

Dünne Chrom- und Chrom-Nickelschichten in der Elektronik

Von Dr. J. L. Jostan und Dipl.-Phys. C. Schwing *)

htet

ATE auf
te wich-
für Sie
ier kann
s ist im

In der Dünnschichttechnik finden dünne Chrom- und Chrom-Nickel-Schichten breite Anwendung als Haftvermittler für Edelmetall-Leiterbahnen und zur Herstellung von Widerstandselementen. Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Kenntnis der Herstellungsverfahren, der Struktur und der mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften solcher Schichten. Neben eigenen Erfahrungen und Ergebnissen wird die neuere Literatur berücksichtigt. Näher eingegangen wird auf die Schichtherstellung durch Aufdampfen, die Haftfestigkeit aufgedampfter und galvanisch verstärkter Schichten, die Flächenwiderstände und die elektrischen Güten von Chrom- bzw. Chrom-Goldschichten sowie auf die Ätzbarkeit von Chrom- und Chrom-Nickelfilmen.

EINLEITUNG

Dünne aufgedampfte Chrom- und Chrom-Nickel-Schichten zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Haftfestigkeit auf dem Substrat, durch ihren relativ hohen Flächenwiderstand sowie durch ihre Härte und Kratzfestigkeit aus und dienen deshalb in der Dünnschichttechnik als Haftvermittler für Leiterbahnen, als Widerstandselemente und als Belichtungsmasken. Solche Chrommasken [1] haben eine wesentlich längere Lebensdauer als Photoplatten, da die auf einem Glasträger aufgedampfte Chromschicht bedeutend härter und verschleißfester ist als die Photoemulsion. Auf Grund dieser großen mechanischen Beständigkeit lassen sich von Chrommasken bis zu 300 Kopien anfertigen, während das Kopierverfahren bei Photomasken auf höchstens 10 Unkopierungen beschränkt ist. Außerdem besitzt die Chromschicht eine hohe optische Dichte im UV sowie infolge ihrer geringen Dicke von etwa 80 nm, ihrer extremen Feinkörnigkeit und ihrer leichten Ätzbarkeit ein sehr gutes Auflösungsvermögen.

Die Anwendung dünner Chrom- und Chrom-Nickel-Schichten als Widerstände in der Mikroelektronik ist seit langem bekannt [2]. Hauptanwendungsgebiete sind hybride Dünnschichtschaltungen für digitale und analoge Systeme, HF- und Mikrowellenschaltungen, Schaltungen mit hoher Verflüstleistung und passive Netzwerke. Aber auch

*) AEG-TELEFUNKEN,
Forschungsinstitut Ulm

in diskreten Widerstandsbauelementen wird der hohe spezifische Widerstand des Chroms ausgenutzt.

Außer reinen Chromschichten werden auch Widerstandsfilme aus Chromlegierungen wie Chrom-Nickel, Chrom-Titan, Cermets wie Chrom-Silizium, Chrom-Titan, Cermets wie Cr-SiO₂, Cr-Ni-SiO₂ und oxidierte oder ni-trierte Chromschichten eingesetzt, deren Auswahl nach Gesichtspunkten der geforderten Widerstandsbereiche, des Temperaturkoeffizienten, der zulässigen Toleranzen, der Stabilität und anderer Eigenschaften erfolgt.

Der hohe Flächenwiderstand und die ausgezeichnete Haftung aufgedampfter Chromschichten auf den verschiedensten Substraten ermöglichen es auch, Chrom oder Chrom-Nickel gleichzeitig als Widerstands- und Haftvermittlerschicht einzusetzen (Abb. 1). Man geht dabei üblicherweise so vor, daß auf dem Substrat durch Aufdampfen oder durch Kathodenzerstäubung zuerst eine dünne Chrom- oder Chrom-Nickelschicht aufgebracht wird, auf die dann eine Leiterschicht aus Gold oder Kupfer aufgedampft wird. In einem zweistufigen Photoätzprozeß werden anschließend die Leiterzüge freigelegt, unter denen die Chromschicht als Haftvermittler verbleibt. Dann erst wird die Widerstandsstruktur freigeätzt.

Varianten dieses Verfahrens verwenden einen dünnen Nickelfilm als Zwischenschicht, der auf der Chromschicht stromlos niedergeschlagen wird und der die galvanische Abscheidung der Leiterschicht aus Gold oder Kupfer ermöglicht. Die Funktion eines reinen Haftvermittlers übt eine dünne Chromschicht auf Silizium-Wafern aus, wo sie zur Metallisierung der Kontaktfenster

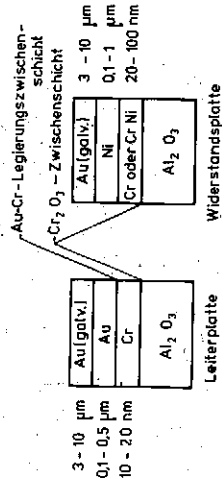


Abb. 1: Schematischer Aufbau einseitig metallisierter Keramiksubstrate.

achzeit-
wissen,
s. Abon-
tenn die
anotech-

der BR
efte des
lfe der
hrt. Aus-

lieferbar.
inden. In
unzeigen-
iefert, für

ag

in Halbleiterbauelementen und integrierten Schaltungen dient [3].

Diese Applikationsbeispiele zeigen deutlich, wie weitgespannt der Anwendungsbereich ist und welche Bedeutung dünne Chromfilme in der Mikroelektronik zukommt. In dieser Arbeit soll deshalb über die Eigenschaften aufgedampfter und mechanisch aufgebrachtcr Chrom- und Chromlegierungsschichten berichtet werden, wobei Herstellung, Struktur, Haftfestigkeit, elektrische Eigenschaften und Ätzbarkcitr der Schichten besonders berücksichtigt werden.

HERSTELLUNGSMETHODEN

Aufdampfverfahren

Chrom erreicht beim Erhitzen schon 500° unterhalb seines Schmelzpunktes (1890°C) einen Dampfdruck von 10^{-2} Torr und kann deshalb im Vakuum leicht sublimiert werden. Als Verdampfungsquellen eignen sich Schiffchen oder Drahtkörbchen aus Wolfram oder Tantal, die direkt elektrisch auf 1200—1600°C beheizt werden. Galvanisch mit Chrom überzogene Wolframdrähte eignen sich weniger, da beim Sublimationsprozeß der in der Chromschicht eingelaagerte Wasserstoff entweicht und das Vakuumssystem belastet. Außerdem wird gelegentlich auch die Elektronenstrahlverdampfung oder die Strahlungsbeheizung von Chromstäben in elektrisch beheizten Tantalzylindern angewandt.

Bei Verwendung von Verdampfungsschiffchen wird Chrom als schuppenförmiges Pulver hoher Reinheit eingesetzt, wobei auf gleichmäßigen Wärmekontakt zu achten ist. Untersuchungen über die günstigsten Aufdampfbedingungen stammen von Belser und Hicklin [4], Hoffman und Riseman [5], Scow und Thun [6], Chapman [7] sowie von Milgram und Lu [8]. Danach hängen Reinheit, Struktur und Eigenschaften aufgedampfter Chromschichten im wesentlichen von der Sublimationsrate, vom Restgasdruck und von der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses ab.

Scow und Thun [6] fanden, daß bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr, einer Substrattemperatur von 270° C und einer Sublimationsrate von 21 nm/s Chromschichten mit strukturellen und elektrischen Eigenschaften erhalten werden, die denen reinen metallischen Chroms am nächsten kommen. Zur Herstellung von Chromwiderständen oder zur Steigerung der Haftfestigkeit anderer Metallauflagen ist es jedoch nicht unbe-

dingt erforderlich, unter diesen Aufdampfbedingungen Chromschichten niederzuschlagen. Nach unseren Erfahrungen darf lediglich der Restgasdruck 10^{-5} Torr nicht wesentlich überschreiten, da sonst die Oxidation des Chroms zu sehr gefördert wird; es sei denn, das Restgas besteht hauptsächlich aus Helium, wie Milgram und Lu [8] empfehlen. Andererseits beeinträchtigt ein zu niedriger Sauerstoffpartialdruck im Restgas die Ausbildung einer haftungsstabilen Oxidschicht.

Als Aufdampfrate genügen auch 10 nm/min, während die Substrattemperatur sich vorwiegend nach dem zu beschichtenden Substratmaterial richten sollte. Beispielsweise empfiehlt sich für Natronkalkglas eine Substrattemperatur von 370 bis 390° C, während bei Borosilicatglas die Temperatur auf 450° C gesteigert werden kann. Aber auch geringere Temperaturen (200 bis 300° C) sind ausreichend, um auf den meisten Materialien haftere Chromschichten zu erhalten.

Benutzt man zur Entfernung, der auf dem Substrat fest adsorbierten oder chemisch gebundenen Wasserhaut eine Glimmentladung unmittelbar vor dem Aufdampfen, so kann man das Substrat sogar bei Raumtemperatur belassen, ohne Haftfestigkeitsverluste einbüßen der Chromschicht in Kauf nehmen zu müssen.

Von besonderer Bedeutung ist die Reinigung der Substrate. Nach unserer Erfahrung eignet sich als Substratvorreinigung bei Gläsern, Quarz oder Aluminiumoxid-Keramik als Basismaterialien besonders eine mehrstündige Behandlung in warmer Chromschwefelsäure mit anschließendem Spülen in deionisiertem Wasser und Trocknen in ölfreiem Preßluftstrom.

Wie Dibbs [9] und Glöckl [10] nachweisen konnten, werden bei der Reinigung mit Chromschwefelsäure auf Quarzoberflächen Chromionen adsorbiert, die durch einen Spülvorgang mit Wasser nicht beseitigt werden können. Dieses adsorbierte Chrom soll die beim Aufdampfen eintretende Bildung niederer Chromoxide begünstigen und somit die Haftfestigkeit der Metallaufgabe fördern.

Bei Gläsern mit sehr glatten Oberflächen, wie sie für die Herstellung von eng tolerierten Widerständen mit besonders kleinem Temperaturkoeffizient und hoher Stabilität benötigt werden, z. B. bei alkalifreien Barium-Aluminium-Borosilicatgläsern, kann die Behandlung mit konzentrierten Säuren zu einer unerwünschten Aufrauung der Ober-

fache f...
von Sta...
organisch...
etwa 50...
ßendes...
Zum Entf...
dauernde...
Isopropyl...
die Bild...
Abtrockn...
müssen...
te mit d...
den. Die...
mit öftr...
bei Temp...
Während...
den Chr...
der Her...
nach der...
richtet;...
verwend...
schicht r...
hierfür...
30 nm a...
nicht er...
elektrisch...
schichte...
terschicht...
anderen...
Verdam...
Chromv...
Die Her...
galvanisch...
Nichteit...
Legierun...
Chrom-...
zunächs...
bis zum...
gedamp...
doch nic...
Aufdam...
gleichze...
gedamp...
rate er...
Chrom-...
Weitget...
ten aus...
Gold las...
heizte S...
Erreichte...
20 nm C...
bar ans...
dicke v...
dampft...
gung de...
talle, ka...
schon v...
mogen

fdampf-
iederzu-
en darf
or nicht
die Oxi-
ert wird;
t haupt-
und Lu
trächtigt
druck im
ingsstei-

nm/min,
sich vor-
Sub-
elweise
ine Sub-
C, wäh-
ratur auf
ber auch
300° C)
sten Ma-
n zu er-

auf dem
chemisch
liment-
dampfen,
ei Raum-
stigkeits-
auf neh-

lie Reini-
er Erfah-
reinigung
iumoxid-
esonders
i warmer
eßdem
nd Trock-

chweisen
gung mit
erflächen
ch einen
beseitigt
te Chrom
ende Bil-
günstigen
Metallauf-

erflächen,
g tolerier-
s kleinem
Stabilität
reien Ba-
kann die
säuren zu
der Ober-

fläche führen. Hier genügt zur Entfernung von Staub und eventuell vorhandenen anorganischen Verunreinigungen Waschen in etwa 5%iger Salpetersäure und anschließendes Spülen mit deionisiertem Wasser. Zum Entfetten bewährt sich eine etwa 5 min dauernde Behandlung in Methanol oder Isopropanol „reinst“ im Ultraschallbad. Um die Bildung von Rückständen nach dem Abtrocknen des Alkohols zu vermeiden, müssen die noch alkoholfleuchten Substrate mit deionisiertem Wasser gespült werden. Die Trocknung kann durch Abblasen mit öfreier Preßluft oder im Trockenschrank bei Temperaturen $> 120^\circ \text{C}$ erfolgen.

Während sich die Dicke der aufzudampfenden Chrom- bzw. Chrom-Nickelschicht bei der Herstellung von Widerstandsschichten nach dem angestrebten Flächenwiderstand richtet, ist die Dicke einer als Haftschicht verwendeten dünnen Chromzwischen-schicht nicht sonderlich kritisch. Meist sind hierfür Cr-Schichten mit Dicken von 5 bis 30 nm ausreichend. Dicker Schichten sind nicht erforderlich und beeinträchtigen die elektrischen Eigenschaften der Leiter-schichten. Gewöhnlich werden solche Lei-ter-schichten aus Kupfer, Silber, Gold oder anderen Edelmetallen aus einer zweiten Verdampfungsquelle unmittelbar nach der Chromverdampfung aufgedampft.

Die Herstellung lötfähiger und einwandfrei galvanisierbarer dünner Goldschichten auf Nichtleitern gelingt durch Erzeugen eines Legierungsüberganges zwischen der Chrom- und der Goldschicht. Dabei wird zunächst reines Chrom oder Chrom-Nickel bis zum Erreichen der Sollschichtdicke aufgedampft. Dann wird die Verdampfung jedoch nicht sofort abgebrochen, sondern die Aufdampfrate allmählich verringert und gleichzeitig mit steigender Rate Gold aufgedampft. Erst wenn dessen Sollaufdampf-rate erreicht ist, wird die Chrom- bzw. Chrom-Nickel-Verdampfung beendet.

Weitgehend homogene Legierungsschichten aus Chrom-Gold oder Chrom-Nickel-Gold lassen sich durch Aufdampfen auf beheizte Substrate erzeugen. Dazu wird nach Erreichen einer Schichtdicke von etwa 20 nm Chrom oder Chrom-Nickel unmittel-bar anschließend Gold mit einer Schicht-dicke von beispielsweise $0,5 \mu\text{m}$ aufge-dampft. Wegen der hohen Diffusionsnei-gung der am Schichtaufbau beteiligten Me-talle, kann sich bei Temperaturen $\geq 350^\circ \text{C}$ schon während des Aufdampfens eine ho-mogen zusammengesetzte Legierung aus-

bilden, die auf dem Substrat ausgezeich-net haftet.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß so hergestellte Legierungsschichten zwar ei-nen etwa doppelt so hohen Flächenwider-stand als reine Goldschichten gleicher Dicke haben, dafür aber mit normalen Blei-Zinn-Löten ohne besondere Vorsichtsmaß-nahmen lötlbar sind. Sonst können dünne Schichten aus reinem Gold nur mit Spezial-löten, beispielsweise aus Indium-Silber, unter exakt kontrollierten Lötbedingungen zuverlässig gelötet werden.

Bei der galvanischen Verstärkung von Cr-Au-Legierungsschichten treten ebenfalls keine Schwierigkeiten auf und die gute Löt-barkeit bleibt auch bei der verstärkten Schicht erhalten.

Bei Verwendung von Chrom als Haftver-mittler werden durch Erzeugen eines Le-gierungsüberganges auch die stark un-terchiedlichen Ausdehnungskoeffizienten (Tabelle 1) von Chrom und beispielsweise Gold ausgeglichen, die sich bei Tempera-turänderungen ungünstig auf die Haftfestig-der Goldschicht auswirken können. Da au-ßerdem Chrom einen ähnlich niedrigen Ausdehnungskoeffizienten wie die üblichen Dünnschichtsubstrate aufweist, wird auch die Adhäsion der Chromschicht auf dem Substrat bei Temperaturbeanspruchung nicht negativ beeinflusst.

Tabelle 1: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten einiger in der Dünnschichttechnik gebräuchlicher Metalle und Substrate (zwischen 20° und 100°C).

Metall	$10^{-6}/^\circ\text{C}$	Substrat	$10^{-6}/^\circ\text{C}$
Cr	6,8	Al ₂ O ₃ -Keramik	6,6
CrNi(20Cr-80Ni)	13,1	Synth. Saphir	5,4(6,2)
Cu	16,8	BeO-Keramik	6,5-7,5
Ag	18,8	Borsilicatglas	4,5
		(Corning 7069)	
Au	14,3	Quarz	0,6
Ni	12,9	Ferrite	7-9

Das Aufdampfen von Chrom-Nickelschich-ten zur Herstellung von Widerständen er-fordert eine genaue Kontrolle und Kon-stantz mehrerer Verfahrensparameter, wenn gute elektrische Eigenschaften der Schicht gefordert werden. Während der Flächen-widerstand im wesentlichen nur von der Schichtdicke abhängt, spielt bei der Ein-stellung des Temperaturkoeffizienten (TK) das Verhältnis der Chrom- und Nickelan-teile und der Gehalt an Chromoxid (Cr₂O₃) in der Schicht die entscheidende Rolle. Ein gewisser Anteil an Metalloxyd ist notwen-dig, da der positive TK der Legierung zu-mindest in dem meist interessierenden

Temperaturintervall von etwa -50°C bis $+125^{\circ}\text{C}$ durch den negativen TK des Oxids weitgehend kompensiert werden kann. Dies bedeutet, daß der Restgas- bzw. Sauerstoffpartialdruck, die Aufdampfrate und die Substrattemperatur sorgfältig aufeinander abgestimmt werden müssen.

Als Substrattemperaturen haben sich vor allem beim Bedampfen von Keramiksubstraten Temperaturen über 300°C als vorteilhaft erwiesen. Schwieriger ist die Konstanz der gewünschten Legierungszusammensetzung einzuhalten.

Wegen der unterschiedlichen Dampfdrücke von Chrom und Nickel (Abb. 2) erhält man zu Beginn der Bedampfung einen höheren Chromanteil in der Schicht als er im Ausgangsmaterial vorhanden ist. Mit fortschreitender Verdampfung verarmt die Quelle an Chrom, bis schließlich nur noch reines Nickel vorhanden ist. Zwar kann der so entstehende Gradient in der Legierungszusammensetzung durch Tempern im Vakuum bei $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ausgeglichen werden; aber dies setzt voraus, daß das in der Quelle vorhandene Material restlos verdampft wird. Das bedeutet wiederum, daß das für eine gewünschte Schichtdicke benötigte Aufdampfmaterial genau eingewogen werden muß und Schichtdickenfehler durch Spritzten beim Vorentgasen des Schiffchens nicht mehr ausgeglichen werden können.

Besser gelöst wird das stöchiometrische Verdampfen von Legierungen durch die sogenannte Flash-Verdampfung. Hierbei wird ein überhitztes Schiffchen durch eine Fördervorrichtung kontinuierlich nur mit

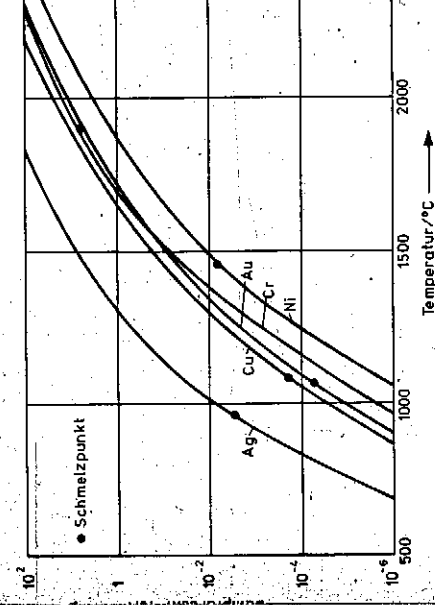


Abb. 2: Dampfdrucke einiger für die Dünnschichttechnik wichtiger Metalle im Temperaturbereich von 500 bis 2500°C (nach Honig [11], Stull und Sinke [12]).

soviel Verdampfungsmaterial beschickt, daß beim Eintreffen der nächsten Portion der zu verdampfenden Substanz das Schiffchen bereits wieder leer ist.

Falls eine Einrichtung zur Flash-Verdampfung nicht verfügbar ist und das Einwiegen des Aufdampfmaterials vermieden werden soll, ist ein dritter Weg möglich. Die Zusammensetzung der Schicht hängt nämlich bei gegebenem Ausgangsmaterial nur von der Temperatur der Dampfstrahlquelle ab, sofern sich während der Bedampfung die Zusammensetzung des Quellenmaterials nicht ändert. Zusammen mit der Geometrie der Quelle bestimmt deren Temperatur die Aufdampfrate.

Durch Ermittlung der richtigen Aufdampfrate läßt sich also die Schichtzusammensetzung festlegen, wenn der in der Quelle vorhandene Materialvorrat in großem Überschuß vorhanden ist. Mit diesem letzteren Verfahren haben wir durch Verdampfen von CrNi der Zusammensetzung 20 Gew.-% Cr und 80 Gew.-% Ni aus Wolframschiffchen reproduzierbar gute Ergebnisse erzielt. Allerdings war es erforderlich, das Wolframschiffchen dünn mit Aluminiumoxid zu beschichten, um eine unerwünschte Legierungsbildung zwischen Wolfram und Nickel zu verhindern.

Das Aufdampfen der Leiterschicht aus Kupfer, Silber oder Gold erfolgt üblicherweise ebenfalls aus Wolframschiffchen. Die Dampfdrücke und Verdampfungsgeschwindigkeiten dieser Metalle sind im Vergleich zu denen von Chrom und Nickel in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß diese Aufdampfkriterien bei Chrom

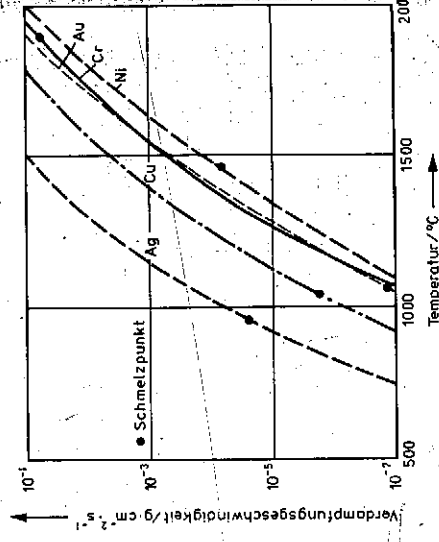


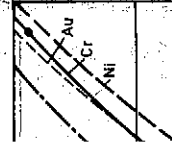
Abb. 3: Verdampfungsgeschwindigkeiten einiger für die Dünnschichttechnik wichtiger Metalle im Hochvakuum bei Temperaturen von 1000 bis 2000°C (nach Honig [11]).

eschickt,
Portion
is Schiff-

erdamp-
inwägen
werden
Die Zu-
nämlich
nur von
jelle ab,
fung die
naterials
Geome-
nperatur

fdampf-
ammen-
Quelle
im Über-
letzteren
dampfen
Gew.-%
mschiff-
isse er-
ich, das
minim-
wünsch-
Wolfram

aus Kup-
terweise
in. Die
eschwin-
vergleich
n Abb. 2
wert ist,
Chrom



0 200

an einiger
metalle im
1000 bis

und Gold weitgehend übereinstimmen, was sich auch in den ähnlichen Verdampfungs-
wärmen dieser Metalle widerspiegelt:

$C_{\text{ref}}\text{-gasf.}$	89 440 + 0,20 T (cal/mol)
$A_{\text{ref}}\text{-gasf.}$	88 280 — 2,00 T
$C_{\text{ref}}\text{-gasf.}$	80 070 — 2,53 T
$N_{\text{ref}}\text{-gasf.}$	95 820 — 2,84 T (T in °K)

Mechanisches Aufreibeverfahren

Während das Aufdampfverfahren vorwie-
gend zur Metallisierung sehr glatter Sub-
strate in dünner Schicht geeignet ist, kön-
nen relativ raue Basismaterialien auch
durch Aufreiben von Chrompulver vorme-
tallisiert werden. Dieses Verfahren eignet
sich beispielsweise für Aluminiumoxid-
Keramik mit einer Oberflächenrauigkeit
von $R_t \geq 1 \mu\text{m}$. Glattere Al_2O_3 -Substrate
sollten dagegen zuvor mechanisch oder
chemisch aufgeraut werden, beispielsweise
durch Anätzen in heißer 85%iger Phos-
phorsäure, in gepufferter verdünnter Fluß-
säure oder in einer NaOH-Schmelze.

Zur Reinigung eignen sich auch Gemische
aus Chromschwefelsäure und Flußsäure.
Bei schwer ätzbarer, hochreiner Al_2O_3 -Ke-
ramik kann eine mechanische Aufräuhung
durch Schleifen, Läppen oder Sandstrah-
len vorteilhafter sein. Auf solchermaßen
vorbehandelte und getrocknete Substrate
wird dann mit Hilfe eines mit Filz bespann-
ten rotierenden Stempels feinstes Chrom-
pulver gleichmäßig aufgetragen, wobei der
Stempel gerade so stark zu belasten ist,
daß das Chrompulver in die Oberflächen-
vertiefungen zwar eingepreßt wird, das
Substrat jedoch nicht zerbricht. Die gün-
stigste Umdrehungsgeschwindigkeit des
Stempels beträgt etwa 200 U/min.

Die Korngröße des Chrompulvers soll bei
 $< 0,5 \mu\text{m}$ liegen. Die Dicke der aufgetrie-
benen Chromschicht richtet sich nach der
Flauigkeit der Substratoberfläche und
kann beispielsweise bei angeätzter Al_2O_3 -
keramik einige μm betragen. Zur Veran-
kerung des Chroms auf dem Aluminium-
oxid-Substrat ist ein Glühprozeß erforder-
lich, der in trockener Wasserstoffatmo-
sphäre bei $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ innerhalb von
5 min eine ausreichend hohe Haftung des
Chroms bewirkt. Zu hohe Glühtemperatu-
ren und zu lange Glühzeiten sind ungeeig-
net, da sie zur verstärkten Sublimation des
Chroms führen, das im Wasserstoffstrom

fortgeführt wird. Stickstoff als Schutzgas
kann zur Nitridbildung führen, welche die
Haftung und Atzbarkeit beeinträchtigen
kann.

Vorschriftsmäßig eingesinterter Chrom-
schichten lassen sich nach Aktivierung mit
Palladiumkeimen stromlos verkupfern.
Nochmaliges Glühen über $3\text{--}5 \text{ min}$ bei
 $750\text{--}800^\circ\text{C}$ unter Stickstoff- oder Wasser-
stoffatmosphäre erhöht die Bindung der
Kupferschicht auf der Chromzwischen-
schicht beträchtlich, so daß dann galvanisch
weiterverschärft werden kann.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus,
daß mit einfachen Mitteln harteste Kupfer-
schichten auf Keramiksubstraten erzeugt
werden können. Problematisch ist jedoch
die Erzielung einer homogenen Verteilung
und gleichmäßig dicken Chromschichten auf
dem Basismaterial, was für eine über die
gesamte Substratfläche gleichmäßige Haf-
tung Voraussetzung ist.

Sonstige Abscheidungsverfahren

Der Vollständigkeit halber sollen auch an-
dere Schichtherstellungsverfahren erwähnt
werden, die zur Erzeugung dünner oder
auch dicker Chromschichten auf Nicht-
leitern herangezogen werden können. In
erster Linie ist hier die Kathodenzerstäu-
bung [13] zu nennen, die sich besonders
zur Herstellung dünner Chromschichten
eignet. Dickere Überzüge aus Chrom,
Chrom-Nickel, Chrom-Kobalt-Wolfram,
Chromcarbid und anderen chromhaltigen
Hartstoffen mit hohem spezifischem elek-
trischem Widerstand lassen sich durch
Flammspritzen [14] oder Lichtbogen-Plas-
maspritzen [15] erzeugen. Auch die Pyro-
lyse von Chromhalogeniden, -carbonylen
und anderen meist organischen Chromver-
bindungen kann dazu eingesetzt werden.
Diese als CVD-Verfahren bekannt gewor-
denen chemischen Abscheidungsverfahren
aus der Gasphase werden von Powell, Ox-
ley und Blocher [16] beschrieben.

Die stromlose Abscheidung von Chrom
aus wäßriger Lösung gelingt auf Nichtme-
tallen nicht [17] und bereitet sogar auf Me-
tallen als Basismaterial Schwierigkeiten
[18]. [19]. Eigene Versuche, Chrom gemein-
sam mit Nickel auf Pd-aktivierten Nichtlei-
tern stromlos niederzuschlagen, ergaben
Nickelschichten, die lediglich $0,1\text{--}0,2\%$
Chrom enthielten. Als Bad wurde dazu die
von West [20] vorgeschlagene Lösung mit
Hypophosphit als Reduktionsmittel ver-
wendet.

STRUKTUR

Infolge der großen Sauerstoffaffinität des Chroms und der hohen Bildungsenthalpie von Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 ($\Delta H^\circ_{298} = -269,7 \text{ Kcal/mol}$) enthalten Chromschichten, die bei Drücken $> 10^{-6}$ Torr aufgedampft werden, in steigendem Maße Cr_2O_3 [21] [22]. Nach Schwarz [23] lassen sich reine metallische Chromschichten nur dann erhalten, wenn das O_2/Cr -Konzentrationsverhältnis im Dampf $< 10^{-2}$ beträgt. Kerner [22] stellte darüber hinaus fest, daß die Oxidation des Chroms vorwiegend an der Kondensationsfläche stattfindet und der Oxidationsgrad der Schicht daher vom O_2/Cr -Verhältnis an der Kondensationsfläche abhängt.

Strukturuntersuchungen an aufgedampften

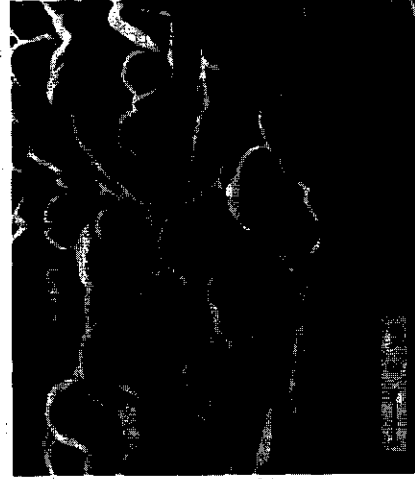


Abb. 4: REM-Aufnahme einer Cr-Au-Aufdampfschicht auf Al_2O_3 -Keramik ($R_t \sim 1 \mu\text{m}$). Die $0,5 \mu\text{m}$ dicke Goldschicht ist teilweise abgeätzt. (Kippwinkel 45°)

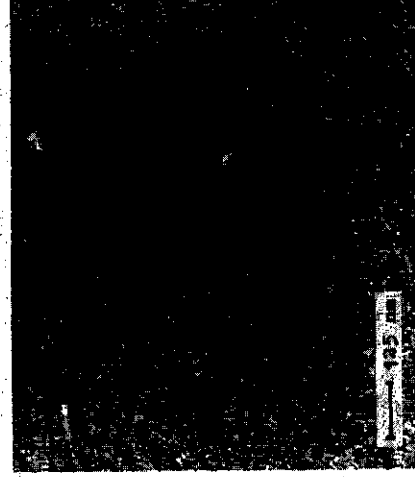


Abb. 5: Elektronenoptische Durchstrahlungsaufnahme einer dünnen aufgedampften Chromschicht auf Glas

Chromwiderständen durch Gould [24] zeigen zudem, daß die Schicht aus relativ reinen metallischen Chrominseln in einer Matrix aus Chromoxid besteht. Ähnlich wie beim Aufdampfen von Chrom allein, oxidiert dieses auch beim Aufdampfen von Chrom-Nickel und anderen Chromlegierungen, wobei der Oxidationsgrad der Schicht im wesentlichen durch den Restgasdruck, die Aufdampfrate und die Substrattemperatur bedingt wird. Nickel wird weniger stark oxidiert, da die Bildungsenthalpie von Nickeloxid NiO wesentlich geringer ist ($\Delta H^\circ_{298} = -58,8 \text{ Kcal/mol}$) als die von Cr_2O_3 .

Analytische Untersuchungen von Palmberg [25] mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie während des Sputter-Ätzens, von Frieser [26] durch Messung des Grenzwinkels sowie von Janus [27] durch Vergleich der Ätzgeschwindigkeit während des chemischen Ätzens aufgedampfter und aufgesputterter Chrom- und Chromnickelschichten zeigen deutlich, daß die Schichtzusammensetzung mit der Schichtdicke stark variiert. Danach lassen sich drei Bereiche unterscheiden, nämlich eine oxidreiche Grenzschicht zum Substrat, ein vorwiegend metallischer Schichtanteil und eine oxidische Deckschicht.

Beim Tempern der Schichten verstärken sich die oxidischen Schichtanteile, insbesondere die Chromoxidschicht zwischen Substrat und Metallschicht. Neben Cr_2O_3 konnten Ivantsev, Krivorotov und Aleksandrow [28] vor allem in der oberen Oxidschicht auch die Anwesenheit von Cr_3O_4 und CrO sowie von Chromnitrid CrN durch Elektronenbeugung nachweisen.

Auf sehr glatten Substraten, beispielsweise auf Spiegelglas, aufgedampfte Chromschichten sind im allgemeinen äußerst feinkörnig und bilden in dünner Schicht die Substratoberfläche weitgehend nach. Gleiches gilt für Chrom-Gold-Schichten, die auf Keramiksubstrate aufgedampft werden. Selbst bei relativ dicken Goldschichten bis zu $0,5 \mu\text{m}$ wird die Keramikoberfläche noch gut abgebildet (Abb. 4).

Die Kristallitgröße einer auf unbeheizten Träger aufgedampften Schicht liegt um 1 nm , wie sich aus dem Elektronenbeugungsbild abschätzen läßt (Abb. 6a). Mit zunehmender Substrattemperatur, Schichtdicke und Oberflächenglätte wächst im allgemeinen die Kristallitgröße und erreicht beispielsweise Durchmesserwerte von 15 bis 25 nm bei Aufdampfraten von 3 bis

a

Abb. 6: Elektronenbeugungsaufnahme

20 nm/s

Bei höheren Aufdampfraten

Sehr feine Kristallite

schichten (Abb. 5) und

amorpher Schicht

Streuung

ungsbildung

solche Schichten

so finden sich

wesentlich bei un-

Schichtau-

dert. Lediglich

beispielsweise

an (Abb. 6)

trierte Kristallite

Beugungs-

tritt. Die

rung der

a

Abb. 7: Elektronenbeugungsaufnahme auf Glas

[24] zeigen relativ geringer Materialabnahme, oxidierten Resten der Substratbildung, wesentlich (mol) als

Palmborg nenspektren, Grenzschichtveränderungen und Schichtdickenmessungen vor und

erhöhen, insbesondere zwischen Cr_2O_3 und Al_2O_3 Oxidation Cr_2O_3 durch

zwei-Chrom, erst feinst, die Gleichauf, werden bis noch

beheizt, liegt um, obenbeu- 6a). Mit Schicht, ist im all- erreicht von 15 on 3 bis

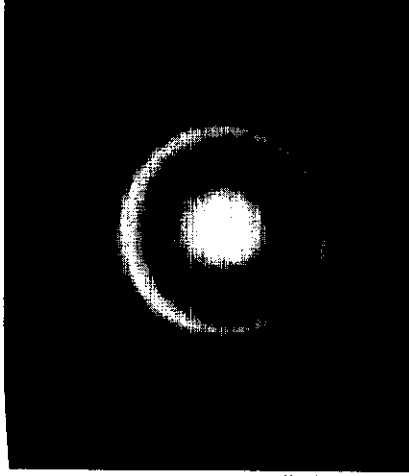


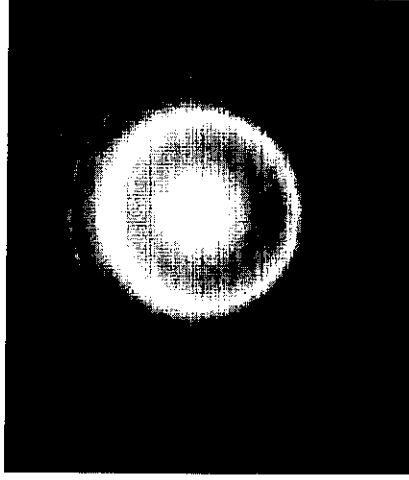
Abb. 6: Elektronenbeugungsaufnahmen auf Glas aufgedampfter, 90 nm dicker Chromschichten

20 nm/s und einer Schichtdicke von 100 nm. Bei höheren Aufdampfzeiten sinkt die mittlere Kristallitgröße.

Sehr feinkristalline und dünne Chromschichten zeigen oftmals Inselstruktur (Abb. 5) und enthalten beträchtliche Anteile amorpher Materialien, worauf die diffuse Streuung des Elektronenstrahls im Beugungsbild (Abb. 6a) hinweist. Tempert man solche Schichten im Vakuum bei 500°C, so finden sich im Elektronenbeugungsbild wesentlich mehr und schärfere Ringe als bei ungetemperten Proben, während die Schichtausbildung sich nicht wesentlich ändert. Lediglich die Kristallitgröße wächst beispielsweise von ca. 1 nm auf 4 bis 12 nm an (Abb. 6b), so daß die kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur des Chroms im Beugungsbild ausgeprägter in Erscheinung tritt. Die Ausbildung bevorzugter Orientierung der Kristallite hängt vom Substrat ab



Abb. 7: Struktur dünner Cr-Au-Doppelschichten auf Glas



a) ungetempert;
b) durch den Elektronenstrahl im Hochvakuum für 20 min auf ca. 500°C erhitzt.

und wurde von Milgram und Lu [8] beschrieben.

Auf dünnen Chromschichten aufgedampfte Goldschichten können je nach Herstellungsbedingungen und Schichtdicke in zwei verschiedenen Strukturen auftreten, nämlich mit Inselstruktur (Abb. 7a) oder als gut kristallisierte zusammenhängende Schicht (Abb. 7b). Inselstruktur wird vorwiegend bei solchen Schichten beobachtet, die bei geringer Aufdampfzeit auf stark beheizten Trägern in sehr dünner Schicht kondensiert werden. Mit zunehmender Schichtdicke wachsen die Inseln zusammen und bilden schließlich eine homogen kristallisierte Schicht.

Als Ursachen für die Inselbildung werden die hohe Beweglichkeit der Edelmetallatome auf der glatten Substratoberfläche und Spannungen in der wachsenden Schicht angesehen. Die kritische Schichtdicke, bei



a) etwa 30 nm dicke Schicht mit Inselstruktur;
b) 50 nm dicke, gut kristallisierte Au-Schicht auf 30 nm Cr

der die Inselstruktur in die geschlossene Schichtstruktur übergeht, dürfte je nach Aufdampfbedingungen zwischen 25 und 100 nm liegen. Ähnliche Effekte wurden bei Silber und Kupfer als Deckschichten beobachtet [29].

Für die galvanische Verstärkung der Leerschicht ist die Inselstruktur ungünstig, da sie die elektrische Leitfähigkeit vermindert und die Haftfestigkeit beeinträchtigt. Außerdem ist erst bei größerer Überzugsdicke von einigen μm die Ausbildung einer völlig porenfreien Schicht möglich.

EIGENSCHAFTEN

Mechanische Eigenschaften
Von den mechanischen Eigenschaften dünner Chrom- oder Chromlegierungsschichten interessieren in erster Linie die Haftfestigkeit der Cr-Schicht bzw. der Leerschicht auf dem mit Chrom bekeimten Substrat und die Abriebfestigkeit.

Die Haftfestigkeit auf Glas aufgedampfter dünner Metallschichten wurde von Benjamin und Weaver [30] nach der von Heavens [31] beschriebenen Abschabmethode untersucht, und zwar unmittelbar nach dem Aufdampfen und nach längerer Lagerung in einem Exsikkator (Tabelle 2). Danach wird die Adhäsion eines Metallfilms auf Glas — und vermutlich auch auf anderen amorphen oder oxidkeramischen Substraten — hauptsächlich durch zwei Faktoren beeinflusst, nämlich durch die Affinität des Metalls zu Sauerstoff, für die die Bildungsenthalpie des Oxids ein ungefähres Maß

darstellt, und durch die Beweglichkeit der Metallatome auf der Substratoberfläche, die im allgemeinen mit steigendem Schmelzpunkt abnimmt. Demzufolge zeigen die Metalle mit hoher Sauerstoffaffinität und hohem Schmelzpunkt eine besonders gute Haftfestigkeit, die auf die Bildung einer Oxidzwischen-schicht zwischen Substrat und Metallaufgabe zurückzuführen ist.

Die Adhäsion beruht also in diesen Fällen vorwiegend auf chemischen Bindungen, während bei Edelmetallen wie Gold und Silber nur van der Waals'sche Bindungsenergien von 2 bis 3 Kcal/mol wirksam sind. Der zur Oxidbildung erforderliche Sauerstoff wird vorwiegend vom Restgas, zum Teil aber auch vom Substrat bzw. von den auf der Substratoberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen geliefert.

Eine zusätzliche Erhöhung der Haftfestigkeit erfolgt beim Lagern oder Tempern an Luft, was auf die Diffusion von Sauerstoff durch die Metallschicht und auf die Verstärkung der Oxidzwischen-schicht zurückgeführt wird [30]. Auf nichtmetallischen Substraten, die keine oxidischen Deckschichten und keine Wasserhaut besitzen, folglich auch nicht zur Ausbildung chemischer Bindungen neigen, wird auch Chrom nur durch van der Waals'sche Kräfte gebunden. Dies zeigt der Vergleich der aufzuwendenden Scherkräfte beim Entfernen von auf Glas und auf Alkalihalogeniden aufgedampften Metallschichten (Tabelle 3).

Die Rolle dünner Chromschichten, als Haftvermittler für Edelmetallschichten zu

Tabelle 2: Haftfestigkeit auf Glas aufgedampfter Metallschichten (nach Angaben von Benjamin und Weaver [30], geändert und ergänzt).

Metall	Schichtdicke (nm)	Relative Haftfestigkeit (in willkürlichen Einheiten)		nach 600 h	Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}$	Bildungsenthalpie des Oxyds ΔH°_{298} (kcal/Grammatom O)
		anfangs	nach 50 h			
Au	10 — 130	2	2	2	1063	+1,6
Ag	10 — 160	5	5,5	8	961	— 7
Cu	13 — 50	5 (30)	30	30	1083	— 40 (— 37)
Pb	25 — 120	1	1	1	327	— 52
Sn	25 — 108	2	1	1	232	— 68
Cd	18 — 80	5	15	20	321	— 61
Zn	13 — 40	3	3,5	8	420	— 83
Al	6 — 130	7	8	70	960	— 133
Ni	10 — 30	10	40	300	1455	— 58
Mn	23 — 150	10	20	400 *	1260	— 92 (— 116)
Fe	23 — 65	100	200	> 500	1535	— 65
Cr	15 — 115	100	250	> 500	1800	— 90
Ti	10 — 30	5 (100)	350	> 500	1800	— 109
Mo	10	> 500	> 500	> 500	2620	— 65
Zr	10	> 500	> 500	> 500	1857	— 129
Mg	12 — 45	> 500	> 500	> 500	651	— 144

*) Bruchfestigkeit des Glases

Tabelle 3: Schmelzpunkt, Kristallgitterkonstante und Bindungsenergie der Metalle nach Weaver [30] [31].

Metall	Cr	Al	Cu	Ag	Au
--------	----	----	----	----	----

dienen, bei chemische fläche aus Bindung n gehen. Letz lichkeit vo metall und Chromsch bildung un erleichtert Mit einer weitig pas folglich nic gedampfte ten nur we praxisnah ken und A prüfen ka Kraft lieg 0,1 kp/12

Die Haftf lierten Gl chen auf Ag- oder bis 2 kp/ aufgedam trächlich im sphäre ge konnten v messen, c ten (Corn Haftfestig war als d rialien. Auf Quar durch vor tes Abrei male Haft 400—500 tionen:

Cr-Ag-So Auf unge dampfte Cr-Ag-So

schicht ein Dickenbereich mit optimaler Adhäsion, der bei sehr glatten und dichten Substratoberflächen mehr bei 30–50 nm und bei relativ rauen oder porigen Unterlagen zwischen 50 und einigen Hundert nm liegen dürfte.

Eine Härtung aufgedampfter Cr-Schichten läßt sich durch Tempern an der Luft, durch Elektronenbeschuß im Vakuum oder durch oberflächennahe Passivierung in Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemischen erzielen. Nach unserer Erfahrung kann die Haftfestigkeit und die Abrieb- bzw. Kratzfestigkeit durch Legierungsbildung zwischen der Chrom- und der Edelmetallaufgabe zusätzlich gesteigert werden, da durch diesen kontinuierlichen Übergang Spannungen in der Gesamtschicht abgebaut werden und beispielsweise die Härte einer Golddeckschicht durch Chromeinbau beträchtlich zunimmt.

Die Haftfestigkeit galvanisch-abgeschiedener Kupferschichten mit Chromzwischen-schichten, die durch Aufreihen von Chrompulver auf Aluminiumoxid-Keramik hergestellt wurden, kann durch Zwischenglühen der stromlos oder nur in dünner Schicht galvanisierten Substrate beträchtlich gesteigert werden (Abb. 9).

Beispielsweise erreicht die Adhäsion einer 10 μm dicken Kupferschicht nach 5 min Zwischenglühen bei 1000° C unter Wasserstoffatmosphäre Werte um 1 kp/mm². Stromlos auf Al₂O₃-Keramik niedergeschlagene Cu-Schichten haften beim Erhitzen

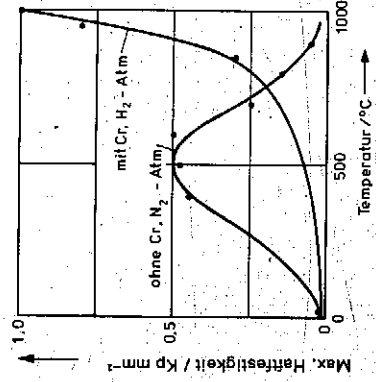


Abb. 9: Maximale Haftfestigkeit stromlos und galvanisch niedergeschlagener Cu-Schichten auf Al₂O₃-Keramik ($R_t = 1 \mu\text{m}$) mit und ohne Cr-Zwischenschicht nach 5 min Tempern in N₂- bzw. H₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Das Aufbringen der Cr-Zwischenschicht erfolgte durch mechanisches Aufreihen von feinkörnigem Cr-Pulver auf die Keramikoberfläche.

in einer Stickstoffatmosphäre ebenfalls besser als ungetemperte Schichten. Tempern unter Wasserstoff ist dafür jedoch weniger geeignet, da die Kupferoxide, auf deren Bildung die Haftfestigkeitserhöhung vermutlich beruht, dadurch völlig reduziert werden.

Die Adhäsionssteigerung von Chromschichten auf Keramiksubstraten beim Erhitzen dürfte außer auf die Oxidbildung auch auf eine Diffusion von Chrom in die Keramikoberfläche zurückzuführen sein, die nach Kehler und Pink [35] vorwiegend an den Korngrenzen bei Temperaturen > 350° C rasch zunimmt.

Ähnliche Diffusionsprozesse beobachtete Frieser [26] bei auf Glas aufgedampften Chromschichten. Auf Grund der unterschiedlichen Ätzzgeschwindigkeiten und Grenzwinkel der Schichtenfolge Chromoxid/Chrom/Chromoxid-Glas läßt sich schließen, daß die Chrom-Glas-Zwischenschicht 5–10 nm dick sein dürfte und Chrom während des Oxidationsprozesses in die Glasoberflächenschicht eindringt und ein Chromglas bildet.

Elektrische Eigenschaften

Grundsätzlich wird man von Widerstandsschichten hohen Flächenwiderstand, kleinen Temperaturkoeffizienten des Widerstands (TK) und hohe Langzeitstabilität verlangen. Für die Anwendung dünner Cr- oder CrNi-Schichten als Widerstandselemente in Dünnschichtschaltungen ist deshalb die Kenntnis ihres Flächenwiderstandes eine der Grundvoraussetzungen.

Zusammen mit anderen elektrischen Daten sind die erreichbaren Minimal- und Maximalwerte für den Flächenwiderstand chromhaltiger Schichten auf Glas in Tabelle 4 wiedergegeben. Für die weniger glatte Aluminiumoxid-Keramik (Abb. 4) als Substrat fanden wir beträchtlich höhere Schichtwiderstände bei Chrom (Abb. 10). Cr-Au-Doppelschichten mit Schichtstärken von 20 bis 60 nm Cr und 50 bis 100 nm Au weisen Flächenwiderstände von ca. 1 bis 50 $\Omega/\square$ auf.

Maßgebend für die Größe des Schichtwiderstandes sind in erster Linie das Gewicht- oder Dickenverhältnis von Au : Cr, die absoluten Schichtdicken und die Aufdampfbedingungen (Abb. 11.) Beispielsweise erhält man beim Aufdampfen auf geheizte Substrate im allgemeinen höhere Flächenwiderstände, weil dann die Legierungsbildung einheitlicher ausgeprägt ist.

Cr	Cr
Cr (50/50)	Cr (50/50)
Cr (75/25)	Cr (75/25)
CrNi (50/50)	CrNi (50/50)
Au	Au
Cr-Au	Cr-Au
Cr-SiO	Cr-SiO
*) CrNi 20/80	*) CrNi 20/80

In Legie-
lösen Fr-
durch de-
des elek-
erhöht u-
Der zwai-
TK von
von halb-
ktivem TK
Chrom-N
se Oxid-
der Ante-
die Aufd-
Beispiels-
schichtel-
200 $\Omega/\square$
 $\leq 10 \text{ Pt}$
— 55 bis
schriebe-
von CrNi
ratsquell-
Eine Ve-
des Wid-
wegnah-
Aktivier-
nungspr-
spielswe-
300° C a-
Oxidativ-
und die
rung de-
Berners-
schichtel-
die Eig-
Nickels-
sind, un-
tempera-
dampf-
daß die
sonstie-
Für die
schichte-
in der M-
besond-

ebenfalls
ten. Tem-
ür jedoch
oxide, auf
serhöhung
reduziert

Chrom-
beim Er-
idbildung
om in die
n sein, die
wiegend
peraturen

obachtete
dampfen
er unter-
ten und
Chrom-
ist sich
Zwischen-
ürfte und
prozesses
bringt und

ften
ferstands-
er, klei-
s Wider-
stabilität
tinner Cr-
tandsele-
t ist des-
widerstan-
gen.

ten Daten
nd Maxi-
nd chrom-
Tabelle 4
er glatte
als Sub-
e Schicht-
). Cr-Au-
rken von
n Au wei-
a. 1 bis

Schicht-
das Ge-
n Au : Cr,
die Auf-
Beispiels-
n auf ge-
n höhere
lie Legie-
prägt ist.

Tabelle 4: Elektrische Eigenschaften dünner Chrom- und Chromlegierungsschichten.

Material	Flächenwiderstand ($\Omega/\square$) ungelappt	gelappt	Temperatur- koeffizient des elektr. Widerstandes (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	Spez. Widerstand kompakten Materials bei 20°C ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
Cr	19,5 — 172,5	9,8 — 62,0	+ 600 bis + 6000	12,8
Cr (oxidiert)	—	10^4 — 10^4	— 1000 bis + 1000	—
Cr (nitriert)	—	50 — 10^4	— 3000 bis + 2500	—
CrNi (50/50)	10 — 400	—	± 25 bis ± 100	110 *)
Au	< 0,01 — 5	—	— 3000	2,4
Cr-Au	1 — 50	—	—	—
Cr + SiO ₂	600 — 3000	—	— 50 bis — 1000	ca. 10^3 — 10^5

*) CrNi 20/80

In Legierungen wirken bekanntlich die gelösten Fremdatome als Streuzentren, wodurch der temperaturunabhängige Anteil des elektrischen Widerstandes beträchtlich erhöht und somit der TK verringert wird. Der zwar geringe, aber immer noch positive TK von Legierungen kann durch Einbau von halbleitenden Komponenten mit negativem TK kompensiert werden. Im System Chrom-Nickel wird dies durch eine teilweise Oxidation des Chroms erreicht, wobei der Anteil an halbleitendem Cr_2O_3 durch die Aufdampfbedingungen festgelegt wird. Beispielsweise besitzen Chrom-Nickelschichten mit einem Flächenwiderstand von $200 \Omega/\square$ auf Al_2O_3 -Substraten einen TK $\leq 10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ im Temperaturbereich von -55 bis $+125^{\circ}\text{C}$, wenn sie nach dem beschriebenen Verfahren durch Verdampfen von CrNi (20/80 Gew.-%) aus einer Vorratsquelle hergestellt wurden.

Eine Verbesserung der Langzeitstabilität des Widerstandes erzielt man durch Vorratswahrnehmung aller mit geringer thermischer Aktivierungsenergie ablaufenden Umordnungsprozesse in einer Voralterung, beispielsweise durch Auslagerung bei 200 bis 300°C an Luft. Insbesondere spielt hier die Oxidation des Chroms an der Oberfläche und die damit verbundene Selbstpassivierung der Schicht eine Rolle. Wied und Berner [36] fanden eine kritische Mindestschichtdicke von ca. 10 nm, unterhalb der die Eigenschaften vorgealterter Chrom-Nickelschichten nicht mehr reproduzierbar sind, und zwar unabhängig von Substrattemperatur, Substratmaterial und Aufdampfrate. Daraus kann man schließen, daß diese kritische Schichtdicke die Diffusionsstiefe von Sauerstoff darstellt.

Für die Verwendung von Cr-Au-Doppelschichten als miniaturisierte Streifenleiter in der Mikrowellentechnik interessieren insbesondere die elektrischen Verluste, die

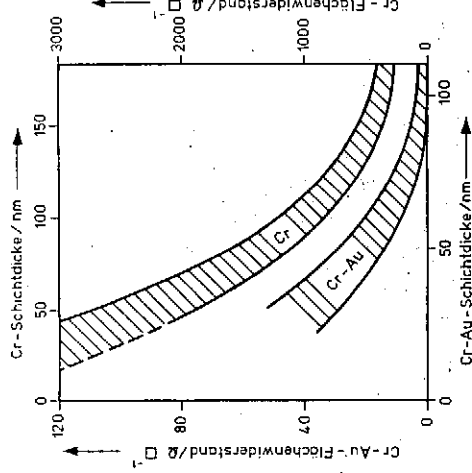


Abb. 10: Flächenwiderstand aufgedampfter Cr-Au-Schichten auf Glas ($R_t < 0,02 \mu\text{m}$) und von Cr-Schichten auf Al_2O_3 -Substraten ($R_t \leq 2 \mu\text{m}$) Aufdampfbedingungen für Cr: 10^{-5} – 10^{-4} Torr, 250°C , 1 nm/s ; für Cr-Au: 10^{-5} – 10^{-4} Torr, 300 – 200°C , Cr : Au 1 : 2.

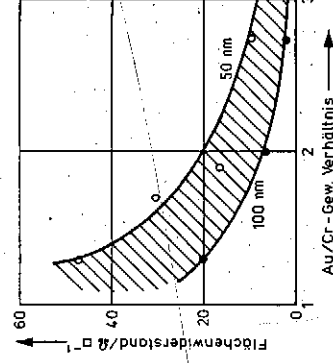


Abb. 11: Flächenwiderstand auf Glas aufgedampfter Cr-Au-Schichten (Gesamtdicke 50 bis 100 nm) in Abhängigkeit vom Gewichtsverhältnis Au:Cr Aufdampfbedingungen für Cr: 10^{-5} – 10^{-4} Torr, 300°C ; für Au: 10^{-5} – 10^{-4} Torr, 200°C .

durch die geringe Leitfähigkeit und den Skin-Effekt in der Chromschicht zustandekommt. Sobol [37] fand, daß Cr-Schichten bis zu einer Dicke von etwa 100 nm im Frequenzbereich bis zu 10 GHz keine störende Erhöhung der Verluste eines Streifenleiters bewirken. Eigene Untersuchungen konnten dies weitgehend bestätigen (Tabelle 5). Über weitere Eigenschaften und über die Anwendung von Chromschichten als Widerstände in integrierten Mikrowellenschaltungen berichten Brynner und Meland [38].

Tabelle 5: Leerlaufgüte Q_0 eines Leitungsresonators aus galvanisch verstärkten Cr-Au- bzw. Cr-Cu-Doppelschichten auf Al₂O₃-Keramik (99,5 % im Frequenzbereich von 4–5 GHz).

Cr-Schichtdicke (nm)	Schichtenfolge ($d_{Au} = 200$ nm, $d_{Cu} = 6$ µm)	Leerlaufgüte Q_0
50	Cr — Au — Cu	310
80	Cr — Cu	335
100	Cr — Au — Cu	333
160	Cr — Au — Cu	335
200	Cr — Au — Cu	275
240	Cr — Cu	293
300	Cr — Cu	183

Chemische Eigenschaften
Für die Dünnschichttechnologie und gleichermaßen für die Herstellung von Chrom- und Chromlegierungsschichten von Bedeutung. Chrom löst sich nach Aufhebung der Passivierung bereits in nichtoxidierenden Säuren, wobei die Auflösungs geschwindigkeit in der Reihenfolge $HCl > HBr > H_2SO_4 > HClO_4$ abnimmt.

Der Abbau der oxidischen Passivschicht kann durch kurzzeitige kathodische Polarisation der Cr-Schicht durch Cr^{2+} -Ionen oder durch Kontakt mit elektronegativeren Elementen wie Zink oder Aluminium induziert werden. Letzteres geschieht am besten durch Zugabe von Zinkkörnern oder -pulver zur Ätzlösung, wobei Wasserstoffentwicklung auftritt, oder durch Berührung der Schicht mit einem Al-Draht [1].

Hohe Chlorid-Ionen-Konzentrationen fördern die Aktivierung durch den Angriff des Cl^- -Ions auf die Chemisorptionsschicht und durch Substitution des adsorbierten Sauerstoffs. Daher enthalten Ätzlösungen auf der

Tabelle 6: Chemische Ätzlösungen für dünne Cr-Schichten.

Ätzlösung	Konzentration der wäßrigen Lösung	Temperatur (°C)	Ätzwgeschwindigkeit (nm/min)	Bemerkungen
1. HCl	konz. (36 %) oder verd. bis 1 : 400	20–80	150–100	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
2. HCl	50 ml (konz.)	20–80	2–150	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
3. Glycerin	50 ml (konz.)	20	80	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
4. HCl	100 ml	20–50	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
5. HCl	0–150 g/l (konz.)	20–80	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
6. AlCl ₃	1200–1400 g/l (wasserfrei)	20–80	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
7. AlCl ₃ · 6 H ₂ O	0–33 g/l (konz.)	20–80	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
8. HCl	440 g/l	20–50	30–150	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
9. Ca(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	215 g/l	20	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
10. (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	170 g/l	100–118	—	Aktivierung mit Zn- oder Al-Körnern bzw. -Draht erforderlich
11. HNO ₃	gesättigte Lösung	25–50	80–250	Keine Aktivierung erforderlich
12. K ₂ Fe(CN) ₆	1135 g/l	20–80	25–100	Empfehlenswerte Ätzlösung
13. NaOH	338 g/l	20	—	Teil 1 und Teil 2 im Verhältnis 3:1 vor Gebrauch mischen, Alterung d. Ätzbögl. nach d. Mischen
14. KMnO ₄	75 ml/l	40	40	—
15. Na ₂ PO ₄ (· 12 H ₂ O)	2 ml (konz.)	20	—	—
16. H ₂ SO ₄	200 ml (konz.)	20	—	—
17. HClO ₄	3 g	25–30	—	—
18. HNO ₃	55–100 g/l (oder gesättigte Lösung)	25–50	80–250	—
19. H ₂ SO ₄	160 g/l (konz.)	20–50	—	—
20. (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	0–7 g/l (konz.)	20–50	—	—
21. HClO ₄	164,5 g/l	25–30	—	—
22. HNO ₃	43 ml/l (70 %)	25–30	—	—
23. Na ₂ PO ₄ (· 12 H ₂ O)	220 g/l (konz.)	20–80	25–100	—
24. K ₂ Fe(CN) ₆	333 g/l (Teil 1)	20	—	—
25. NaOH	500 g/l (Teil 2)	40	40	—
26. K ₂ Fe(CN) ₆	200–350 g/l	20	—	—
27. Na ₂ PO ₄ (· 12 H ₂ O)	50–57 g/l	40	40	—
28. KMnO ₄	50–52 g/l	20	—	—
29. NaOH	20–30 g/l	20	—	—
30. KMnO ₄	40–60 g/l	20	—	—
31. Na ₂ PO ₄ (· 12 H ₂ O)	50–57 g/l	20	—	—
32. Na ₂ PO ₄ (· 12 H ₂ O)	50–52 g/l	20	—	—

Saure Ätzlösungen

Alkal. Ätzlösungen

Ätzeit/min

Abb. 12: A

dampfschicht
Temperatur
Rührung un
1) Ce(SO₄)₂
2a) 8 n-HCl
2b) 5 n-HCl

Basis von
oder Metall
ridensysteme
tration (Tab
Kraftige Red
zin, sollen
serstoff bei
schicht bew
Cer(IV)-un
mittel erfor
vierung un
schichten a
abzubauen
re Chlorid
mittel als C
es einschli
Cr₂O₃ und
cyanoferri
zu CrO₄²⁻
lischem M
Die Ätze
den Ätze
handlung
weise bew
lacks bei 2
sivierung
rung der Ä
gegenüber
Außerdem
insbesond
ferrat(III)-I
Permanga
berücksich
Hydrolyse

Abb. 12: A
dampfschicht
Temperatur
Rührung un
1) Ce(SO₄)₂
2a) 8 n-HCl
2b) 5 n-HCl

ft en
und glei-
n Chrom-
hrom- und
bedeutung.
der Passi-
den Säu-
windigkeit
> H_2SO_4

isivschicht
ische Pola-
 Cr^{2+} -Ionen
agativeren
ium indu-
ht am be-
narm oder
asserstoff-
Berührung

onen för-
ngriff des
nicht und
en Sauer-
en auf der

gen

oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich

oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich

oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich
oder Al-Kör-
forderlich

m Verhältnis
ischen, Alte-
h d. Mischen

Basis von Salzsäure zusätzlich Chloride oder Metalle der II. oder III. Gruppe des Periodensystems in möglichst hoher Konzentration (Tabelle 6).

Kräftige Reduktionsmittel, wie z. B. Hydrazin, sollen ebenso wie naszierender Wasserstoff eine Depassivierung der Chromschicht bewirken. Saure Ätzlösungen mit Cer(IV)-sulfat oder -nitrat als Oxidationsmittel erfordern im allgemeinen keine Aktivierung und vermögen auch dickere Passivschichten aus Chromoxid oder -nitrid rasch abzubauen. Während Chrom durch salzsaurer Chloridlösungen ohne starke Oxidationsmittel als Cr^{3+} -komplex in Lösung geht, wird es einschließlich seiner Oberflächenoxide Cr_2O_3 und $CrO(OH)$ durch Cer(IV), Hexacyanoferrat(III), Permanganat und Bromat zu CrO_4^{2-} oxidiert und in saurem oder alkalischen Medium leicht gelöst.

Die Ätzgeschwindigkeit hängt außer von den Ätzbedingungen auch von der Vorbehandlung der Chromschicht ab. Beispielsweise bewirkt die beim Härten des Photolacks bei 250° C verstärkte einsetzende Passivierung der Chromschicht eine Verlängerung der Ätzzeit auf mehr als das Doppelte gegenüber einer ungetemperten Schicht. Außerdem ist bei manchen Ätzlösungen, insbesondere bei alkalischer Hexacyanoferrat(III)-Lösung, aber auch bei alkalischer Permanganat-Lösung, deren Alterung zu berücksichtigen. Diese ist vorwiegend auf Hydrolysevorgänge, Carbonatbildung an

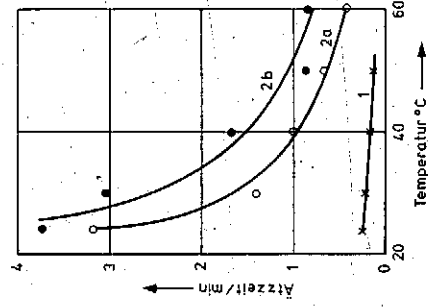


Abb. 12: Ätzzeiten für 25 nm dicke Cr-Ni-Aufdampfschichten auf Glas in Abhängigkeit von der Temperatur des Ätzmittels (Tauchätzung, ohne Rührung und ohne Warenbewegung)

1) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ 100 g/l; HNO_3 , konz. 150 ml/l
2a) 8 n-HCl
2b) 5 n-HCl

der Luft und auf photochemische Zersetzungsprozesse zurückzuführen.

Nach unseren Erfahrungen eignet sich deshalb eine salpetersaure Cer(IV)-sulfatlösung am besten zum Ätzen dünner Chromschichten, wobei sowohl Positiv- als auch Negativ-Photolacke gleichermaßen verwendbar sind. Die Chromaufnahme liegt bei der halbkonzentrierten Lösung um 3 mg/ml. Das Ausätzen 0,3 μ m breiter Linien aus der Chromschicht bereitet auf Glassubstraten keine sonderlichen Schwierigkeiten, sofern der Photolack diese Auflösung gewährleistet. Der Ätzfaktor liegt im allgemeinen um den Wert 1 oder besser, so daß die Stegbreite bei einer Schichtdicke von 100 nm um maximal 20 nm durch Unterätzung verringert wird.

Zum Ätzen von Chrom-Nickel-Legierungsschichten werden in der Literatur folgende Lösungen vorgeschlagen:

- 1) HCl, konz., heiß
- 2) HCl, 1:1 verd., 50°
- 3) HCl + Glycerin (siehe Tab. 6)
- 4) HCl + $CuCl_2$
- 5) HCl + HNO_3 + H_2O (1:1:3)
- 6) $FeCl_3$ (37—40 %)
- 7) $AlCl_3$ (ges. Lösung)
- 8) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ + HNO_3 (s. Tab. 6).

Nach eigenen Untersuchungen sind davon Eisen(III)-chlorid- und Aluminiumchlorid-Lösung sowie verdünnte Salz- und Salpetersäure-Gemische weniger brauchbar, da sie meist eine gleichzeitige Aktivierung der Chrom-Nickel-Schicht erfordern. Besser geeignet sind verdünnte Salzsäure bei erhöhter Temperatur und salpetersaure Cer(IV)-sulfatlösung (vgl. Tab. 6). Bei letzterer ist die nur schwach ausgeprägte Abhängigkeit der Ätzgeschwindigkeit von der Temperatur besonders vorteilhaft (Abb. 12). Die verwendete konzentrierte Cer(IV)-sulfatlösung besitzt beim Tauchätzen ohne Bewegung im Temperaturbereich von 25 bis 50° C eine Ätzgeschwindigkeit von 100 bis 200 nm/min.

Ein weiterer Vorteil dieser Ätzlösung ist, daß sie Gold nicht angreift, so daß eine Unterätzung von Gold-Deckschichten vermieden wird. Chrom-Gold-Legierungsschichten lassen sich durch abwechselndes Ätzen in einer Chrom- bzw. Gold-Ätzlösung ablösen. Als letztere eignet sich besonders eine annähernd gesättigte Jod-Kaliumjodid-Lösung, die auch den schwachen Grauschleier

aus Chrom-Gold zu entfernen vermag, der beispielsweise nach dem Abätzen der Chromschicht auf Al_2O_3 -Keramik zurückbleibt.

Die Verfasser danken den Herren Dr. J. Herseiner und Dr. Th. Ricker für die freundliche Überlassung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionsbeiträge. Ferner gebührt den Herren R. Apfelbach und D. Röschenhaler Dank für experimentelle Beiträge. Für die Unterstützung bei den Gütemessungen sind wir Herrn H. Thienel zu Dank verpflichtet.

Schrifttum

- [1] R. E. Szupillo: "Chromium Masks", Solid State Technology 12 (1969) 7, 49—52, und 12 (1969) 8, 58—61
- [2] L. Holland: "Thin Film Microelectronics", Chapman and Hall Ltd., London 1965
- [3] S. Middelhoek: "Metalization Process in Fabrication of Schottky-Barrier FET's", IBM J. Res. Develop., March 1970, 148—151
- [4] R. B. Belser, W. H. Hicklin: "Temperature Coefficients of Resistance of Metallic Films in the Temperature Range 25° to 600° C", J. Appl. Phys. 30 (1959), 313
- [5] D. M. Hoffman, J. Riseman: "Evaporated Chromium Films on Hot Substrates", Trans. 6th nat. Vac. Symp., Pergamon Press (London) 1959, S. 218
- [6] K. B. Scow, R. E. Thun: "A Study of Evaporated Chromium Films", Trans. 9th nat. Vac. Symp., Macmillan (London) 1962, S. 151
- [7] R. M. Chauman: "The Effect of Fabrication Variables on Chromium Thin Film Resistors", Vacuum 13 (1963), 213
- [8] A. A. Milgram, C. S. Lu: "Preparation and Properties of Chromium Films", J. Appl. Phys. 39 (1968), 2851—2856
- [9] H. P. Dibbs: "Absorption of Chromic Acid on SiO_2 ", Canad. J. Chem. 40 (1962), 585
- [10] D. Globki: "Über die Haftfestigkeit dünner Metallschichten auf Quarzoberflächen", Proc. Second Colloquium on Thin Films 1967, 386—390
- [11] R. E. Honig: "Vapor Pressure Data for the More Common Elements", RCA-Rev. 18 (1957), 185—204

Oberflächentechnik und Galvanotechnik in der Elektronik

Ein Fachbuch von Dr. A. Bogenschütz, erschienen 1971. Umfang ca. 450 Druckseiten mit 238 Abbildungen und 31 Tabellen im Text sowie 28 Tabellen in einem gesonderten Anhang und 4 Vierfarbentafeln. Kunstdruckpapier, Ganzleinen-Einband und vierfarbiger Schutzumschlag. Preis DM 114,—

zusätzlich 5,5 % Mehrwertsteuer in der Bundesrepublik Deutschland.

Zu beziehen vom Fachbuchversand des
EUGEN G. LEUZE VERLAG
D 7968 Saulgau (Württ.)
Postfach 8

- [12] D. R. Stull, G. C. Sinke: "Thermodynamic Properties of the Elements", Advances in Chemistry, Series 18, American Chemical Society, Washington 1956
- [13] F. Gaydon: "Ein Produktionsverfahren zur Herstellung dünner Schichten durch Kathodenzerstäubung im Hochvakuum", Vacuum-Techn. 15 (1963), 161—164
- [14] E. Fenner, S. Ferckel: "Das Flammgespritzen pulverförmiger keramischer Werkstoffe", Keram. Zeitschr. 18 (1966), 494—499
- [15] J. G. Solomir: "Plasmaspritzen", Techn. Rundschau Nr. 28 (1970), 3—7
- [16] C. F. Power, J. H. Oxley, J. M. Blocher: "Vapor Deposition", J. Wiley and Sons Ltd., New York 1966, S. 290—294
- [17] T. Markovic, M. Ahmedbasic: "Thermodynamische Kinetik der stromlosen Chromabscheidung", Metalloberfläche 21 (1967), 243—246
- [18] E. B. Saubestre: "Electroless Plating Today", Metal Finishing, July 1962, 49—51
- [19] K. Müller: "Herstellung metallischer Überzüge durch Reduktion" in "Stromlos erzeugte Metallüberzüge", Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (Württ.) 1964, S. 16—26
- [20] H. J. West: "Electroless Chromium Plating", Products Finishing, Jan. 1962, 58—62
- [21] A. R. Wolter: "Measurement of Metallic Film Depositions by an Optical Technique", J. Appl. Phys. 36 (1965), 2377—2381
- [22] K. Kerner: "Zur Oxidation von aufgedampften Chromschichten in einem Sauerstoff-Molekularstrahl", Advances in vacuum science and technology 21 (1967), 31—35
- [23] H. Schwarz: "Relation of Rate and Duration of Evaporation to Background Pressure for the Deposition of Thin Films in Vacuum", J. Appl. Phys. 34 (1963), 2053
- [24] P. A. Gould: "Resistivity and Structure of Chromium Thin Films", Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965), 1481
- [25] P. W. Palmberg: "On the Use of Auger Electron Spectroscopy and Inert Gas Sputtering for Obtaining Chemical Profiles", Balzers High Vacuum Report, Analytic Technique KG 3, Jan. 1972
- [26] R. G. Frieser: "The Chromium-Glass Interface", J. Electrochem. Soc. 119 (1972), 360—364
- [27] A. R. Janus: "Chemical Etch Rate Studies on Sputtered Chromium Films", J. Electrochem. Soc. 119 (1972), 392—396
- [28] A. S. Ivanisev, Ye. A. Krivorotov, L. N. Aleksandrov: "The Structure of Vacuum-deposited Chromium Films", Fiz. metal. metaloved. 30 (1970), 1162—1168 (Engl. Übersetzung)
- [29] K. Kinoshita, K. Maki, K. Takeuchi: "Coalescence of Islands in its Relation to Stress Buildup in Very Thin Metal Films", in E. Hehn, Proc. Second Colloquium on Thin Films, Budapest 1967, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen 1968, S. 116—126
- [30] P. Benjamin, C. Weaver: "The Adhesion of Evaporated Metal Films on Glass", Proc. Roy. Soc. A 261 (1961), 516—531
- [31] O. S. Heavens: "Some Factors Influencing the Adhesion of Films Produced by Vacuum Evaporation", J. Phys. Rad. 11 (1950), 355—360
- [32] C. Weaver: "Adhesion of Thin Films", 2. Europäisches Symposium "Vakuum", 1963, 193—199
- [33] C. Weaver, R. M. Hill: "Adhesion of Evaporated Aluminium Films", Phil. Mag. 3 (1958), 1402—1407, 253, 1107
- [34] E. Klokholm, B. S. Berry: "Intrinsic Stress in Evaporated Metal Films", J. Electrochem. Soc. 115 (1968), 823—826
- [35] H.-P. Kehrer, H. Pink: "Untersuchungen zur Diffusion zwischen Nickel-Chrom-Aufdampfschichten und Keramiksubstraten", Thin Solid Films 6 (1970), R 47-R 50
- [36] O. J. Wriedt, W. E. Berner, Trans. 3rd Ann. Vacuum Congr., Stuttgart 1965, S. 59 ref. in: L. J. Maisel and R. Gleng: "Handbook of Thin Film Technology", McGraw Hill Book Company, New York 1970, 16—19
- [37] H. Sobol: "Technology and Design of Hybrid Micro-wave Integrated Circuits", Solid State Techn., Febr. 1970, 49—57
- [38] R. Brymmer, E. Meland: "Thin Film Chromium Resistors for Microwave Integrated Circuits", Proc. 1969 Microelectronics Symp., C4 - 1 bis 3

**Eignung
für L**
Teil und
Von Dr. A.
und Ing. (a)

Vorbere
Während in
dieser Zeit
tung über
an Lapp-
rechten Prü
analyse, S
optische K
befaßt sich
indirekten
Rahmen w
Bestimmung
lichtmikros
tersuchung
die Rauhig

3. Prüfer
Während
schnitt
Pulvern
Untersuc
Oberfläch
zwar ind
wesentlich
Wirksam
liefern.

Die Mes
wiederun
schaffen
führlich
eines p
augenfäll
nes Poli
weiteres
hänge z
schaffen
len, Glar
se dara
Oberfläch
wird (Re
Da der
wissen
teilung
man zu
variable
fotomet
kurven
mit Ref
ausage
ableiten