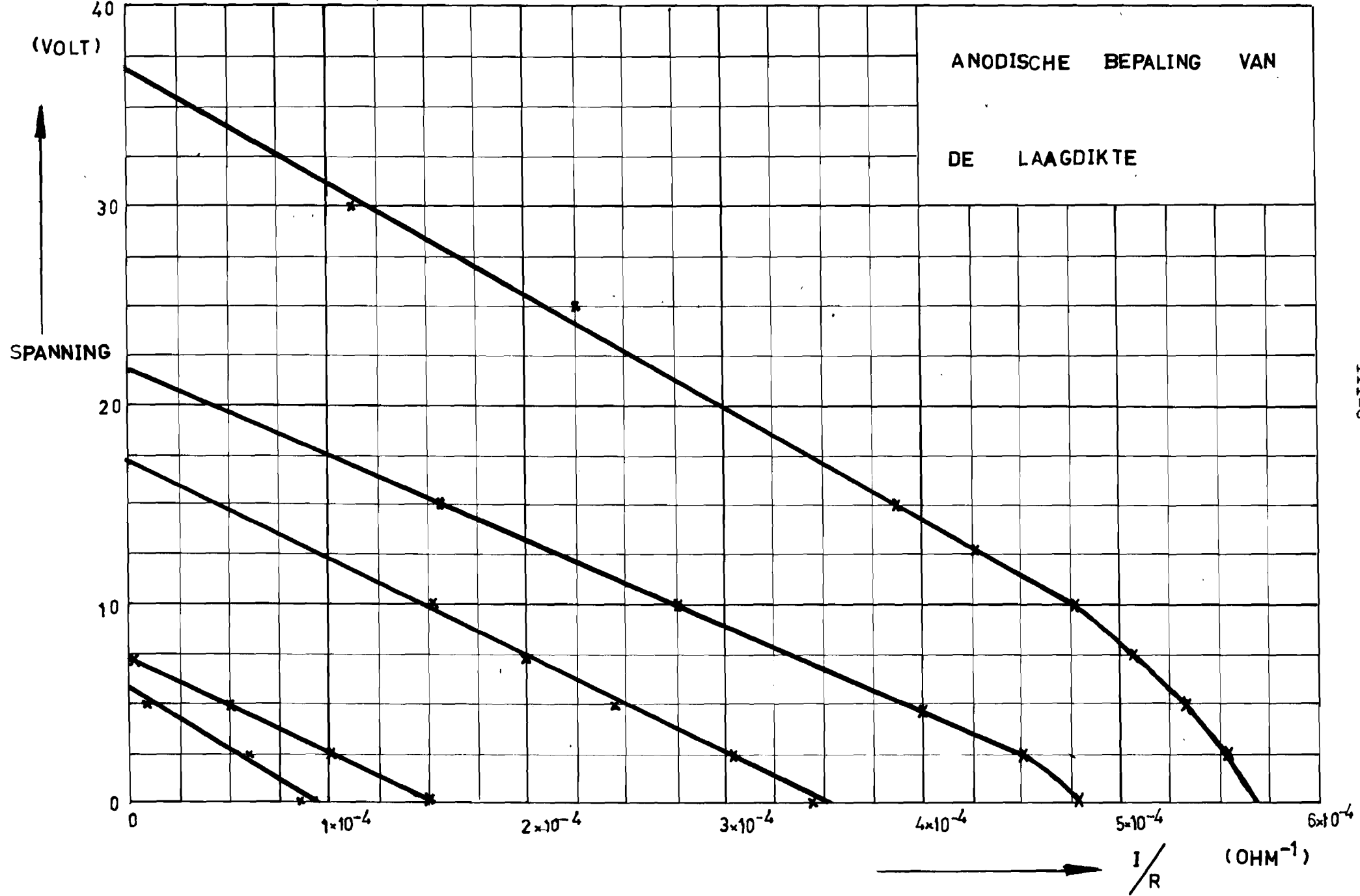
We voeren bij de weerstanden daarom in: R_{\square} uitgedrukt in Ω per mm^2 . Deze R_{\square} waarde geeft meteen een goede indicatie voor de range van waarden welke wij met Ta-weerstanden kunnen bereiken.

4. Temperatuurafhankelijkheid

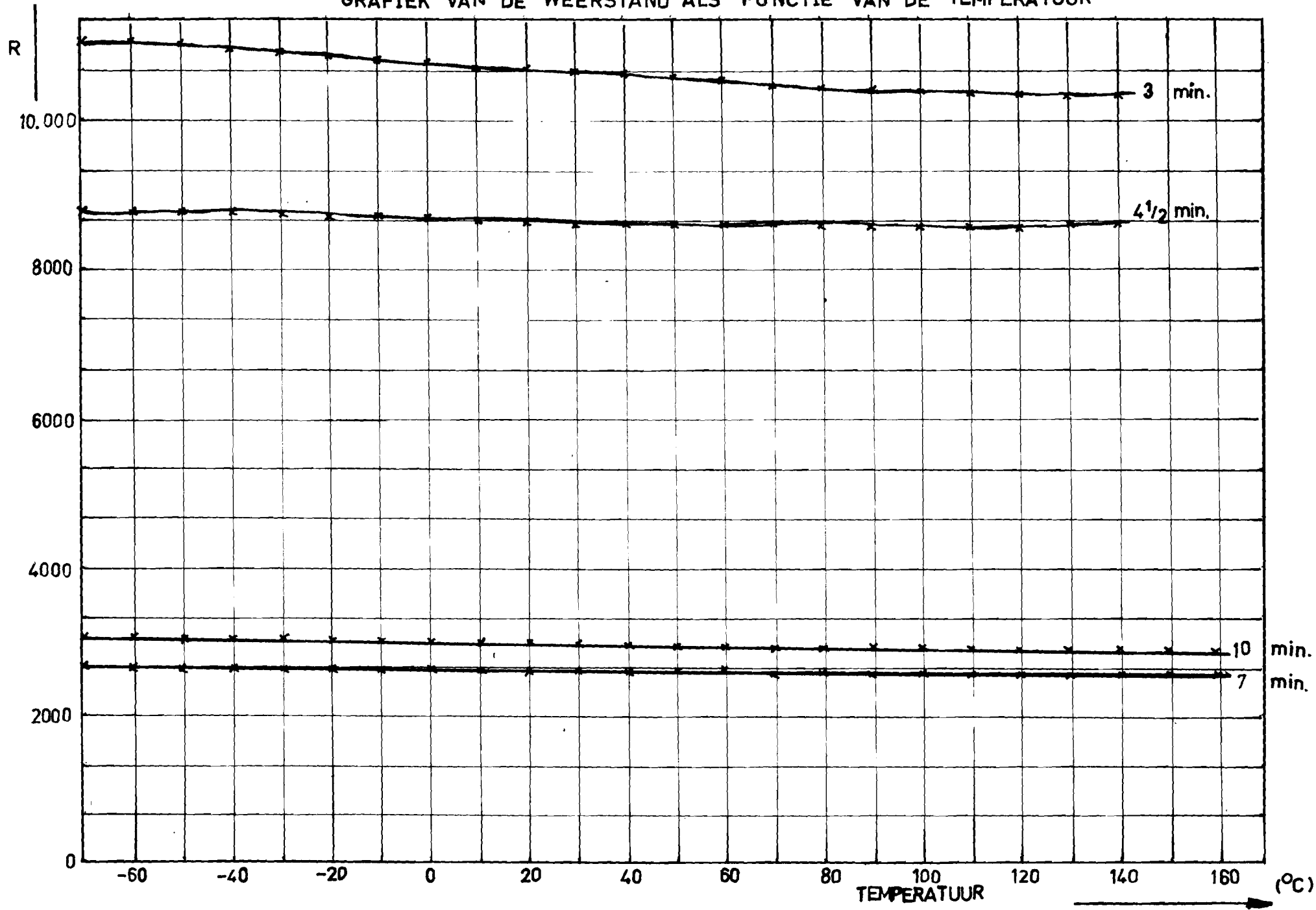
De opgedampte weerstanden zijn ongesteld in een Statham meetoven en we hebben de weerstand gemeten als functie van de temperatuur in het gebied van -70°C tot 150°C (zie grafiek III-7). De relatieve afwijkingen zijn vermeld in tabel I en we zien dat deze ongedampte weerstanden, wat stabiliteit betreft goed kunnen concurreren met koolweerstand. In het algemeen is de trend dat de temperatuurstabiliteit van de dunne lagen slechter is dan die van dikkere films.

5. Temperatuurscoëfficiënt

Uit deze weerstandsmeting is de temperatuurscoëfficiënt α te bepalen, voor verschillende laagdikten aangegeven in tabel I.



GRAFIEK VAN DE WEERSTAND ALS FUNCTIE VAN DE TEMPERATUUR



III-7

De gemeten t.c. α voor metaalfilms was negatief.

De temperatuurcoëfficiënt α van het bulkmateriaal is positief en bedraagt in het gebied van 0 - 100°C : $3,82 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Het verschijnsel van een negatieve temperatuurscoëfficiënt van opgedampte metaalfilms is ook door andere onderzoekers geconstateerd.

Appleyard¹¹⁾ merkt hierover op :

De negatieve temperatuurscoëfficiënt van dunne films is niet te verklaren met een eenvoudige theorie van metallische geleiding.

Het is duidelijk dat alleen een geometrisch gedis-integreerde film (porositeit etc.) geen negatieve temperatuurscoëfficiënt kan veroorzaken als de film normaal een positieve α heeft.

Waarschijnlijk moet de verklaring gezocht worden in de opdampomstandigheden. Zoals ook uit de metingen van de soortelijke weerstand ρ blijkt ($\rho_{\text{bulk}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ mm}$) is de gemeten ρ aanzienlijk hoger dan de ρ_{bulk} .

Blijkbaar is een druk van 10^{-5} mm Hg, nog niet voldoende laag om alle zuurstof uit de klok te verwijderen.

Bij het opdampen wordt nu een gedeelte van de verdampte tantaal-atomen al geoxydeerd, zodat de film niet uit zuiver tantaal bestaat, maar uit een mengsel van tantaal en tantaaloxide. Tantaaloxide, wat een hoge soortelijke weerstand heeft en een negatieve temperatuurscoëfficiënt, veroorzaakt dat het geheel een hogere ρ en een negatieve α krijgt.

Deze veronderstelling wordt versterkt door de metingen aan tantaallaagjes, welke opgedampt zijn bij een hogere druk nl. 10^{-3} mm Hg. Het aantal tantaal-atomen, wat dan geoxydeerd wordt is aanzienlijk

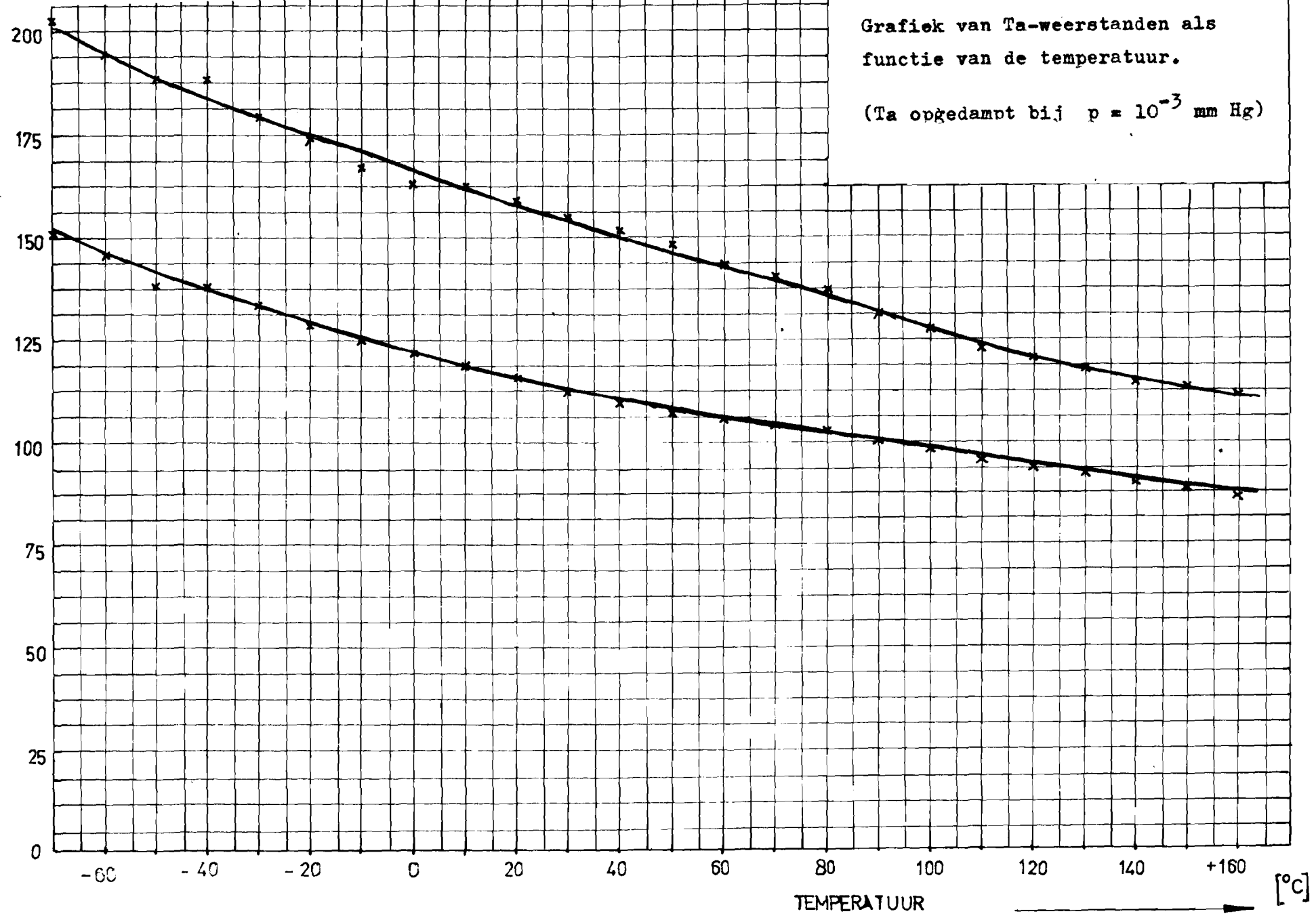
groter, zodat de ongedampte film nog meer oxide bevat. Dit manifesteert zich in de hoge waarde voor R_{\square} , die we dan meten nl. $1100 \Omega/\text{mm}^2$, tegen $18 \Omega/\text{mm}^2$ bij het ondampen onder een druk van 10^{-5} mm Hg. Ook de negatieve temperatuurscoëfficiënt blijkt ongeveer een factor 10 groter te zijn geworden.

De temperatuurafhankelijkheid van deze weerstanden is weergegeven in grafiek III-10.

Grafiek van Ta-weerstanden als
functie van de temperatuur.

(Ta opgedampt bij $p = 10^{-3}$ mm Hg)

R



11-11

IV Het opdampen van condensatoren

IV-1 Inleiding

Naast de weerstanden zijn de condensatoren elementen van een schakeling, welke veelvuldig voorkomen. Teneinde met succes een geïntegreerde schakeling te kunnen opdampen was het noodzakelijk de mogelijkheden van het opdampen, en de eigenschappen van opgedampte condensatoren te onderzoeken.

In principe bestaat een opgedampte condensator uit drie over elkaar gedampte lagen, nl. twee goed geleidende elektroden, gescheiden door een diëlectrische film.

In figuur 7 is de geometrie van een opgedampte condensator geïllustreerd.

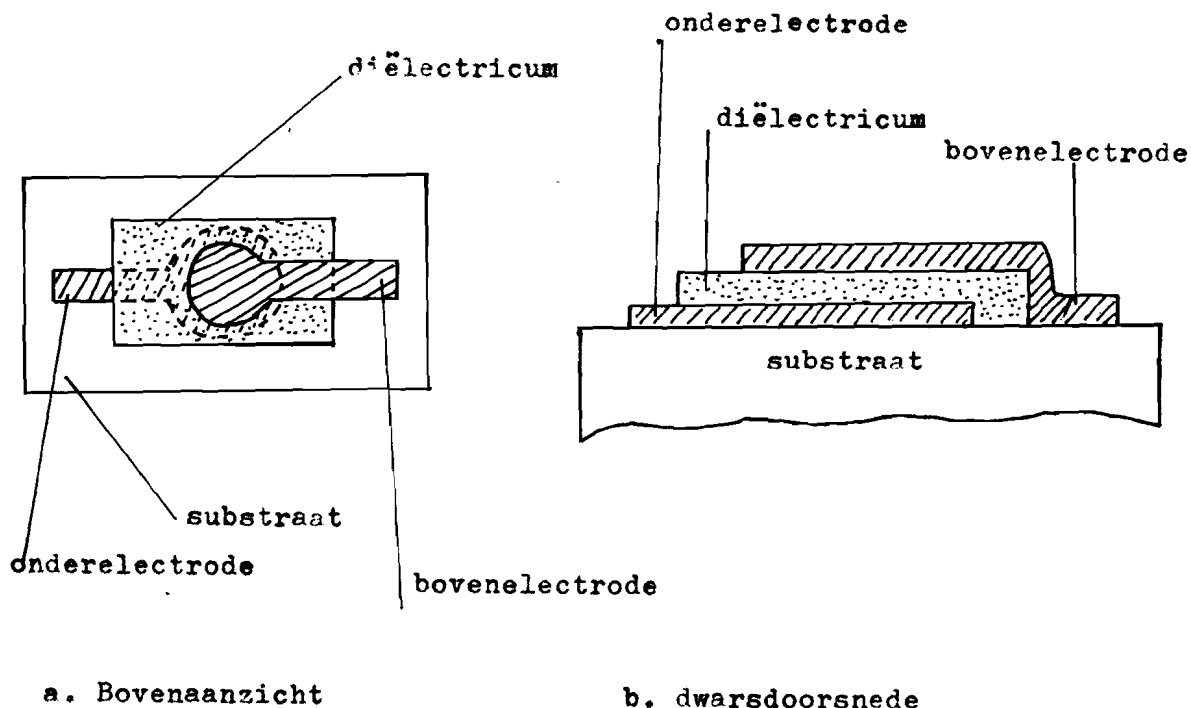


Fig. 7. Ongedampte condensator.

Aan de elektroden stellen we de eis dat ze elektrisch goed geleiden en dat ze goed hechten op het substraat. Het diëlectricum moet aan meerdere eisen voldoen om een goede condensator te verkrijgen.

De voornaamste eisen, die we aan het diëlectricum stellen zijn :

1. Het diëlectricum mag niet ontleden tijdens het opdammen.
2. Het moet goed hechten, zowel op het substraat als op het electrode-materiaal.
3. Het moet een hoge ϵ_r hebben.
4. Het smeltpunt mag niet te laag liggen, dit geeft een ongewenst hoge beweeglijkheid van de atomen. Het smeltpunt mag ook niet te hoog zijn want dit geeft moeilijkheden met de opdampbron.
5. Het diëlectricum moet een hoge doorslagspanning hebben.
6. Tenslotte moet de film vrij van "pinholes" zijn.

In de literatuur worden verschillende stoffen genoemd die aan deze voorwaarden voldoen.

Levine¹¹⁾ en Keonjian¹²⁾ noemen : SiO , CaF_2 , ZnS , Al_2O_3 en TiO_2 .
terwijl Stone³⁾, Berry and Sloan¹³⁾, Siknia⁷⁾ Staff⁸⁾ en Maier¹⁴⁾,
 Ta_2O_5 als diëlectricum gebruiken. Zij vormden het tantaalpentoxyde door een gesputterde tantaalfilm te oxyderen.

Tenslotte gebruikten Siddall end Probyn¹⁵⁾ weer SiO als diëlectricum.

In ons onderzoek hebben wij ons beperkt tot TiO_2 , SiO en Ta_2O_5 , waarvan TiO_2 en SiO -films gevormd werden door direct opdammen, terwijl Ta_2O_5 verkregen werd door een opgedampte tantaalfilm te oxyderen. De resultaten van dit opdammen en de eigenschappen van de opgedampte condensatoren, zullen in de volgende paragrafen besproken worden.

IV-2 Electrode-materiaal

Ogenschijnlijk is het electrode-materiaal van weinig invloed op de kwaliteit van de condensator. Echter, bij nadere bestudering van de slechte eigenschappen van een opgedampte condensator bleek, dat deze voor een gedeelte toegeschreven konden worden aan de aard en aan de wijze van opdampen van het electrode-materiaal.

Bij de eerste pogingen werd koper als electrode-materiaal gebruikt. Hoewel de geleidbaarheid van deze koperfilms niets te wensen overliet, was het spoedig duidelijk dat de hechting van de koperfilms op het substraat slecht is. Benjamin en Weaver¹⁶⁾ hebben een uitgebreide studie gemaakt over de hechting van metaalfilms op glas.

In dit artikel wordt ook een methode beschreven om de hechting van films op glas te meten. De hechting wordt uitgedrukt in gram.

We ontleen aan dit artikel de onderstaande tabel, die een overzicht geeft van de hechting van enkele metalen op glas.

tabel II

Metaal	dikte (Å)	hechting (gram)
Au	100-1300	2
Cu	130- 500	30
Ni	100- 300	300
Cr	150-1150	>500

Uit deze tabel blijkt duidelijk de slechte hechting van koper op glas. Voor de hand ligt het nu om Cr te gebruiken als electrode materiaal.

De aldus opgedampte films hechten uitstekend op het substraat. Echter de elektrische eigenschappen, i.q. de verlieshoek van de condensatoren bleek veel te groot te zijn.

Dit kon drie oorzaken hebben :

a. Sommige metalen, waaronder chroom krijgen bij het verdampen een hoge kinetische snelheid. Zij kunnen dus het diëlectricum binnendringen tijdens het opdampen en contact maken met de onderelectrode. Chroom mag dus nooit als bovinelectrode gebruikt worden. We hebben dit probleem als volgt opgelost.

We gebruiken koper als electrode-materiaal, echter daar waar het koper in contact komt met het glas, voorzien we het substraat van een ^G film, zodat èn aan de eisen voor de hechting èn aan de elektrische eisen voldaan is.

Figuur 8 geeft een illustratie van de op deze wijze opgedampte condensator.

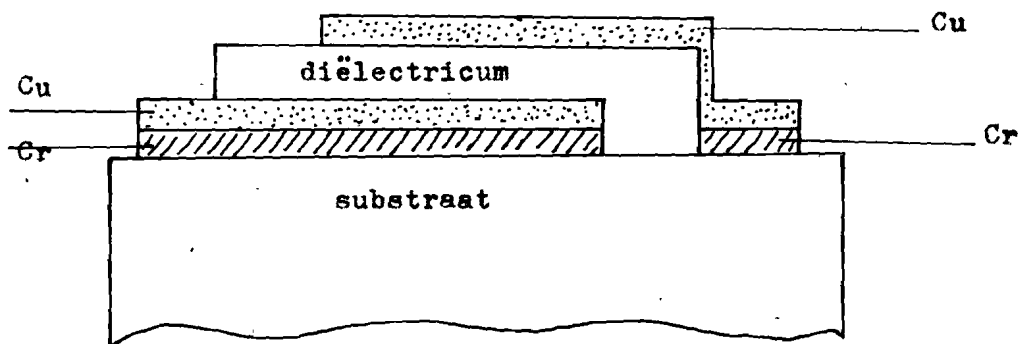


Fig. 8. Condensator met Cr-Cu-electroden.

b. Randeffecten.

Het in figuur 8 geschetste beeld van de condensator is een geidealiseerde voorstelling, welke met opdampen nooit bereikt kan worden. Wanneer we nl. een laag dampen over een oneffen ondergrond, dan zal de opgedampte laag ook een sprong vertonen ter grootte van de oneffenheid. In werkelijkheid ziet een ongedampte condensator eruit zoals in figuur 9 is geschetst.

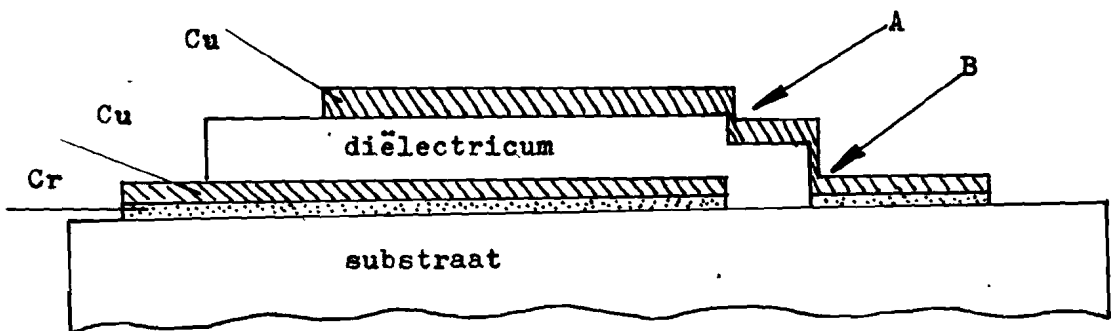


Fig.9. Zwakke punten bij het opdampen van een meerlagige structuur.

Het is duidelijk dat bij A en B in figuur 9 zwakke punten zullen ontstaan. Dit is te vermijden door zodanig op te dampen dat er geen scherpe overgangen ontstaan. Dit is te realiseren door tijdens het opdampen het masker op enige afstand te plaatsen van het substraat, waardoor er een schaduweffect ontstaat (figuur 10). De opgedampte condensator vertoont dan geen zwakke punten meer (figuur 11).

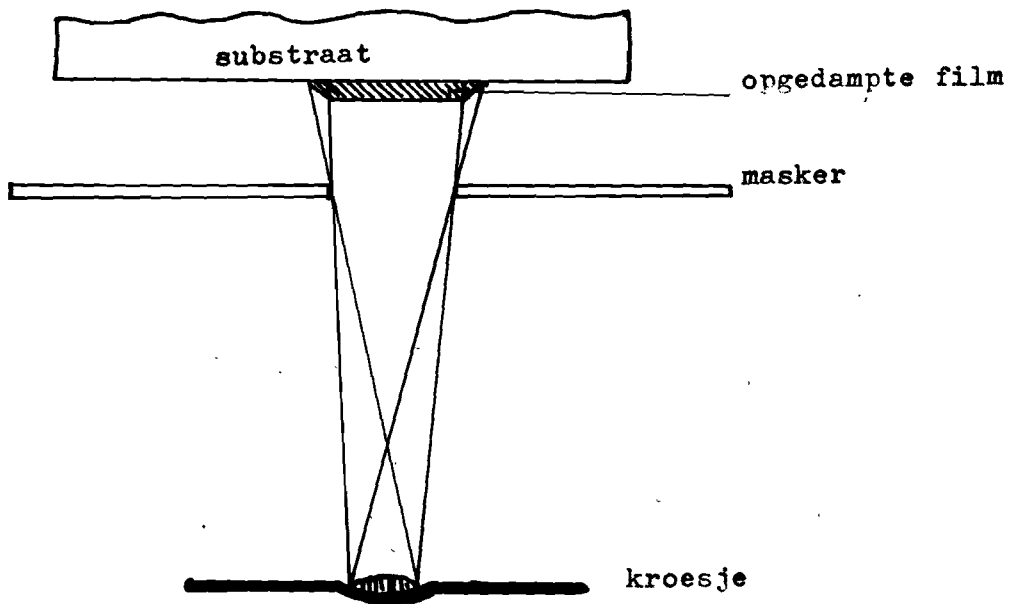


Fig. 10. Opedampen met schaduw effect.

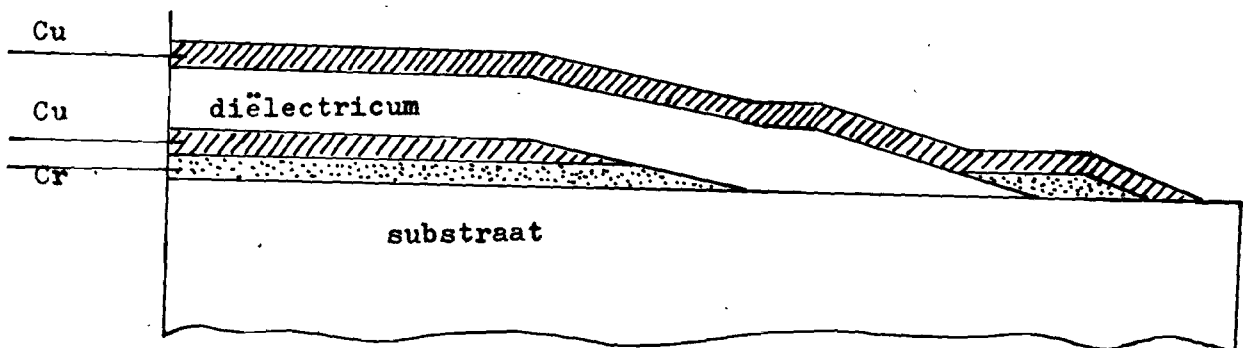


Fig. 11. Laagstructuur van een met schaduw effect ongedampte condensator.

c. Pinholes

In sommige gevallen waren de voorzorgen genoemd onder a en b niet voldoende om een lage tand te krijgen. Als enige mogelijkheid blijft dan openstaan dat de opgedampte diëlectrische film "pinholes" bevat. We kunnen dit zoveel mogelijk vermijden door het substraat zo schoon mogelijk te maken en het diëlectricum zo dik mogelijk op te dampen. "Pinholes" ontstaan nl. op plaatsen waar het oppervlak oneffenheden vertoont of waar het vet of stofdeeltjes bevat.

IV-3 TiO₂ als diëlectricum.

TiO₂ met een relatieve diëlectrische constante $\epsilon_r = 100$ zou een uitstekende stof zijn om condensatoren te vervaardigen met een klein oppervlak en toch een grote capaciteit. Bij de eerste pogingen, waarbij werd uitgegaan van de modificatie rutiel, werd getracht deze modificatie in zijn geheel over te dampen. Het bleek dat rutiel tijdens of vlak voor het verdampen ontleedde, zodat de op het substraat gecondenseerde film uit goed geleidend titaan bestond.

Opdampen van de film in zuurstofatmosfeer van 10^{-2} mm Hg of oxydatie van de film in lucht gaf geen goede resultaten.

Als mogelijkheid om een homogene TiO₂ laag te krijgen staat nog open de methode om een opgedampte titaanfilm anodisch te oxyderen in een electrolytisch bad. Dit onderzoek zal in de toekomst in de sectie verricht worden.

IV-4 Opdampen van SiO ($\epsilon_r = 6$)

Hoewel SiO een ϵ_r heeft van slechts 6, is dit een stof welke toch gebruikt wordt om condensatoren te vervaardigen, voornamelijk

omdat SiO rechtstreeks overgedampt kan worden. Uit de meetresultaten zal blijken voor welk gebied deze SiO condensatoren bruikbaar zijn. Het uitgangsmateriaal is anthraciet van kleur en uit een röntgen-diffractie opname bleek dat de stof amorf was. De opgedampte film is donkerbruin van kleur en ook hier wees een röntgendiffractie opname op een amorfe structuur. Bij het opdampen van SiO bleek dat er speciale voorzorgen genomen moeten worden om tot een resultaat te komen. Tijdens het opdampen heeft SiO de neiging om reeds voor het smelten, waarschijnlijk door thermische effecten, uit het kroesje te springen. De beste methode is dan ook om uit te gaan van een brokje SiO, dat met een wolfraamdraad bevestigd wordt aan het kroesje, zodat het SiO bedekt wordt door een grove zeef van wolfram. Op deze wijze was het mogelijk om SiO tot een bruikbare laagdikte over te dampen.

Een ander voordeel van SiO als diëlectrische film is dat de ondanks alle voorzorgen toch ontstane "pinholes" verbrand kunnen worden, door een condensator ^{over} te ontladen. Bij dit doorslaan zullen de "pinholes" verbranden, hetgeen een aanzienlijke stijging van de parallelweerstand betekent.

We hebben SiO films opgedampt onder de volgende omstandigheden :

- a. substraat temperatuur 200°C
- b. druk 10^{-5} mm Hg
- c. afstand van ondampbron tot substraat 9 cm

4-1 Metingen aan SiO-condensatoren.

1. frequentieafhankelijkheid

Van twee series condensatoren, waarvan de dikte van de diëlectrische

film voor elke serie constant was, hebben we de frequentie afhankelijkheid van de capaciteit en de verlieshoek $\tan \delta$ gemeten.

Dit is gebeurd met een toongenerator (Philips GM 2317) en een impedantiemeetbrug (General Radio Company type 1650-A). De grafiek van de capaciteit en $\tan \delta$ als functie van de frequentie staan op pag. IV-14 en IV-15.

Een overzicht van de kenmerken en eigenschappen van deze condensatoren vindt men in de onderstaande tabel III.

tabel III

No	C [pF] (1000Hz)	$\tan \delta$	$d_{\text{diël.}} (\mu)$ (1000 Hz)	C_{\square} [pF/mm ²] (1000Hz)	ϵ_r	db.electr. [Å]
1	505	0,048	3,41	12,6	4,86	880
2	442	0,048	3,41	11,1	4,26	2060
3	462	0,047	3,41	11,6	4,45	5000
4	1180	0,37	2,31	29,5	7,81	880
5	1083	0,25	2,31	27,1	7,12	2060
6	1179	0,30	2,31	29,5	7,81	5000

Conclusies :

1. Uit de grafieken op blz. IV-13, 14 en uit tabel III blijkt duidelijk dat bij de serie condensatoren met een dik diëlectricum de capaciteit en de $\tan \delta$ aanzienlijk stabielere zijn, wat de

frequentieafhankelijkheid betreft dan de serie condensatoren met een dunner diëlectricum. Ook de waarde van $\tan \delta$ ligt aanmerkelijk lager bij de eerste serie. Wat de waarde van de capaciteit betreft, deze is natuurlijk kleiner, maar voor vele toepassingen goed bruikbaar.

2. Dikte van het diëlectricum

De dikte van de diëlectrische film is gemeten met de interferentie methode van Tolansky. Uit 1 blijkt reeds dat voor stabiele condensatoren met een lage $\tan \delta$ de ondergrens ligt bij $d = 3\mu$.

3. C_D

Evenals bij de weerstanden, voeren we hier een oppervlaktegrootheid in nl. C_D , de capaciteit per mm^2 . Deze grootheid geeft een directe aanwijzing voor de capaciteitswaarden, welke we met deze methode van opdampen kunnen verkrijgen. De max. waarde bij een dikte van 3μ bedraagt : 18 pF/mm^2 .

4. Dikte der bovinelectrode.

Nagegaan is nog of de dikte der bovinelectroden van invloed zou kunnen zijn op de verlieshoek.

Uit het verloop van de karakteristieken blijkt duidelijk dat deze dikte zeer weinig invloed heeft zowel op de verlieshoek als op de waarde van de capaciteit.

5. Frequentieafhankelijk van $\tan \delta$

Het gedrag van $\tan \delta$ als functie van de frequentie is nogal merkwaardig. Vooral bij de condensatoren met een dunne diëlectrische film komt dit sterk naar voren. De opgedampte diëlectrische film

zou in het ideale geval een homogene structuur moeten hebben. Echter de praktijk leert dat zo'n opgedampte laag verre van homogeen is en bestaat uit een mengsel van goed geleidende delen afgewisseld met delen die goed isoleren en goede diëlectrische eigenschappen hebben. Al deze gebiedjes zijn parallel en in serie geschakeld. We kunnen ons daarbij voorstellen dat bij het opdampen van de bovinelectrode metaalatomen in het diëlectricum zijn gedrongen, zonder direct contact te maken met de onderelectrode.

Daar een dergelijk model mathematisch moeilijk hanteerbaar is beschouwen we voor onze berekening een tweelagige structuur, voorgesteld in figuur 12-a. Het elektrische analogon voor deze structuur staat getekend in figuur 12-b, waarbij we opmerken dat $R \gg r$ en $C \gg c$ beschouwd moet worden.

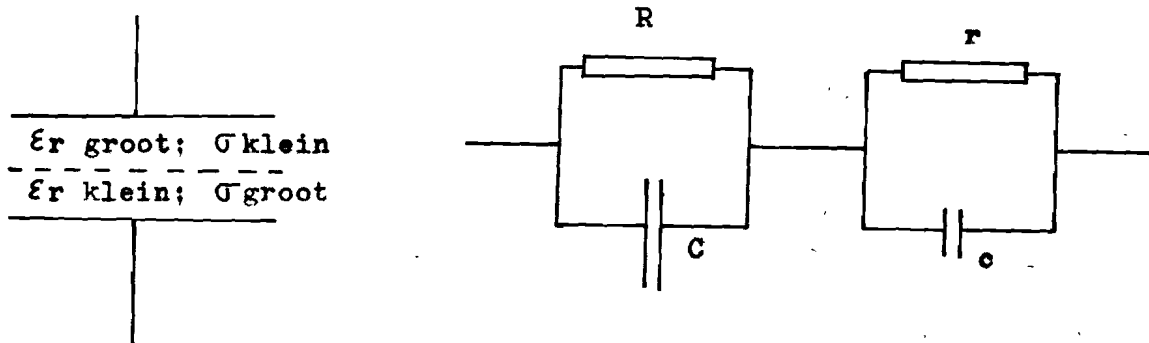


Fig.12-a. Twee lagenstructuur. b. Elektrisch analogon.

stelsel

De complexe impedantie voor dit is betrekkelijk eenvoudig te berekenen en we vinden hiervoor :

$$\bar{Z} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} + \frac{r}{1 + \omega^2 r^2 c^2} + \left(\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} + \frac{\omega r^2 c}{1 + \omega^2 r^2 c^2} \right) j$$

Voor $\tan \delta$ vinden we dan de volgende uitdrukking :

$$\tan \delta = \frac{R(1 + \omega^2 c^2 r^2) + r(1 + \omega^2 C^2 R^2)}{\omega C R^2 (1 + \omega^2 c^2 r^2) + \omega c r^2 (1 + \omega^2 C^2 R^2)}$$

We zullen deze uitdrukking gaan vereenvoudigen voor verschillende frequentiegebieden :

$$\omega = 0 \rightarrow \tan \delta = \frac{R + r}{\omega C R^2 + \omega c r^2} = \infty$$

$$\begin{matrix} \omega RC < 1 \\ \omega rc < 1 \end{matrix} \rightarrow \tan \delta = \frac{R + r}{\omega C R^2 + \omega c r^2} \approx \frac{R}{\omega C R^2} = \frac{1}{\omega C}$$

in dit gebied zal $\tan \delta$ dalen als functie van ω .

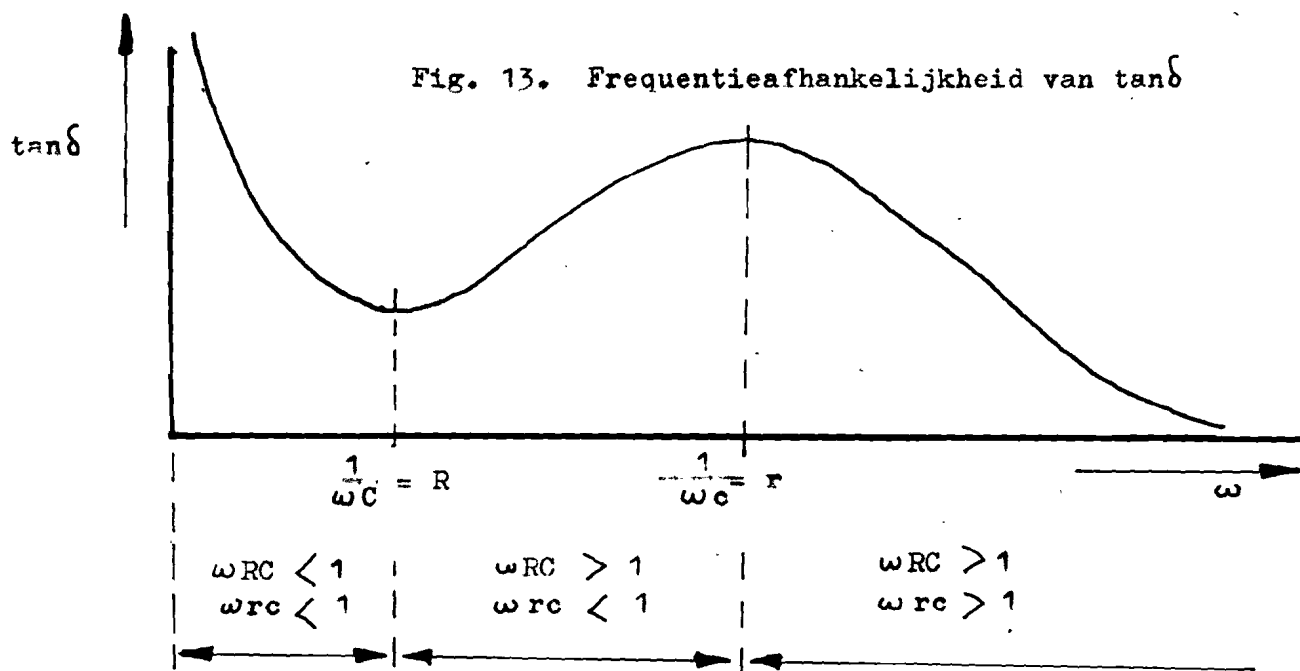
$$\begin{matrix} \omega RC > 1 \\ \omega rc < 1 \\ \omega RCrc \approx 1 \end{matrix} \rightarrow \tan \delta = \frac{R + r + \omega^2 r C^2 R^2}{\omega C R^2 + \omega^3 C^2 R^2 c r^2} = \frac{R + r + \omega^2 r C^2 R^2}{\omega C R^2 + \omega C R r}$$

in dit gebied zal $\tan \delta$ stijgen als functie van ω .

$$\begin{matrix} \omega RC > 1 \\ \omega rc > 1 \end{matrix} \rightarrow \tan \delta = \frac{\omega^2 R c^2 r^2 + \omega^2 C^2 R^2 r}{\omega^3 C r^2 R^2 c^2 + \omega^3 C^2 c R^2 r} = \frac{\omega^2 r^2 + C^2 R r}{\omega C r^2 R c + \omega C^2 c R r}$$

in dit gebied zal $\tan \delta$ weer dalen als functie van ω .

We komen dan tot het volgende verloop van $\tan \delta$ als functie van ω :

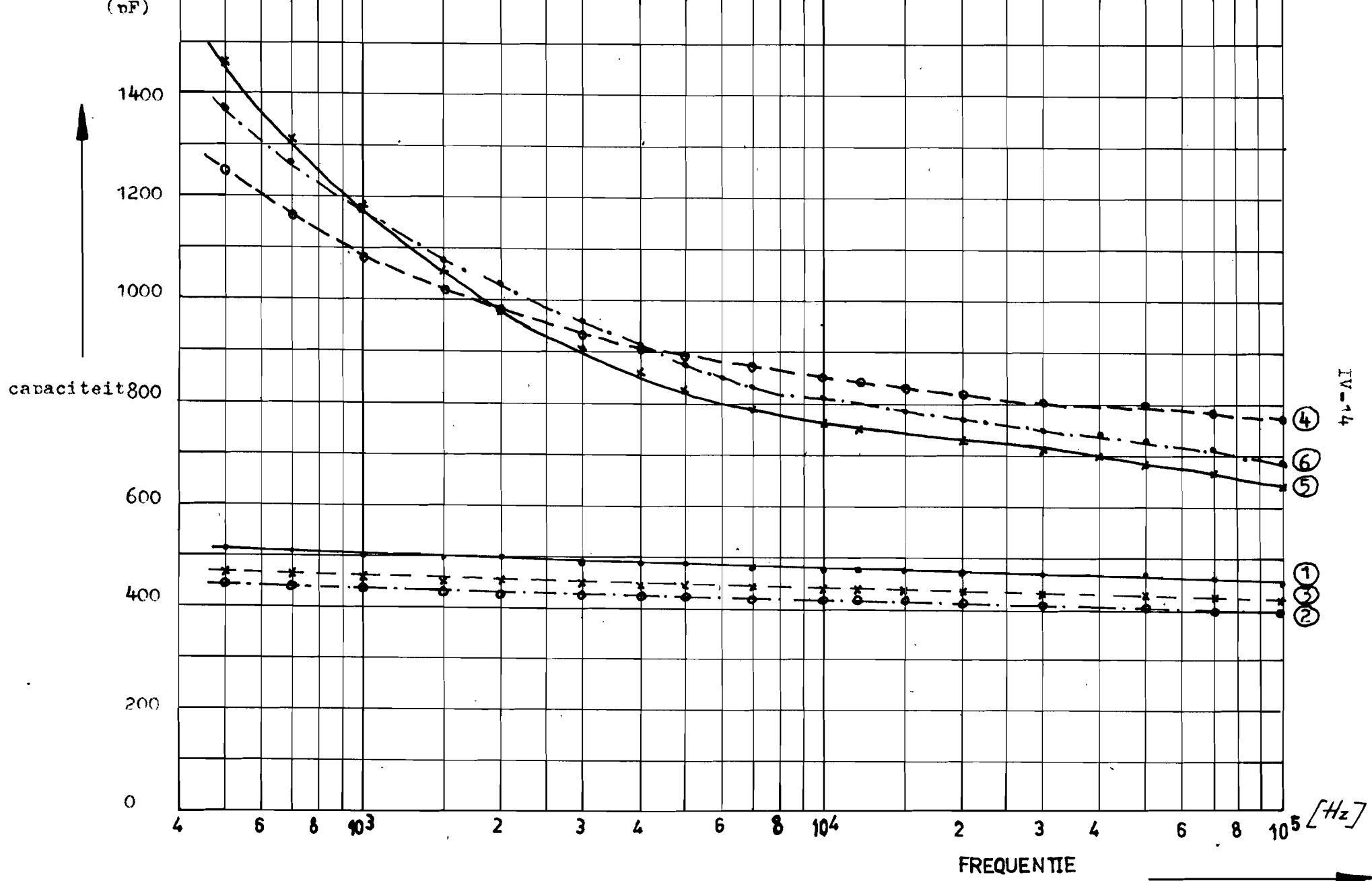


We merken op, dat voor lage frequenties het verloop van de bovenstaande grafiek goed overeenkomt met $\tan \delta$ -metingen aan SiO-condensatoren, zoals die vermeld staan in grafiek IV-15.

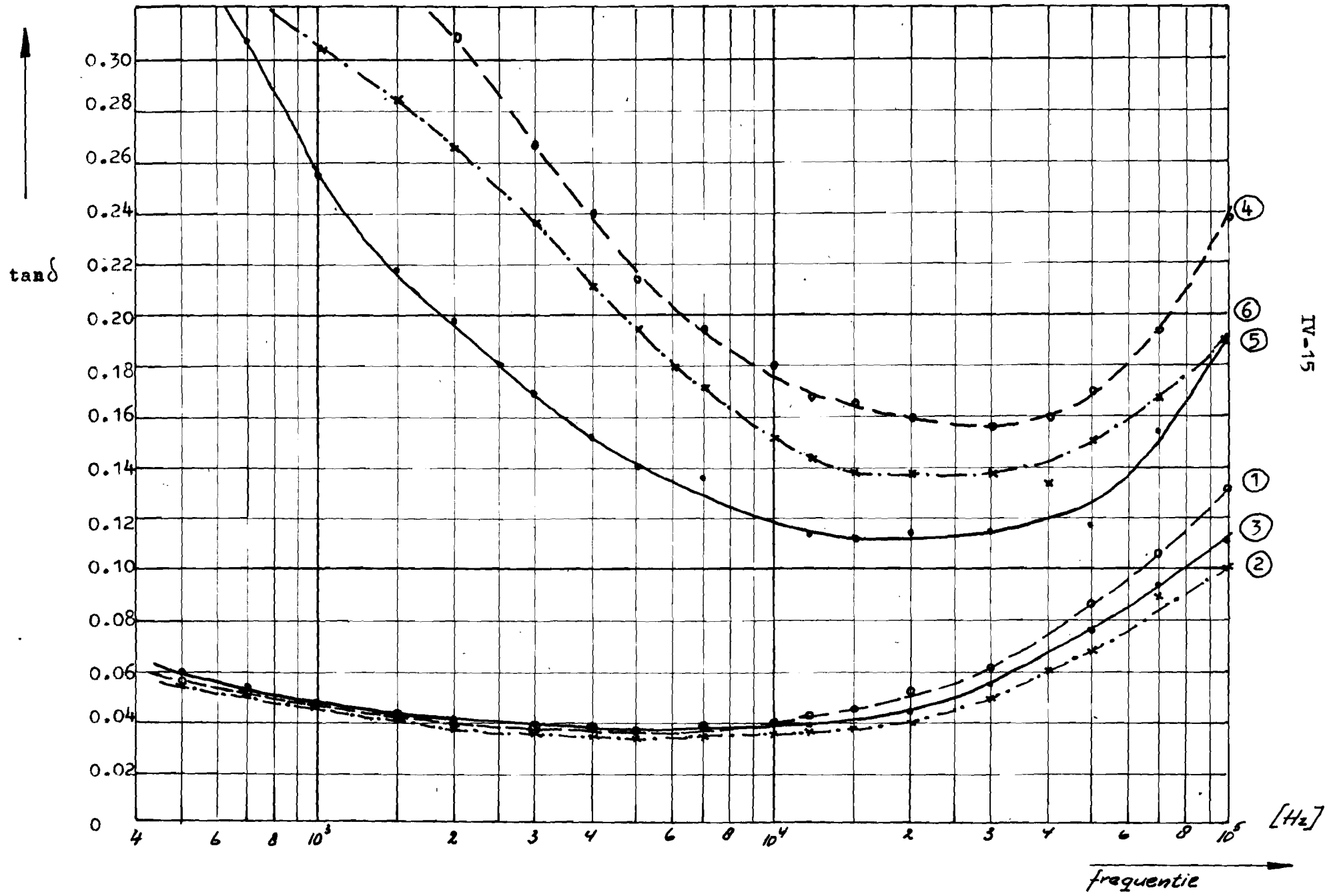
6. Doorslagspanning :

De doorslagspanning van deze condensatoren is sterk afhankelijk van de dikte van het diëlectricum. Voor een condensator waarvan de dikte van het diëlectricum 4μ bedroeg, was de doorslagspanning ongeveer 100 Volt.

Voor de meeste transistorschakelingen zijn deze condensatoren dus bruikbaar, mede omdat na een doorslag het diëlectricum slechts plaatselijk verbrand wordt, waardoor de condensator voor verdere doeleinden, toch nog bruikbaar is.



Tan δ als functie van de frequentie van SiO condensatoren.



IV-15

7. Temperatuurafhankelijkheid

Bij onze metingen hebben wij ook enige aandacht besteed aan de temperatuurafhankelijkheid van de condensatoren, en wel de capaciteit en $\tan \delta$ is gemeten als functie van de temperatuur.

Deze meting is geschied met de Statham meetoven en de impedantiebrug van de General Radio Company. De capaciteit en de verlieshoek zijn gemeten in het temperatuurtraject van -70°C tot $+140^{\circ}\text{C}$ en het verloop van deze beide grootheden is weergegeven in grafiek IV-18. We merken op dat zowel de capaciteit als de verlieshoek stijgen als functie van de temperatuur.

Voor de capaciteit bedraagt de stijging in het lineaire gedeelte (-70°C tot $+70^{\circ}\text{C}$): $0.6 \text{ pF per } ^{\circ}\text{C}$.

De $\tan \delta$ is in het temperatuurgebied -70°C tot $+20^{\circ}\text{C}$ vrijwel constant en loopt voor hogere temperaturen vrij sterk op.

IV-5 Vervaardigen van Ta_2O_5 condensatoren ($\epsilon_r = 25$)

Zoals reeds uit de inleiding van dit hoofdstuk is gebleken, wordt door veel onderzoekers Ta_2O_5 gebruikt als diëlectrische film voor condensatoren. Bij de bespreking van de tantaalweerstand is reeds opgemerkt dat dit vooral van belang is bij het vervaardigen van geïntegreerde circuits, daar we in dat geval geen diëlectricum hoeven op te dampen.

We gaan dan uit van een opgedampte laag Ta, die we trachten te oxyderen. Allereerst is dit gedaan in zuurstofatmosfeer. We hadden een tantaalfilm opgedampt bij een druk van 10^{-5} mm Hg en de substraattemperatuur bedroeg 200°C . Daarna werd zuurstof in de klok gelaten tot een druk van 0,5 mm Hg werd bereikt en de substraattemperatuur

werd verhoogd tot 300°C .

Onder deze omstandigheden bleef de tantaalfilm gedurende 30 minuten in de opdampklok en we verwachtten een homogene oxydel laag.

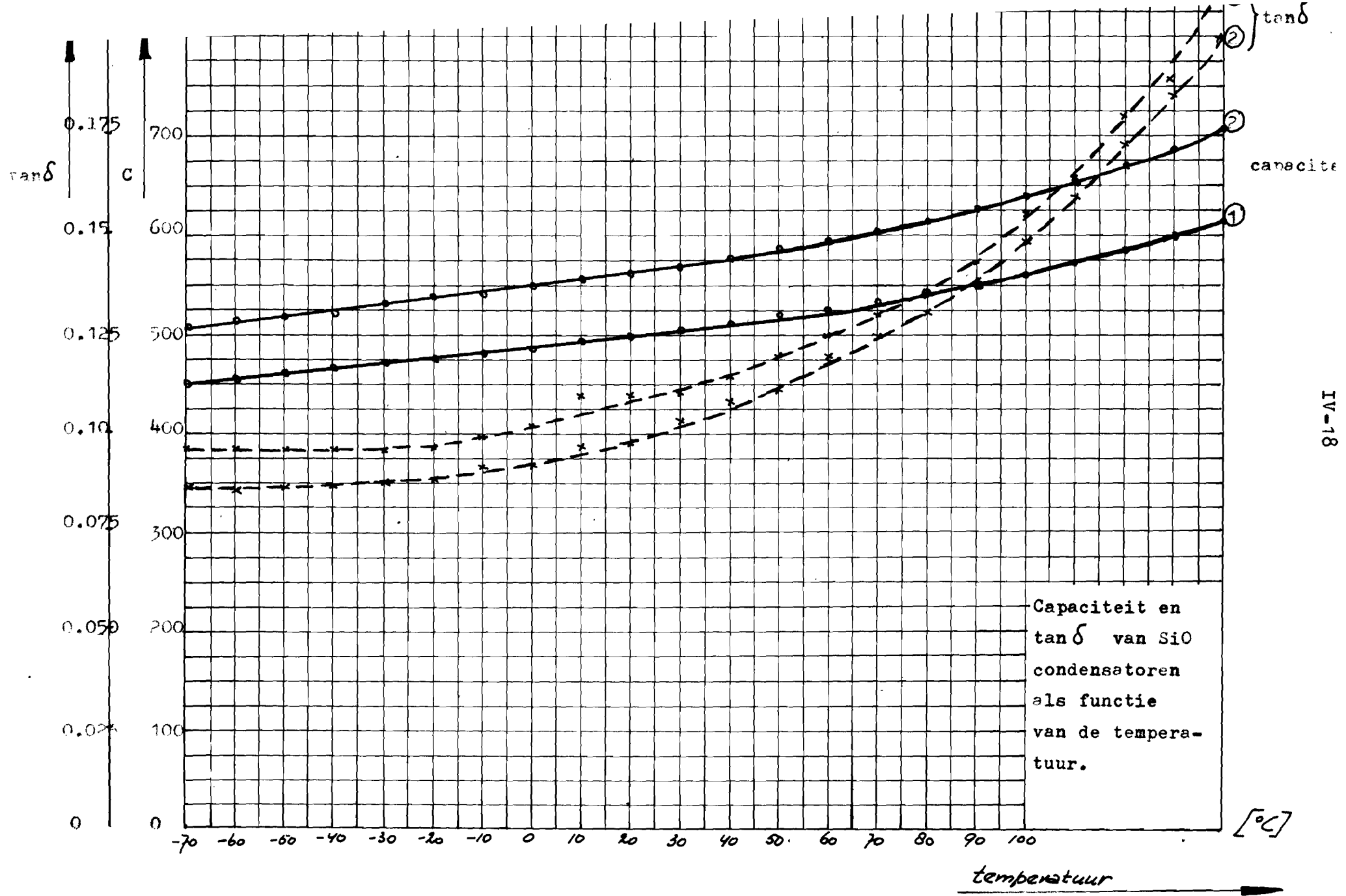
Echter nadat er een tegenelektrode was opgedampt bleek de weerstand tussen de twee elektrodes zeer gering te zijn. We kunnen hieruit concluderen, dat tantaal op deze wijze geoxydeerd, geen homogene oxydehuid vormt.

Deze mening wordt nog versterkt door een onderzoek van Kofstad¹⁷⁾ over de oxidatie van tantaal bij temperaturen van $\pm 1500^{\circ}\text{C}$.

Bij dit onderzoek werd het duidelijk dat tantaal in lucht of zuurstofatmosfeer geen homogene oxydehuid vormt. Dit wordt geïllustreerd door de onderstaande foto, waarop te zien is dat van het tantaaloppervlak gedeelten oxyderen. Deze kiemen worden weliswaar steeds groter echter, zij zullen nooit een homogene oxydehuid kunnen vormen.



Fig. 10. Metallographic cross-section of tantalum specimen oxidized for 3900 min at 1500°C and 10^{-4} torr O_2 . ($\times 100$)



Een geheel andere methode om tantaal te oxyderen is het reeds eerder ter sprake gekomen anodiseren van een tantaalfilm. We zullen nu op dit proces iets dieper ingaan. Een tantaalfilm wordt als anode geschakeld en een platinadraad doet dienst als kathode. Het gehele systeem bevindt in een zwak zuur milieu bestaande uit :

- 1 gewichtsdeel oxaalzuur ($C_2H_2O_4 - 2H_2O$)
- 2 gewichtsdeelen water
- 3 gewichtsdeelen ethyleenglycol ($HOCH_2CH_2OH$)

Dit bad wordt door een thermostaat op een temperatuur van $105^{\circ}C$ gehouden.

Het oxaalzuur is een zwak zuur en doet dienst als geleider. Ethyleenglycol, een nogal visceuse vloeistof, beperkt de diffusie.

De gehele opstelling staat schematisch getekend in figuur 15.

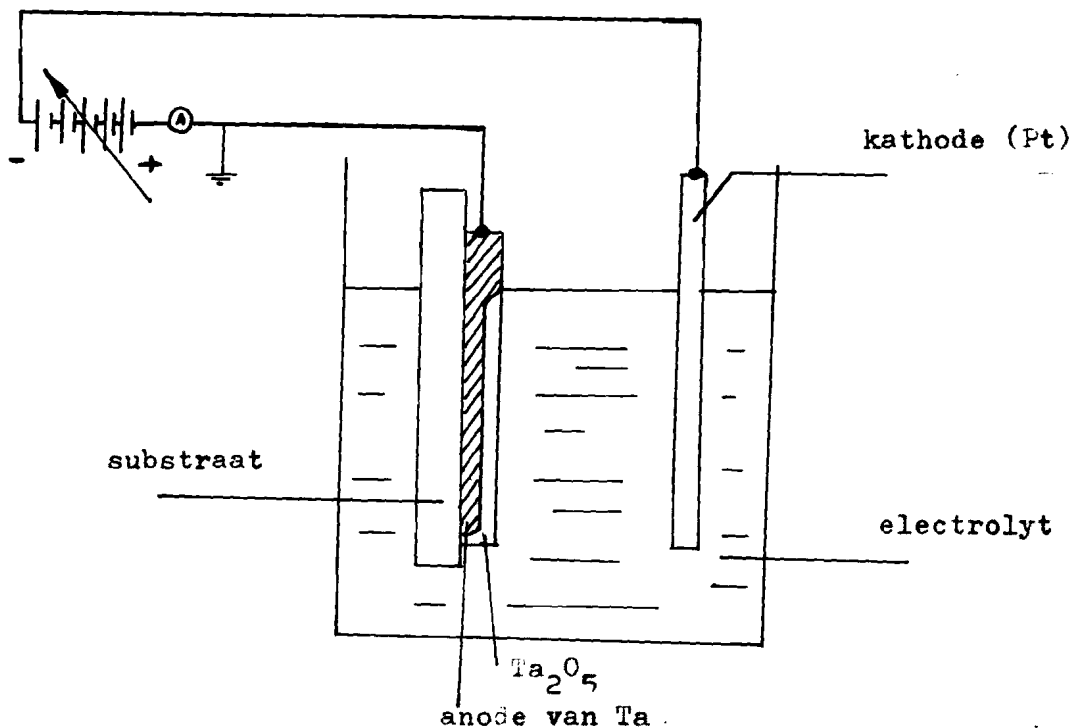


Fig. 15. Schema van de opstelling om een Ta-film te anodiseren.

De anode bestaat uit een U-vormige opgedampte tantaalfilm. De uiteinden van de U zijn bedekt door een laagje chroom en koper zodat hierop contacten kunnen worden gesoldeerd, welke dienst doen om de stroom tijdens het anodiseren toe te voeren alsmede de weerstand van de laag van tijd tot tijd te kunnen meten.

De contacten komen niet in aanraking met het electrolyt, zodat zij dus niet aangetast kunnen worden door de vloeistof.

De hoeveelheid m , van het anodisch gevormde Ta_2O_5 moet volgens de wet van Faraday evenredig zijn met de hoeveelheid lading, die tijdens het oxyderen door het electrolyt stroomt :

$$m \sim I t e$$

Dergelijke metingen zijn met Al uitgevoerd door Hass ¹⁰⁾. De berekende en gemeten waarde van de ^{dikte der} oxydefilm vertoonde een vrij goede overeenkomst. De dikte der gevormde oxydehuid is evenredig met de aangelegde spanning tussen de electrodes. De O^{2-} ionen zullen door de oxydehuid heen diffunderen onder invloed van het elektrische veld dat over de oxydebarrière heen staat. De oxydehuid groeit dus van buiten naar binnen. Dit proces gaat zo verder, totdat de oxydefilm zo dik is dat het veld over de barrière niet meer in staat is om de zuurstofionen door de film heen te laten diffunderen. De stroom nadert tot nul. Blijft de stroom op een zeker moment constant, dan is dit te wijten aan "pinholes": gedeelten van het tantaaloppervlak welke niet bedekt worden met een oxydehuid. Deze "pinholes" veroorzaken later de lekstroom in de condensator.

Het aangroeiën van de oxydelaag gaat ten koste van de dikte van de oorspronkelijke tantaalfilm. Daar $\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{b}{l} \cdot d$, dus $\frac{1}{R} \sim d$ zal de reciproke weerstandswaarde afnemen bij toenemende spanning

tussen de electrodes. Dat het verband tussen aangelegde spanning en $1/R$ lineair is toont de reeds eerder besproken grafiek, III-6.

Ook is reeds eerder opgemerkt, dat het aangroeien gaat als functie van de aangelegde spanning met $15,8 \text{ \AA/Volt}$. Twee toepassingsgebieden zijn er voor deze methode van oxyderen:

a. Wanneer we een tantaallaag van onbekende dikte gaan oxyderen, dan kunnen we $1/R$ meten als functie van V . Bij een bepaalde spanning zal $1/R = 0$ worden, hetgeen wil zeggen dat de gehele tantaalfilm geoxydeerd is. Door nu de spanning waarbij dit gebeurt, te vermenigvuldigen met $15,8 \text{ \AA}$ vinden we de dikte van de oorspronkelijke tantaallaag.

Dit is een nauwkeurige methode om de laagdikte te bepalen van dunne films. waarbij de Tolansky methode niet bruikbaar is.

b. Willen we een condensator vervaardigen, waarvan de capaciteit van tevoren nauwkeurig bekend moet zijn, dan kunnen we van een tantaalfilm een gedeelte oxyderen. De dikte van de oxydefilm die we krijgen kan gekozen worden door de spanning tussen de electrodes op een bepaalde waarde in te stellen.

Condensatoren, die op de bovenomschreven methode vervaardigd waren, hadden een C_D van 50 nF/mm^2 . Achter de verlieshoek was nog zo groot, dat deze condensators zich nog niet voor gebruik leenden. Waarschijnlijk is dit te wijten aan de onzuiverheid van de oorspronkelijke tantaalfilm. Bij de bespreking van de tantaalweerstand is reeds naar voren gekomen dat de film onzuiverheden bevat. Deze onzuiverheden kunnen nu een lek veroorzaken tussen de twee electrodes. Dit zou te verbeteren zijn door dikkere tantaalfilms te oxyderen, echter onze methode van opdampen staat dat nog niet toe.

V. Contacten op SiliciumV-1. Inleiding.

In de inleiding van dit verslag is reeds gewezen op de mogelijkheid om ook actieve elementen op te dampen. Daar in de toekomst de passieve elementen mogelijk op een halfgeleider éénkristal zullen worden opgedampt, een éénkristal reeds voorzien van transistoren en diodes, leek het ons nuttig vast een stap in die richting te zetten en te trachten ohmse contacten op silicium te verkrijgen door opdamptechnieken.

Hoewel silicium tegenwoordig de voorkeur verdient boven germanium heeft silicium de nare eigenschap dat er moeilijk contacten op aan te brengen zijn; contacten die, zowel mechanisch als elektrisch hun functie naar behoren vervullen. De oorzaak hiervan is de homogene oxydehuid waarmee het siliciumoppervlak altijd bedekt is.

Onze methode beruht nu op het volgende :

We dampen op het siliciumoppervlak eerst een metaal, dat zich gemakkelijk met zuurstof kan verbinden, bv. Ti of Al. Hierna wordt over deze metaalfilm een tweede laag gedampt van bv. Cu of Ni.

De tweede metaalfilm kan dan in contact komen met het silicium en daar goed elektrisch contact maken.

Het is nu van belang om te controleren of de soortelijke weerstand van het basismateriaal (Si) tijdens het opdampen constant is gebleven en bovendien zijn we geïnteresseerd in de grootte van de contactweerstand.

Gebruiken we de methode van Van der Pauw¹⁸⁾ om de soortelijke weerstand te bepalen, dan kunnen we met onze proefobjecten volstaan met plaatjes silicium, homogeen in samenstelling en dikte, maar die verder willekeurig van vorm mogen zijn.

Aan de contacten wordt de eis gesteld dat zich aan de omtrek van het proefobject moeten bevinden en dat de contact oppervlakken zo klein mogelijk moeten zijn.

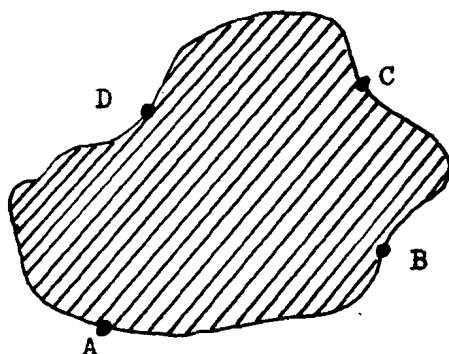


Fig. 16. Proefobject om de soortelijke weerstand te bepalen.

Beschouwen we een proefobject van bovenstaande vorm en definiëren we de weerstand $R_{AB, CD}$ als het potentiaalverschil $V_D - V_C$ tussen de contacten D en C per eenheid van stroomsterkte door de contacten A en B, dan leidt Van der Pauw de volgende formule af voor de soortelijke weerstand ρ van het proefobject :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB, CD} + R_{BC, DA})}{2} f \left(\frac{R_{AB, CD}}{R_{BC, DA}} \right)$$

$$\text{met } \frac{R_{AB, CD} - R_{BC, DA}}{R_{AB, CD} + R_{BC, DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \right\}$$

en d = dikte van het proefobject.

Bevinden zich deze contacten nog op een rechte lijn dan kan bovendien de contact- + spreidingsweerstand bepaald worden.

Metten we nl. de weerstand tussen A en B (R_{AB}) . tussen B en C (R_{BC}) en tussen A en C (R_{AC}) dan is

$$R_{AB} + R_{BC} = R_{AC}$$

juist tweemaal de weerstand van contact B + spreidingsweerstand van B.

Daar het algemeen bekend is dat sommige metalen o.a. Cu. zodra zij in contact komen met een halfgeleider, reeds bij lage temperaturen, zich enorm snel langs dislocaties in het kristal en vooral over het oppervlak kunnen verspreiden en zodoende een goed geleidend oppervlak veroorzaken, werd nagegaan of de stroom werkelijk door het bulkmateriaal heengaat.

Daartoe werden van een proefobject de contacten bedekt met siliconelak en het geheel werd enkele minuten gedompeld in een etsmiddel bestaande uit 1 deel HF en 5 delen HNO_3 .

Het mogelijk geleidende oppervlak werd hierdoor weg geëetst. Na het etsen bleek de weerstand van het proefobject praktisch niet toegenomen te zijn, zodat we mogen aannemen, dat bij contacten op deze wijze vervaardigd, de stroom werkelijk door het materiaal heen gaat en het proefobject dus geen oppervlaktegeleiding vertoont.

V-2 Metingen en berekening van soortelijke weerstand en de contact + spreidingsweerstand.

Onderstaande tabel IV geeft een overzicht van de soortelijke weerstand en contact + spreidingsweerstand van onze proefobjecten, waarop contacten zijn opgedampt van verschillende metalen.

Het uitgangsmateriaal was in alle gevallen : silicium p-type met een soortelijke weerstand van $25000 \Omega \text{ cm}$.

De stroom-spanningskarakteristieken voor al deze contacten waren "ohms" in het spanningsgebied van -40 tot +40 Volt.

tabel IV

contactmateriaal [-]	soortel. weerstand [Ω_{cm}]	$R_{\text{contact}} + R_{\text{spreiding}}$ [Ω]
Al + Ni	783	3000
Ti + Sb	5350	100.000
Ni	545	2.650
Au (1)	521	2.300
Au (2)	480	-

Conclusies

In de inleiding is gesteld dat het contact uit twee lagen metaal bestaat, waarvan de eerste de eigenschap heeft om zich met de zuurstof te verbinden welke zich op het oppervlak bevindt. Bij onze proefnemingen is echter gebleken dat Ni en Au ook de eigenschap bezitten om zich met zuurstof te verbinden ofwel door de oxydehuid heen te dringen en aldus goede contacten vormen.

De verkregen soortelijke weerstand van het materiaal hangt weinig af van het gebruikte contactmateriaal, met uitzondering van Ti + Sb, welke metalen een veel grotere soortelijke weerstand veroorzaken. Het is wel duidelijk geworden dat het intrinsieke karakter van het basismateriaal ($25000cm$) bij het aanbrengen van contacten verloren

gaat. Dit wordt veroorzaakt doordat de metaal-atomen bij het opdampen in het halfgeleider éénkristal dringen en aldus een betere elektrische geleiding teweeg brengen.

Hoewel de I-V karakteristieken van de contacten een "Ohms" verloop hebben is de contact- + spreidingsweerstand nog groot, voor Ti+Sb zelfs zeer groot.

We hebben ons nog afgevraagd of de meting van ρ met de methode van Van der Pauw juist is daar alle vier de contacten op één rechte liggen. Om dit te controleren zijn voor goud twee metingen gedaan aan proefobjecten van dezelfde vorm, echter de contacten waren op verschillende plaatsen aangebracht.

(zie Fig. 17)

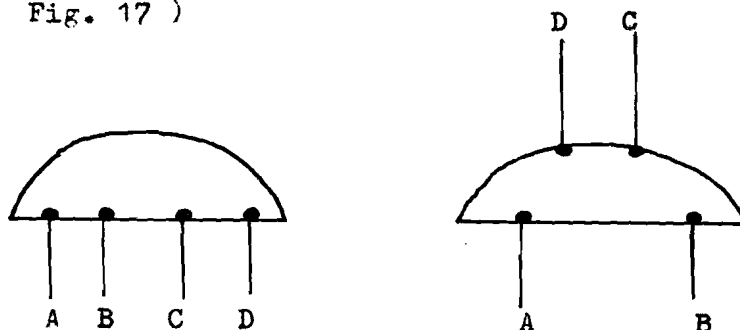


Fig. 17. Verschillende plaats der contacten op een proefobject van gelijke vorm.

Ook deze resultaten zijn vermeld in tabel IV, onder Au(1) en Au(2). We zien in deze tabel dat de soortelijke weerstand in deze twee gevallen niet precies hetzelfde is, echter het verschil is te klein om dit aan de plaats van de contacten te mogen toeschrijven.

VI Ondampen van een geïntegreerde schakeling

VI-1 Inleiding

Het laatste hoofdstuk van dit verslag moet gezien worden als een toepassing van de in de vorige hoofdstukken verkregen informatie over het opdampen van de verschillende componenten.

Dit hoofdstuk is gewijd aan de beschrijving van het opdampen van een schakeling. We hebben hiervoor gekozen een bistabiele multivibrator met aan de ingang een differentiërend netwerk.

Bij het opdampen van een schakeling moeten we enkele voorzorgen treffen, teneinde het aantal malen opdampen zoveel mogelijk te beperken. Op de eerste plaats willen we alle weerstanden en alle condensatoren verkrijgen door slechts één maal weerstandsmateriaal en slechts één maal dielectrisch materiaal op te dampen. Dit impliceert dat alle weerstanden even dik zijn, alsmede alle dielectrica. De weerstandswaarde van de verschillende weerstanden wordt dus bepaald door de vorm van de weerstandsfilm. Het zelfde geldt voor de condensatoren: de capaciteit wordt bepaald door de grootte van het oppervlak. We dienen dus de afmetingen van de maskers zo te dimensioneren dat door één keer opdampen alle weerstanden hun juiste waarde verkrijgen.

Daar de weerstandswaarde afhangt van $\frac{1}{b}$, kunnen de grote weerstanden op een betrekkelijk klein oppervlak gedampt worden. Bij de condensatoren is dit niet zo eenvoudig. Kiezen we SiO als dielectrisch materiaal, dan kunnen wij hier maximaal een capaciteit bereiken van 18 pF/mm^2 . Willen we een condensator opdampen met een bepaalde capaciteit, dan zijn we gebonden aan een minimum oppervlak.

Een volgend punt waarop gelet moet worden bij het ontwerpen van de "geografische" ligging der componenten is dat bij deze geïntegreerde schakelingen nog actieve elementen bevestigd moeten worden. Om deze te kunnen solderen moet de geleider op die plaatsen een minimum oppervlak hebben.

Verder is het van belang dat bij het ontwerp zoveel mogelijk vermeden moet worden dat geleiders elkaar kruisen. Deze zouden dan gescheiden moeten worden door een isolerende laag, wat extra werk vraagt en bovendien parasitaire capaciteiten tussen de geleiders introduceert.

VI-2 Beschrijving van het opdampen.

Het elektrisch schema van de schakeling, welke we door opdamptechniek en willen vervaardigen is weergegeven in figuur 18.

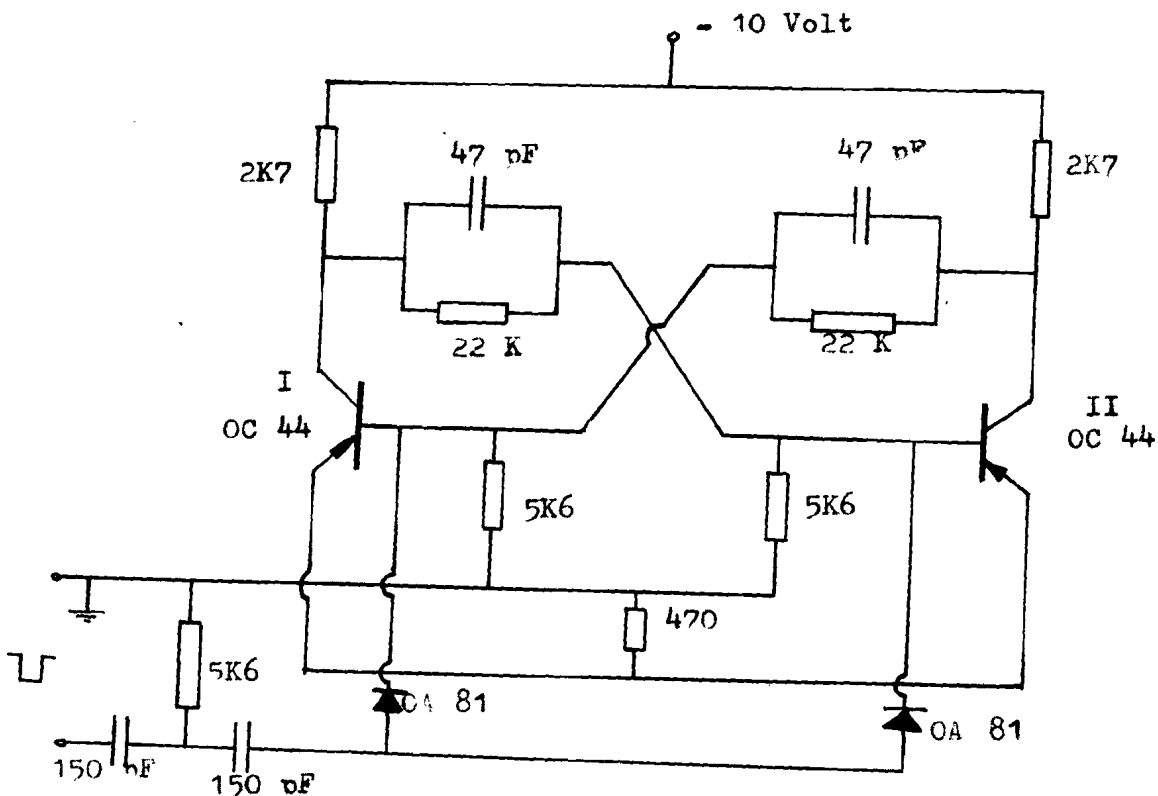


Fig. 18. Elektrisch schema van de bistabiele multivibrator.

Alle passieve componenten van dit netwerk worden ongedampt.

Allereerst wordt op het substraat (afmetingen : 76 x 24 x 1,2 mm) het weerstandsmateriaal tantaal gedampt onder de opdamomstandigheden zoals die aangegeven staan op blz. III-3.

Het masker is vervaardigd uit koperfolie en het staat getekend in figuur 19-1.

Vervolgens worden de onderelectrodes en een gedeelte van de geleiders ongedampt met behulp van masker 19-2-a. Deze geleiders bestaan uit een chroomfilm om een goede hechting te verkrijgen met het pyrex-glas, met daar overheen een laagje koper, om later contacten aan de geleiders te kunnen solderen. Het substraat ziet er na deze behandeling uit zoals getekend staat in figuur 19-2-b.

De volgende stap is het ondampen van de diëlectrische film, waarvoor wij SiO hebben gekozen, omdat we met dit materiaal tot nu toe de beste resultaten hebben bereikt.

Het masker waardoor de diëlectrische film wordt ongedampt staat in fig. 19-3-a. Na het ondampen van de diëlectrische film krijgen we op het substraat de configuratie van fig. 19-3-b. Tot slot rest nog het ondampen van de bovinelectrodes en een gedeelte van de geleiders. We moeten dit helaas in twee stappen uitvoeren daar we eerst chroom moeten ondampen voor een goede hechting op het glas. We mogen slechts met chroom die gedeelten van de electroden ondampen welke in contact komen met het substraat en zorgen dat op de diëlectrische film geen chroom kan condenseren, want dan zouden boven-en onderelectrode contact maken, daar het chroom door het diëlectricum

zou heen dringen. Het masker voor chroom en de toestand van het substraat na het opdampen voor chroom staan getekend in figuur 19-4.

Tot slot rest ons dan de bovinelectrodes op te dampen en de chroom geleiders te bedekken met een koperfilm zodat ook aan die geleiders contacten gesoldeerd kunnen worden.

Het eindresultaat staat getekend in figuur 19-5-b. Hierbij zijn ook de waarden van de diverse weerstanden en condensatoren aangegeven zodat we deze opgedampte multivibrator goed kunnen vergelijken met het elektrische schema van figuur 18.

Aan de ingang van deze multivibrator wordt een blokspanning gezet. Het differentiërend netwerk vormt deze blokspanning om tot een aantal positieve en negatieve pulsen. Alleen de positieve pulsen worden door de diodes doorgelaten en komen op de bases van de transistoren die dan om de beurt gaan geleiden. Daar de ene positieve puls op de basis van transistor I terecht komt waardoor deze wordt afgeknepen en transistor II gaat geleiden en de volgende puls op de basis van transistor II terecht komt waardoor II wordt afgeknepen en I gaat geleiden, zal de uitgangsfrequentie van de schakeling de helft bedragen van de uitgangsfrequentie. In- en output van deze "flip-flop" zijn op een dubbelstraal-oscillograaf gefotografeerd en het resultaat geeft figuur 20.

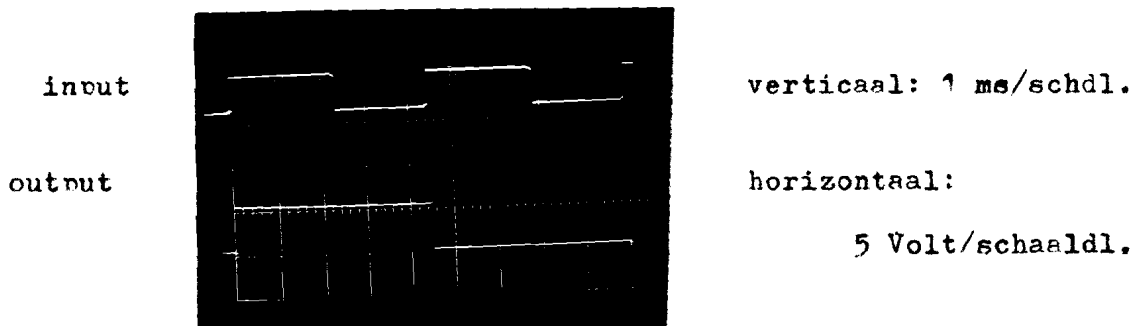
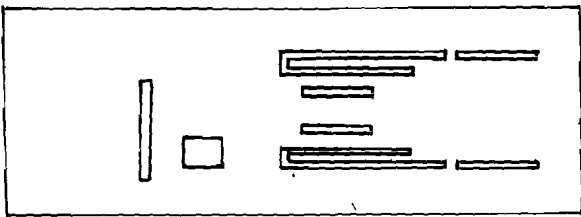
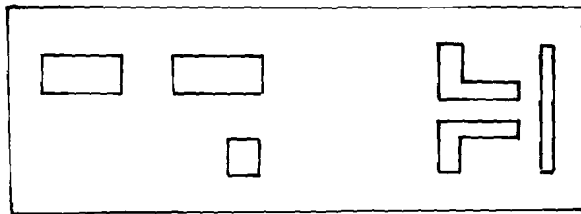


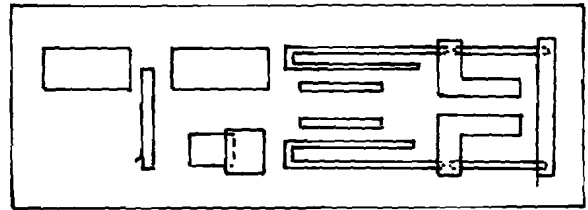
Fig. 20. In- en output van een opgedampte "flip-flop"



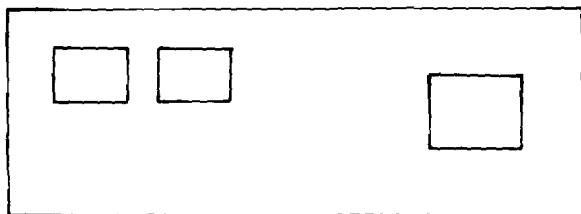
19-1a Ta masker



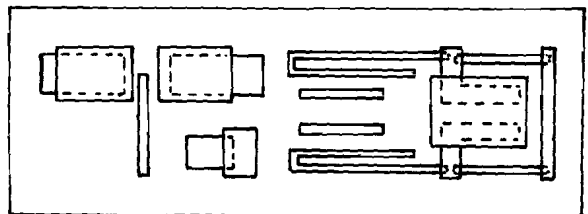
19-2a Cu-Ur masker



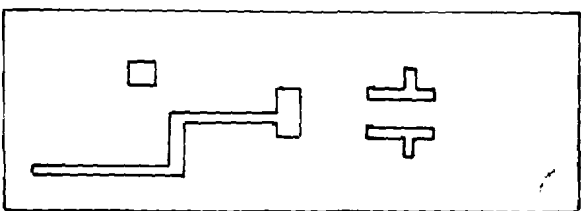
19-2b weerstanden en onderelektroden



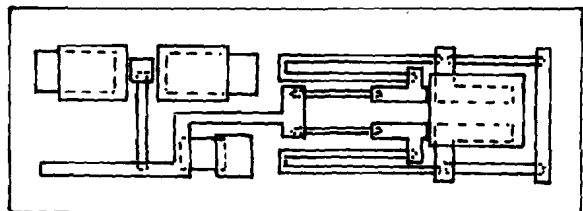
19-3a NiO masker



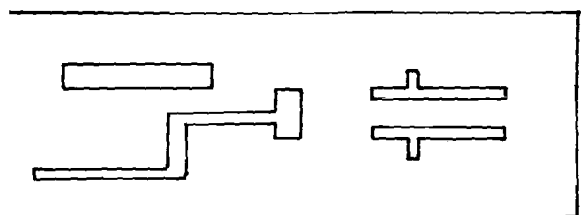
19-3b weerstanden en onderelektroden + dielectricum



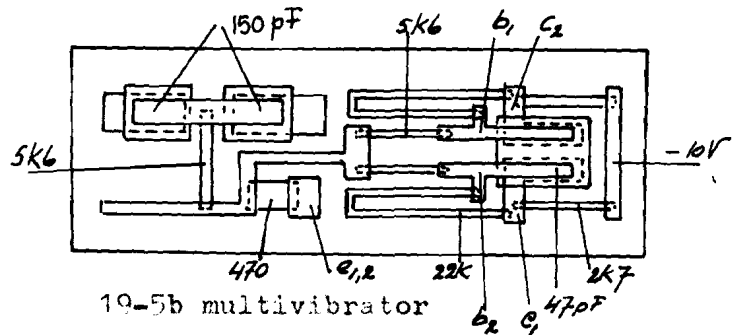
19-4a Cr masker



19-4b gehele multivibrator behalve bovinelectroden



19-5a Cu masker



19-5b multivibrator

Fig. 19 Verschillende fasen van het ondampen van een multivibrator.

De stijgtijd van de output bedraagt $0,7 \mu \text{ sec.}$

Dat impliceert dat deze multivibrator geschikt is voor een ingangssignaal met een frequentie van 700 kHz.

VI-3 Slotopmerkingen.

In dit rapport is een overzicht gegeven van de door ons verrichte werkzaamheden in de sectie materiaalkunde. Hoewel wij er in geslaagd zijn een passief netwerk te vervaardigen, zijn wij en vele anderen zeer geïnteresseerd in netwerken, welke ook actieve ongedampte componenten bevatten.

Tegenwoordig is het vervaardigen van passieve netwerken geen probleem. Uit het verslag is gebleken dat wij met tantaal praktisch elke voorkomende weerstandswaarde kunnen vormen. Met de diëlectrische materialen SiO_2 ($\epsilon_r = 6$); Al_2O_3 ($\epsilon_r = 9$) en Ta_2O_5 ($\epsilon_r = 25$) zijn condensatoren te vervaardigen met een maximale $C_0 = 50 \text{ nF/mm}^2$, hetgeen voor de meeste transistorschakelingen voldoende hoog is. De actieve componenten leveren nog moeilijkheden op, hoewel ook op dit terrein al goede resultaten zijn bereikt. Feldman¹⁹⁾ merkt op dat dunne film diodes reeds op commerciële schaal vervaardigd worden.

Zuleeg²⁰⁾ heeft diodes vervaardigd door drie films van resp.

Au, CdS en In over elkaar te dampen. De op deze wijze verkregen diodes (actief oppervlakte : $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) kunnen in de voorwaartsrichting een stroom leveren van 100 mA. De doorslagspanning in de sperrichting bedraagt 10-15 Volt. Deze gegevens maken deze diode attractief om hem in ongedampte circuits te gebruiken.

Voor de halfisolierende laag, wordt naast CdS, ook gebruik gemaakt van Cu_2O , Se en TiO_2 . Diodes van dit type zijn in het stadium van ontwikkeling of reeds in de handel verkrijgbaar.

De varistor, op te vatten als een symmetrische diode en vervaardigd door twee metaalfilms te scheiden door een film van B, SiC, Al_2O_3 , TiO_2 of Si, bestaat nog slechts op laboratoriumschaal.

Ook de tunneldiodes, waarbij gebruik gemaakt wordt van Si, Al_2O_3 of Ge, zijn het laboratoriumstadium nog niet te boven.

De ontwikkeling van de dunne lagen transistor (TFT) houdt ongeveer gelijke tred met die der diodes.

De "field-effect" transistor bevindt zich reeds in het ontwikkelingsstadium. Transistoren die berusten op de werking van de "hot electron" en de "minority carrier" zijn tot op heden slechts in de laboratoria vervaardigd en beproefd.

Figuur 21 toont een TFT (dwarsdoorsnede) zoals die door Zuleeg vervaardigd is.

De afstand L tussen "source" en "drain" bedraagt 10μ .

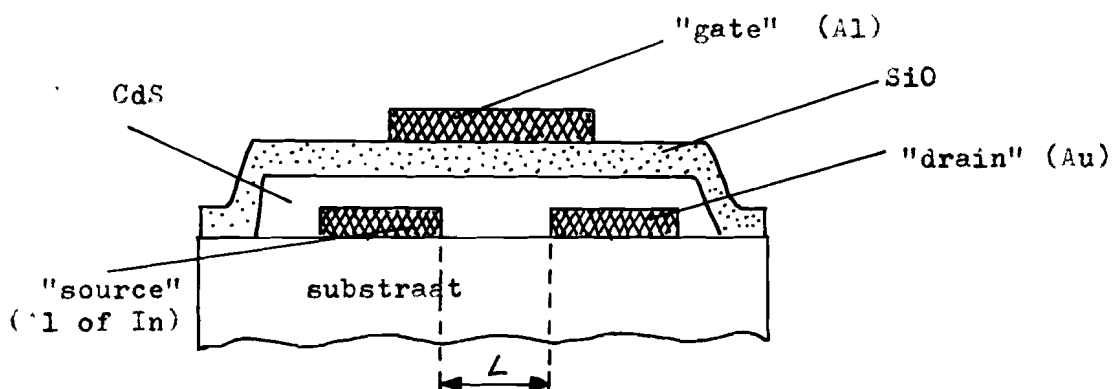


Fig. 21. Dwarsdoorsnede van een TFT-structuur.

Deze transistor is geschikt voor een frequentie van 2 MHz. In de toekomst hoort men transistoren te vervaardigen met een "gain-bandwidth-product" van 130 MHz. Hearing²¹⁾, die ook uitgaat van de structuur van fig. 21, verklaart werking van deze TFT. De door Zuleeg vervaardigde transistor, vertoont grote overeenkomst met de theorie.

Wolff²²⁾ beschrijft de fabricage en werking van een "s₀an-generator", welke bestaat uit 30 trappen, vervaardigd door opdamptechnieken. Iedere trap bestaat uit twee TFT, twee weerstanden, één diode en één condensator, een goed voorbeeld van wat met de huidige mogelijkheden bereikt kan worden.

Naast de vervaardiging van de actieve componenten, heeft men ook grote belangstelling voor de vervaardiging van gedistribueerde filters door opdamptechnieken. Zo'n filter bestaat²³⁾ uit een R-C laddernetwerk + weerstand R' (zie figuur 22).

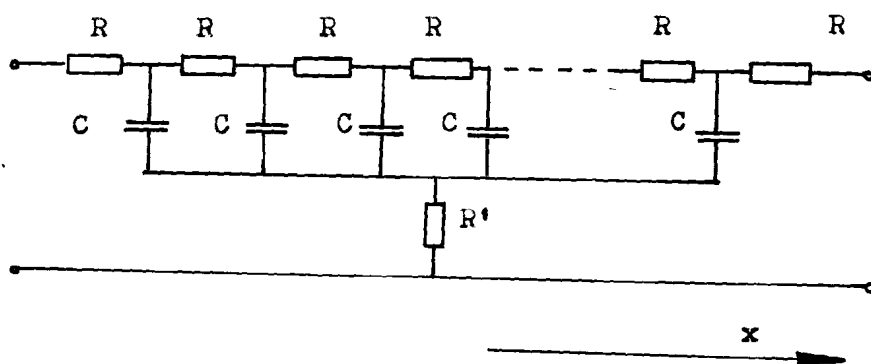


fig. 22. RC- laddernetwerk + weerstand R' .

De R-C ladder kan door opdampen gemaakt worden, door drie lagen over elkaar te dampen van resp. geleidend, diëlectrisch en weerstands-material.

De sperkarakteristiek van zo'n filter hangt af van het verloop van R en C als functie van x . Steeds blijkt dat het product van R en C onafhankelijk van x is. We kunnen dan R en C als functie van x laten variëren door de weerstandsfilm in een bepaalde vorm op te dampen. Dit kan zijn een lineair of exponentieel verloop of een Besselfunctie. De sperkarakteristiek van deze ongedampte filters voldeed zeer goed aan de theoretische waarde.

Tot besluit zij opgemerkt dat het op de markt brengen van geïntegreerde schakelingen moeilijk, doch mogelijk is. Het vraagt onder meer van de klant om genoeg te nemen met enkele standaardschakelingen, want een grote verscheidenheid zou een te kostbare zaak worden.

Mag ik tot slot Prof. Zwikker dankzeggen voor het leiding geven aan dit afstudeerwerk en voor de vele vruchtbare besprekingen, die tijdens het afstuderen hebben plaatsgevonden. Ook wil ik drs. Hardon graag dankzeggen voor de adviezen en praktische aanwijzingen bij het "coachen" van dit afstuderen gegeven.

H.E.J. Vulms.

Literatuurlijst.

1. Kronig, R. Leerboek der natuurkunde.
2. Holland, L. Vacuum deposition of thin films.
3. Stone Jr, H.A. Electr. Rel. and Micromin. 1 (1962) p. 171.
4. Levine, S.N. Principles of solid state microelectronics.
5. Wright, P. Electr. Rel. and Micromin. 2 (1963) p. 227.
6. Tolansky, S. Multiple beam interferometry.
7. Sikina, T.V. Electr. Rel. and Micromin. 1 (1962) p.311.
8. Staff. Electr. Rel. and Micromin. 2 (1963) p. 99.
9. Charlesby, A. and Proc. Roy. Soc., 227 (1955) p. 434.
 J.J. Folling
10. Hass G. Journ. of Opt. Soc. of Amer. 39 (1949) p. 532.
11. Appleyard, B.T., Proc. Phys. Soc. London, extra part 49 (1937) p. 117.
12. Keanjian. Microelectronics.
13. Berry and Sloan. Proc. of I.R.E. 47 (1959) p. 1070.
14. Maier, U. AEG Mitteilungen 40 (1959) s. 163.
15. Siddall, G. and Radio and Electr. Components. Mai 1961.
 F.A. Probyn.
16. Benjamin, F. and Roy. Coll. of Science and Techn. Glasgow. April 1961.
 C. Weaver.
17. Kofstad, P. Journ. of Less Common Metals. 2 (1964) p. 241.
18. V.d.Pauw, L.J. Phil. Res. Rep. 13 (1958) p. 1.
19. Feldman, C. Electronics, jan.24 (1964)
20. Zuleeg, R. Solid State Electronics, 6 (1963) p. 645.
21. Haering, R.R. Solid State Electronics, 7 (1964) p.31.
22. Wolff, M.F. Electronics, febr. 21, (1964).
23. Su, K.L. I.E.E.E. Int. Conv.Rec. 11 (1963) p. 43.