

# Kristallisation

Die Kristallisation von Metallen aus dem Schmelzfluß,  
der Gasphase und durch elektrolytische Abscheidung



*Veranstalter:*

Unterkommission Metallphysik der Sektion für Physik der  
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, gemeinsam mit

der Unterkommission Kristallzüchtung der DAW,  
der Deutschen Vereinigung für Kristallographie,  
der Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute,  
der Physikalischen Gesellschaft in der DDR und  
der Chemischen Gesellschaft in der DDR

*Wissenschaftliche Leitung:*

Prof. Dr. G. E. R. Schulze

*Gesamtreaktion:*

Dr.-Ing. H. Ringpfeil, Sekretär der Unterkommission Metallphysik

Als Manuskript gedruckt

ES 20 F 9

Redaktionsschluß: 15. 6. 1968

Lektor: Friedrich Blaß

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

Satz und Druck: VEB Fachbuchdruck Naumburg (Saale) IV/26/14

Einband und Schutzumschlag: Helmut Matthieu

VLN 152-915/73/69

## Gesetzmäßig orientiertes Verwachsen dünner Schichten hochschmelzender Metalle mit kristallinen Substraten

Von H.-D. Langer, S. Meyer und H.-G. Schneider

Institut für Werkstoffkunde an der Technischen Hochschule Ilmenau

### 1. Einleitung

Die Skala der in der Mikroelektronik eingesetzten Werkstoffe erweitert sich etwa in dem gleichen Maße, wie letztere revolutionierend Eingang in die Technik findet. In Tabelle 1 sind einige hochschmelzende Metalle aufgeführt, die bisher zur Darstellung mikroelektronischer Schaltelemente und zum Teil ganzer Schaltkreise verwendet wurden. Die Metalle Ti, Nb, Mo, Ta, Re und W sind nach steigender Schmelztemperatur geordnet. In Spalte III sind einige ihrer Einsatzmöglichkeiten für die Mikroelektronik genannt. Die Oxide dieser

Tabelle 1. Anwendungsbereiche dünner Schichten einiger hochschmelzender Metalle in der Mikroelektronik

Metall	$T_{sch}/^{\circ}K$	Verwendung in Mikroelektronik	Literatur
Ti	2000	Widerstand ( $R_F = 100$ bis $2000 \Omega$ ) Sperrschichtelement in MOS-Strukturen $TiO_2$ -Dielektrikum ( $\epsilon = 40$ bis $173$ )	Mc Lean, D. A. (1959)
Nb	2223	Widerstand (supraleitend; $T_K = 0,4$ bis $10,5^{\circ}K$ ) $Nb_2O_5$ -Dielektrikum ( $\epsilon = 48$ )	Fowler, P. (1963) Lewicki, A. (1966)
Mo	2895	Leiterbahn Metallelektrode für Schottky-Barrieren	Casey, J. J.; Verderber, R. R.; Garnache, R. R. (1967)
Ta	3269	Leiterbahn Widerstand ( $R_F = 100$ bis $5000 \Omega$ ) Elektrode für Dünnschichtkondensatoren $Ta_2O_5$ -Dielektrikum ( $\epsilon = 14$ bis $28$ )	Lewicki, A. (1966)
Re	3443	Widerstand ( $R_F$ bis $25000 \Omega$ )	Hemmer, F. J.; Feldman, Ch.; Layton, W. T. (1964)
W	3653	Leiterbahn	Lewicki, A. (1966)

Metalle werden vielfach als Dielektrikum verwendet. Die Zahlenangaben in den Klammern beziehen sich bei den Widerständen auf den als Quotient aus spezifischem Widerstand und Schichtdicke definierten Flächenwiderstand  $R_F$  und bei Oxiden auf die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ .  $T_K$  bedeutet die kritische Temperatur des Überganges zur Supraleitfähigkeit bei Niob. Die in der Tabelle 1 genannten Metalle und deren Oxide zeichnen sich – in dünner Schicht auf entsprechenden Substraten aufgebracht – durch besonders stabile und reproduzierbare elektrische und mechanische Eigenschaften aus.

In der Vergangenheit kamen im allgemeinen Gläser und Keramiken mit vorkristallinem

bzw. polykristallinem Strukturzustand als Substrate für Dünnschichtschaltungen in Frage. Die auf solchen Unterlagen niedergeschlagenen Schichten liegen ebenfalls quasiamorph bzw. polykristallin vor. Ein Beispiel zu ersterem Fall zeigt Bild 1. Es handelt sich hierbei um eine auf Jenaer Gerätéglass bei Raumtemperatur aufgedampfte Tantalschicht, die von der Unterlage abgelöst und in einem Elektronenmikroskop vom Typ JEM-6A bei 100 kV Beschleunigungsspannung durchstrahlt wurde. Die Aufnahme weist einen mittleren Korndurchmesser von 20 Å nach. Bild 2 zeigt die zugehörige Elektronenbeugungsaufnahme. Die Ringreflexe sind entsprechend den geringen Kristallitabmessungen verhältnismäßig breit. Dieser Effekt wird durch Mehrfachstreuung der Elektronen in der Schicht noch unterstützt.

Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die Stabilität und die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften, die Voraussetzung für eine hohe Zuverlässigkeit der Dünnschichtschaltungen sind, in hohem Maße von der Schichtstruktur abhängen. Die Eigenschaften der entsprechenden Schaltelemente sind im Betriebszustand durch die strukturellen unterschiedlichen Diffusions-, Umordnungs- und Reaktionsmechanismen einer unkontrollierbaren, langzeitigen Alterung unterworfen.

Um eine optimale Reproduzierbarkeit des Gesamtschichtsystems – im allgemeinen bestehend aus Widerstands-, Leiterbahn-, Kondensator- und Halbleiterdünnschichtelementen – zu erzielen, liegt es nahe, einkristalline Filme zu verwenden. Diese lassen sich erfahrungsgemäß nur auf einkristallinen Substraten darstellen.

In jüngster Zeit machen insbesondere auf dem Gebiet der integrierten Dünnschichttechnik Untersuchungen dieser Art an einkristallinen isolierenden Substraten, wie etwa am synthetisch darstellbaren Saphir (d. i.  $\alpha-Al_2O_3$ ), auf denen epitaxial z. B. halbleitende Siliziumschichten einkristallin niedergeschlagen werden, gute Fortschritte.

Über die Kondensation epitaxialer Filme hochschmelzender Metalle auf einkristallinen Unterlagen ist in der Literatur bisher wenig bekannt geworden. Tabelle 2 enthält dazu die Beispiele Nb und Ta auf  $MgO$ -Spaltflächen, Mo auf Si und W auf Saphir. Allen Systemen sind verhältnismäßig hohe Substrattemperaturen für die orientierte Verwachsung gemeinsam. Die Orientierungsbeziehungen – meist einfachster Art – sind in Spalte VI angegeben. Aus den Bemerkungen in Spalte VII geht hervor, daß die Darstellung phasenreiner Schichten mit geringer Versetzungsdichte doch noch einige Schwierigkeiten bereitet.

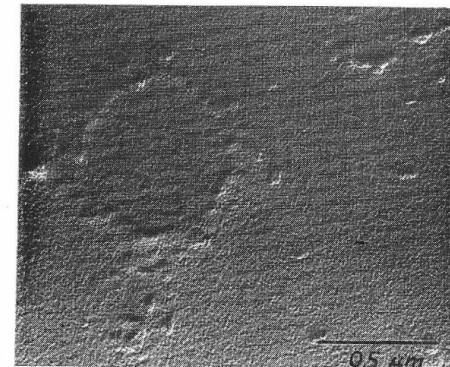


Bild 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer bei Raumtemperatur auf Jenaer Gerätéglass kondensierten Tantalschicht

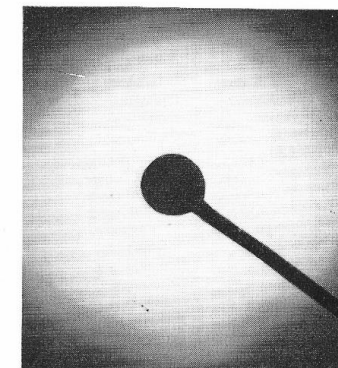


Bild 2. Elektronenbeugungsaufnahme der in Bild 1 dargestellten Tantalschicht  $U_B = 100$  kV



Tabelle 2. Epitaxiale Verwachsung einiger hochschmelzender Metalle mit einkristallinen Substraten bei unterschiedlichen Herstellungsbedingungen

Schichtmaterial	Substrat	Aufdampfrate [Ås <sup>-1</sup> ]	Substrattemperatur [°K]	Restgasdruck [Torr]	Orientierungsbeziehungen	Bemerkungen	Literatur
Nb	MgO-Spaltfläche	2 bis 120	300 300...870	5 · 10 <sup>-6</sup>	Schicht amorph {001} <sub>Nb</sub>    {001} <sub>MgO</sub> <100> <sub>Nb</sub>    <100> <sub>MgO</sub>	ohne Ausheizen; (bis 2000 Å Schichtdicke) frisch gespaltenes MgO bei 370 °K ausgeheizt; Versetzungsdichte nimmt mit steigender Substrattemperatur ab	Hutchinson, T. E. (1965)
Mo	Si	Abscheidung durch H <sub>2</sub> -Reduktion von MoCl <sub>5</sub>	600 700		{001} <sub>Mo</sub>    {001} <sub>Si</sub> {110} <sub>Mo</sub>    {100} <sub>Si</sub>	Orientierung nur bereichsweise; Schicht polykristallin; ab 1070 °K bilden sich Mo-Si-Legierungen	Casey, J. J.; Verderber, R. R.; Garnache, R. R. (1967)
Ta	MgO-Spaltfläche		570...670 970...1020	1 · 10 <sup>-6</sup>	{001} <sub>Ta</sub>    {001} <sub>MgO</sub> {001} <sub>Ta</sub>    {001} <sub>MgO</sub>	tetragonale und krz.-Phase des Ta liegen nebeneinander vor, reine krz.-Phase	Denbigh, P. N.; Marcus, R. B. (1966)
Ta	MgO-Spaltfläche	40	770...970 970...1320	4 · 10 <sup>-6</sup>	{001} <sub>Ta</sub>    {001} <sub>MgO</sub> <110> <sub>Ta</sub>    <100> <sub>MgO</sub> und {110} <sub>Ta</sub>    {001} <sub>MgO</sub> {001} <sub>Ta</sub>    {001} <sub>MgO</sub> <110> <sub>Ta</sub>    <100> <sub>MgO</sub>	Schicht grobkristallin  Mosaikstruktur im einkristallinen Film; Verkipfung der Bereiche unmeßbar klein	Marcus, R. B. (1966)
W	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Saphir)	Abscheidung durch H <sub>2</sub> -Reduktion von WF <sub>6</sub>	1270		{111} <sub>W</sub>    {1011} <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> {001} <sub>W</sub>    {1012} <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> {311} <sub>W</sub>    {1123} <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> {111} <sub>W</sub>    {0001} <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>  stets gilt: <110> <sub>W</sub>    <1120> <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	hohe Versetzungsdichte, Schicht ist durch Versetzungsanhäufungen mosaikartig strukturiert	Miller, A. A.; Manasevit, H. M.; Forbes, D. H.; Cadoff, J. B. (1966)

## 2. Heteroepitaxie von Tantal auf Wolfram

Unsere Untersuchungen beziehen sich auf die Darstellung von einkristallinen Tantal-schichten auf einkristallinen Wolframsubstraten. Ausgangsmaterial unserer Substrate waren 5 mm starke,  $\langle 110 \rangle$ -orientierte Wolframeinkristallstäbe vom Institut für Metallphysik und Reinstmetalle in Dresden, die sich durch gute Kristallqualität und hohe Reinheit auszeichnen. Mit Hilfe einer Trennschleifapparatur wurden von diesen Stäben 2 mm starke Scheibchen mit  $\{110\}$ -Orientierung der Oberfläche abgetrennt. Die Scheibchen wurden anschließend sorgfältig mechanisch geschliffen und mit 2%iger Natronlauge elektrolytisch poliert. Zur Ermittlung der Kristallqualität oberflächennaher Bereiche und der Oberflächenrauigkeit der Substrate wurden diese mit Hilfe der Elektronenbeugung im streifenden Strahlengang in einer elektronenoptischen Anlage vom VEB Carl Zeiss Jena bei 65 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Durch Verkippung des Substrates um wenige Grad gegen den Primärstrahl kann die Probe an der Peripherie teilweise durchstrahlt werden, und durch Drehen der Probe um ihre Achse kann auf diese Art der gesamte Probenrand erfaßt werden. Die Beugungsaufnahmen zeigen mehr oder weniger kontrastreiche Kikuchi-Diagramme, die einen Beweis für die gute Kristallqualität der erfaßten, oberflächennahen Probenbezirke darstellen.

Läßt man den Primärstrahl parallel zur Substratoberfläche einfallen – d. h., der Kippwinkel ist kleiner als  $1^\circ$  –, dann erhält man die Beugungsaufnahme in Bild 3. Die Reflexe des Wolframs haben eine längliche Form, wobei ihre Schwerpunkte von ihrem eigentlichen, durch die Braggsche Gleichung gegebenen Ort zur Schattenkante unsymmetrisch verschoben sind. Daraus kann auf eine durch das elektrolytische Polieren hervorgerufene, wellige, im übrigen aber glatte Oberfläche geschlossen werden, wobei der Brechungseffekt die Verlängerung und asymmetrische Verschiebung der Reflexe zur Folge hat. Proben mit dieser Oberflächengüte sind für die Epitaxie geeignet.

Als Dampfquelle diente eine Elektronenstoßanordnung, wobei das Tantal vom hängenden Tropfen bei einem Restgasdruck von  $4 \cdot 10^{-6}$  Torr verdampfte und mit einer Bedampfungsrates von  $1 \text{ \AA s}^{-1}$  auf dem in einem strombeheizten Kohleöfen befindlichen Substrat kondensierte. Die Substrattemperatur wurde im Bereich von 300 bis  $1370^\circ\text{K}$  variiert. Die Schichtdicke betrug im Mittel etwa  $550 \text{ \AA}$ , wenn man annimmt, daß der Kondensationskoeffizient in allen Fällen annähernd gleich 1 war. Die Schichtstruktur wurde röntgenographisch nach dem Laue-Verfahren und mit Hilfe der Elektronenbeugung im streifenden Strahlengang untersucht.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

In Bild 4 ist die Größe  $\log^{10} P/P_0$ , die bis auf einen konstanten Faktor mit der Übersättigung übereinstimmt, in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T$  aufgetragen.  $P$  ist konstant  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Torr und bedeutet den Dampfdruck, der mit Hilfe der gas-kinetischen Gleichung aus der Bedampfungsrates berechnet wurde.  $P_0$  ist der Gleichgewichtspartialdruck von Tantal bei der Substrattemperatur  $T$ . Hinsichtlich des strukturellen Zustandes der Schicht lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Im Bereich tiefer Temperaturen, d. h. hoher Übersättigungen, ist die Schicht polykristallin, wobei mit zunehmender Temperatur eine Kornvergrößerung zu verzeichnen ist, die sich darin



Bild 3. Beugung an Wolfram im streifenden Strahlengang.  $U_B = 30 \text{ kV}$

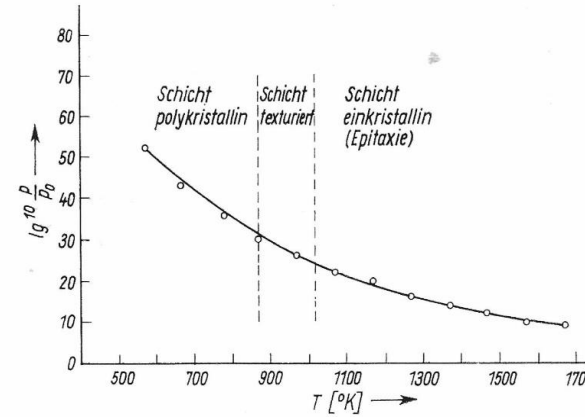


Bild 4. Darstellung der Übersättigung  $\log^{10} P/P_0$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ( $p \approx 1 \cdot 10^{-5}$  Torr). Die eingezeichneten Bereiche kennzeichnen den zugehörigen strukturellen Zustand der Schicht

äußert, daß die zunächst unscharfen Ringreflexe der Elektronenbeugungsaufnahmen schmaler werden und sich schließlich in zunehmendem Maße in Einzelreflexe auflösen.

Im Temperaturbereich von  $870$  bis  $1020^\circ\text{K}$  liegt eine mehr oder weniger ausgeprägte Textur mit  $(011)_{\text{Ta}} \parallel (011)_{\text{W}}$  vor. Oberhalb von  $1020^\circ\text{K}$  ist die Schicht einkristallin. Bild 5 zeigt dazu ein repräsentatives Einkristalldiagramm. Der besseren Übersicht wegen wurde diese Aufnahme in Bild 6 schematisch dargestellt. Die durch die großen ausgefüllten Kreise gekennzeichneten Reflexe lassen sich der kubisch-raumzentrierten Phase des Tantals zuordnen, wenn man die Gitterkonstante zu  $a_{\text{k.r.z.-Ta}} = 3,47 \text{ \AA}$  annimmt. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem zu  $a = 3,43 \text{ \AA}$  von Denbigh und Marcus (1966) angegebenen überein, der an  $300 \text{ \AA}$  starken, auf MgO-Einkristallen kondensierten Tantal-schichten gemessen wurde. Die Gitterkonstante von kompaktem, reinem Tantal beträgt  $a = 3,30 \text{ \AA}$ . Die Indizierung der Reflexe im Bild 6 weist die Verwachsungsbeziehung  $(011)_{\text{k.r.z.-Ta}} \parallel (011)_{\text{W}}$  aus. Röntgenographisch wurde das Richtungsnetz  $[011]_{\text{k.r.z.-Ta}} \parallel [011]_{\text{W}}$  bestimmt. Die Verwachsung ist einfachster Art.

Ein Teil der durch kleine ausgefüllte Kreise dargestellten Reflexe, die in der Aufnahme relativ intensitätsschwach erscheinen, läßt sich sehr genau der von Read (1965) beschriebenen tetragonalen  $\beta$ -Ta-Phase zuordnen. Die Gitterkonstanten des tetragonalen Systems sind  $a_{\beta\text{-Ta}} = 5,34 \text{ \AA}$  und  $c_{\beta\text{-Ta}} = 9,94 \text{ \AA}$ . Das Verwachsungsgesetz lautet hier  $(001)_{\beta\text{-Ta}} \parallel (011)_{\text{W}}$  mit  $[010]_{\beta\text{-Ta}} \parallel [100]_{\text{W}}$ .

Eine Anzahl von Reflexen konnten wir bisher nicht identifizieren. Möglicherweise lassen

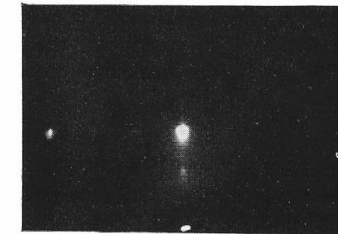
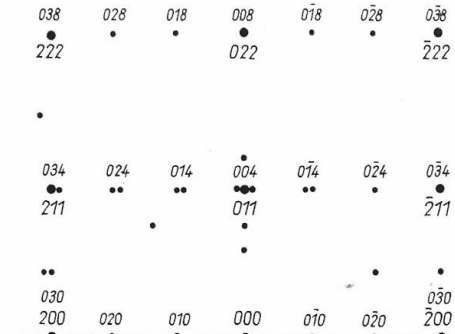


Bild 5. Einkristalldiagramm einer bei  $T = 1190^\circ\text{K}$  auf Wolfram aufgewachsenen Tantalschicht.  $U_B = 30 \text{ kV}$

Bild 6. Schematische Darstellung der Elektronenbeugungsaufnahme in Bild 5



sie auf eine in der Schicht vorhandene, verunreinigungsstabilisierte Überstruktur schließen. Die von *Villagrana* und *Thomas* (1965) publizierte Phase  $Ta_{64}C$ , deren Vorkommen wegen des als Substrathalter verwendeten Kohleöfchens nahe liegt, konnte aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da deren Struktur mit den gemessenen Netzebenenabständen nicht in Einklang zu bringen war.

Aus der Reflexverlängerung und deren asymmetrischer Verschiebung in den Elektronenbeugungsaufnahmen kann auf eine verhältnismäßig glatte, der Oberflächenstruktur der Unterlage angepaßte Schichtoberfläche geschlossen werden.

An der atmosphärischen Luft wächst auf der Tantalenschicht eine dünne, amorphe Oxidschicht auf, die in allen Aufnahmen in Form überlagerter diffuser Ringreflexe zu beobachten ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die epitaxische Darstellung von einkristallinen Schichten solcher hochschmelzender Metalle wie Tantal auf einkristallinen Substraten möglich ist, wenn – abgesehen vom Einfluß der Grenzfläche – die Übersättigung niedrig und insbesondere die Substrattemperatur hoch genug gewählt werden. Die epitaxische Verwachsung von Stoffpaarungen der Art Tantal/Wolfram, die im festen Zustand vollständig miteinander mischbar sind, wird bei diesen hohen Substrattemperaturen durch die Ausbildung einer die Passungsdifferenz ausgleichenden Mischkristallzwischen-schicht im Phasengrenzgebiet sicher begünstigt.

Die Allotropie des Tantals in dünnen Schichten ist möglicherweise auf die stabilisierende Wirkung von aus der Umgebung aufgenommenen Verunreinigungen zurückzuführen.

Die Experimente wurden zum größten Teil im Rahmen der Diplomarbeit von Herrn *H. Gubitz* durchgeführt.

#### Literaturverzeichnis

- [1] *Mc Lean, D. A.*: Microcircuitry with refractory metals (Ta, Ti). IRE, WESCON Record, pt. 6 (1959)
- [2] *Fowler, P.*: J. appl. Phys. 34 (1963), 3588
- [3] *Lewicki, A.*: Einführung in die Mikroelektronik. München, Wien: Verlag R. Oldenbourg 1966
- [4] *Casey, J. J., R. R. Verderber* und *R. R. Garnache*: J. Electrochem. Soc. 114 (1967), 201
- [5] *Hemmer, F. J., Ch. Feldman* und *W. T. Layton*: Thin film rhenium resistors. Proc. NEC (1964)
- [6] *Hutchinson, T. E.*: J. Appl. Phys. 36 (1965), 270
- [7] *Denbigh, P. N.*, und *R. B. Marcus*: J. Appl. Phys. 37 (1966), 4325
- [8] *Marcus, R. B.*: J. Appl. Phys. 37 (1966), 3121
- [9] *Müller, A. A., H. M. Manasevit, D. H. Forbes* und *I. B. Cadoff*: J. Appl. Phys. 37 (1966), 2921
- [10] *Read, M. H.*: Appl. Phys. Letters 7 (1965), 51
- [11] *Villagrana, R.E.*, und *G. Thomas*: Phys. Stat. Sol. 9 (1965), 499