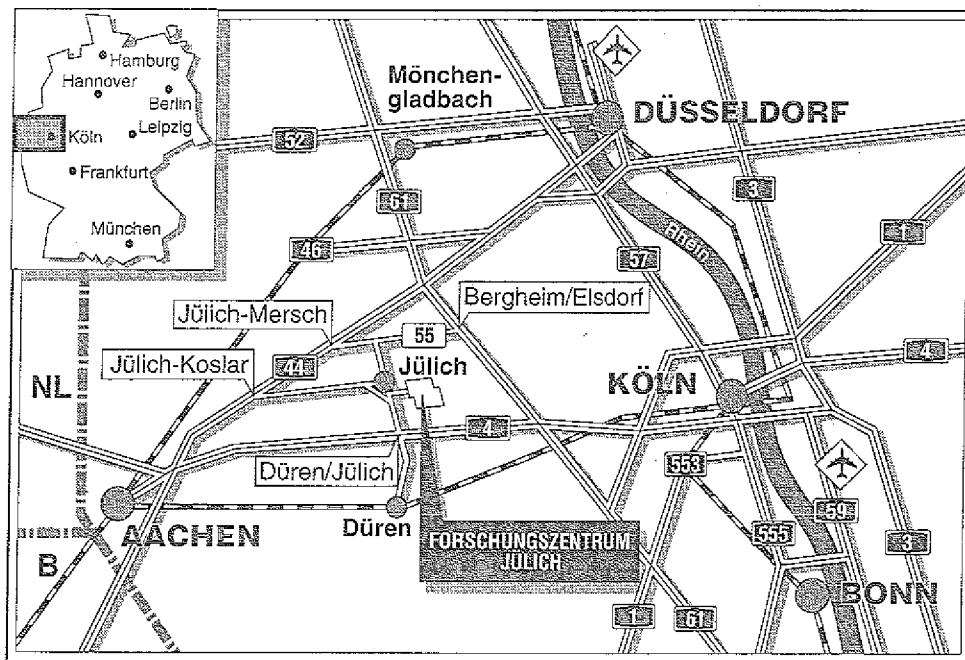


Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung des Widerstandsverhaltens
dünner Metallschichten (Ta, Nb)
und Nb/Si-Vielfachschichten**

Franciscus Sajovec



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2806

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-2806

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Handwritten text, likely a list or index, covering the upper half of the page. The text is written in a cursive script and is mostly illegible due to fading and the angle of the handwriting.

Handwritten text, possibly a signature or a short note, located in the lower middle section of the page.

Handwritten text at the bottom of the page, appearing to be a continuation of the list or index from the top, though the handwriting is very faint and difficult to decipher.

Untersuchung des Widerstandsverhaltens dünner Metallschichten (Ta, Nb) und Nb/Si-Vielfachschichten

Franciscus Sajovec

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x f(t) dt + g(x)$$

where $g(x)$ is a given function. It is shown that the function $f(x)$ is unique and that it satisfies the differential equation

$$f'(x) = g(x)$$
 and that the function $f(x)$ is continuous and differentiable. The proof is given in the appendix.

Abstract

In situ resistance measurements during the growth of ion beam sputter deposited tantalum films have been employed to elucidate the conditions necessary for the formation of either the b.c.c. (α -Ta) or the tetragonal (β -Ta) structure. Tantalum films condense at room temperature onto sputter-cleaned fused silica substrates as the β phase with resistivities ρ in the range 200-220 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. α -Ta films with ρ between 40 and 55 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ can be prepared if the films are deposited on the top of thin (more than 3 nm) niobium underlayers. The niobium underlayer thickness is very critical with respect to the nucleation process of tantalum. When it is less than 3 nm, tantalum films consisting of mixtures of α -Ta and β -Ta result. This is because niobium on fused silica nucleates first in a structure differing from the common b.c.c. structure. This phase cannot promote the nucleation of pure α -Ta. It converts to b.c.c.-Nb if the layer thickness exceeds 3 nm.

The experimental results provide the basis for a discussion of the relations between the structural changes and the resistance of the growing films. To evaluate the electrical properties of the films the well-known Fuchs-Namba relation was applied.

In situ resistance-isotherms of Nb/Si multilayers were performed at temperatures between 250-300° C, in a hydrogen and argon atmosphere, in order to study the kinetics of nucleation and growth of NbSi₂. The results were discussed using Avrami's theory of phase transformations. The characteristics of the transformation are not affected by the gas atmosphere but by the transformation time. Under hydrogen the transformation time is approximately twenty times longer than the time under argon.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften der untersuchten Systeme	3
2.1	Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Tantal- und Niobfilmen	3
2.2	Die Silizide NbSi ₂ und TaSi ₂ : Strukturelle und elektrische Eigenschaften	5
3	Ziel der Arbeit und experimentelles Vorgehen	11
4	Experimentelles	13
4.1	Die UHV-Apparatur	13
4.2	Herstellungsprozeß der Metallschichten und Metall-Silizium Vielfachschichten	17
4.3	Widerstandsmessungen	19
4.3.1	In-Situ Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen	19
4.3.2	Ex-Situ Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen	24
4.3.3	Messung der Widerstandsisothermen nach der Schichtdeposition.	26
4.4	Präparationstechnik für Vielfachschichten hoher Qualität	28
4.4.1	Abstrahlcharakteristik der Targets (Ta, Si) unter 1 keV Ar ⁺ -Ionenbeschuß	28
4.4.2	Ermittlung der Eichfaktoren	31
4.4.3	Test der Kalibrierung	38
5	Meßergebnisse	41
5.1	Strukturelle Untersuchungen an Tantalfilmen bei Raumtemperatur	41
5.2	Bestimmung der Verunreinigungen in den Tantalfilmen mittels der Ionenmikrosonde (SIMS)	48
5.3	Strukturelle Untersuchungen an Niobfilmen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen	50
5.4	Untersuchungen an Nb-Si-Vielfachschichten	55

5.4.1	In-Situ Widerstandsmessungen an Nb-Si-Vielfachschichten unter verschiedener Tempergasatmosphäre	55
5.4.2	Widerstandsisothermen gemessen an Nb-Si-Vielfachschichten unter verschiedener Tempergasatmosphäre	60
6	Diskussion der In-Situ Widerstandsmessungen	68
6.1	Theorie und Modell: die Fuchs-Namba Beziehung	68
6.1.1	Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten	69
6.1.2	Die Nukleation der beiden Tantal-Modifikationen: α -Tantal und β -Tantal	75
6.1.3	Die Phasenumwandlung in extrem dünnen Niobfilmen: Existenz einer neuen Phase ?	77
6.2	Das Nukleationsverhalten der Nb-Si-Vielfachschichten unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre	78
7	Zusammenfassung der Ergebnisse	84
	Literaturverzeichnis	86
	Danksagung	89

*Wer wirklich etwas erreichen will,
der findet einen Weg.*

Die anderen eine Entschuldigung.

1. Einleitung

Dünne Schichten und Schichtsysteme spielen eine immer bedeutendere Rolle in der heutigen Mikroelektronik. Wichtige Elemente der integrierten Schaltkreise, wie Zuleitungen, Kontakte zu Bauelementen und Gateelektroden liegen in Form dünner Schichten vor, wobei vielfach reine Metalle und Silizide eingesetzt werden. Die Aufgabe der Metallisierung ist die sichere Herstellung von Kontakten zu Bauelementen und die Bereitstellung guter elektrischer Verbindungen zwischen den Bauelementen.

Das Nukleations- und Wachstumsverhalten dünner Metallfilme und Metall-Silizium Vielfachschichtsysteme ist deshalb von grundlegender physikalischer und technologischer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit befaßt sich konkret mit der Deposition von dünnen Tantal- und Niobfilmen bzw. von Vielfachschichtsystemen aus Silizium und einem dieser beiden Metalle.

Dünne Schichten aus Tantal und Niob sind für verschiedene Anwendungen wichtig, z.B. Dünnschichtkapazitäten und Widerstände /1.1/. Das Oxid des Tantals (Ta_2O_5) hat fast ideale dielektrische Eigenschaften und findet technologisch als Tunnelbarriere in sog. supraleitenden "tunnel junctions" /1.2/ seine Anwendung. Weiter sind Vielfachschichten aus diesen Übergangsmetallen und Silizium ein Ausgangsprodukt für die Herstellung von Siliziden.

Silizide sind intermetallische Metall-Silizium-Verbindungen, die als Metallisierungsschichten bei der Höchstintegration von Bauelementen eingesetzt werden /1.3/. Fast alle Metalle des Periodensystems bilden in einer Festkörperreaktion mit Silizium ein oder mehrere Silizide, wobei hauptsächlich die Metalle der Gruppen IVb bis VIIIb zum Einsatz kommen /1.4/. Die Silizide ersetzen in den integrierten Schaltkreisen Aluminium und Poly-Silizium. Mit zunehmender Miniaturisierung der Strukturen erweist sich ihre höhere thermische und chemische Stabilität im Vergleich zu Aluminium und ihr geringerer Widerstand im Vergleich zu Poly-Silizium als Vorteil. Die höhere thermische und chemische Stabilität verhindert unerwünschte Reaktionen zwischen den Metallisierungsschichten und den Bauelementen bei der Erwärmung der Chips in nachfolgenden, fertigungsbedingten Prozeßschritten und der Erwärmung während des Betriebs

der Schaltkreise. Der bedeutend geringere Widerstand im Vergleich zu Poly-Silizium verkleinert die RC-Konstante und läßt somit höhere Schaltgeschwindigkeiten zu /1.3/.

Silizide aus Hartmetallen wie Tantal, Niob, Molybdän und Wolfram haben die gewünschten Eigenschaften der Hochtemperaturfestigkeit und der hohen elektrischen Leitfähigkeit, da sie sehr hohe Schmelzpunkte besitzen und überdies metallisch leitend sind. Die physikalischen Eigenschaften dieser Silizide werden stark von der Zusammensetzung beeinflusst, die daher genau kontrolliert werden muß. Hier bietet sich die Herstellung mit Hilfe von Vielfachschichten an, da das Metall-Silizium Verhältnis direkt durch die Variation der Einzelschichtdicken eingestellt werden kann. Um in der anschließenden Festkörperreaktion kurze Reaktionszeiten zu erhalten, müssen die Einzelschichtdicken sehr dünn gewählt werden, was mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden ist.

Das Silizid bildet sich in einer Festkörperreaktion, die bei hohen Temperaturen eingeleitet wird. Vom technologischen Standpunkt her sind jedoch niedrige Reaktionstemperaturen und kurze Reaktionszeiten erwünscht, um zu starke Reaktionen zwischen den Metallisierungsschichten und den Bauelementen zu vermeiden und Spannungen, die durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten entstehen, zu verringern. Von grundlegender Bedeutung ist es daher, die Reaktionskinetik der Festkörperreaktion zu verstehen bzw. Einsichte in das Nukleations- und Wachstumsverhalten der Silizide zu bekommen.

Zu diesem Zweck sollte in dieser Arbeit anhand des Niobdisilizids das Nukleations- und Wachstumsverhalten dünner Vielfachschichtpakete unter Variation der Prozeßparameter untersucht werden. Als Voraussetzung für diese Messung sollten zunächst die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der einzelnen Metallschichten untersucht werden, um festzulegen, welche Prozeßparameter für die Entwicklung der unterschiedlichen Dünnschichtmodifikationen verantwortlich sind.

Aus all diesen Überlegungen ergibt sich die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, die, nach der Vorstellung der Grundlagen der verwendeten Systeme, kurz in Kapitel 3 dargestellt wird.

2. Eigenschaften der untersuchten Systeme

2.1 Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Tantal- und Niobfilmen

Tantalfilme können in zwei verschiedenen Modifikationen hergestellt werden: das kubisch raumzentrierte Tantal (bcc-Ta), im folgenden α -Tantal genannt, und das tetragonale Tantal, im folgenden β -Ta genannt. Beide Phasen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer strukturellen und elektrischen Eigenschaften /1.1/.

Massive Tantaleinkristalle haben bcc-Struktur mit einer Dichte von 16.6 g/cm^3 und einem, laut der JPCDS-Tabelle (Phasennummer: 4-788), Gitterparameter von 0.33058 nm . Dieses α -Ta wird bei 4.4 K supraleitend. Es besitzt einen spezifischen Widerstand ρ von $13.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ bei RT.

Der Widerstandstemperaturkoeffizient α liegt bei $+3800 \text{ ppm/K}$. Die elektrischen Eigenschaften gesputterter α -Ta Filme sind hiervon deutlich verschieden. Man findet, je nach Herstellungsverfahren und Prozeßparameter, spezifische Widerstände im Bereich 24 bis $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ und Widerstandstemperaturkoeffizienten im Bereich $+500$ bis 1800 ppm/K .

β -Ta wird, im Gegensatz zu α -Ta, nur in Form dünner Schichten gefunden (eine Ausnahme ist bekannt, wo β -Ta auch in Bulk-Form hergestellt wurde /2.1/). Diese Dünnschichtphase hat eine etwas kleinere Dichte von circa 15.9 g/cm^3 und kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit den, laut der JPCDS-Tabelle (Phasennummer: 25-1280), Gitterparametern $a = 0.10194 \text{ nm}$ und $c = 0.5313 \text{ nm}$. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung liegt bei circa 0.5 K . Weiter hat β -Ta einen spezifischen Widerstand von circa $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ und weist, wie auch der negative Widerstandstemperaturkoeffizient, der im Bereich $-(200-100) \text{ ppm/K}$ liegt /2.2, 2.3/ zeigt, ein nichtmetallisches Verhalten auf.

Für die Nukleation und das Wachstum der jeweiligen Phase spielen der Substrattyp, die Beschaffenheit der Substratoberfläche und deren Vorbehandlung eine entscheidende Rolle /2.4/. So wurde gezeigt, daß oxidische Substrate wie u.a. Glas, Quarzglas, Saphir und Si(100),(111) zur Ausbildung der β -Ta Phase führen, während Substrate wie u.a. Au, Pt und Be zur Nukleation der α -Ta Phase führen. Auch sind Substrattypen wie z.B. Si_3N_4 und Ta_2N bekannt, die je nach Vorbe-

handlung der Oberfläche die Nukleation der α -Phase, der β -Phase oder Mischungen der beiden Phasen ermöglichen. Phasenumwandlungen während des Schichtwachstums wurden ebenfalls beobachtet /2.3/. Vom technologischen Standpunkt her ist es wichtig, die charakteristischen Eigenschaften während des Schichtwachstums zu bestimmen, um den Einfluß der unterschiedlichen Prozeßparameter zu verstehen. In dieser Arbeit wird eine Technik vorgestellt, die die reproduzierbare Herstellung der beiden Tantal-Modifikationen auf Quarzglas- und Siliziumsubstraten ermöglicht.

Massive Niobeinkristalle sind kubisch-raumzentriert mit der Strukturberichts-klassifikation A2. Laut der JCPDS-Tabelle (Phasennummer: 16-1) weicht der Gitterparameter ($a = 0.330656$ nm) des bcc-Niobs weniger als 0.022% von dem Gitterparameter des kubischen Tantals ab. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung liegt bei 9.3 K und der spezifische Widerstand beträgt bei RT circa $14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Weiter ist bekannt, daß dünne Nb-Filme, je nach Substrattyp und Herstellungsverfahren, in der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) kristallisieren /2.5, 2.6/. Die elektrischen und strukturellen Eigenschaften dieser Dünnschichtmodifikation sind deutlich verschieden von denen der bcc-Struktur. So wird fcc-Nb erst unterhalb von 1.5 K supraleitend. Der Gitterparameter liegt im Bereich zwischen 0.396-0.442 nm.

2.2 Die Silizide NbSi_2 und TaSi_2 : Strukturelle und elektrische Eigenschaften

Im folgenden sollen die in dieser Arbeit untersuchten Silizide aus Niob und Tantal kurz vorgestellt werden. Wie aus dem Phasendiagramm /2.7/ in Abb. 2.1 erkennbar ist, bilden Niob und Silizium, je nach Zusammensetzung, eine ganze Reihe von Phasen. Dabei ist NbSi_2 die siliziumreichste Phase, die dann auch als Gleichgewichtsphase bei dünnen Silizidfilmen auf Siliziumsubstraten gefunden wird.

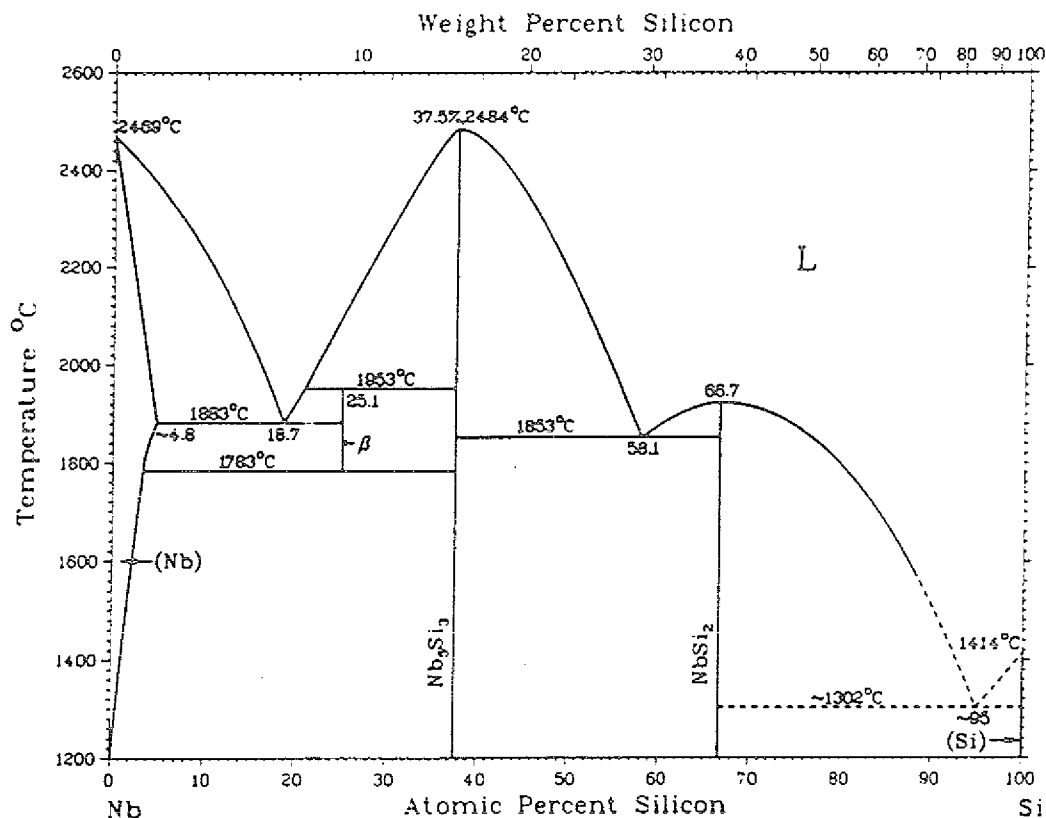


Abb. 2.1 Phasendiagramm von NbSi_2 /2.7/. Die hexagonale NbSi_2 -Phase hat einen sehr engen Existenzbereich.

NbSi_2 bildet ein hexagonales Gitter mit neun Atomen in der Elementarzelle und

den Gitterparametern $a = 0.478 \text{ nm}$ und $c = 0.656 \text{ nm}$ (JPCDS-Tabelle; Phasennummer 8-450). Das Niobatom hat die Koordinationszahl 14. Die Strukturklassifikation ist C-40; der Prototyp dieser Struktur ist CrSi_2 und ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt [2.8/].

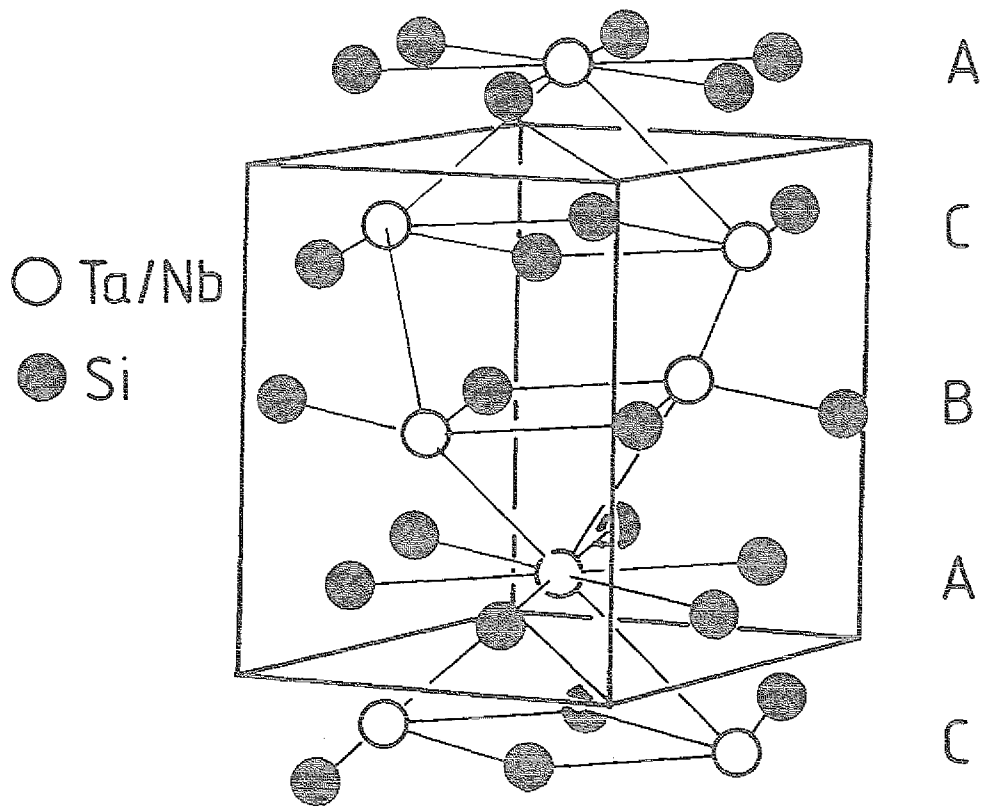


Abb. 2.2. Elementarzelle des hexagonalen TaSi_2 bzw. NbSi_2 [2.8/]. Die hexagonale Kristallstruktur ist das Ergebnis der ABCA-Stapelfolge. Die Netzebenen mit den 6er-Siliziumringen liegen in den (001)-Ebenen und sind am Rand mit A, B und C markiert.

Man kann sich das Kristallgitter von NbSi_2 aufgebaut denken aus einer Schichtung von Atomebenen in der Stapelfolge ABC, in denen jeweils ein Niobatom von einem Secherring aus Siliziumatomen umgeben ist. Die Stapelung unterscheidet sich insofern von anderen dichtestgepackten hexagonalen Strukturen (hcp), daß die Atome in den Ebenen B und C nicht die tetragonalen Lücken in

der jeweils darunterliegenden Ebene auffüllen, sondern die trigonalen Positionen einnehmen /2.9/. Die Raumauffüllung der C-40 Struktur ist demzufolge kleiner als die der regulären hcp-Struktur, aber größer als die der bcc-Struktur.

Eine Methode zur Herstellung von NbSi_2 -Filmen geht von der sequentiellen Zerstäubung (Sputtern) des Metalls (Niob) und des Siliziums aus, wobei die Konstituenten abwechselnd, mit festgelegten Einzelschichtdicken, bis zur gewünschten Gesamtdicke abgeschieden werden. In den meisten Fällen liegt dabei Silizium als amorphe Schicht vor, während die Metalle eine feinkristalline Morphologie aufweisen. Die Herstellung mit Hilfe von Vielschichten erweist sich als besonders vorteilhaft, weil das Metall-Silizium Verhältnis direkt durch die Variation der Einzelschichtdicken eingestellt werden kann. Alternative Methoden sind das sog. "Cosputtern" und das "Legierungssputtern", bei denen durch gleichzeitige Zerstäubung eines Nb- und Si-Targets, bzw. die Zerstäubung eines NbSi_2 -Targets eine amorphe NbSi_2 -Mischung auf ein Substrat abgeschieden wird /2.10/. Eine "quasi-amorphe" Mischung läßt sich aber auch durch die Deposition von Vielschichten mit extrem kleinen Einzelschichtdicken erreichen. Die Verbindung NbSi_2 bildet sich in allen Fällen in einer anschließenden Festkörperreaktion, für die eine Temperung der Schichten bei Temperaturen $T \geq 950 \text{ K}$ notwendig ist.

Abb. 2.3 zeigt anhand einer in-situ Widerstandsmessung bei der Temperung einer amorphen $\text{NbSi}_{2,8}$ -Schicht, daß im Bereich um 270° C bereits mikrokristallines NbSi_2 entsteht, aber erst oberhalb von 600° C , durch das Anwachsen der gebildeten Kristallite, ein Niobsilizid mit ausgeprägter Kristallinität und entsprechend geringerem Widerstand gebildet wird /2.10/. Die niedrigsten Werte des spezifischen Widerstandes von NbSi_2 -Schichten ($\approx 50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, /2.11/) erhält man, weitgehend unabhängig von der Depositionsart, erst nach Temperungen bei Temperaturen zwischen 700° C und 1000° C .

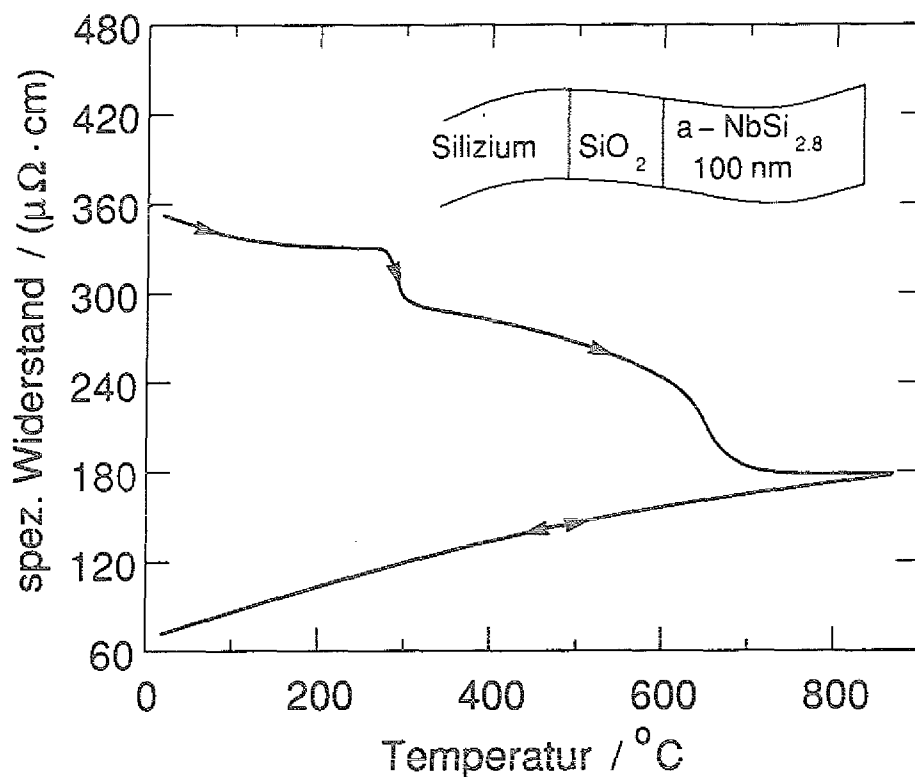


Abb. 2.3 In-situ Widerstandsverlauf einer amorphen $\text{NbSi}_{2.8}$ -Schicht auf oxidiertem Silizium als Funktion der Temperatur /2.10/. Die Heizrate betrug 1.5°C/min .

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte Silizid ist TaSi_2 . Die siliziumreichste Phase aus Tantal und Silizium bildet sich ebenfalls als Gleichgewichtsphase bei dünnen Silizidfilmen auf Siliziumsubstraten aus. TaSi_2 kristallisiert in derselben hexagonalen Struktur wie NbSi_2 , jedoch mit den Gitterparametern (JPCDS-Tabelle; Phasennummer: 38-483) $a = 0.47821 \text{ nm}$ und $c = 0.65695 \text{ nm}$. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Herstellung von TaSi_2 geht wiederum von dem Aufstauen von Ta/Si-Vielfachschichtpaketen aus, wobei die Formierung zu kristallinem TaSi_2 in einer nachfolgenden, thermisch aktivierten Festkörperreaktion stattfindet.

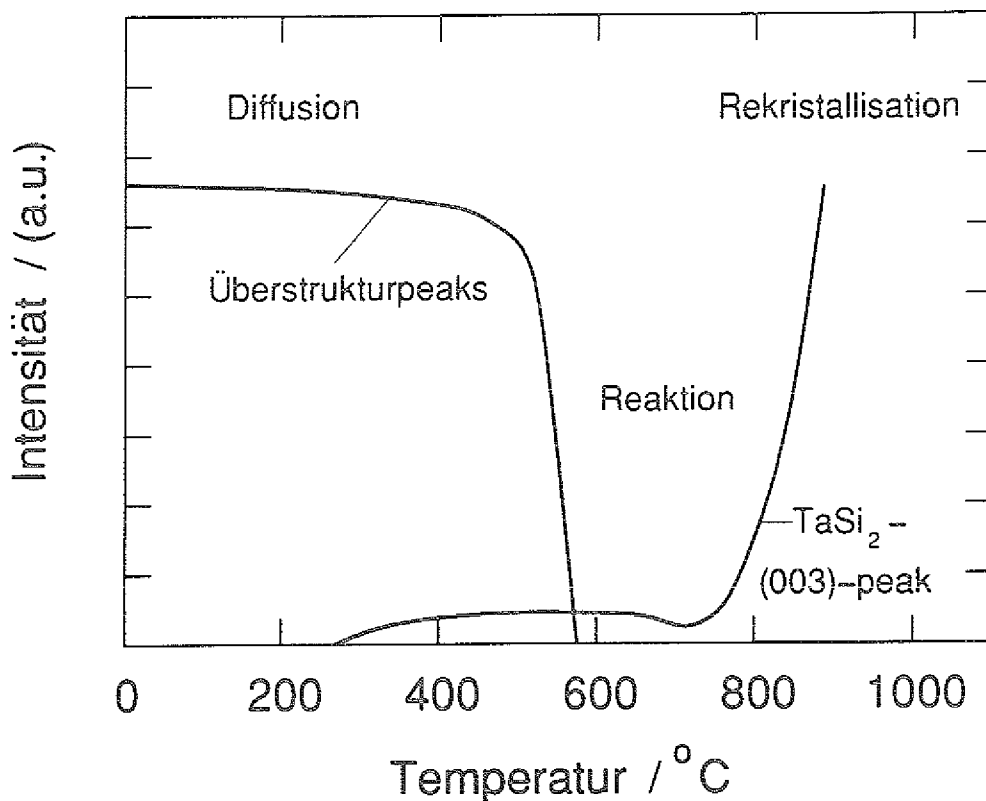


Abb. 2.4 Formierung von TaSi₂ aus amorphen Ta/Si-Doppelschichtpaketen, bestehend aus jeweils 3 nm Ta und 7 nm Si [2.12].
 Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurden die Intensitäten der Doppelstrukturreflexe und des (003)-Reflexes des hexagonalen TaSi₂ als Funktion der Formierungstemperatur bestimmt.

Abb. 2.4 zeigt das Wachstums- und Reaktionsverhalten eines Ta/Si-Vielfachschichtpaketes [2.12]. Die eindimensionale, künstlich erzeugte Gitterperiodizität wird mit zunehmender Temperatur durch die Interdiffusion der einzelnen Schichten allmählich aufgelöst. Die Reaktion zu mikrokristallinem TaSi₂ findet im Temperaturbereich zwischen 270° C und 650° C statt. Oberhalb von 780° C bildet sich schließlich aus der mikrokristallinen Schicht eine grobkristalline, vorzugsorientierte TaSi₂-Schicht aus. Ähnliche Befunde bezüglich des Temperaturbereichs, in dem der Kristallisationsprozeß anfängt, ergaben sich für amorphe TaSi₂-Schichten, wobei die Kristallisationstemperaturen zwischen 300° C und 400° C lagen.

Die niedrigsten Werte des elektrischen Widerstandes ($40\text{--}55\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$) werden, weitgehend unabhängig von der Depositionsart, erst nach Temperungen bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C erhalten. Das Widerstandsverhalten von TaSi_2 ist, ebenso wie das von NbSi_2 , rein metallisch. Das Restwiderstandsverhältnis $R(300\text{ K})/R(4.2\text{ K})$ liegt, je nach vorliegender Mikrostruktur, Stöchiometrie und Verunreinigungskonzentration, zwischen 3 und 10 /2.14/. Die Beobachtung, daß der Widerstand und das Restwiderstandsverhältnis empfindlich auf Abweichungen von der idealen Zusammensetzung ($\text{Si}/\text{Ta} = 2$) reagieren /2.15/, ermöglicht, im Zusammenhang mit einer RBS-Analyse (Rutherford Backscattering Spectroscopy), eine genaue Kalibrierung der Stöchiometrie.

Bei den meisten Siliziden der Übergangsmetallen die nach obiger Technik hergestellt werden, ist das Transformationsverhalten von der amorphen Phase zur Silizidphase Keimbildungs- und Wachstumsbestimmt. Da sowohl amorphes Silizium und die Übergangsmetalle Ta, Nb und V Wasserstoff lösen, stellt sich die Frage, ob das Reaktionsverhalten von Metall-Silizium Vielfachschichten durch die Aufnahme von Wasserstoff beeinflußt werden kann. Mögliche Hinweise, daß Wasserstoff das Reaktionsverhalten von Silizidschichten und metallischen Legierungen beeinflussen kann ergeben sich aus verschiedenen Arbeiten /2.16, 2.17/.

3. Ziel der Arbeit und experimentelles Vorgehen

Eines der Hauptziele dieser Arbeit war, Silizide aus Tantal und Niob mit variabler Stöchiometrie reproduzierbar herzustellen. Zur Präparation von Vielfachschichten aus diesen Metallen und Silizium sollte eine Sputteranlage eingerichtet und optimiert werden, in der diese Materialien durch Ionenbeschuß auf ein Substrat aufgestäubt werden konnten. Um großflächig homogene Schichten herzustellen, sollte zuerst die Abstrahlcharakteristik der zerstäubten Atome untersucht werden.

Die elektrischen und morphologischen Eigenschaften der Silizide werden deutlich von der Zusammensetzung beeinflusst, die daher genau kontrolliert werden muß. Dies verlangt in der Praxis die Deposition von einigen zehn bis hundert Metall-Silizium Doppelschichtpaketen mit äußerst regelmäßiger Schichtabfolge. Daher sollte der gesamte Prozeß mit Hilfe einer Rechnersteuerung automatisiert werden. Zur Charakterisierung der Multilayer (z.B. Grenzflächenrauigkeit und Multilayer-Periode) sollten SAXS- und TEM-Analysen eingesetzt werden.

Die UHV-Anlage sollte so konzipiert werden, daß der Herstellungsprozeß mittels "in-situ" Widerstandsmessungen kontrolliert werden konnte. Da die Filmeigenschaften im wesentlichen durch die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands charakterisiert sind, stellen "in-situ" Widerstandsmessungen eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, die verschiedene Prozeßparameter während des Sputterns zu kontrollieren und festzulegen. Weiterhin gibt diese Methode wichtige Aufschlüsse über den Zustand der Substratoberfläche vor dem Sputtern. Es sollte untersucht werden, welche Prozeßparameter für die Entwicklung der verschiedenen Modifikationen der gesputterten Metallfilme (Ta, Nb) verantwortlich sind. Der Widerstandsverlauf der Metallfilme während des Schichtwachstums sollte anhand der Sondheimer- bzw. der Fuchs-Namba-Relation beschrieben werden, wobei die nach den Modellen berechneten Parameter, wie z.B. der spezifische Widerstand, die mittlere freie Weglänge und die Oberflächenrauigkeit, mit den experimentell beobachteten mikrostrukturellen Eigenschaften der Filme korreliert werden sollten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, das Nukleations- und Wachstumsverhalten

von NbSi_2 , das bei Temperung eines Nb-Si-Vielfachschichtpaketes gebildet wird, zu untersuchen. Konkret sollte der Unterschied im Nukleations- und Wachstumsverhalten von NbSi_2 bei Temperung unter Wasserstoff und Argon erfaßt werden. Aussagen über den Nukleations- und Wachstumsmechanismus sollten im Rahmen der von Avrami /5.8/ beschriebenen Transformationstheorie erhalten werden. Als experimentelle Methode zur Bestimmung des Transformationsverhaltens war die Messung von "in-situ" Widerstandsisothermen geplant.

4. Experimentelles

4.1 Die UHV-Apparatur

Zur Herstellung der Einfach- und Vielfachschichten mittels Ionenstrahlzerstäubung wurde eine UHV-Apparatur verwendet, die in Abb. 4.1 schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus drei Edelstahlteilen, und zwar aus einer doppelwandigen, wassergekühlten Glocke, einem Zwischenring und einem Basisteil. Die Anlage wird über zwei Turbomolekularpumpen (Balzers/Pfeiffer TPU 330, Saugvermögen: 330 l/s; Leybold Heraeus TURBOVAC 1000, Saugvermögen: 1000 l/s) evakuiert. Zur Erzeugung eines ölfreien Vorvakuums dienen zwei Drehschieberpumpen, in deren Saugleitungen Katalysatorfallen (Balzers URB 040) angebracht sind. Der Vorvakuumdruck wird mit einem Wärmeleitungs-Vakuummeter (Balzers TPR 010) gemessen. Zur Messung des Basisdrucks im Rezipienten sowie des Drucks während des Sputterprozesses dienen zwei UHV-Ionisationsmessröhren (Balzers IMR 103).

Im Basisteil sind eine Titansublimationspumpe (Varian Mini Ti-Ball) und eine Kühlfalle angebracht, die mit flüssigem Stickstoff eingekühlt wird. Im Zwischenring befindet sich zur Bestimmung der Restgaszusammensetzung ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMA 140). Als weitere Komponente ist ein IR-Strahler (FISONS IB 050) angebracht, der zur Ausheizung der Anlage bis 170° C verwendet wird.

Die Glocke enthält eine Vielzahl von Komponenten, die im folgenden kurz erläutert werden:

(a) Zwei Kaufmann-Ionenquellen (Commonwealth Scientific Corporation: 3 cm. Durchmesser) : die erste der beiden Quellen ist direkt auf das jeweilige Sputtertarget gerichtet und mit einem fokussierenden Molybdängitter bestückt. Der Abstand zwischen Ionenquelle und Targetoberfläche beträgt etwa 10 cm. Die zweite Quelle ist direkt auf das Substrat gerichtet und mit einem kollimierenden Kohlenstoffgitter versehen. Das Sputtergas zur Versorgung der beiden Ionenquellen gelangt über ein Gaszulaß- und Reinigungssystem, welches ausgeheizt und durch eine separate Turbomolekularpumpe evakuiert werden kann,

durch Dosierventile in die UHV-Apparatur.

(b) Zur Bestimmung der Schichtdicke und der Sputterraten während des Schichtwachstums wird ein Schwingquarzmeßkopf eingesetzt. Die Frequenzänderung des Schwingquarzes wird mit einem Frequenzmeßgerät (HP 5335 A) gemessen. Mittels eines Rechners werden die Daten in entsprechende Schichtdickenänderungen umgerechnet. Der kühlbare Messkopf befindet sich in der Nähe des Substrathalters.

(c) Zur Präparation von Vielfachschichten aus Metallen und Silizium durch Ionenstrahlzerstäubung ist es notwendig, die zu zerstäubenden Targets mittels eines Manipulators (Dreh-Schiebedurchführung) in den Ionenstrahl zu positionieren. Abb. 4.2 zeigt die zu diesem Zweck konstruierte Targethalterung. Eine Kupferplatte aus Vollmaterial (Abmessungen: 8x8x1 cm), auf deren Oberflächen die beiden Targets mit einem Polymersilberleitkleber (Heraeus PC 860005) befestigt sind, befindet sich am Ende der Translations- und Rotationsachse. Die Drehung des Targets bewirkt ein Schrittmotor, der durch einen Computer angesteuert wird.

Die Kühlung der Targets geschieht indirekt über eine Wärmebrücke aus Kupferlitze, welche mit einem wassergekühlten Edelstahlbehälter verbunden ist. Die Temperatur der Targetoberfläche steigt während des Sputterprozesses aufgrund der eingestrahlten Leistung der Ionenquelle (≈ 2 W) auf einen Maximalwert von etwa 180°C an. Eine messbare Änderung der Sputterraten durch die Aufheizung der Targets konnte nicht festgestellt werden. Aus technischen Gründen wurde von der anfänglich konstruierten, direkten Wasserkühlung abgesehen. Die durch die Rotation verursachte Torsion der Wasserzufuhrleitungen (Material: Tombak, V2A) sowie die innere Korrosion der Lötstellen führten zu Mikrolecks innerhalb zu kurzer Zeit.

(d) Zur Befestigung der Substrate dient ein Subtrathalter aus Edelstahl, dessen Oberfläche parallel zur Targetoberfläche im Abstand von etwa 12 cm angeordnet ist. Der Substrathalter kann über eine Widerstandsheizung bis zu einer maximalen Temperatur von 700°C aufgeheizt werden. Die Substrattemperatur wird mit einem NiCr-Ni Drahtthermoelement gemessen, das auf der Oberfläche

einer Si-Scheibe (10x10x0.5 mm) befestigt ist. Weiter läßt die spezielle Konstruktion des Substrathalters eine Bestimmung des Probenwiderstandes während des Filmwachstums zu (Siehe Kap. 4.3.1.). Parallel zum Substrathalter ist ein Shutter positioniert, der zur Abdeckung der Substrate dient und somit den Anfangs- und Endpunkt des Filmwachstums festlegt. Die Bewegung des Shutters wird ebenfalls mit Hilfe eines Rechnersystems gesteuert.

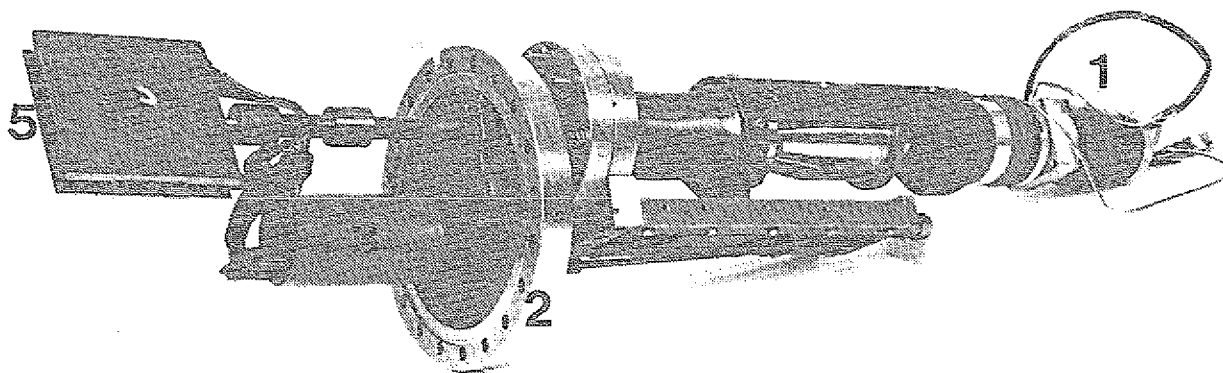


Abb. 4.2 Photographie der gekühlten Targethalterung. (1) Schrittmotor, (2) Trägerflansch, (3) wassergekühlter VA-Behälter, (4) Wärmebrücke (Cu-Litze), (5) Si und Ta(Nb)-Target

(e) Will man den Einfluß des Wasserstoffs auf das Nukleations- und Reaktionsverhalten der Metall-Silizium Vielfachschichten untersuchen, so muß gewährleistet sein, daß der Wasserstoff atomar in das Schichtsystem eindringen kann. Zu diesem Zweck muß die Oberfläche der Schichtpakete mit einer inerten Schicht versiegelt werden, die eine Oxidation der nackten Metalloberflächen verhindert, aber den Durchgang von Wasserstoff möglich macht. Hierzu wurde ein zusätzlicher Manipulator gebaut, der ein Pd-Target in den Ionenstrahl positionieren kann. Palladium ist aufgrund seiner hohen Wasserstoffdurchlässigkeit und seiner geringen Tendenz zur Oxidbildung als Abdeckmaterial besonders geeignet. Die Bewegung des Pd-Targets wird über einen rechnergesteuerten Schrittmotorantrieb kontrolliert.

4.2 Herstellungsprozeß der Metallschichten und Metall- Silizium Vielfachschichten.

Zur Präparation von Vielfachschichten aus Metallen und Silizium wurde die kühl- und drehbare Targethalterung zunächst mit den entsprechenden Targets bestückt: Silizium-Target (Materials Research GmbH, Reinheit: 99,9999% , Abmessungen: 100x100 mm x 1/4") und Metall-Target (Tantal: Materials Research GmbH, Reinheit: 99,96%, Abmessungen: 100x100x3 mm ; Niob: Johnson Matthey GmbH, Reinheit: 99,8%, Abmessungen: 100x100x0,5 mm). Als Standardbedingungen wurden für den fokussierten Ionenstrahl folgende Werte eingestellt: ein Ionenstrom von 20 mA und eine Ionenenergie von 1 keV. Als Sputtergas wurde Argon mit einer Reinheit von 99,99999% (Messer Griesheim GmbH) verwendet. Der Ar-Druck während des Sputterns lag bei $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Der Basisdruck des UHV-Systems vor der Schichtdeposition lag immer in dem Bereich $1-2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Mit diesen Einstellungen konnten Wachstumsraten von circa 0.07 nm/s für Si, 0.06 nm/s für Ta und 0.04 nm/s für Nb erreicht werden. Die aktuelle Schichtdicke des jeweils wachsenden Films wurde mit dem Schwingquarz-Meßkopf bestimmt und mit einer vom Rechner vorgegebenen Soll-Schichtdicke verglichen. War diese erreicht, wurde das Substrat mit dem Shutter abgedeckt und die Targethalterung gedreht. Nach Zurückziehen des Shutters wurde das andere Material aufgestäubt und der Meßprozeß erneut gestartet. Diese Vorgänge, die mit Hilfe des Rechnersystems gesteuert wurden, erfolgten in sehr kurzer Zeit, um a) scharfe Übergänge zwischen den Schichten der beiden Komponenten zu erhalten und b) Verunreinigungen der Zwischenschicht durch Restgase im UHV-System zu vermeiden. Die Automatisierung des Herstellungsprozesses ermöglichte die Deposition von Schichtpaketen aus einigen zehn bis hundert Metall-Si Doppelschichten, wobei die Einzelschichten 1 bis 50 nm betrugen. Die Oberflächentemperatur der Substrate während des Sputterprozesses wurde mittels ein NiCr-Ni Thermoelement gemessen und lag nie höher als 45° C.

Der kollimierte Ionenstrahl der zweiten Quelle war direkt auf die Substrathalterung gerichtet und diente zur Reinigung der Substrate (Sputterätzen) kurz vor der eigentlichen Schichtdeposition. Als Substratmaterial wurden quadratische

Proben (10x10x1 mm) aus Quarzglas (Herafil I, Heraeus), einkristallinem Silizium (Wacker Chemitronic GmbH, $\rho = 220-280 \Omega \cdot \text{cm}$) und Saphir verwendet, die vor dem Einbau in das UHV-System sorgfältig mechanisch und chemisch (Aceton, Benzin, Propanol, dest. Wasser) vorgereinigt wurden. Die Ätzrate durch den Ar-Ionenbeschuss betrug für Quarzglas circa 0.1 nm/s bei einem Ionenstrom von 10 mA und einer Beschleunigungsspannung von 500 V. Vor der Schichtdeposition wurden die Substrate immer eine Minute lang ionisch geätzt.

Nach dem Sputterprozeß konnte, je nach Bedarf, die nackte Oberfläche der Vielschichtpakete mit einer dünnen Schicht aus Palladium (Degussa AG, Reinheit 99,9%, Abmessungen: 100x100x0,5 mm) versiegelt werden. Dazu wurde das Pd-Target in den Ionenstrahl hineingefahren. Die Abdeckschichten wurden bei einer Sputterrate von circa 0.1 nm/s bis zu Schichtdicken, die maximal 3% der Gesamtschichtdicken betragen, abgeschieden.

4.3 Widerstandsmessungen

4.3.1 In-Situ Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen.

(a) Messungen bei Raumtemperatur:

Da die Filmeigenschaften im wesentlichen durch die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes charakterisiert sind, stellen "in-situ" Widerstandsmessungen eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, die verschiedenen Prozeßparameter während des Sputterns zu kontrollieren und optimale Arbeitsbedingungen festzulegen. Die experimentellen Voraussetzungen für eine solche Optimierung sind also die genaue Schichtdicken- und Widerstandsbestimmung während des Filmwachstums.

Für die "in-situ" Widerstandsmessungen wurde ein Substrathalter konstruiert, der in Abb. 4.3 dargestellt ist. Der Halter besteht aus einem Vakuumflansch, der die ausheizbare Probenbefestigungsplatte zusammen mit den Leitungsdurchführungen trägt. Der Probenhalter enthält die Einrichtungen für die Widerstands- und Temperaturmessung. Er besteht aus einer Grund- und Deckplatte aus V2A, die einseitig eingefräst sind und verschraubt werden können. Als Substratheizung dient ein durch diese Kanäle gewickelter Molybdändraht, der zur elektrischen Isolation mit hitzebeständigen Keramikröhrchen umgeben ist.

Der Probenträger enthält mehrere Bohrungen, durch die die Meßspitzen zur Strom- und Spannungsmessung durchgeführt werden. Die Meßspitzen sind durch Mikrofedern, die sich unter der Grundplatte befinden, vorgespannt und durch Keramikröhrchen (Macor) elektrisch isoliert. Diese Anordnung ermöglicht eine schnelle Probenwechselung und einen konstanten Anpreßdruck der Meßspitzen auf die Silberkontaktschichten, die zur Stromzuführung und zur Spannungsmessung auf die für die "in situ" Widerstandsmessung vorgesehenen Substrate aufgedampft sind.

Quarzglasplatten wurden wegen ihrer Isolationseigenschaften als Ausgangsmaterial für die "in-situ" Widerstandsmessungen verwendet. Nach der chemischen

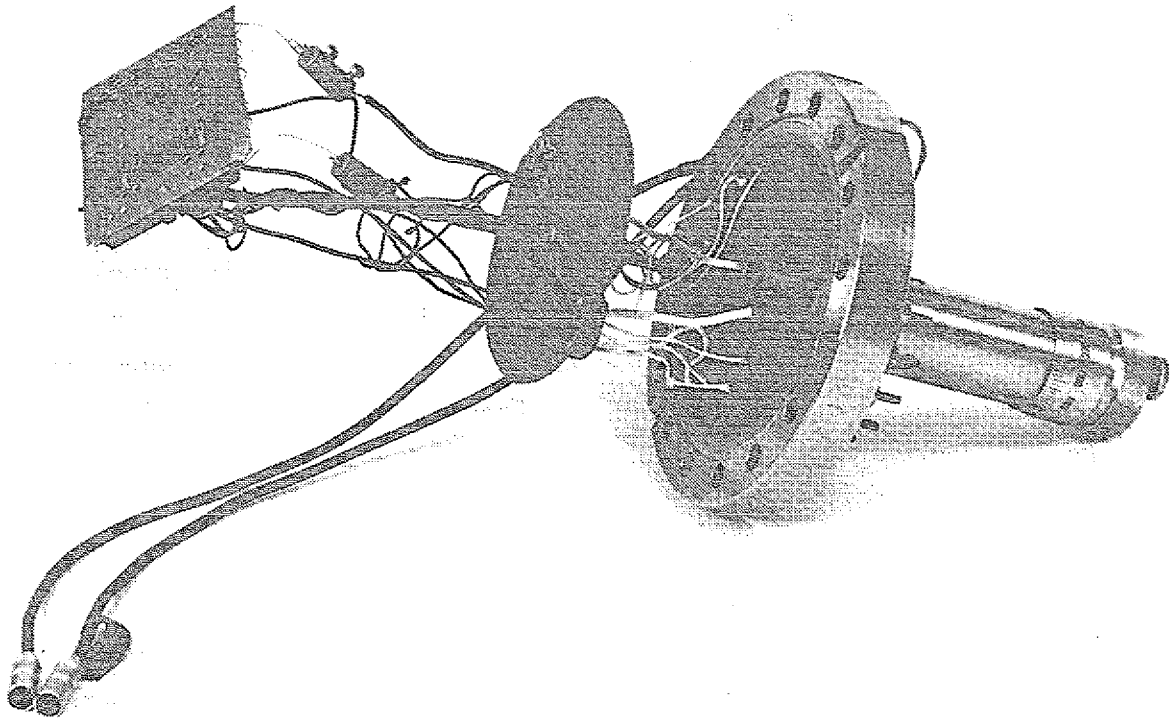


Abb. 4.3 Photographie des Substrathalters. (1) NiCr/Ni-Thermoelement, (2) Substrat, (3) Substrat für die in-situ Widerstandsmessung mit Kontaktstreifenstruktur (die Abdeckmaske fehlt in der Aufnahme).

Reinigung wurden diese Platten auf eine Halterung befestigt und mit einer mittels Ätztechnik (Metafot GmbH) angefertigten Maske abgedeckt. Nach dem Einbau in die UHV-Aufdampfapparatur wurde das System bis in den Hochvakuumbereich evakuiert. Als Kontaktierungsmaterial diente Silber (Alfa Products, Reinheit 99,9%), das mittels einer Elektronenstrahlverdampferquelle, durch die Öffnungen der Maske, auf die Quarzglasplatten mit einer Aufdampfrate von 1-2 nm/s bis zu einer Gesamtdicke von 150 nm abgeschieden wurde. Die resultierende Kontaktstreifenstruktur ist in Abb. 4.3 ersichtlich.

Nach Aufbringen der Silberkontaktschichten wurde das für die Widerstandsmessungen vorgesehene Substrat auf den Substrathalter mit Hilfe der Meßspitzen

befestigt. Anschließend wurde dieses Substrat mit einer Maske abgedeckt. Diese Maske legte die Dimensionen ($L \times B = 40 \times 2 \text{ mm}$) der wachsenden Schicht fest. Auf der anderen Hälfte des Substrathalters wurden diejenigen Substrate mit Klammern befestigt, mit denen außerhalb der UHV-Anlage die verschiedenen Messungen durchgeführt werden sollten.

Die "in-situ" Bestimmung des Probenwiderstandes verlief mittels der Vierpunkt-Meßmethode. Dazu wurde der wachsenden Schicht über die äußeren Silberkontakte zwei Testströme (I_1, I_2) von 10 und 100 μA zugeführt. Um die Aufladung der Schicht durch auftreffende Ionen (Sputtergasionen, Ionen des zerstäubten Materials) zu vermeiden wurde einer der beiden Kontakte über einen hochohmigen Widerstand ($1 \text{ M}\Omega$) auf Masse gelegt. Die inneren Kontakte dienten zur Bestimmung der Spannungsabfälle U_{Pr1} (10 μA) und U_{Pr2} (100 μA) über der Probe. Die Vorgabe und Umschaltung der beiden Ströme sowie die Aufnahme der Spannungsabfälle erfolgten mittels eines Datenerfassungssystems (Digital Acquisition Unit, Hewlett Packard). Zur exakten Ermittlung des Probenstroms wurden die entsprechenden Spannungsabfälle U_{Eich1} , U_{Eich2} an einem Eichwiderstand von 100 Ω gemessen. Die Daten wurden über einen HP-Interface Bus vom Rechner erfaßt und gespeichert.

Die Verwendung von zwei Strömen I_1 und I_2 ermöglicht die Elimination eines möglichen Ionenstromes, der von gestreuten Ar-Ionen oder ionisierten Sputtergasatomen verursacht werden kann. Der Ionenstrom $I_{Ion.}$, der auf die Probe auftrifft, läßt sich dann folgendermaßen bestimmen /4.1/:

$$I_{Ion.} = \frac{U_{Pr1}}{R_{Pr}} - \frac{U_{Eich1}}{100} \quad (4.1)$$

wobei R_{Pr} der Probenwiderstand ist. Der so ermittelte Ionenstrom aufgrund zufällig auftreffender Ionen lag bei einem Primärionenstrom der Ionenquelle von 20 μA im Bereich 1.2-1.8 μA . Eine Vergleichsmessung mit einem Elektrometer (Keithley 610B), bei der der Ionenstrom direkt gemessen wurde, ergab bei identischen Arbeitsparametern der Ionenquelle einen Wert von circa 2,0 μA .

Der Probenwiderstand R_{Pr} läßt sich mit den oben genannten Spannungsabfällen

bestimmen zu:

$$R_{Pr} = 100 \cdot \frac{U_{Pr1} - U_{Pr2}}{U_{Eich1} - U_{Eich2}} \quad (4.2)$$

Bei bekannten Dimensionen des Widerstandsmeßstreifens erhält man für den spezifischen Widerstand ρ ,

$$\rho = R_{Pr} \cdot \frac{b \cdot d}{l} \quad (4.3)$$

wobei b und d die Breite und Dicke der Schicht sind und l der Abstand der beiden Kontaktierungsmeßstreifen ist, über die die Spannung abgegriffen wird. Die gleichzeitige Messung der Schichtdicke ermöglicht die Auftragung des Produktes $\rho \cdot d$ als Funktion der Schichtdicke. Der Verlauf dieser Größe gibt wichtige Aufschlüsse über sich ändernde Prozeßparameter oder strukturelle Änderungen des Filmes (siehe Kap. 5.1.).

Der "in-situ" Widerstandsverlauf wurde während der Schichtdeposition auf einem HP-Plotter verfolgt. Sputterzeit, Substrattemperatur, Probenwiderstand und Schichtdicke wurden in Abständen von 2 Sekunden von einem Rechner aufgenommen, sodaß die Meßdaten zur numerischen Weiterverwertung benutzt werden konnten. Abb. 4.4 zeigt den typischen Verlauf des Widerstands einer gesputterten Nb-Si Vielfachschicht. Während der Deposition des Niobs fällt der Widerstand stark mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Deposition des amorphen Siliziums dagegen macht sich, aufgrund der viel geringeren elektrischen Leitfähigkeit, im Gesamtwiderstandsverlauf (Parallelschaltung der einzelnen Widerstände) nur geringfügig bemerkbar; der Widerstand bleibt annähernd gleich, wie aus den "Plateaus" in Abb. 4.4 zu erkennen ist.

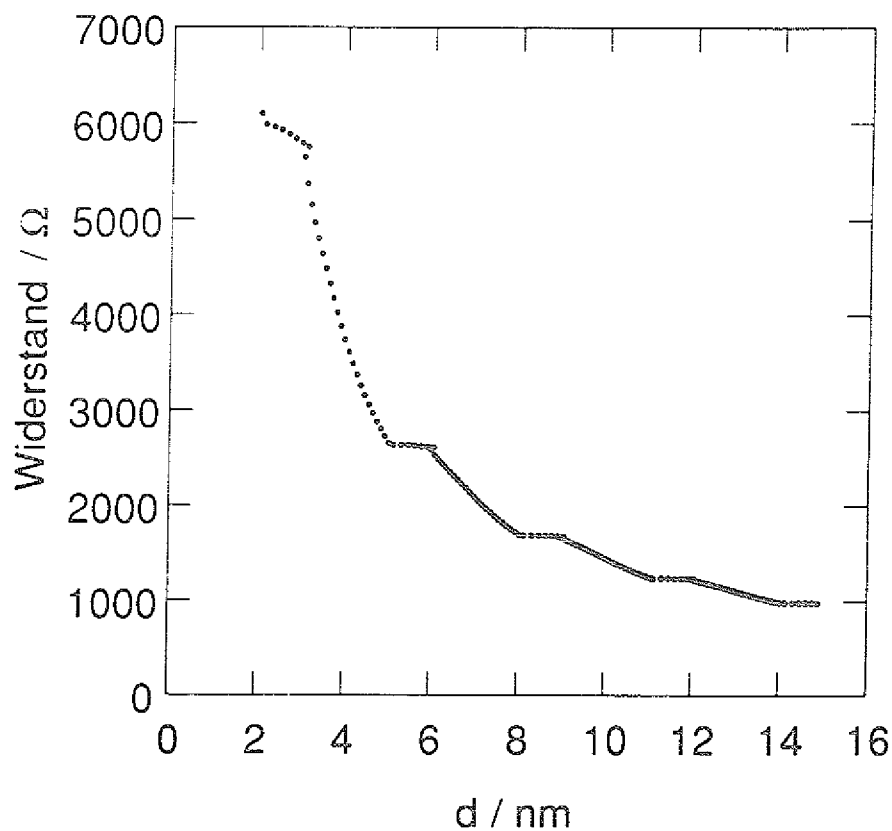


Abb. 4.4 In-situ Widerstandsverlauf einer gesputterten Nb/Si-Vielfachschicht (bestehend aus fünf Doppelschichten aus jeweils 1 nm Nb/ 2 nm Si, abgeschieden auf Quarzglas) als Funktion der Schichtdicke d.

(b) Messungen bei tiefen Temperaturen:

Weil die strukturellen Eigenschaften der gesputterten Filme stark von der Substrattemperatur abhängig sind, wurde ein Substrathalter gebaut, mit dem der "in-situ" Widerstandsverlauf bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnte. Der Aufbau des Tieftemperatursubstrathalters entspricht im wesentlichen dem des oben beschriebenen Substrathalters. Nur bilden die Grund- und Deckplatte eine Kammer, die zur Kühlung über Zuführleitungen aus Edelstahl mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Platindrähte zur Strom- und Spannungsmessung wurden mit Leitplatin an den Silberkontakten des Widerstandsmeß-

streifens befestigt. Nach einem Einkühlvorgang von 30 min. mit flüssigem Stickstoff (LN₂) wurden mit dieser Anordnung Substrattemperaturen von minimal 120 K erreicht. Die Widerstandsmessung und die Aufnahme der Meßdaten erfolgte analog zu dem oben beschriebenen Meßverfahren.

4.3.2 Ex-Situ Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen.

(a) Messungen bei Raumtemperatur:

Eine 4-Spitzen-Meßanordnung wurde für die Widerstandsmessung nach der Schichtdeposition eingesetzt. Vier linear angeordnete Meßspitzen (jeweils 1 mm voneinander entfernt) wurden über einen Hebelarm mit einem einstellbaren Anpreßdruck auf die Probenoberfläche aufgesetzt. Über die beiden äußeren Meßspitzen wurde der Probe, je nach Leitfähigkeit, ein einstellbarer Strom I (1 μ A bis 20 mA; Präzisionsstromquelle Fa. Knick) aufgeprägt. Der Spannungsabfall U wurde über die beiden inneren Spitzen gemessen. Zur Elimination von Thermospannungen wurde danach der Strom umgepolt und derselbe Messvorgang wiederholt. Der Schichtwiderstand R_s läßt sich wie folgt bestimmen /4.2/:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{U}{I} \cdot k \left(\frac{l}{b}; \frac{b}{s} \right) \quad (4.4)$$

wobei l , b und d die Länge, Breite und Dicke der Probe sind, ρ der spezifische Widerstand ist und s dem Abstand der Meßspitzen entspricht. k ist der sog. Korrekturfaktor und wird durch die Probengeometrie festgelegt. Für eine unendlich ausgedehnte Probe ist k gegeben durch /4.3/: $\pi / \ln 2 = 4,5324$.

(b) Messungen bei tiefen Temperaturen:

Zur Beobachtung des Widerstandsverlaufs als Funktion der Temperatur ($R(T)$ -Kurven) wurde eine quadratische 4-Spitzen-Anordnung verwendet. Der wesentliche Teil des Meßkopfes ist eine Cu-Halterung, auf deren obere Platte die Substrate plaziert werden können. Direkt unter dem Substrat ist in die Platte ein kalibrierter Pt-100 Widerstand eingelassen, der zur Temperaturmessung dient. Vorgespannte

Meßspitzen werden vorsichtig mit der Probe in Kontakt gebracht. Die Trägerplatte der Meßspitzen wird mit Mikroschrauben fixiert, sodaß eine Bewegung der Kontakte verhindert wird. Der Messkopf befindet sich am Ende eines Metallrohres, das in eine Kanne mit flüssigem Helium eingeführt werden kann. Zur Minimalisierung der Temperaturfluktuationen durch die Konvektion in der Heliumkanne wird über den Messkopf eine Kupferhülse gestülpt. Die Verdrahtung ist durch das Rohrinne verlegt.

Zur Messung des Probenwiderstands wurde der Kopf in die Heliumkanne bis kurz oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche abgesenkt. Ein in dem Kopf angebrachter Heizwiderstand wurde zur Aufheizung der Probe bis zur Anfangstemperatur benutzt. Unter konstanter Kühlung (Abkühlrate $\approx 1.7 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$) wurden Probenwiderstand und Pt100-Widerstand simultan aufgenommen. Der Kühlvorgang und die Datenaufnahme wurden von einem Datenerfassungssystem durchgeführt. Die gewählte Stromstärke wurde der Probenleitfähigkeit angepaßt.

Zu jedem Datenpunkt wurden zwei Spannungswerte mit umgekehrter Stromrichtung aufgenommen, um auftretende Thermospannungen zu eliminieren. Nach Beendigung der Messung wurden die Pt100-Widerstandsdaten in die entsprechenden Temperaturen konvertiert, um die $R(T)$ -Kurve zu erhalten. Nach Umformung der Gleichung (4.4) erhält man für den spez. Widerstand ρ :

$$\rho = k \cdot d \cdot \frac{U}{I} \quad (4.5)$$

wobei k wiederum der Korrekturfaktor ist, der die endliche Ausdehnung der Probe berücksichtigt ($k = 9.0648$ für eine unendlich ausgedehnte Ebene bei einer quadratischen Anordnung der Meßspitzen).

Mit derselben Anordnung wurde auch das Restwiderstandsverhältnis RRR (Residual Resistivity Ratio) bestimmt, das definiert ist als der Quotient aus dem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur und dem spezifischen Restwiderstand. Der spezifische Restwiderstand eines Metalls ist der auf 0 K extrapolierte, temperaturunabhängige spezifische Widerstand und ergibt sich durch die Streuung an Verunreinigungen, Gitterfehlern, Versetzungen, Korngrenzen

usw.. Er wird bei einer Temperatur, bei der der phononenabhängige Widerstandsanteil vernachlässigbar ist, bestimmt. Weil das Restwiderstandsverhältnis mit der Phasenreinheit und der Stöchiometrie eines gebildeten Silizids korreliert ist /1.3/, ist seine Bestimmung von Interesse bei der Optimierung der Herstellungsparameter der Silizide.

4.3.3 Messung der Widerstandsisothermen nach der Schichtdeposition

Die "in-situ" Widerstandsmessung stellt eine ausgezeichnete Methode dar, das Reaktions- und Nukleationsverhalten von Vielfachschichtpaketen unter verschiedenen Randbedingungen (z.B. Tempergasatmosphäre) zu untersuchen. Die Materialmenge (typische Größenordnung: 100 µg oder weniger), die bei einer solchen Transformation eine Rolle spielt, ist meistens zu klein, um Analysemethoden wie z.B. DTA (Differential Thermo Analysis) oder XRD (X-Ray Diffraction) mit ausreichender Genauigkeit zu verwenden. Dagegen ist die "in-situ" Widerstandsmessung, aufgrund der in vielen Fällen großen elektrischen Leitfähigkeitsdifferenz der transformierten und untransformierten Phase, auch bei kleinen Materialmengen äußerst sensitiv für die Bestimmung von Phasenumwandlungen.

Die Messung der Widerstandsisothermen als Funktion der Temperzeit wurde in einer kleinen UHV-Kammer durchgeführt, welche schematisch in Abb. 4.5 dargestellt ist. In der Kammer befindet sich ein kleiner Ofen, dessen Regelung über einen intern und extern programmierbaren Regler (Eurotherm 814) stattfindet. Die Messung der Proben temperatur geschieht mittels eines auf der Probenoberfläche fixierten NiCr-Ni Mantelthermoelements, welches gleichzeitig zur Regelung des Ofens dient. Direkt mit der Probenkammer verbunden ist ein Gasversorgungssystem, über das die verschiedene Tempergase (Argon, Wasserstoff) über Dosierventile eingelassen werden. Der Gasdruck wird mit einem kapazitiven Druckaufnehmer (MKS Baratron: 1000 Torr Meßzelle) gemessen. Mit einer 4-Spitzen Meßanordnung kann der Widerstand als Funktion der Temperzeit bei konstanter Temperatur aufgenommen werden. Dazu dient ein Rahmen aus Macor, welcher die Zuführleitungen (Platindrähte) zur Strom- und Spannungsmessung trägt und der mit der Grundplatte des Ofens verschraubt werden kann. Die Platindrähte werden mit Leitsilber bzw. Leitplatin an den Ecken der Proben angebracht.

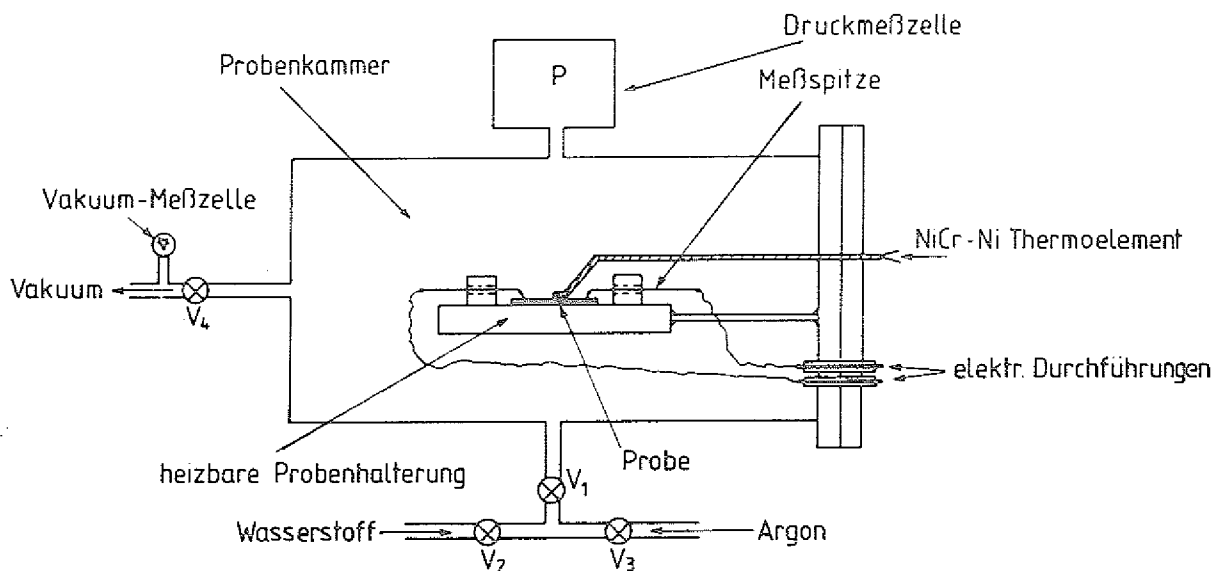


Abb. 4.5 Schematische Darstellung der Meßanordnung zur Aufnahme der Widerstandsisothermen. Die heizbare Probenhalterung ist in der Mitte der UHV-Kammer positioniert.

Nach dem Einbau und der Kontaktierung des Vielfachschichtpaketes wurde die Anlage über eine Turbomolekularpumpe bis in den Ultrahochvakuumbereich evakuiert. Bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar wurde das Tempergas über ein Dosierventil eingelassen und ein Arbeitsdruck von 100 mbar Ar bzw. H_2 eingestellt. Nach der Bestimmung des Raumtemperaturwiderstands R_{RT} wurden die Schichtpakete mit einer Rate von $100^\circ\text{C}/\text{min.}$ bis zur gewünschten Temperatur hochgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde die Probe je nach Reaktionsverhalten eine gewisse Zeit (variierend von 30 min bis zu 12 std.) bei dieser Temperatur gehalten und der Widerstandsverlauf als Funktion der Temperzeit aufgenommen. Die Steuerung und Datenaufnahme erfolgte mit Hilfe eines Rechnersystems. Das Reaktionsverhalten konnte durch die Aufzeichnung des Widerstandsverlaufs mittels eines HP-Plotters direkt verfolgt werden.

4.4 Präparationstechnik für Vielfachschichten hoher Qualität

4.4.1 Abstrahlcharakteristik der Targets (Ta, Si) unter 1 keV Ar⁺-Ionenbeschuß

Um großflächig homogene Schichten herzustellen, mußte zuerst die räumliche Verteilung der gesputterten Atome untersucht werden. Die Bestimmung der Winkelverteilung der gesputterten Atome ist notwendig, um die Geometrie zwischen Target und Substrat festzulegen. Die primären Edelgasionen (Ar⁺), die aus der Ionenquelle in Richtung auf die Targetoberfläche beschleunigt werden (Beschleunigungsspannung: 500-1000 V), treffen unter circa 45 Grad die Targetoberfläche und schlagen durch interne Stöße und nachfolgende Stoßkaskaden Atome aus der Oberfläche heraus. Die Abstrahlcharakteristik, d.h. die Winkelverteilung der gesputterten Atome, wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst, wie z.B. Energie und Einfallswinkel der Primärionen, sowie Struktur und Texturierung der Targetoberfläche /4.4/.

Die Bestimmung der Sputterrate bzw. der Schichtdickenverteilung als Funktion des Abstrahlwinkels (der Abstrahlwinkel ist der Winkel, bezogen auf die Oberflächennormale des Targets, unter dem die gesputterten Atome die Oberfläche verlassen), gibt direkt bzw. indirekt Auskunft über die räumliche Verteilung der gesputterten Atome. Zunächst wurde eine Anordnung konstruiert, die eine Bewegung des Schwingquarzmeßkopfes auf einem Halbkreis um den Sputterfleck (d.h. der Punkt, wo der Ionenstrahl die Targetoberfläche trifft) erlaubte. So konnte die Sputterrate, unter Berücksichtigung verschiedener geometrischen Korrekturen, über ein Winkelbereich von etwa 160 Grad in Winkelschritten von 5 Grad vermessen werden. Jedoch zeigte sich, daß die Daten aufgrund der erheblichen mathematischen Korrekturen nicht vertrauenswürdig genug waren, um die Geometrie zwischen Target und Substrat festzulegen.

Ein Stahlrahmen (bestehend aus zwei kreisförmig gebogenen U-Profilen, die durch Querverbindungen miteinander verbunden waren), der auf die Targetoberfläche geklemmt werden konnte, diente zur Ermittlung des Schichtdickenprofils als Funktion des Abstrahlwinkels. In diesem Rahmen wurden 22 Quarzglasplatten

jeweils paarweise in Winkelabständen von etwa 10 Grad angebracht. Die obere wurde so gegen die unter verschoben, daß eine Stufe entstand. Hierbei wurde ein gewisser Winkelbereich freigelassen, um den Durchgang des einfallenden Ionenstrahls zu ermöglichen. Auf diese Quarzglasplatten wurden unter Normalbedingungen (d.h. 1 keV Primärenergie der Ar^+ -Ionen und 20 mA Ionenstrom) Schichten aus Si und Ta mit Schichtdicken zwischen 600 und 1000 nm abgeschieden. Durch die Erzeugung einer Stufe konnte nach der Schichtdeposition durch eine mechanische Abtastung (DEKTAK 3030) der Quarzglasplatten die Stufenhöhe und damit die Schichtdicke bestimmt werden. Bei geringeren Schichtdicken (bis etwa 100 nm) ließ sich die Winkellage des Schichtdickenmaximums aufgrund der Lichtdurchlässigkeit global bestimmen.

Abb. 4.6 zeigt das für Tantal und Silizium aufgenommene Schichtdickenprofil. Aufgetragen ist die Schichtdicke gegen den Abstrahlwinkel (Θ) bezogen auf die Oberflächennormale. Im Falle des Tantals sind deutlich ein Hauptmaximum bei etwa 5 Grad und ein Nebenmaximum im Winkelbereich 45-55 Grad zu erkennen.

Die auftreffenden, hochenergetischen Argon-Ionen verlieren einen Teil ihrer Energie durch elastische Stöße mit den Targetatomen, die aus ihren Gitterpositionen gestoßen werden, solange der Energieübertrag größer ist als die Schwellenenergie für die Verlagerung der Atome. Die Weglänge der Ionen, über die der Energieverlust stattfindet, kann sich, bei einer Primärionenenergie von 1 keV, über mehrere hunderte Atomebenen erstrecken. Aufgrund der resultierenden Stoßkaskaden können wiederum durch einen Energietransfer Atome aus der Targetoberfläche freigesetzt werden. Der weitaus größte Teil dieser Atome verläßt die Targetoberfläche in Richtung der Normalen (Hauptmaximum). Die Winkelverteilung der gesputterten Atome ist, aufgrund des beschriebenen Anregungsprozesses, unabhängig von dem Einfallswinkel der Primärionen. Die gesputterten Atome haben sozusagen die Richtung der einfallenden Primärionen "vergessen". Die Atome jedoch, die direkt von der Oberfläche gesputtert bzw. von oberflächennahen Atomebenen reflektiert werden, zeigen "Erinnerungseffekte" d.h. werden bevorzugt in Vorwärtsrichtung gestreut.

Dagegen ist die Abstrahlcharakteristik des Siliziumtargets äußerst flach. Ein

schwach ausgeprägter Winkelbereich läßt ein Schichtdickenmaximum bei etwa 25 Grad vermuten, welches sich nicht mit den üblichen Theorien vereinbaren läßt. Eine Untersuchung der polykristallinen Siliziumoberfläche mittels eines Rasterelektronenmikroskops gab keinen direkten Aufschluß auf eine durch den Ionenbeschuß verursachte Rekristallisation und damit verbundene Texturierungseffekte der Oberfläche, die zu einer geänderten Abstrahlcharakteristik führen würden. Aufgrund der Winkelverteilung der gesputterten Atome konnten die Winkelpositionierung der beiden Targets und die Anordnung des Substrathalters bezüglich der Targetoberfläche optimal eingestellt werden.

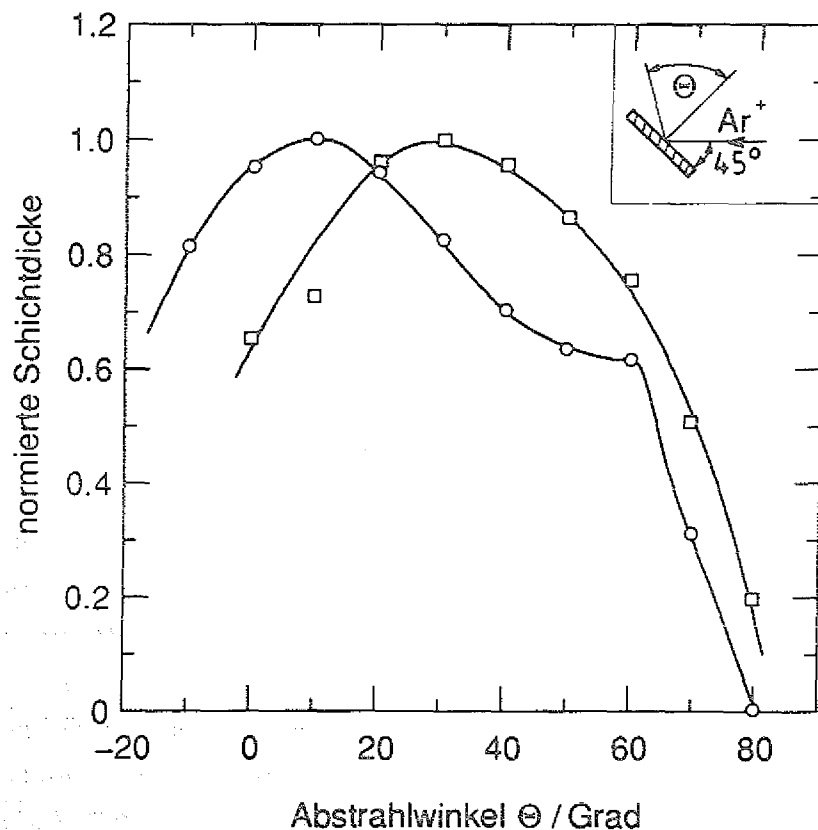


Abb. 4.6 Abstrahlcharakteristik des Ta- bzw. Si-Targets (bei 1 keV Primärenergie der Ar^+ -Ionen und 20 mA Ionenstrom). Aufgetragen ist die normierte Schichtdicke als Funktion des Abstrahlwinkels Θ . Offene Kreise: Tantal; quadrate: Silizium

4.4.2 Ermittlung der Eichfaktoren

Die physikalischen Eigenschaften der Silizide werden stark von Zusammensetzung beeinflusst, die daher genau kontrolliert werden muß. Die Herstellung der Silizide mit Hilfe von Vielschichten ermöglicht es, das Metall-Silizium Verhältnis direkt durch Variation der Einzelschichten einzustellen. Eine exakte Kalibrierung der Einzelschichtdicken ist deshalb unbedingt erforderlich. Aus der Vielzahl der Methoden zur Schichtdickenbestimmung wurden hier RBS, SAXS, TEM und die mechanische Abtastung (DEKTAK) eingesetzt.

(a) Bestimmung der Einzelschichtdicken mittels mechanischer Abtastung: Messungen am DEKTAK

Einzelschichten aus Tantal, Niob, Palladium und Silizium wurden mit jeweils vier unterschiedlichen Schichtdicken im Bereich 50-800 nm auf polierten Si-Wafern abgeschieden. Zur Erzeugung einer Stufe auf dem Wafer wurde ein überdehneter Kupferdraht (Durchmesser: 500 µm) vor der Schichtdeposition flach aufgelegt und fixiert. Die Schichtdicke wurde durch mechanische Abtastung mit dem Schichtdickenmeßgerät DEKTAK 3030 (Fa. Sloan) ermittelt. Abb. 4.7 zeigt das Schichtdickenprofil einer 200 nm dicken Siliziumschicht mit der durch den aufgelegten Draht hervorgerufenen Vertiefung. Die aktuelle Schichtdicke $d_{akt.}$ wird zur Berechnung des "Toolingfaktors" (in Prozent) verwendet

$$TF = 100 \cdot \frac{d_{akt.}}{d_{soll}} \quad (4.6)$$

wobei d_{soll} die mittels des Schwinquarzmonitors bestimmte Sollschichtdicke ist. Tabelle 1 zeigt die berechneten "Toolingfaktoren".

Element	TF
Nb	1.21
Ta	1.89
Pd	1.72
Si	1.32

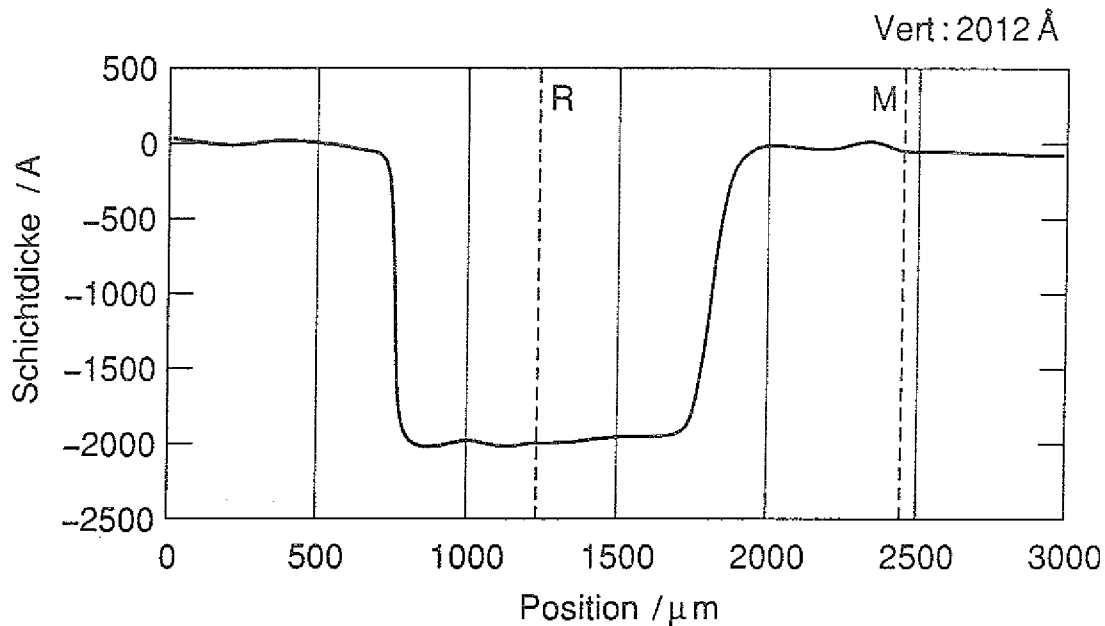


Abb. 4.7 Schichtdickenprofil einer 200 nm dicken Siliziumschicht aufgenommen mit dem Schichtdickenmeßgerät DEKTAK 3030.

(b) Bestimmung der Multilayer-Periode mittels SAXS

Zur schnellen Überprüfung der Übergitterperiode der Vielfachschichten bietet sich die Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln an: SAXS (Small Angle X-Ray Scattering). Die zu untersuchenden Vielfachschichten wurden durch abwechselndes Aufsputtern von feinkristallinem Tantal und amorphem Silizium auf Si-(111) Substraten hergestellt. Diese Schichtpakete, bestehend aus N Doppelschichten (N: 6–30) mit Übergitterperioden Λ zwischen 3 und 32 nm, zeigen eine künstlich erzeugte, eindimensionale Periodizität in Richtung der Oberflächennormale, die festgelegt wird durch die Schichtdicke Λ einer Doppelschicht ($\Lambda = d_{\text{Tantal}} + d_{\text{Silizium}}$).

Ein Teil der Röntgenmessungen wurden von N.Herres /IAF-Freiburg/ mit einem

hochauflösenden Diffraktometer (Vollkreis-Eulerwiege) mit Bartels-4fach-Monochromator durchgeführt (Primärstrahldivergenz: 12 Winkelsekunden). Abb. 4.8 zeigt einen Theta-2Theta Kleinwinkel-Scan eines Ta/Si Übergitters, aufgenommen mit CuK α 1-Strahlung ($\lambda = 0.154056$ nm). Bei der Herstellung war für dieses Vielfachschichtpaket eine Doppelschichtdicke von $\Lambda = 32$ nm vorgegeben. Deutlich zu erkennen ist eine Vielzahl von Überstrukturreflexen (bis zur 20. Ordnung), was auf eine geringe Modulation der Gitterperiode schließen läßt. Aus den äquidistanten Peaklagen läßt sich die wirkliche Gitterperiode Λ nach

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot (\sin \Theta_{n+1} - \sin \Theta_n)}, \quad (4.7)$$

berechnen, wobei Θ_{n+1} die Winkelpeaklage des Reflexes (n+1)-ter Ordnung entspricht und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Der ermittelte Wert für die Gitterperiode stimmte im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem vorgegebenen Wert überein.

Die mittels der vorgegebenen Gitterperiode ($\Lambda = 32$ nm) berechneten Peaklagen sind zum Vergleich eingezeichnet (vertikale Linien). Alle Peaks sind als Folge einer Verkrümmung des Substrates sehr stark verbreitert. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Peaklagen zeigt, daß die Herstellung des Vielfachschichtpaketes mit $\Lambda = 32$ nm im Rahmen der Messgenauigkeit optimal gelungen ist.

Weitere Messungen wurden an einem mit Monochromator-Aufsatz umgerüsteten Siemens-Diffraktometer durchgeführt. Im Gegensatz zum obigen Diffraktometer wurde der Röntgenstrahl erst nach der Beugung monochromatisiert. Abb. 4.9 zeigt das aufgenommene Theta-2Theta Spektrum einer Ta/Si-Vielfachschicht. Diese Schicht bestand aus 20 Doppelschichten, für die bei der Herstellung eine Gitterperiode von 8.7 nm vorgegeben wurde. Die aus den Peaklagen berechnete Periode beträgt 8 ± 0.5 nm. Die gestreute Intensität I n-ter Ordnung läßt sich unter der Annahme einer stufenartigen Elementverteilung an der Grenzfläche folgendermaßen berechnen [4.5]:

$$I = \left(\frac{4 \cdot N^2 \cdot \Lambda^4}{\pi^2 \cdot n^4} \right) \cdot (f_1 - f_2)^2 \quad \text{für } n = 1, 3, 5, \dots \quad (4.8)$$

$$= 0 \quad \text{für } n = 2, 4, 6, \dots$$

f_1, f_2 stellen in obiger Gleichung die Atomformfaktoren der beiden Materialien dar. Die Intensität nimmt quadratisch mit der Anzahl der Doppelschichten zu, fällt aber mit der Ordnungszahl zur vierten Potenz ab. Der Vergleich zwischen der gemessenen Intensität und der nach Gleichung 4.8 berechneten Intensität läßt den Schluß zu, daß die angenommene stufenartige Elementverteilung ebener Grenzflächen nicht realistisch sein kann. Während der Sputterdeposition findet an den Grenzflächen schon eine Interdiffusion statt, sodaß die Verteilungsfunktion der Elemente an der Grenzfläche eher sinusförmig anzunehmen ist. TEM-Aufnahmen, die an Ta/Si-Multilayern gemacht wurden, lassen ebenfalls vermuten, daß eine geringe Diffusion schon während des Schichtwachstums stattfindet.

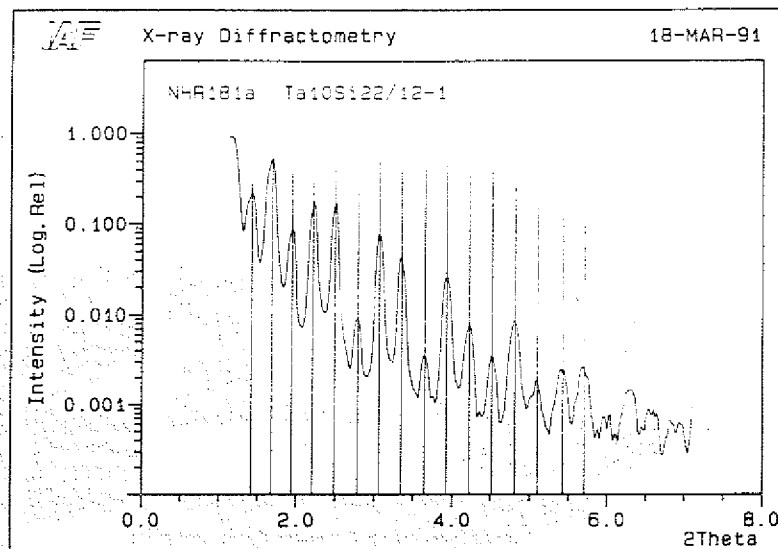


Abb. 4.8 Θ - 2Θ Scan einer Ta/Si-Vielfachschicht, bestehend aus 12 Doppelschichten mit einer vorgegebenen Gitterperiode von $\Lambda = 32$ nm. Die berechneten Peaklagen sind zum Vergleich eingezeichnet. (vertikale Linien).

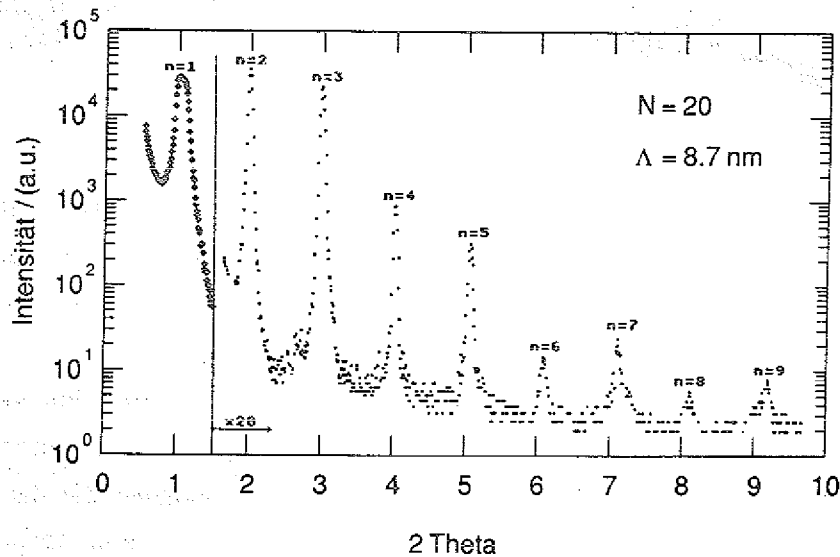


Abb. 4.9 Θ - 2Θ Scan einer Ta/Si-Vielfachschicht, bestehend aus 20 Doppelschichten mit einer vorgegebenen Gitterperiode von $\Lambda = 8.7$ nm.

(c) Bestimmung der Multilayer-Periode mittels TEM

Abb. 4.10 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahme eines Ta/Si-Schichtpaketes (auf Si-Substrat) nach dem Sputtern.

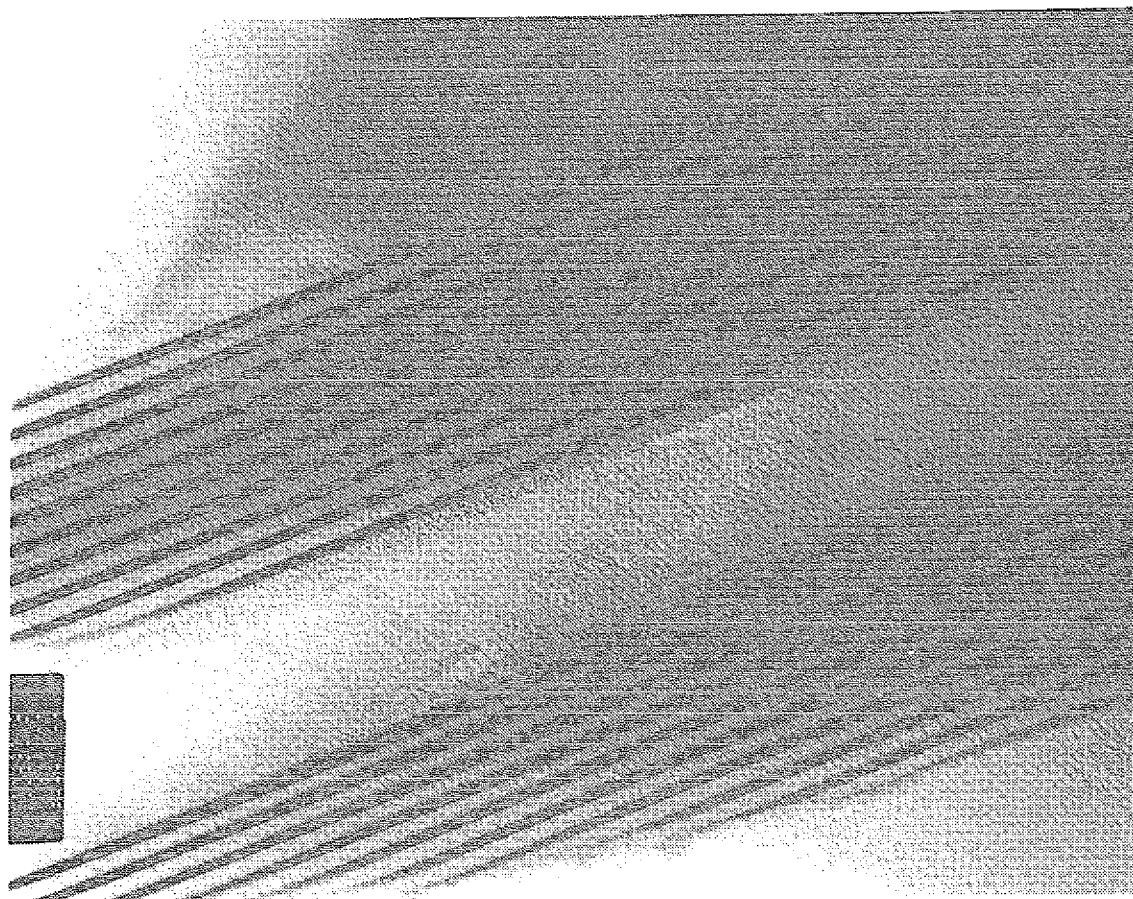


Abb. 4.10 TEM-Querschnittsaufnahme eines Ta/Si-Schichtpaketes (bestehend aus zehn Doppelschichten aus jeweils 10 nm Ta/22 nm Si, abgeschieden auf Si-Substrat; Helle Streifen: Si; dunkle Streifen: Ta).

Erkennbar sind die extrem regelmäßige Schichtabfolge und die sehr scharfen Übergänge zwischen den Schichten. Die Si-Schichten werden durch die hellen, die Ta-Schichten durch die dunklen Streifen wiedergegeben. Bei der Herstellung waren folgende Werte für die Einzelschichtdicken vorgegeben: 10 nm Ta, 22 nm Si. Die Auswertung der TEM-Aufnahme ergibt eine Doppelschichtdicke von etwa 32.8 nm und eine Si-Schichtdicke (helle Streifen) von etwa 20 nm, in sehr

guter Übereinstimmung mit den nominellen Werten. Die Tatsache, daß die gemessene Si-Schichtdicke kleiner als der vorgegebene Wert ist, ist auf eine Interdiffusion an den Ta/Si-Grenzflächen zurückzuführen (siehe auch unter (b)). Die Ausdehnung der Diffusionsschicht liegt dann im Bereich 1 bis 2 nm, in guter Übereinstimmung mit den von B. Lengeler und Mitarbeitern angegebenen Werten /4.6/.

(d) Bestimmung der Multilayer-Periode mittels RBS

Um Aussagen bezüglich der Stöchiometrie und der Schichtdicke der Proben zu erhalten, wurden RBS-Messungen (Rutherford Backscattering Spectroscopy) durchgeführt. Bei dieser Methode wird ein hochenergetischer Ionenstrahl (Durchmesser circa 1 mm) auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Durch die elastischen Stöße zwischen den Ionen und den Atomkernen des Targets wird ein Teil der einfallenden Ionen je nach Streuwinkel und Targetmasse unter Energieverlust zurückgestreut. Weil der Wirkungsquerschnitt und die damit verbundene Wahrscheinlichkeit für die Coulombstreuung der Ionen eine Funktion der Ordnungszahl ist, macht RBS durch Messung der Energieverteilung der zurückgestreuten Ionen eine Unterscheidung der vorliegenden Elemente in der Probe möglich. Schwere Elemente tauchen im Energiespektrum bei hohen Rückstreuenergien auf, da der Energieverlust bei Stößen mit schweren Elementen gering ist. Die Anzahl der bei einer gewissen Energie registrierten Ionen ist ein direktes Maß für die Konzentration (bzw. Stöchiometrie) der Targetelemente. Die Intensität der Spektren liefert somit Informationen über die Targetstöchiometrie. Informationen über die Schichtdicke sind ebenfalls aus dem Spektrum erhältlich, weil die Ionen die nicht an der Oberfläche gestreut werden, einen spezifischen Energieverlust auf ihrem Weg durch das Targetmaterial erleiden. Dieser Energieverlust läßt sich auf die inelastische Streuung mit den Targetelektronen zurückführen.

Abb. 4.11 zeigt das Rutherford-Rückstreuungsspektrum von 1.4 MeV He-Ionen bei senkrechtem Einfall auf ein Vielfachschichtpaket aus Ta und Si auf einem (111) Si-Substrat. Das Schichtpaket besteht aus sechs Doppelschichten aus jeweils 20 nm Ta/ 44 nm Si. Die Einzelschichtdicken wurden so gewählt, daß sich bei der anschließenden Festkörperreaktion das Silizid TaSi_2 bildet. Aus der Simulation des RBS-Spektrums (durchgezogene Linien) ergaben sich Einzelschicht-

dicken von 17 nm für Ta und 40 nm für Si (+10%). Die Abweichungen zu den nominellen Werten lassen sich auf die bei der Simulation verwendeten Bulk-Dichten der Materialien zurückführen, die in allgemeinen kleiner sind als die Dichten aufgesputterter Filme.

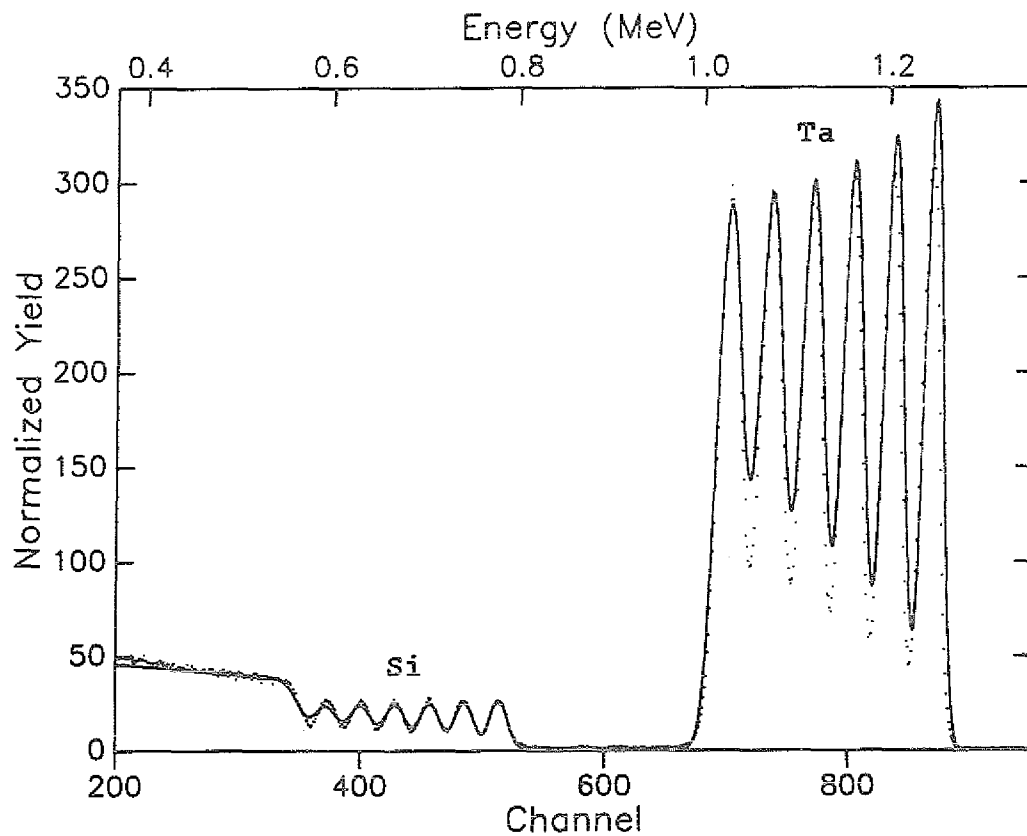


Abb. 4.11 RBS-Spektrum einer Ta/Si-Vielfachschicht (bestehend aus sechs Doppelschichten aus jeweils 20 nm Ta/44 nm Si) bei senkrechtem Einfall der 1.4 MeV He-Ionen.
(· · · · ·) Experiment; (—) Simulation

4.4.3 Test der Kalibrierung

Wie schon erwähnt, bietet sich die Herstellung von Siliziden mit Hilfe von Vielfachschichten aus Metallen und Silizium deshalb an, weil die Stöchiometrie (Metall-Silizium-Verhältnis) direkt durch die Variation der Einzelschichtdicken

eingestellt werden kann. Anschließend läßt sich das Silizid durch eine Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen bilden. Aufgrund der Kalibrierung der Einzelschichtdicken und Multilayer-Perioden mit höchster Genauigkeit war es möglich, Tantal- und Niobsilizide mit variabler, aber exakt kontrollierter Zusammensetzung herzustellen. Da die elektrischen Eigenschaften wie Schichtwiderstand (R_s) und Restwiderstandsverhältnis (RRR) dünner Silizidschichten empfindlich von der Stöchiometrie abhängen /4.7/, wurde zum direkten Test der Kalibrierung eine Meßserie von Ta/Si-Vielfachschichten mit einem unterschiedlichen Verhältnis d_{Ta}/d_{Si} der Einzelschichtdicken angefertigt. Um zu vermeiden, daß bei tiefen Temperaturen das Substrat zur elektrischen Leitfähigkeit beitrug und bei hohen Temperaturen Reaktionen mit der aufgesputterten Schicht stattfanden, wurden isolierende Saphiersubstrate gewählt. Es wurden jeweils 30 Doppelschichten mit Schichtdicken zwischen 7.7 und 10.9 nm aufgesputtert. Zur Bildung der Silizide wurden diese Schichtpakete anschließend 15 min. lang bei 950° C unter Wasserstoff in einem Quarzglasrohr bis etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert und durch ein Rohrfen von außen beheizt.

In Abb. 4.12 sind der Schichtwiderstand und das Restwiderstandsverhältnis von den Tantalasiliziden als Funktion der nominellen Zusammensetzung dargestellt. Beide Kurven, aber besonders der Verlauf des Restwiderstands, machen deutlich, daß optimale elektrische Eigenschaften nur in einem sehr begrenzten Konzentrationsbereich erhalten werden können. Der Absolutwert des Restwiderstandsverhältnis liegt für das Silizid $TaSi_2$ bei circa 3.5. Literaturwerte für das Restwiderstandsverhältnis gesputterter $TaSi_2$ -Filme liegen, je nach Herstellungsverfahren und Substrattyp, im Bereich zwischen 3 und 10 /2.7, 2.13/. Die Unterschiede können auf unterschiedliche Kristallitgröße der polykristallinen Filmen, unterschiedliche Restgasverunreinigungen bei der Herstellung und Stöchiometrieabweichungen zurückgeführt werden.

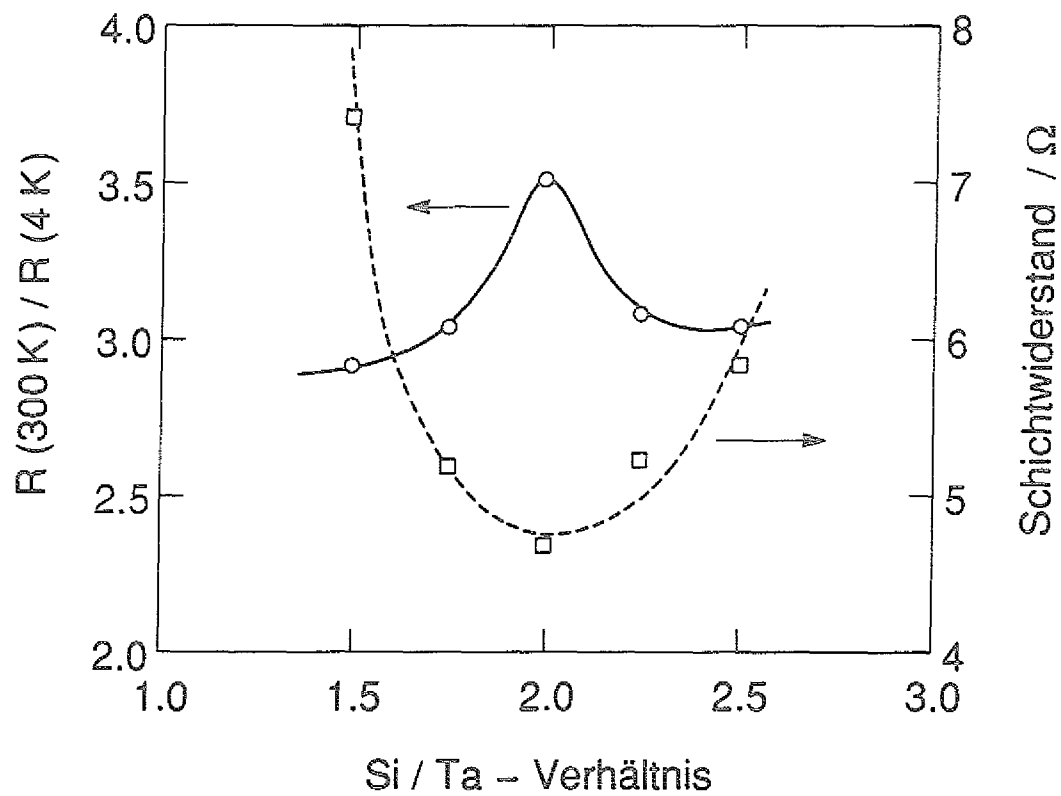


Abb. 4.12 Schichtwiderstand und Restwiderstandsverhältnis von TaSi_x als Funktion der nominellen Stöchiometrie (Si/Ta).

Alle Proben wurden 15 min. lang bei 950°C unter Wasserstoffgasatmosphäre getempert.

5 Meßergebnisse

5.1 Strukturelle Untersuchungen an Tantalfilmen bei Raumtemperatur

Tantalfilme können in zwei kristallografisch verschiedenen Modifikationen hergestellt werden: das raumzentrierte α -Tantal (bcc) und das tetragonale β -Tantal (siehe Kap.2). Die folgenden in-situ Widerstandsmessungen, Röntgen- und TEM- Aufnahmen zeigen das unterschiedliche Nukleationsverhalten aufgesputterter Tantalfilme bei Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial.

Abb. 5.1 zeigt das Widerstandsverhalten von drei Tantalfilmen, die auf verschiedenen Unterlagen bei 300 K aufgesputtert wurden. Aufgetragen ist das Produkt aus dem spezifischem Widerstand ρ und der Schichtdicke d , $\rho \cdot d$, als Funktion der Schichtdicke. Bei Schichtdicken, die größer sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, läßt sich das Produkt $\rho \cdot d$ durch die Sondheimerbeziehung

$$\rho \cdot d = \rho_{\infty} \cdot d + 3/8 \cdot \rho_{\infty} \cdot l_{\infty} \cdot (1-P) \quad (5.1)$$

beschreiben, wobei ρ_{∞} dem spezifischen Widerstand einer unendlich dicken Schicht mit denselben strukturellen Eigenschaften wie die der vorliegenden Schicht entspricht. l_{∞} ist analog definiert als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. P heißt Spiegelungsparameter und ist der Anteil der Elektronen, die spiegelnd an der Oberfläche der Schicht reflektiert werden.

Die $\rho \cdot d$ versus d Kurve ist nach Gleichung (1) eine Gerade mit der Steigung ρ_{∞} und dem Achsenabschnitt $3/8 \cdot \rho_{\infty} \cdot l_{\infty} \cdot (1-P)$. Weil die Filmeigenschaften eindeutig durch die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands charakterisiert sind, machen sich Änderungen der Mikrostruktur oder der Zusammensetzung während des Schichtwachstums direkt durch ein Abweichen vom linearen Verlauf bemerkbar.

a) β -Ta Filme auf Quarzglassubstraten

Die oberste Kurve, die in Abb. 5.1 mit β gekennzeichnet ist, zeigt den Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken Tantalschicht auf einem Quarzglassubstrat, dessen

Oberfläche durch Ionenbeschuß vor der Schichtdeposition gereinigt wurde. Diese Art von Präparation ergab immer die reine β -Phase, was eindeutig aus der entsprechenden Röntgenstrukturaufnahme zu entnehmen ist.

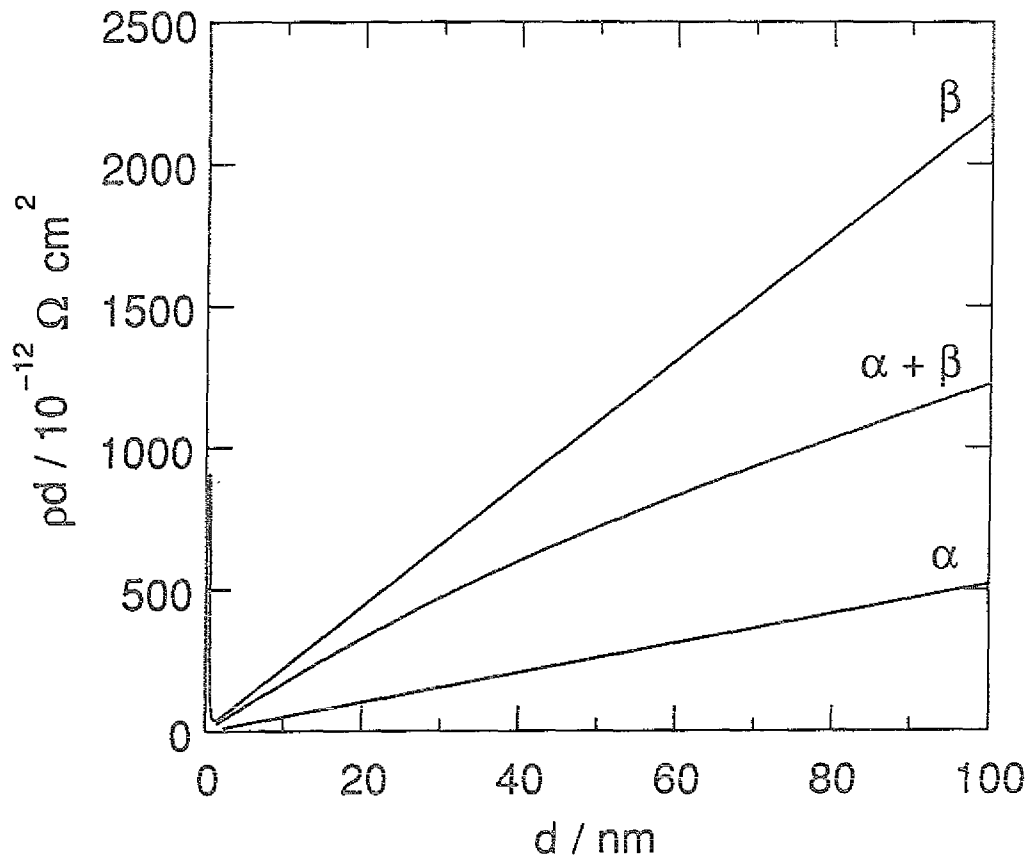


Abb. 5.1 Produkt des spez. Widerstands ρ und der Schichtdicke d , als Funktion der Schichtdicke d gemessen während der Deposition von Ta: reiner β -Ta Film auf Quarzglas (β), reiner α -Ta Film auf Quarzglas mit einer (5.2 nm) Niobzwischenschicht (α) und Ta-Film mit Anteilen der α - und β -Phase auf Quarzglas mit einer (2.5 nm) Niobzwischenschicht ($\alpha + \beta$).

Abb. 5.2a zeigt das zugehörige Röntgendiffraktogramm. Aufgetragen ist die reflektierte Intensität (in willkürlichen Einheiten) als Funktion des Beugungswinkels. Deutlich zu erkennen sind der starke (200)-Reflex und die schwächeren (203)-, (304)-Reflexe der tetragonalen Struktur.

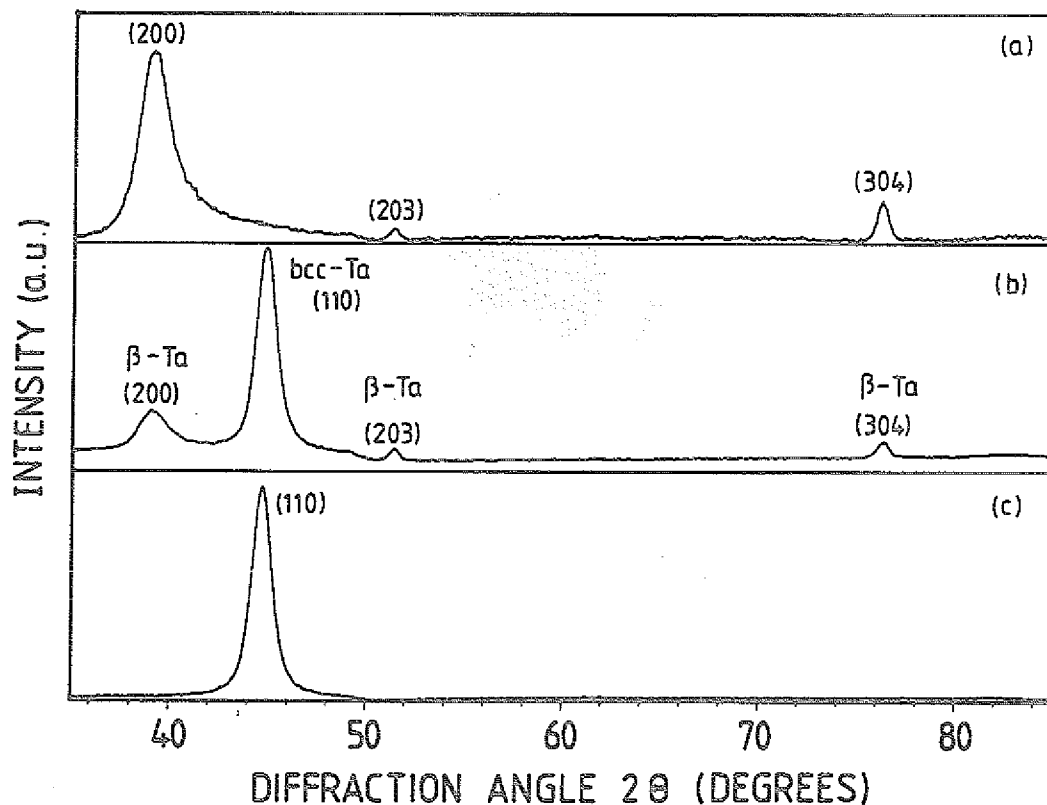


Abb. 5.2 (a) Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken β -Ta Schicht, abgeschieden auf einem gereinigten Quarzglassubstrat.
 (b) Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken Ta-Schicht, abgeschieden auf einem gereinigten Quarzglassubstrat mit einer 2.5 nm dicken Niobzwichenschicht. Der Film enthält Anteile der α - und β -Ta Phase.
 (c) Röntgendiffraktogramm einer 100 nm dicken α -Ta Schicht, abgeschieden auf einem gereinigten Quarzglassubstrat mit einer 5.2 nm dicken Niobzwichenschicht.

Eine weitere Charakterisierung des Films erfolgte mittels einer TEM-Analyse. Abb. 5.3 zeigt das entsprechende TEM-Beugungsbild. Hierbei handelte es sich um einen 50 nm dicken Ta-Film, welcher auf speziell präparierte und vorgedünnte Quarzglasscheibchen abgeschieden wurde. Die Sequenz der Ringe von innen lautet: (101)-(004)-(104)-(206)-(008). Die Ringe sind in voller Übereinstimmung

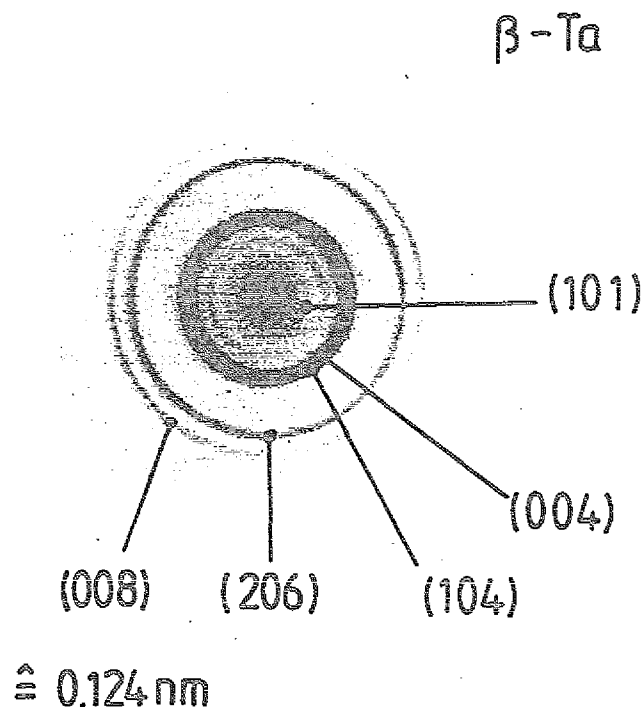


Abb. 5.3 TEM-Beugungsbild eines 50 nm dicken β -Ta Films, abgeschieden auf einem gereinigten ("sputter-cleaned") Quarzglassubstrat.

mit den von Read und Altman [2.1] angegebenen Röntgendaten. Aufgrund von Textureffekten tauchen jedoch nicht alle möglichen Reflexe auf. Aus den an verschiedenen Positionen aufgenommenen Hellfeldaufnahmen ließ sich die mittlere Kristallitgröße zu $(7.9 \pm 2.5) \text{ nm}$ bestimmen. Aus der Halbwertsbreite des (200)-Röntgenreflexes (Abb. 5.2a) wurde nach der Debye-Scherrer Formel eine mittlere Kristallitgröße von etwa 6 nm berechnet.

Die $\rho \cdot d$ versus d Kurven aller vermessenen β -Ta Filme waren fast perfekte Geraden ab Schichtdicken $d > 2 \text{ nm}$, was darauf hindeutet, daß keine strukturellen Änderungen während der Schichtdeposition stattfanden. Aus der Steigung der Sondheimerkurven erhält man für ρ_{∞} Werte im Bereich von $200 - 220 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

($1_{\infty} \cdot (1-P)$ im Bereich 2.3 - 2.8 nm), in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten /2.2/.

Die β -Ta Filme besitzen alle ein Restwiderstandsverhältnis $R(300\text{ K})/R(4\text{ K})$ von etwa 0.95 und einen Widerstandstemperaturkoeffizienten α (gemessen bei RT), der im Bereich -225 ppm/K liegt. Diese β -Ta Filmen wurden oberhalb von 4 K nicht supraleitend, was übereinstimmt mit der in der Literatur angegebenen Sprungtemperatur $T_c = 0.5\text{ K}$ für die reine β -Phase.

b) α -Ta Filme auf Quarzglassubstraten mit einer dünnen ($> 3\text{ nm}$) Niobzwischenschicht.

Die unterste Kurve, die in Abb. 5.1 mit α gekennzeichnet ist, zeigt den Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken Tantalschicht auf einer vorgereinigten Quarzglasoberfläche, auf die zuerst eine dünne (5.2 nm) Niobzwischenschicht aufgesputtert wurde. Mit dieser Präparationstechnik wurden immer, unter der Voraussetzung, daß die Nb-Zwischenschicht dicker als 3 nm war, die Nukleation und das Wachstum der reinen α -Phase beobachtet. Der lineare Verlauf der Kurve läßt auch hier auf ein Schichtwachstum der α -Phase ohne Änderungen der Mikrostruktur schließen.

Abb. 5.2c zeigt ein typisches Röntgendiffraktogramm eines α -Ta Films, das repräsentativ ist für die nach obigem Verfahren hergestellten Tantalschichten. Deutlich zu erkennen ist der (110)-Reflex der kubisch raumzentrierten Struktur. Das Diffraktogramm zeigt weiter eine starke (110)-Texturierung. Eine TEM-Aufnahme, die an derselben Schicht gemacht wurde, ist in Abb. 5.4 dargestellt und bestätigt die (bcc)-Struktur der Schicht. Es handelte sich hierbei um einen 50 nm dicken Ta-Film, welcher auf eine 10 nm dicken Niobzwischenschicht abgeschieden wurde. Als Substrate für die TEM-Analyse dienten wiederum speziell präparierte und vorgedünnte Quarzglasscheibchen. Die ersten fünf Debye-Scherrer Ringe sind problemlos zu erkennen. Die errechneten d-Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den theoretischen d-Werten des kubischen Tantal überein. Aus den TEM-Hellfeldaufnahmen erhält man für die α -Filme eine mittlere Kristallitgröße von $(15 \pm 3.5)\text{ nm}$, d.h. etwa zweimal so groß wie die der β -Phase. Die aus der Halbwertsbreite des (110)-Röntgenreflexes (Abb. 5.2c)

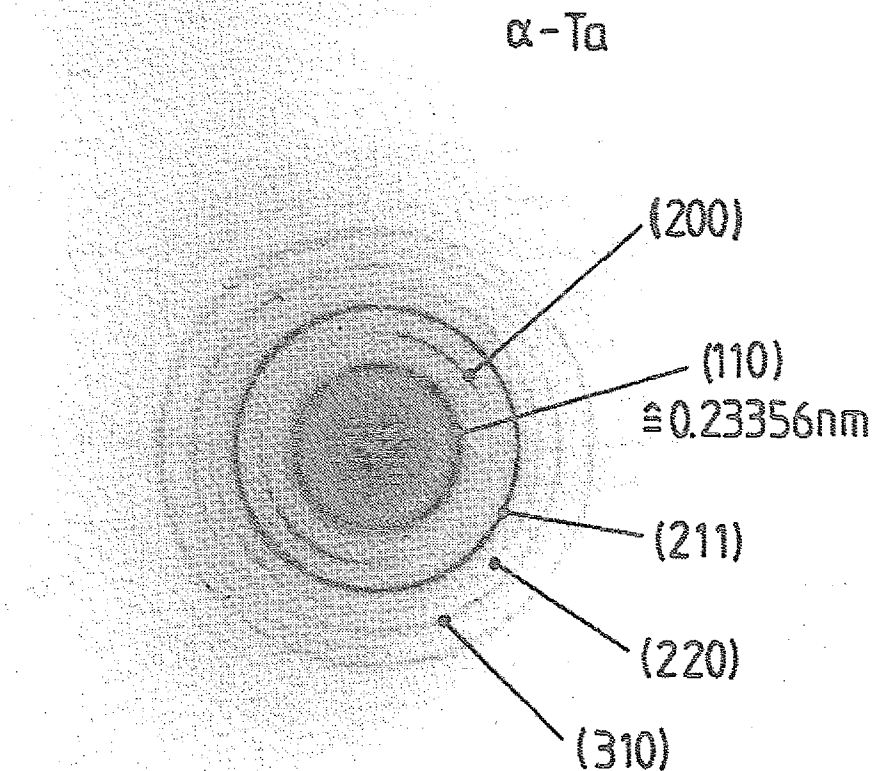


Abb. 5.4 TEM-Beugungsbild eines 50 nm dicken α -Ta Films, abgeschieden auf einem gereinigten ("sputter-cleaned") Quarzglassubstrat mit einer 10 nm dicken Niobzwischenschicht.

errechneten mittleren Kristallitgröße beträgt etwa 10 nm. Obwohl beide Methoden zur Bestimmung der Kristallitgröße absolut gesehen nicht konsistent erscheinen, beträgt das Verhältnis der Kristallitgrößen in beide Fällen etwa 2.

Die Ermittlung der Steigung der Sondheimerkurven aller α -Ta Filme ergab Werte für ρ_{∞} von etwa 40 bis 55 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (I_{∞} (I-P) zwischen 6 und 8 nm). Der Widerstandstemperaturkoeffizient der α -Filme (gemessen bei RT) lag im Bereich +1200 ppm/K.

Zur Untersuchung der Wasserstoffaufnahme wurden α - und β -Ta Filme vor der Entfernung aus der Sputteranlage mit einer Pd-Schicht ($\approx 5 \text{ nm}$) bedeckt.

Während die α -Ta Filme eine deutliche Wasserstoffaufnahme zeigten, wie aus der Widerstandsänderung nach Wasserstoffeinlaß zu erkennen ist, konnte bei den β -Ta Filme keine Widerstandsänderung bei Einlaß festgestellt werden. Unter der Annahme, daß β -Ta auch eine Widerstandsänderung bei H-Aufnahme zeigen würde, könnte man schließen, daß β -Ta Filme keine oder eine verschwindend geringe Wasserstoffaufnahme besitzen. Aufgrund der geringen Probenmassen war eine volumetrische Bestimmung der Wasserstoffaufnahme nicht möglich.

Übersichtshalber sind die wichtigsten Parameter der α - und β -Filme tabellarisch zusammengefaßt.

	$\rho_{\infty} / \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$l_{\infty} \cdot (1-P) / \text{nm}$	$\alpha / \text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$	$\frac{R(300 \text{ K})}{R(4 \text{ K})}$
α -Ta	40-55	6.0-8.0	+1160	
β -Ta	200-220	2.3-2.8	-225	0.94

c) Ta-Filme auf Quarzglassubstraten mit einer sehr dünnen (< 3 nm) Niobzwischenschicht.

Die mittlere Kurve, die in Abb. 5.1 mit $\alpha + \beta$ gekennzeichnet ist, zeigt den Widerstandsverlauf einer 100 nm dicken Tantalschicht auf einer vorgereinigten Quarzglasoberfläche, auf die zuerst eine 2.5 nm dicke Niobzwischenschicht aufgesputtert wurde. Hier wächst eine Mischphase mit Anteilen der α - und der β -Phase. Aus der Steigungsänderung der Sondheimerkurve läßt sich schließen, daß die α -Phase mit wachsender Schichtdicke auf Kosten der β -Phase wächst.

In Abb. 5.2b ist das zugehörige Röntgenspektrum dargestellt. Es zeigt eindeutig, daß der Ta-Film beide Phasen enthält. Der Endwert des spezifischen Widerstands der Ta-Filme mit Nb-Zwischenschichtdicken unter 3 nm, variiert, je nach Phasenanteil, zwischen 100-160 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

5.2 Bestimmung der Verunreinigungen in den Ta-Filmen mittels der Ionenmikrosonde (SIMS)

SIMS-Analysen (Sekundärionenmassenspektroskopie) wurden durchgeführt, um den Anteil von Spurenelementen in den α - und β -Ta Filmen zu bestimmen. Abb. 5.5 zeigt ein Übersichtsspektrum der Elementverteilung in einem 100 nm dicken Ta-Film, der auf einer vorgereinigten Quarzglasoberfläche (SiO_2) aufgesputtert wurde. Dieser Film enthielt nur die reine β -Phase.

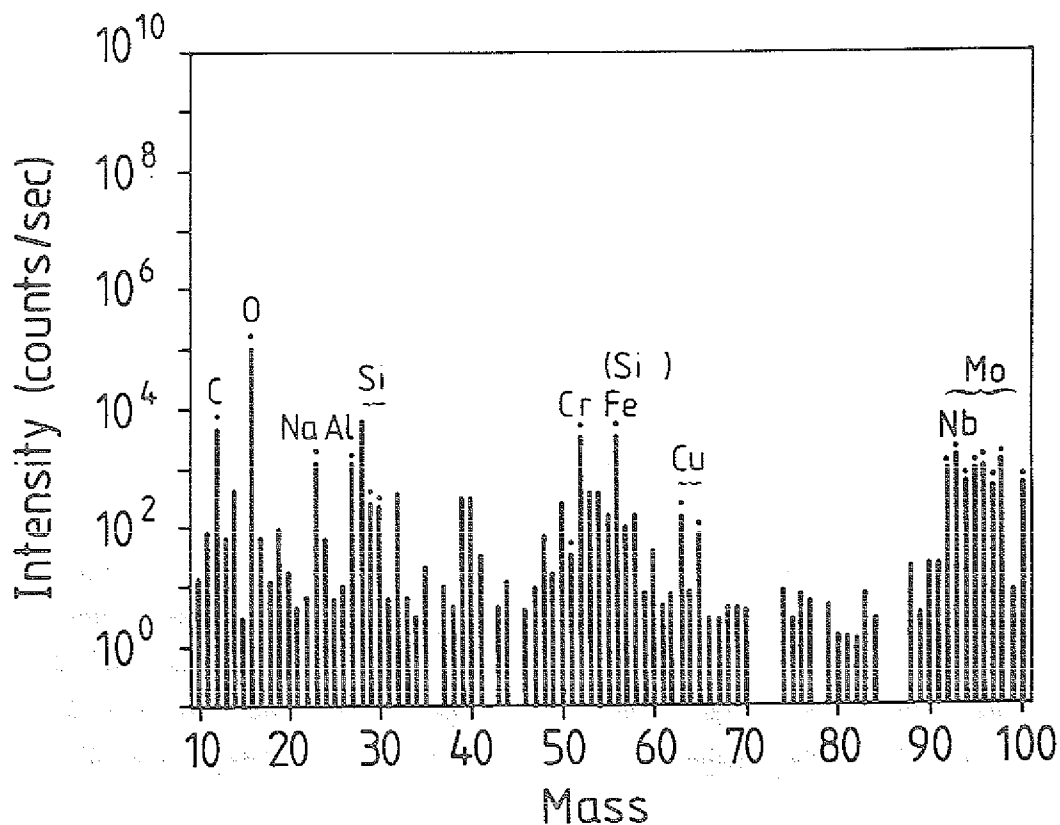


Abb. 5.5 SIMS-Übersichtsspektrum der Elementverteilung in einem 100 nm dicken Ta-Film, aufgesputtert auf einer vorgereinigten Quarzglasoberfläche.

Aufgetragen ist die Intensität der Sekundärionen als Funktion der Sekundärionenmasse. Als Hauptverunreinigungen sind C, O, Si, Cr, Fe, Cu, Mo und Nb zu

erkennen. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich für α -Ta Filme, mit dem Unterschied, daß das Nb-Signal wegen der aufgesputterten Nb-Zwischenschicht deutlich höher war. Aus den gemessenen Ionenintensitäten wurden durch Korrektur mit relativen Elementempfindlichkeitsfaktoren für die reinen Elemente (Kalibrierstandard für eine Ta-Matrix existierte nicht) folgende Elementkonzentrationen [ppm at] abgeschätzt:

	Si	Cr	Cu	Mo	Nb
α -Ta :	360	80	100	150	90
β -Ta :	400	20	210	140	570

Die gefundene Elementanteile Cr und Cu stammen aus den Edelstahlwänden bzw. der Targethalterung der Sputteranlage. Durch die Ionenstreuung im fokussierten Ionenstrahl trifft ein geringer Anteil der Primärionen nicht die Targetoberfläche, sondern die Edelstahlwände der UHV-Anlage und die Targethalterung (Kupfer). Die relativ hohen Mo-Anteile in den Filmen stammen aus den Extraktionsgittern der Ionenquellen. Die Si-Anteile stammen zum größten Teil von den Komponenten der UHV-Anlage, die durch die Herstellung der Siliziden mit einer Siliziumschicht bedeckt sind. Die geringfügigen Unterschiede der Elementkonzentrationen in den α - und β -Filmen können auf unterschiedliche Matrixeffekte (d.h. unterschiedliche Ionenausbeuten der α -Ta und β -Ta Matrix) zurückgeführt werden. Die Bestimmung von O und Si in der Grenzschrift zwischen der Tantalschicht und dem Substrat war wegen des hohen O- und Si-Anteils des Substrates prinzipiell nicht möglich.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens der Ta-Filmen mittels Sputterdeposition ist mit einem Anteil des Sputtergases (Argon) in den Filmen zu rechnen. Der Argongehalt der Ta-Filmen wurde über eine Gasphasenextraktion zu etwa 2 at.% bestimmt. Abschätzungen aus RBS-Spektren ergaben einen Argongehalt von etwa 1 at.%.

5.3 Strukturelle Untersuchungen an Niobfilmen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen.

(a) In-situ Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur (300 K)

Der Befund, daß die reine α -Ta Phase erst ab einer gewissen kritischen Schichtdicke der Niobunterlage wächst (siehe Kap. 5.1), gab den Anlaß, die Struktur von sehr dünnen gesputterten Nb-Filmen auf Quarzglassubstraten mittels in-situ Widerstandsmessungen und TEM-Aufnahmen näher zu untersuchen.

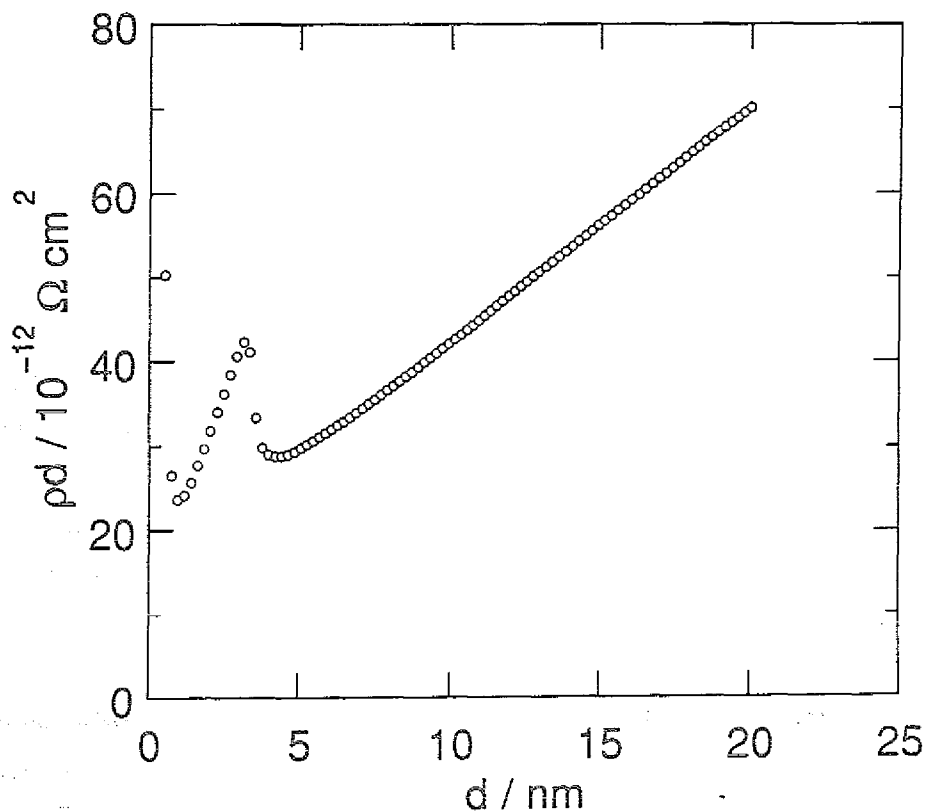


Abb. 5.6 Produkt des spez. Widerstands ρ und d , als Funktion der Schichtdicke d , gemessen während der Sputterdeposition von Nb auf einem vorgereinigten ("sputter-cleaned") Quarzglassubstrat.

Abb. 5.6 zeigt die $\rho \cdot d$ versus d Kurve einer 20 nm dicken Nb-Schicht, die bei

Raumtemperatur auf Quarzglas aufgesputtert wurde. Interessant ist folgender Befund:

Der Niobfilm zeigt bei Raumtemperatur eine Phasenumwandlung, wie aus der Änderung der Steigung bei 3 nm deutlich zu erkennen ist. Der Film wächst ab dieser Schichtdicke in der bcc-Struktur mit einem ρ_{∞} von 25-30 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, während der Film unterhalb dieser Schichtdicke eine andere Struktur annimmt mit einem deutlich höheren spezifischen Widerstand ($\rho_{\infty} = 80-100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$). Zur Identifizierung der Phasen wurde eine TEM-Analyse durchgeführt.

Abb. 5.7 zeigt das TEM-Beugungsbild eines 20 nm dicken Nb-Films. Der Nb-Film wurde auf vorgereinigte ("sputter-cleaned") und vorgedünnte Quarzglasscheibchen aufgesputtert. Um eine Oxidation nach der Schichtdeposition zu vermeiden, wurde der Film mit einer 7.5 nm dicken amorphen Si-Schicht abgedeckt. Der spezifische Widerstand betrug circa 27 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Die Sequenz der Ringe von innen aus gesehen lautet: (110)-(200)-(211)-(220)-(310). Diese Sequenz ist voll kompatibel mit der der bcc-Struktur (Gitterparameter: $a_0 = 0.33058 \text{ nm}$).

Abb. 5.8 zeigt das TEM-Beugungsbild eines 2.4 nm dicken Nb-Films, dessen Herstellungsprozeß völlig analog zu dem des obigen Nb-Films verlief. Die Dicke der amorphen Si-Abdeckschicht lag ebenfalls bei 7.5 nm. Der spezifische Widerstand betrug circa 85 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Bei genauer Beobachtung des Bildnegativs sind 5 breite, unscharfe Ringe erkennbar, davon zwei äußerst schwach. Die TEM-Studie dieser sogenannten "low-thickness" Phase hat ergeben, daß diese Phase keine bcc- oder fcc-Struktur [2.5] besitzt und mit Sicherheit nicht amorph ist. Vier der fünf Ringe wären erklärbar, wenn man annimmt, daß die "low-thickness" Phase isomorph zur tetragonalen β -Ta Phase ist.

Zur genaueren Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe wurde versucht, über die Deposition eines Vielfachschichtpaketes aus amorphem Silizium und der unbekannten Nb-Phase mehr Streuvolumen zu erhalten. Das Vielfachschichtpaket, welches aus 20 Doppelschichten (Einzelschichtdicken: $d_{\text{Si}} = 1 \text{ nm}$, $d_{\text{Nb}} = 2 \text{ nm}$) bestand, lieferte keine intensitätsstärkere Ringe. In der Dunkelfeldaufnahme waren keine Körner sichtbar. Das korrespondierende Röntgenbeugungsbild zeigte keine Strukturreflexe. Die Nb-Phase ist demnach feinstkristallin (röntgenamorph), mit

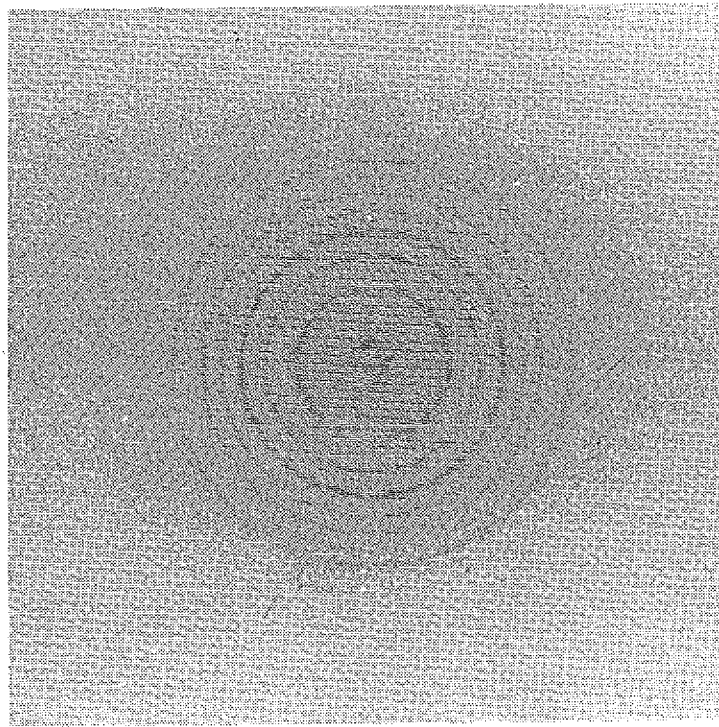


Abb. 5.7 TEM-Beugungsbild eines 20 nm dicken Nb- Films, aufgesputtert auf einem vorgereinigten ("sputter-cleaned") und vorgedünnten Quarzglasscheibchen. Zur Vermeidung der Oxidation wurde der Film mit einer amorphen Si-Schicht (7.5 nm) abgedeckt.

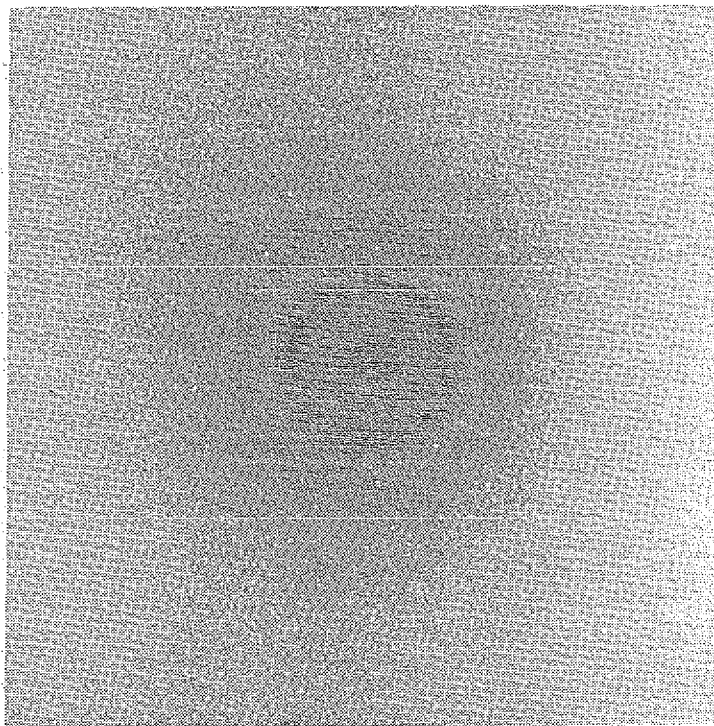


Abb. 5.8 TEM-Beugungsbild eines 2.4 nm dicken Nb- Films; Prozeßparameter wie unter Abb. 5.7.

Abmessungen der Körner, die unter der Auflösungsgrenze (circa 2 nm) des TEM-Mikroskops liegen müßten. Eine TEM-Analyse /S.1/ an dünnen Nb-Filme, die auf NaCl-Substrate abgeschieden wurden, ergab ebenfalls eine mittlere Kristallitgröße von 2 nm.

(b) In-situ Widerstandsmessungen bei tiefen Temperaturen (120 K)

Durch die Messung des Widerstandsverlauf bei tiefen Temperaturen sollte festgestellt werden, ob sich die "low-thickness" Phase zu größeren Schichtdicken ($d > 3$ nm) stabilisieren ließ.

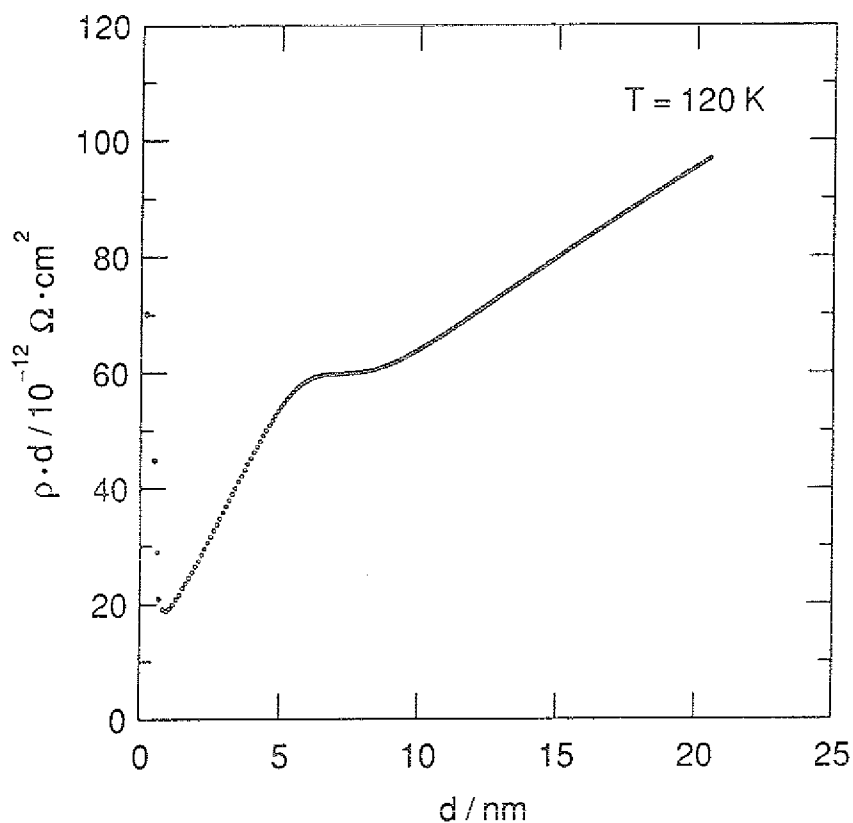


Abb. 5.9 In-situ Widerstandsverlauf eines 20 nm dicken Nb-Films, abgeschieden bei $T = 120 \text{ K}$ auf einem vorgereinigten ("sputter-cleaned") Quarzglassubstrat.

In Abb. 5.9 ist der Widerstandsverlauf eines 20 nm dicken Nb-Films dargestellt, der auf ein vorgereinigtes und eingekühltes ($T \approx 120$ K) Quarzglassubstrat abgeschieden wurde. Wie in Abb. 5.6 findet auch hier eine Phasenumwandlung statt, jedoch liegt die kritische Schichtdicke (d.h. die Schichtdicke wo die Steigungsänderung stattfindet) nicht bei 3 nm sondern bei circa 5 nm. Der spezifische Widerstand der "low-thickness" Phase ist mit $102 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ etwas höher als der Raumtemperaturwert.

5.4 Untersuchungen an Nb-Si-Vielfachschichten

5.4.1 In-situ Widerstandsmessungen an Nb-Si-Vielfachschichten unter verschiedener Tempergasatmosphäre

Um die Nukleations- und Wachstumseigenschaften von Nb-Si-Vielfachschichten zu untersuchen, wurden in-situ Widerstandsmessungen als Funktion der Temperatur eingesetzt. Die R versus T Kurve läßt erkennen, in welchem Temperaturbereich die Nukleation und das Wachstum der kristallinen Niobsilizidphase einsetzt.

Durch die Deposition von Vielfachschichtpaketen mit äußerst dünnen Einzelschichtdicken ($d_{\text{Si}} = 1 \text{ nm}$; $d_{\text{Nb}} = 2.2 \text{ nm}$) und die auftretende Interdiffusion während des Schichtwachstums, konnte davon ausgegangen werden, daß die ungetemperten Filme in einer "quasi-amorphen" Struktur vorlagen. Der spezifische Widerstand der "quasi-amorphen" Phase betrug etwa $280 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Die Gesamtschichtdicke der Vielfachschicht betrug circa 129 nm , sodaß nach der Temperung (unter Berücksichtigung des "Schrumpffaktors") ein 100 nm dickes NbSi₂-Silizid vorlag. Alle Vielfachschichten wurden auf Quarzglassubstraten abgeschieden und mit einer 5 nm dicken Abdeckschicht aus Palladium versiegelt.

Abb. 5.10 zeigt die R versus T Kurven von zwei 140 nm dicken Nb-Si-Vielfachschichten. Der aufgetragene Widerstand ist auf den bei RT gemessenen Widerstandswert normiert. Diese Darstellungsart wurde gewählt, weil die Kontaktierungen der Schichten verschiedene Geometrien aufwiesen und somit die geometrischen Korrekturfaktoren eliminiert werden konnten. Die erste Schicht, in der Abb. 5.10 mit Ar gekennzeichnet, wurde unter 100 mbar Argon mit einer Aufheizrate von 6° C/min auf 650° C hochgeheizt und nach Erreichen der Maximaltemperatur mit einer Abkühlrate von 20° C/min wieder auf Raumtemperatur gebracht. Die zweite Schicht, in der Abb. 5.10 mit H₂ gekennzeichnet, wurde unter 100 mbar Wasserstoff einem identischen Temperzyklus ausgesetzt.

Die Anfangsphase der Temperung ($T \leq 150^\circ \text{ C}$) unter Argon ist durch eine leichte Abnahme des Widerstands charakterisiert, gefolgt von einem Anstieg bis auf ein leicht abfallendes Plateau im Bereich $240\text{--}285^\circ \text{ C}$, wo der Widerstand seinen Maximalwert erreicht. Bei 300° C zeigt der Widerstand, innerhalb eines Tempera-

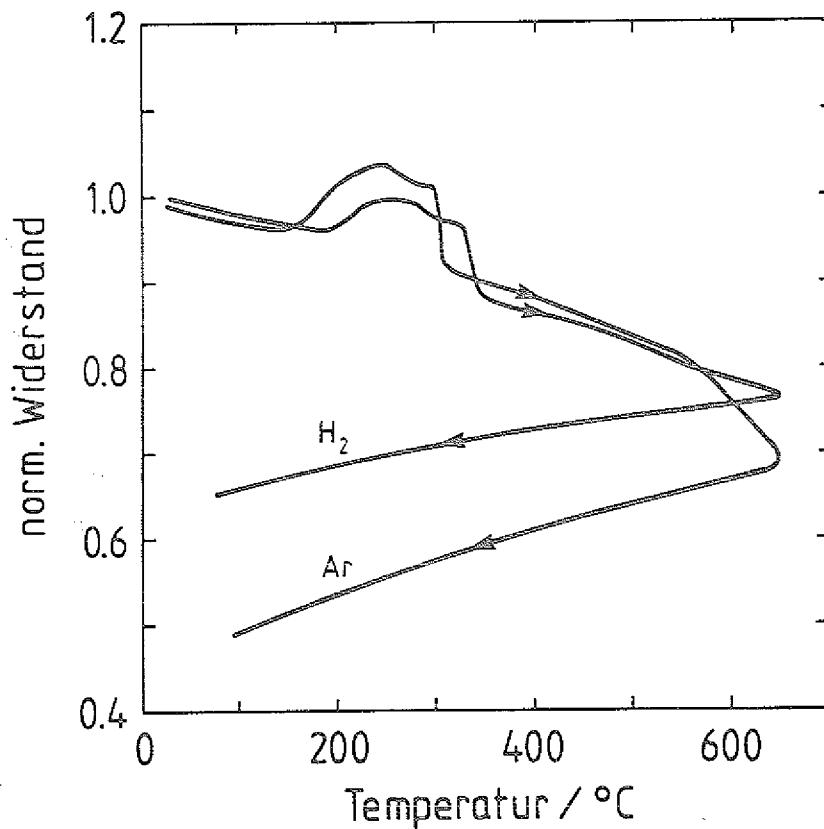


Abb. 5.10 In-situ Widerstandsverlauf als Funktion der Temperatur von zwei 140 nm dicken Nb/Si-Vielfachschichten. Die Schichten wurden, unter Variation der Tempergasatmosphäre (H₂, Ar) mit einer Aufheizrate von 6° C/min. auf 650° C hochgeheizt.

turbereiches von 25 ° C, einen drastischen Abfall. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung fällt der Widerstand zuerst langsam (320-550° C), danach schnell ab (550-650° C). Nach der Abkühlphase erreicht der Widerstand einen RT-Endwert, der bei circa 46% des Anfangswertes liegt. Der ex-situ gemessene spezifische Widerstand der getemperten Schicht betrug circa 95 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Eine anschließende Temperung der Schicht bis 950° C senkte den spezifischen Widerstand auf circa 42 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Die Existenz der NbSi₂-Phase und das Ausmaß der Kristallisation nach Temperung unter Ar-Atmosphäre zeigen die Röntgen- und RBS-Aufnahmen in den Abb.

5.11a bzw. 5.12. Abb. 5.11a zeigt das Röntgendiffraktogramm der Nb-Si-Vielfachschicht nach der Temperung bis 650°C . Zu erkennen sind die relativ schwach ausgeprägten und breiten Strukturreflexe der hexagonalen NbSi_2 -Phase. Aufgrund der geringen Maximaltemperatur ist mit sehr feinkristallinem Material zu rechnen. Eine bessere Kristallinität der NbSi_2 -Phase würde eine Temperung bis circa 1000°C voraussetzen. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe (101), (111), (112) läßt sich eine mittlere Kristallitgröße von etwa 14-20 nm abschätzen. Der extrem breite Reflex im Winkelbereich 15-30 Grad stammt von dem SiO_2 -Substrat.

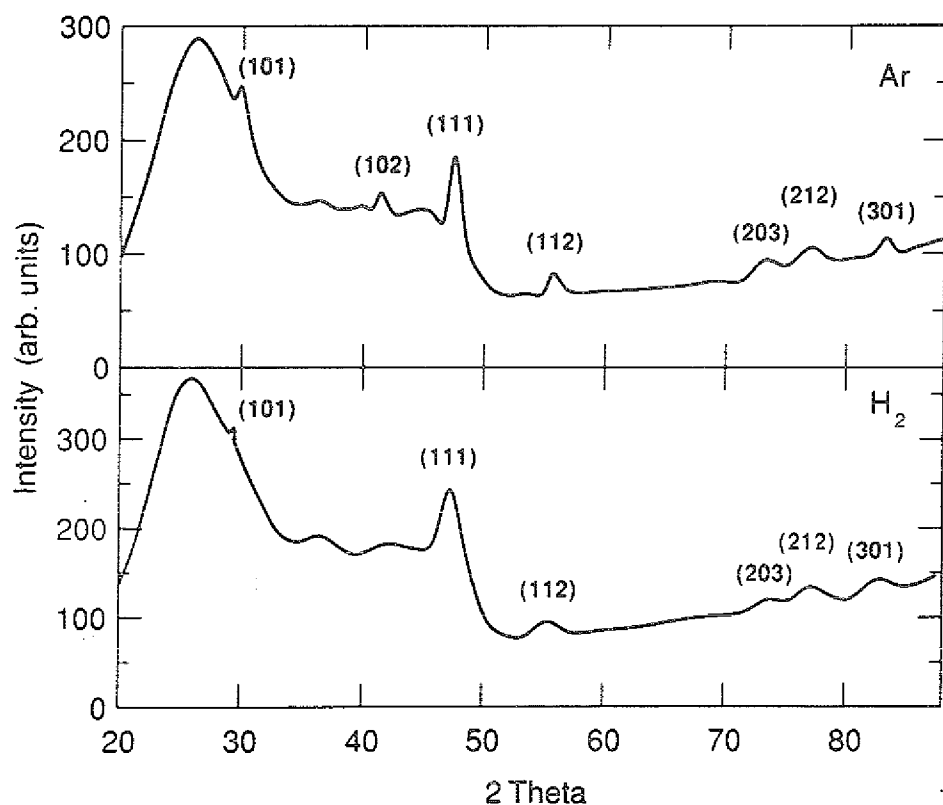


Abb. 5.11 (a) Röntgendiffraktogramm einer Nb/Si-Vielfachschicht nach der Temperung bis 650°C unter Argonatmosphäre.

(b) Röntgendiffraktogramm einer Nb/Si-Vielfachschicht nach der Temperung bis 650°C unter Wasserstoffatmosphäre.

Abb. 5.12 zeigt das RBS-Spektrum von 1.4 MeV He-ionen bei senkrechtem Einfall auf die unter Argon getemperte Vielfachschicht. Ausgehend von den Höhen der Nb- und Si-Signale und den Bulkdichten der beiden Materialien läßt sich das Nb/Si-Stöchiometrieverhältnis zu 1/1.9 berechnen. Der Argongehalt der Schicht liegt bei circa 1 at.%. Durch den Vergleich mit einem RBS-Spektrum einer Nb-Si-Vielfachschicht, welche unter Argon bis 260° C getempert wurde, ließ sich feststellen, daß ein Teil der aus der Abdeckschicht stammenden Pd-Atome in die darunterliegende Silizidschicht hineindiffundiert ist.

Die R versus T Kurve der unter Wasserstoff getemperten Vielfachschicht, in Abb. 5.10 mit H₂ gekennzeichnet, zeigt einen vergleichbaren Verlauf, mit dem wesentlichen Unterschied, daß der plötzliche Abfall des Widerstands erst bei einer höheren Temperatur ($T \approx 325^\circ \text{C}$) stattfindet. Der Abfall im Bereich 550-650° C ist weniger ausgeprägt und die relative Widerstandsänderung nach Temperung unter H₂-Atmosphäre ist mit 64% deutlich geringer als die nach Temperung unter Ar-Atmosphäre. Der ex-situ gemessene spezifische Widerstand betrug nach der Temperung circa 135 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Beim Aufheizen von H₂-enthaltenen NbSi₂-Schichten bis 950°C erhält man dieselben ρ -Werte wie beim Aufheizen von unter Argon getemperten Schichten ($\rho = 42-46 \mu\Omega \cdot \text{cm}$).

Abb. 5.11b zeigt das Röntgendiffraktogramm der Nb-Si-Vielfachschicht nach der Temperung unter Wasserstoff. Die intensitätsstärksten Röntgenstrukturreflexe (101), (111), (112) der hexagonalen NbSi₂-Phase sind im Vergleich zu den in Abb. 5.11a schwächer ausgeprägt und wesentlich breiter. Die Abmessungen der unter Wasserstoff gebildeten Kristallite liegen zwischen 5-10 nm und sind etwa um ein Faktor 2 geringer als die der unter Argon gebildeten Kristallite.

Desorptionsmessungen an Nb-Si-Vielfachschichten, welche zuvor 60 min. lang bei 100° C unter H₂-Atmosphäre getempert wurden, zeigen bei Temperaturen oberhalb von 700° C eine deutlich höhere Wasserstoffabgabe (Faktor 4 bis 5), im Vergleich zu Schichten die unter identischen Temperbedingungen einer Ar-Atmosphäre ausgesetzt wurden. Das Desorptionsmaximum liegt oberhalb von 850° C.

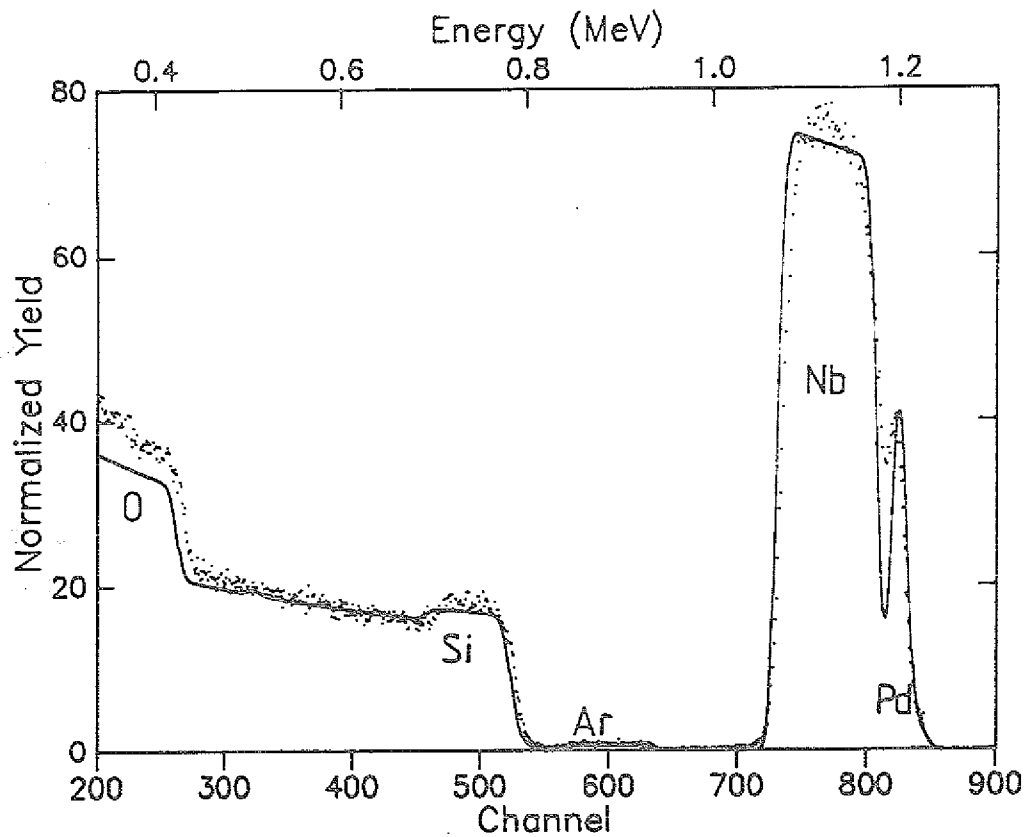


Abb. 5.12 RBS-Spektrum einer unter Argonatmosphäre getemperten Nb/Si-Vielfachschicht bei senkrechtem Einfall der He-Ionen (1.4 MeV).
(.....) Experiment, (—) Simulation

5.4.2 Widerstandsisothermen gemessen an Nb-Si-Vielfachschichten unter verschiedener Tempergasatmosphäre

Die Kinetik der Nukleation und des kristallinen Wachstums der Nb-Si-Vielfachschichten unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre wurde mittels der Aufnahme von Widerstandsisothermen im Temperaturbereich von 250-300° C untersucht. Aufgrund der Unterschiede im Widerstand des transformierten und des untransformierten Materials ist die in-situ Widerstandsmessung besonders geeignet, das Wachstum der NbSi₂-Phase als Funktion der Temperatur bei vorgegebenen Temperaturen zu analysieren.

Eine wichtige Voraussetzung bei der Analyse der Widerstandsänderungen während der Nukleation und des Wachstums der Schichten ist der lineare Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und transformiertem Volumen, d.h. das Verhältnis der Teilströme, die durch das transformierte und untransformierte Material fließen, sollte deren Volumenverhältnis proportional sein.

Ausgehend von dem linearen Zusammenhang zwischen dem momentanen Widerstandswert $R(t)$ und dem transformierten Volumen $X_T(t)$ zur Zeit t bei der Temperatur T , läßt sich $X_T(t)$ folgendermaße berechnen /5.2, 5.3/

$$X_T(t) = \frac{R_A - R(t)}{R_A - R_E} \quad (5.2)$$

wobei R_A der Widerstand am Anfang und R_E der Widerstand am Ende der Transformation ist.

Die Aktivierungsenergie ΔE_A für die Nukleation und das Wachstum der Vielfachschichten läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Transformationszeit mittels der Einführung der charakteristischen Zeitgröße τ bestimmen, wobei τ die Zeit ist, bei der die Hälfte des Volumens ($X_T(\tau) = 0.5$) umgewandelt ist. Hierbei wird angenommen, daß τ einem Aktivierungsverhalten gemäß,

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E_A / k \cdot T) \quad (5.3)$$

folgt. Trägt man $\ln(\tau)$ gegen $1/(k \cdot T)$ auf, so erhält man ΔE_A aus der Steigung der Geraden.

Wenn der Mechanismus der Kristallisation ein zusammengesetzter Prozeß von Nukleation und Wachstum ist, kann die Transformationskinetik durch die Avrami-Beziehung /5.4/

$$X_T(t) = 1 - \exp\left(- (K \cdot t)^n\right) \quad (5.4)$$

beschrieben werden, wobei K die Reaktionskonstante und n der sog. Transformationsparameter ist; dieser beschreibt den Modus der Transformation /5.5/. Die Auftragung des doppeltlogarithmierten transformierten Volumens (sog. reduziertes Volumen) $\ln\{\ln[1 - X_T(t)]\}$ gegen $\ln(t)$ ermöglicht dessen Bestimmung.

Abb. 5.13 zeigt die auf den Widerstandsmaximalwert normierte Widerstandsänderung als Funktion der Temperzeit t für drei konstante Temperaturen zwischen 250° C und 270° C bei der Temperung der Nb-Si-Vielfachschichten unter 100 mbar Argon. Als Startwert für die Temperzeit (d.h. $t = 0$) wird die Zeit gewählt, bei der Temperatursollwert, nach dem Aufheizvorgang, erstmals erreicht wird. Die Kurven verlaufen S-förmig, wie auch von anderen Autoren gefunden wurde /5.2, 5.6, 5.7, 2.9/. Alle drei R versus t Kurven zeigen am Anfang einen geringen Widerstandsanstieg, gefolgt von einem, je nach Temperatur, mehr oder weniger raschen Abfall des Widerstands bis auf circa 89% des Maximalwertes. Dieser Endwert entspricht, unter Berücksichtigung des "Schrumpffaktors" bei der Bildung der NbSi₂-Phase aus dem Vielfachschichtpaket /2.10/, einem spezifischen Widerstand von circa 190 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Abb. 5.14 zeigt die normierte Widerstandsänderung als Funktion der Temperzeit für vier konstante Temperaturen zwischen 270° C und 300° C bei der Temperung der Vielfachschichten unter 100 mbar Wasserstoff. Die Kurven zeigen in den ersten Minuten eine Transiente, welche durch eine leichte Widerstandsabnahme charakterisiert ist, gefolgt von einer stetigen Widerstandsabnahme bis auf circa 88% des Maximalwertes, was einem spezifischen Widerstand von circa 190 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ entspricht. Wie durch den Vergleich der Abb. 5.13 und 5.14 leicht erkennbar, weicht das Nukleations- und Wachstumsverhalten unter Wasserstoffatmos-

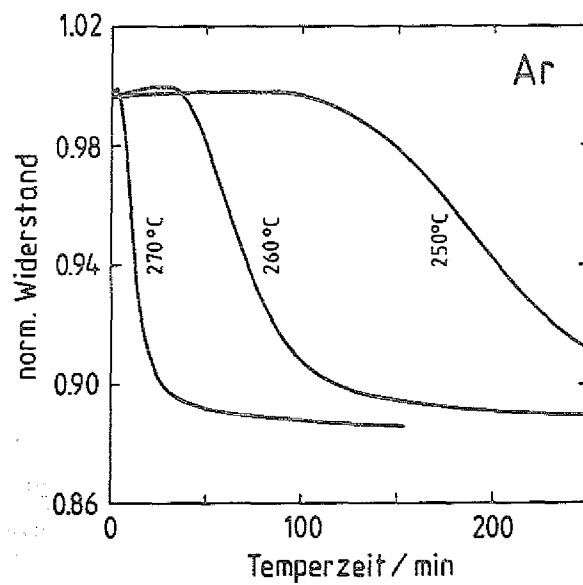


Abb. 5.13 Schichtwiderstand als Funktion der Zeit t bei der Temperung der Nb/Si-Vielfachschichten unter 100 mbar Argon.

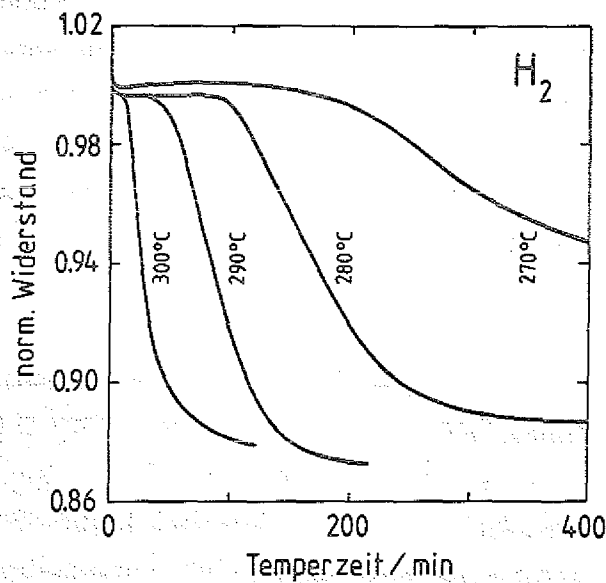


Abb. 5.14 Schichtwiderstand als Funktion der Zeit t bei der Temperung der Nb/Si-Vielfachschichten unter 100 mbar Wasserstoff.

phäre sehr stark von dem unter Argonatmosphäre ab. Bei 270° C ist die Zeit, die für die Transformation in die Silizidphase unter Wasserstoff notwendig ist, um etwa einen Faktor 20 größer als die für die Transformation unter Argon.

Die Darstellung der transformierten Volumina, unter Verwendung der Gleichung (5.2) mit den in Abb. 5.13 und 5.14 gezeigten Meßdaten, als Funktion der Temperatur t läßt den Einfluß der Tempergasatmosphäre erst recht gut erkennen. Die Abb. 5.15 und 5.16 zeigen die transformierten Volumina $X_T(t)$ als Funktion der Zeit für die Temperung unter Argon und Wasserstoff. Die Zeit der Aufheizphase (circa 2 min.) wurde bei der Auftragung der Temperatur, zur korrekten Definition des Zeitpunktes $t=0$, subtrahiert. Die Werte für τ , d.h. die Zeiten, zu denen die Hälfte des Ausgangsmaterial transformiert ist ($X_T(\tau)=0.5$), sind direkt ablesbar.

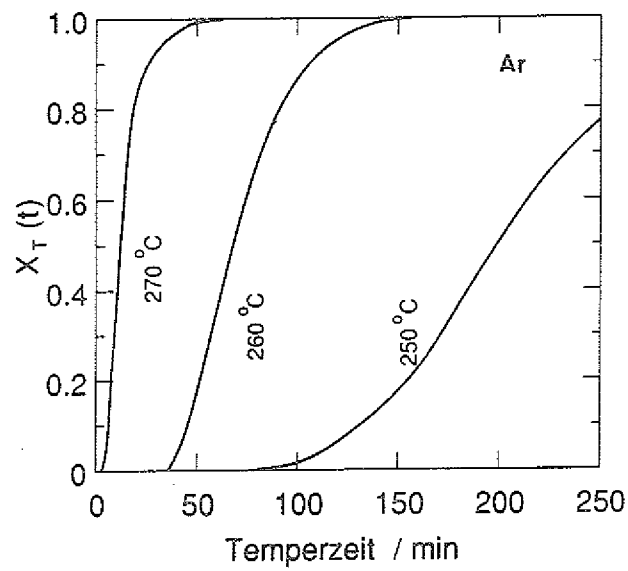


Abb. 5.15 Das transformierte Volumen $X_T(t)$ als Funktion der Zeit t bei der Temperung der Nb/Si-Vielfachschichten unter Argon.

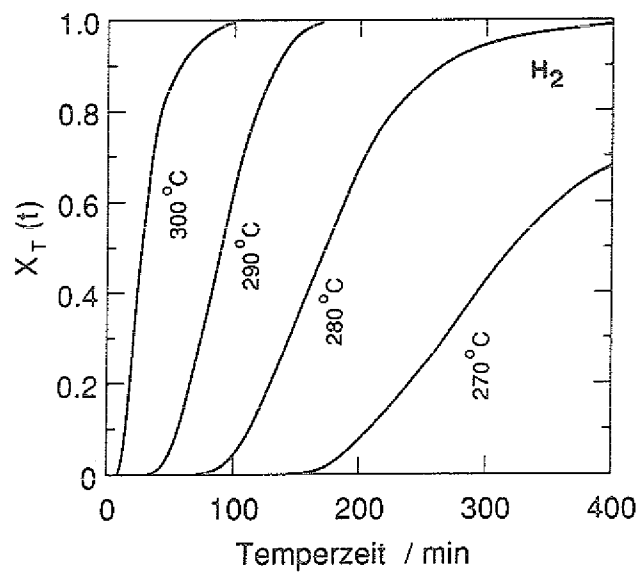


Abb. 5.16 Das transformierte Volumen $X_T(t)$ als Funktion der Zeit t bei der Temperung der Nb/Si-Vielfachschichten unter Wasserstoff.

In der Abb. 5.17 ist τ logarithmisch gegen die reziproke Temperatur $1/(k \cdot T)$ bei unterschiedlicher Tempergasatmosphäre aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie ΔE_A für die Nukleation und das Wachstum der Vielfachschicht unter Argon- bzw. Wasserstoffatmosphäre zu $(3.2 \pm 0.3)\text{eV}$ bzw. $(2.1 \pm 0.3)\text{eV}$ bestimmen.

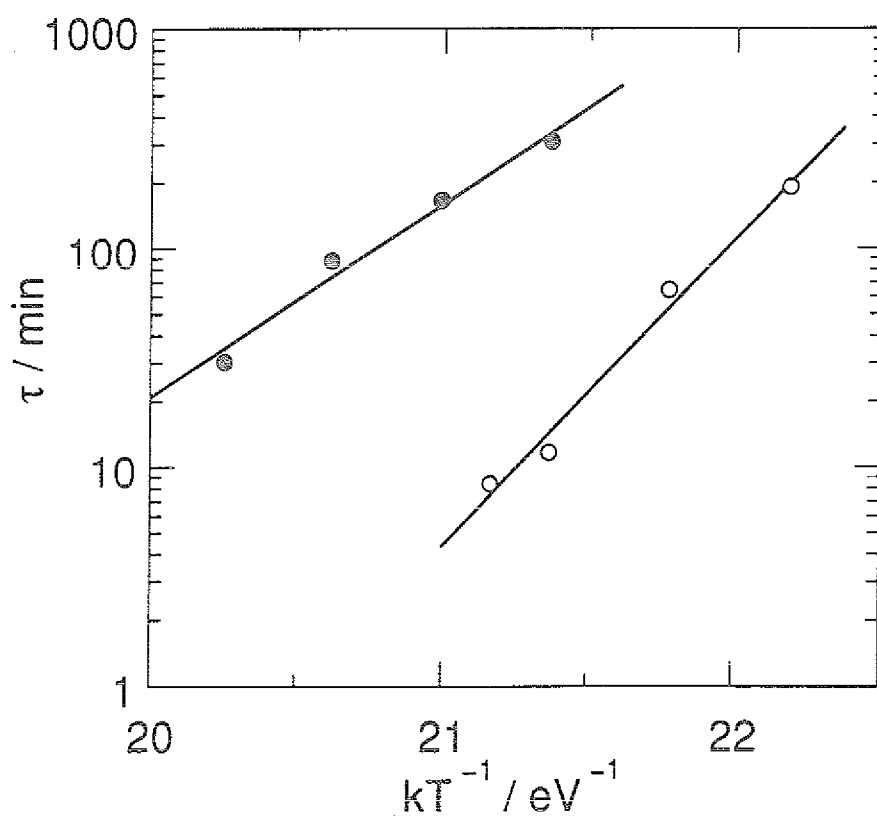


Abb. 5.17 Logarithmische Auftragung der charakteristischen Zeitgröße τ als Funktion der reziproken Temperatur $1/(k \cdot T)$ bei unterschiedlicher Tempergasatmosphäre. Offene Kreise: Ar, volle Kreise: H_2

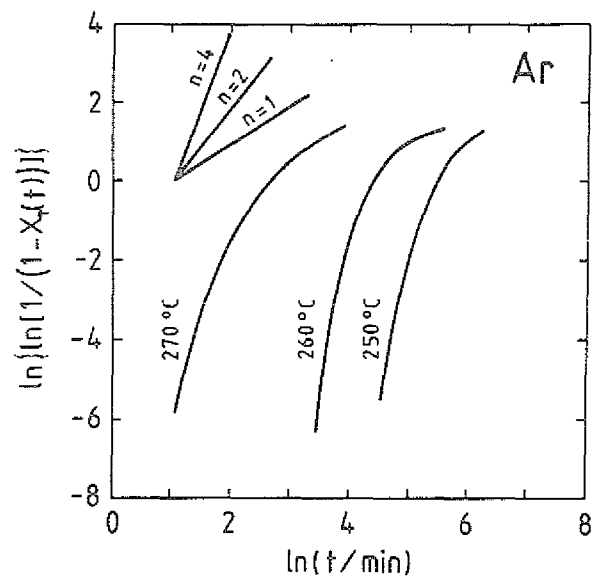


Abb. 5.18 Doppelter Logarithmus des reduzierten Volumens $[1/1-X_T(t)]$ als Funktion der Zeit für die isotherme Temperung unter Argon.

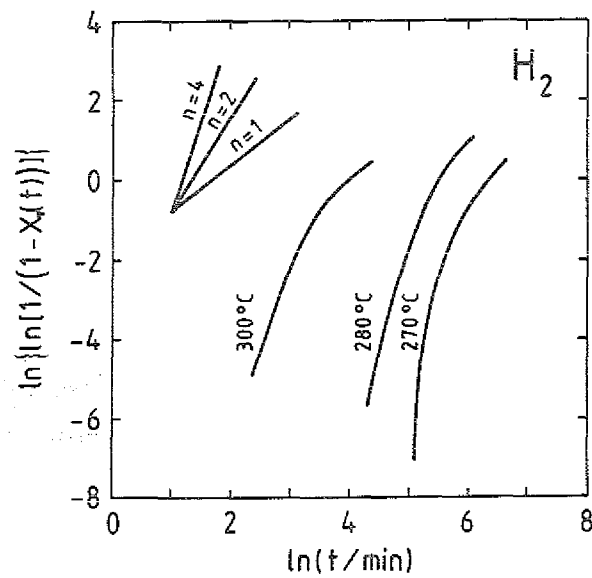


Abb. 5.19 Doppelter Logarithmus des reduzierten Volumens $[1/1-X_T(t)]$ als Funktion der Zeit für die isotherme Temperung unter Wasserstoff.

Abb. 5.18 und 5.19 zeigen den Verlauf des reduzierten Volumens als Funktion der Zeit für die isotherme Temperung unter Argon bzw. Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven zeigen zwei bis andeutungsweise drei lineare Regionen. Der Transformationsparameter n , welcher der Steigung der Kurven entspricht, ändert sich unter Argon von $n \approx 4.5$ bis $n \approx 1$ im Bereich $t/\tau \approx 1$. Einen fast analogen Verlauf zeigt der Transformationsparameter unter Wasserstoff, wo n sich von $n \approx 4$ bis $n \approx 1$ im Bereich $t/\tau \approx 1$ ändert. Die genauere Bedeutung der Zahlenwerte von n und die damit verbundenen kinetischen Bedingungen werden im nächsten Kapitel weiter diskutiert.

6 Diskussion der In-Situ Widerstandsmessungen

6.1 Theorie und Modell: die Fuchs-Namba Beziehung

Um das physikalische Phänomen des Ladungstransports in polykristallinen, metallischen Filmen zu verstehen, muß sorgfältig unterschieden werden zwischen der Volumenstreuung in den einzelnen Kristalliten, der Streuung an den Korngrenzenpotentialen und der Oberflächenstreuung. Eine quantitative Beschreibung der Leitfähigkeit in dünnen Filmen setzt eine Trennung dieser drei unabhängigen Streumechanismen voraus.

Die spezifische Leitfähigkeit dünner Metallfilmen zeigt aufgrund der Oberflächenstreuung der Elektronen, im Gegensatz zur spezifischen Leitfähigkeit im Bulkmaterial, eine Schichtdickenabhängigkeit. Die Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde erstmals 1938 für metallische Filme mit planparallelen Oberflächen von Fuchs /6.1/ beschrieben,

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2} \cdot (1 - P) \cdot \frac{l_{\infty}}{d} \cdot \int_1^{\infty} (t^{-3} - t^{-5}) \cdot \frac{1 - \exp\{-(d/l_{\infty}) \cdot t\}}{1 - p \cdot \exp\{-(d/l_{\infty}) \cdot t\}} dt \quad (6.1)$$

wobei d die Schichtdicke ist und σ_{∞} der Leitfähigkeit einer unendlich dicken Schicht mit denselben strukturellen Eigenschaften wie die der vorliegenden Schicht entspricht. l_{∞} ist analog definiert als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. P heißt Spiegelungsparameter und ist der Anteil der Elektronen, die spiegelnd an der Oberfläche reflektiert werden. Die Fuchs-Beziehung trennt eindeutig die Volumenstreuung (Parametern: σ_{∞} ; l_{∞}) von der Oberflächenstreuung (Parameter: P). Durch die Annahme planparalleler Oberflächen läßt die Fuchs-Beziehung die Oberflächenrauigkeit völlig außer Betracht.

Die Fuchs-Beziehung wurde von Namba /6.2/ durch die Einführung einer örtlich fluktuierenden Schichtdicke,

$$d(x) = \bar{d} + h \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot x}{s}\right) \quad (6.2)$$

erweitert, wobei die Oberflächenrauigkeit durch die Rauigkeitsamplitude h beschrieben wird. Weiter stellt $\bar{d}$ die mittlere Schichtdicke und s die Modula-

tionswellenlänge der Oberflächenrauigkeit dar. Durch die Kombination der beiden Gleichungen läßt sich der lokale spezifische Widerstand ρ ($\rho = 1/\sigma$) als Funktion der lokalen Schichtdicke durch die Fuchs-Namba Beziehung /6.3/

$$\rho\{d(x)\} = \rho_{\infty} \cdot \left[1 - \frac{3}{2} \cdot (1 - P) \cdot \frac{l_{\infty}}{d} \cdot \int_1^{\infty} (t^{-3} - t^{-5}) \cdot \frac{1 - \exp\{-(d(x)/l_{\infty}) \cdot t\}}{1 - p \cdot \exp\{-(d(x)/l_{\infty}) \cdot t\}} dt \right]^{-1} \quad (6.3)$$

beschreiben. Weitere Modelle zur Beschreibung der Oberflächenrauigkeit wurden von Parrott, Brändli und Cotti /6.4,6.5/ bzw. von Soffer und Ziman /6.6,6.7/ vorgeschlagen. Bei Schichtdicken, die größer sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ($d > l_{\infty}$), läßt sich das Fuch'sche Integral näherungsweise lösen und man erhält die in Kap. 5.1 beschriebene Sondheimerbeziehung.

6.1.1 Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten

Hoffmann und Vanea /6.8/ haben anhand einer Vielzahl von Untersuchungen an Metallfilmen festgestellt, daß von allen theoretischen Modellen, die zur Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands dienen, das Fuchs--Namba-Modell am besten den Gesamtverlauf des Widerstands beschreiben kann. Besonders das im Experiment beobachtete Minimum des $\rho \cdot d$ -Verlaufs und der starke Anstieg des Widerstands bei sehr geringen Schichtdicken werden nur von diesem Modell richtig erfaßt. Sowohl das Parrott-Cotti-Modell als auch das Soffer-Modell sagen voraus, daß das Produkt $\rho \cdot d$ im Limes $d \rightarrow 0$ Null wird, was nicht mit dem experimentell beobachteten Widerstandsverlauf zu vereinbaren ist. Bei größeren Schichtdicken $d > l_{\infty}$ kann jedes der obigen Modelle, durch die geeignete Wahl der Fitparameter, zur Anpassung der Meßdaten dienen, weil dann bereits der $\rho \cdot d$ -Verlauf annähernd linear verläuft. Unterschiede zwischen den einzelnen Modelle können deshalb nur durch Untersuchungen an extrem dünnen Filmen festgestellt werden.

Der experimentell beobachtete Widerstandsverlauf (siehe Abb. 5.1(β), Abb. 5.6 und Abb. 5.9) rechtfertigt, nach obiger Argumentation, die Wahl des Fuchs--Namba-Modells bei der numerischen Anpassung der Meßdaten. Im Experiment wird der mittlere spezifische Widerstand $\bar{\rho}_i$ als Funktion der mittleren Schichtdicke $\bar{d}_i$ gemessen, wobei i der Index der Observablen ist. Ausgangspunkt bei

der numerischen Anpassung der Fuchs-Namba Beziehung an die experimentell gefundene Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands ist die Bestimmung der vier unabhängigen Parametern σ_{∞} , l_{∞} , p und h . Minimiert wird

$$\sum_{i=1}^M \left[\bar{\rho}_i - \frac{\bar{d}_i}{L} \int_0^L \frac{\rho(d_i(x))}{d_i(x)} dx \right]^2 \quad (6.4)$$

wobei die Summation über M Meßpunkte verläuft und $d_i(x)$ durch die Gleichung (6.2) gegeben ist. L ist die Länge des Films parallel zum Stromfluß. Wegen des Doppelintegrals ist dieses numerische Optimierungsverfahren sehr rechenzeitaufwendig.

Die numerische Anpassung des Fuchs-Namba-Modells an den in-situ Widerstandsverlauf gesputterter Tantal- und Niobfilme zeigen die Abb. 6.1 bzw. 6.2. Die Berechnung (durchgezogene Linie) für die reine β -Ta Phase wurde in dem Schichtdickenbereich $0 < d < 20$ nm durchgeführt, während sie für die sogenannte "low-thickness" Niobphase wegen der bei 3 nm auftretenden Phasenumwandlung (siehe Kap. 5.3) auf dem Bereich $0 < d < 2.5$ nm beschränkt wurde. Charakteristisch für beide $\rho \cdot d$ -Verläufe sind die Minima bei 1.3 nm bzw. 0.9 nm, gefolgt von einem sehr raschen Anstieg der $\rho \cdot d$ -Kurven bei abnehmender Schichtdicke. Bei zunehmender Schichtdicke ($d > l_{\infty}$) gehen die $\rho \cdot d$ -Verläufe allmählich in Geraden über. In diesem Bereich liefern das Fuchs-Namba und das Sondheimer-Modell fast identische Parameter.

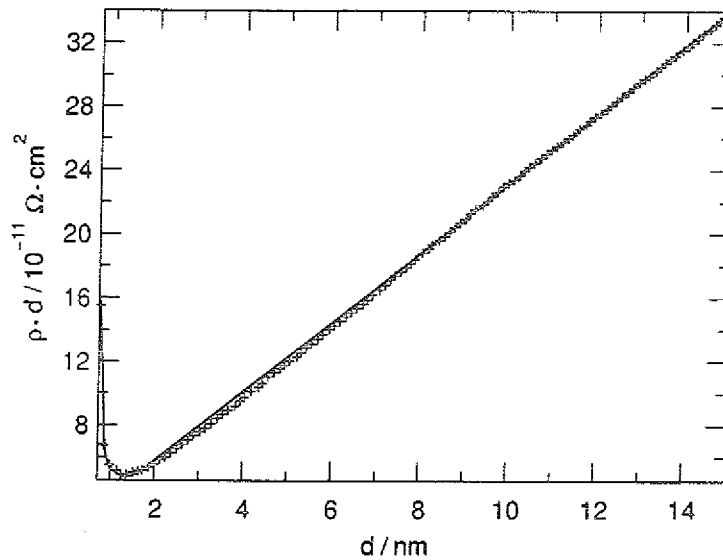


Abb. 6.1 Numerische Anpassung des Fuchs-Namba-Modells an den in-situ Widerstandsverlauf eines 20 nm dicken Ta-Films.
(—) Berechnung, (+) Experiment

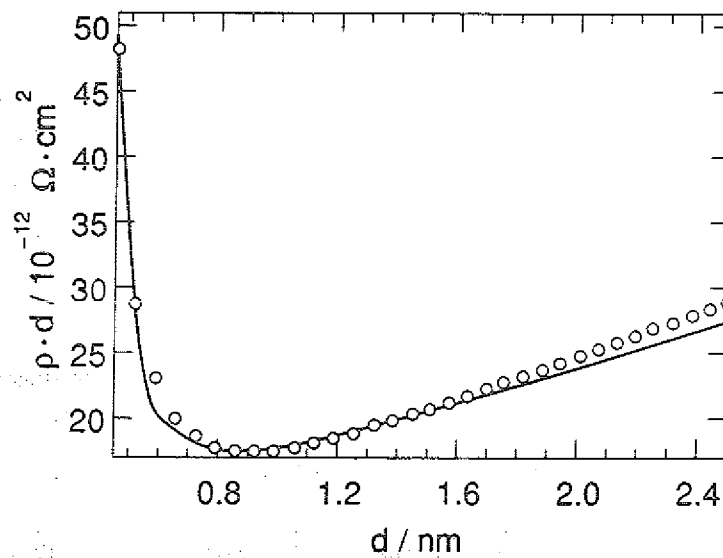


Abb. 6.2 Numerische Anpassung des Fuchs-Namba-Modells an den in-situ Widerstandsverlauf eines 2.4 nm dicken Nb-Films.
(—) Berechnung, (o) Experiment

Ein wichtiger Punkt bei der Durchführung derartiger Anpassungen ist die Frage, ob die Ta- oder Nb-Filme schon im Bereich kleinster Schichtdicken als geschlossenen Filme vorliegen. Ein Kriterium, welches eine eindeutige Antwort auf diese Frage gibt, ist die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Nach einem Modell von Neugebauer und Webb /6.9, 6.39/ läßt sich die Leitfähigkeit dünner diskontinuierlicher Filme, unter der Annahme daß der Elektronentransport zwischen den Inseln ein thermisch aktiviertes "tunneln" ist, folgendermaßen beschreiben,

$$\sigma \sim \exp \left(\frac{-q^2 / \epsilon \cdot r}{k \cdot T} \right) \quad (6.5)$$

wobei q die Elementarladung, r der Abstand zwischen den Inseln und ϵ die Dielektrizitätskonstante ist. Die Leitfähigkeit müßte demnach, bei einem reinen Inselwachstum der Filme, eine exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Beobachtung eines praktisch identischen Leitfähigkeitsverlaufs dünner Niobfilme bei 300 K und 105 K (Kap. 5.3) schließt bereits bei Schichtdicken, die größer als 0.7 nm sind, ein reines Inselwachstum der Niobfilme aus; d.h. nach eins bis zwei Monolagen kann davon ausgegangen werden, daß die Filme geschlossen sind.

Nach Beobachtungen von Fischer und Hoffmann /6.10/ kann bei Schichtdicken, bei denen die reine ohmsche Leitfähigkeit einsetzt, ein reines Inselwachstum der Schichten ausgeschlossen werden. Diskontinuierliche Filme, die in Form von Inseln aufwachsen, hätten generell eine bedeutend geringere Leitfähigkeit, die von der angelegten Feldstärke explizit abhängen müßte /6.39/. Weil in den anwachsenden Ta-Filme bereits ab Schichtdicken > 0.5 nm eine ohmsche Leitfähigkeit beobachtet wurde, ist damit zu rechnen, daß die Ta-Filme ebenfalls nach einigen Monolagen in geschlossener Form vorliegen.

Als Startwerte für das Rechenprogramm /6.11/ wurden die mittels der Sondheimerbeziehung erhaltene Werte für ρ_{∞} und l_{∞} eingesetzt, wobei der Spiegelungsparameter P , durch den Vergleich mit gängigen Literaturwerten für Metallschichten /6.8/, zu $P = 0.3$ gewählt wurde. Die Vorwahl von P ist notwendig, weil die Sondheimerbeziehung nur den Wert des Produktes $l_{\infty} \cdot (1-P)$ liefert.

Als Startwert für die Rauigkeitsamplitude h wird die Schichtdicke d_{Ω} genom-

men, wo die ohmsche Leitfähigkeit einsetzt, und welche mittels der Auftragung Stromstärke versus Schichtdicke festgelegt werden kann /6.10/. Die Einschränkung $h \geq d_0$ verringert die Unsicherheit bezüglich des Rauigkeitsparameters erheblich. Weil die Oberflächenrauigkeit durch die Nukleation von Atomclustern auf der Substratoberfläche hervorgerufen wird, bedeutet die obige Annahme, daß von einer isotropen Wachstumsgeschwindigkeit der Clustern ausgegangen wird.

Mit diesen Startwerten lieferte die numerische Anpassung für den in Abb. 6.1a gezeigten experimentell ermittelten $\rho \cdot d$ -Verlauf des β -Ta Films folgende Fitparameter: $\rho_\infty = 222 \mu\Omega \cdot \text{cm}$; $l_\infty = 1.07 \text{ nm}$; $P = 0.10$; $h = 0.62 \text{ nm}$. Die Evaluation der Streuparametern mittels des Fuchs-Namba-Modells lieferte für die "low-thickness" Niobphase (Abb. 6.1b) folgende Werte: $\rho_\infty = 71 \mu\Omega \cdot \text{cm}$; $l_\infty = 3.8 \text{ nm}$; $P = 0.20$; $h = 0.38 \text{ nm}$.

In Tabelle 6.1 sind die vier Fitparameter aufgeführt, welche für verschiedene Tantal- und Niobfilme bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen ermittelt wurden. Die übrigen Prozeßparameter bei dem Herstellungsverfahren der Filme blieben unverändert.

Tabelle 6.1

Probenkennung	Metall	T/K	$\rho_\infty / \mu\Omega \cdot \text{cm}$	l_∞ / nm	P	h/nm
RHOTA20	Ta	300	222	1.07	0.10	0.62
RHOTA24	Ta	300	218	1.57	0.10-0.21	0.60
BETATEM	Ta	300	194	0.43	0.21	0.61
RHOTAB	Ta	300	208	1.67	0.10-0.20	0.65
RHONB5	Nb	300	71	3.8	0.20-0.32	0.38
RHONB6	Nb	300	75	4.0	0.17-0.29	0.37
RHONB7	Nb	130	98	2.4	0.10-0.15	0.39
RHONB8	Nb	105	106	1.5	0.22	0.42

Alle Tantalfilme, außer der Probe BETATEM, lagen in der reinen β -Phase vor, mit einem spezifischen Widerstand im Bereich 208-222 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten /2.2/. Der geringere Widerstand der Probe BETATEM läßt vermuten, daß die Probe geringe Anteile der α -Phase enthält.

Der genaue Grund des, in Bezug auf den Wert für ρ_{∞} der reinen α -Phase (40-55 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$), stark erhöhten Widerstands der β -Phase bleibt spekulativ. Die β -Ta Filme scheinen, obwohl sie nur eine reine elementare Phase enthalten, mit einem negativen Widerstandstemperaturkoeffizient von etwa -225 ppm/K, dem "Mooij-Kriterium" zu genügen, welches den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten von fehlgeordneten Legierungen, die Übergangsmetalle enthalten, korreliert /6.12/. Mooij fand, daß ein negativer Temperaturkoeffizient üblich ist bei Legierungsfilmen, deren spezifischer Widerstand oberhalb von 100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ liegt. Die Röntgenaufnahmen und die TEM-Studie der β -Phase (Kap. 5.1) zeigten jedoch, daß das β -Ta keine stark fehlgeordnete Struktur besitzt. Die anomale Leifähigkeitseigenschaft des β -Tantals ist vermutlich mit der sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen ($\bar{l}_{\infty} = 1.45 \text{ nm}$) korreliert.

Das Leitfähigkeitsverhalten von Legierungen mit Werten des Widerstandstemperaturkoeffizienten, die sehr nah an Null liegen, kann zum größten Teil mit einem von Mott und Davies /6.40/ vorgeschlagenen Modell verstanden werden. Dieses Modell geht von einer unteren Grenze der mittleren freien Weglänge aus, da die mittlere freie Weglänge nicht kleiner sein kann als der interatomare Abstand. Somit ist eine weitere Abnahme der mittleren freien Weglänge aufgrund der Phononenstreuung nicht möglich und führt zu einem geringen Widerstandstemperaturkoeffizienten. Im Rahmen dieses Modells läßt sich ein negativer Temperaturkoeffizient nur erklären unter der zusätzlichen Annahme, daß die Anzahl der Leitungselektronen steigt mit zunehmender Temperatur.

Der Spiegelungsparameter P der β -Ta Filme schwankt im Bereich 0.10-0.21. Es zeigte sich, daß relativ große Schwankungen (bis zu 100%) des Parameters P den simulierten Widerstandsverlauf nur geringfügig änderten. Die mittlere Rauigkeitsamplitude $\bar{h}$ der β -Ta Filme ist mit circa 0.62 nm sehr klein, was auf eine extreme Glattheit der gesputterten Filme hindeutet. Fischer und Hoffmann /6.10/ fanden ebenfalls Pt-Filme (aufgedampft auf Glassubstraten) mit einer fast atomaren Glattheit, deren mittlere Rauigkeitsamplitude im Bereich 0.3-0.5 nm lag.

6.1.2 Die Nukleation der beiden Tantal-Modifikationen: α -Ta und β -Ta

Entscheidend für die Nukleation der jeweiligen Phase ist die Substratoberfläche und deren Vorbehandlung. So haben Feinstein und Huttemann /6.13/ gezeigt, daß auf Substraten wie Glas, Quarz, Saphir und Silizium (100), (111) nur die reine β -Phase wächst, während Substrate wie Au, Pt, Be, und W die Nukleation der α -Phase ermöglichen. Auf Substraten wie amorphem Si_3N_4 und polykristallinem Ta_2N wurden Ta-Filme mit unterschiedlichen Anteile der α - und β -Phase beobachtet.

Face und Prober /6.14/ haben eine experimentelle Technik zur Herstellung beider Ta-Phasen auf einem Substrattyp (sog. "Sublayerverfahren") vorgeschlagen. Sie zeigten, daß, wenn auf eine nackte Si-Oberfläche mit einer natürlichen Oxidhaut eine dünne Zwischenschicht aus Niob gesputtert wird, immer nur die reine α -Ta Phase wächst. Bcc-Nb prägt sozusagen der wachsenden Ta-Schicht ihre Struktur auf. Face und Prober verwendeten Niobschichtdicken von 0.3 nm und größer.

Die vorliegende Arbeit kann die Befunde von Face und Prober nur teilweise bestätigen /6.15, 6.16/. Die in Kap. 5.1 beschriebene Experimente an Quarzglas-substraten haben gezeigt, daß die Schichtdicke der Niobzwischenschicht eine entscheidene Rolle spielt bei der Nukleation der α - und β -Phase:

- 0) Auf unreinen Quarzglassubstraten, d.h. auf Substratoberflächen die nicht durch Ionenbeschuß vorgereinigt werden, bildet sich eine Tantalschicht mit Anteilen der α - und β -Phase.
- 1) Auf nackten Quarzglasoberflächen die durch Ionenbeschuß vor der Schichtdeposition gereinigt werden, bildet sich ausschließlich die reine β -Ta Phase aus.
- 2) Wird vor der Schichtdeposition eine Nb-Zwischenschicht mit $d < 3$ nm als Oberflächenbelegung aufgesputtert, so ergibt sich eine Tantalschicht mit Anteilen der α - und β -Phase.
- 3) Liegt die Schichtdicke der Nb-Zwischenschicht über 3 nm, so wächst nur die reine α -Phase.

Die oben genannten Effekte (alle Aussagen gelten für Desorption bei RT) werden also mit Sicherheit durch die Beschaffenheit der Substratoberfläche und die Dicke der Niobzwischen­schicht verursacht.

Die Befunde bezüglich der Nukleation der α - und β -Ta Phase sind nur teilweise konsistent mit den Beobachtungen von Feinstein und Huttemann bzw. Face und Prober. Feinstein und Huttemann /6.13/ schlossen aus ihren Untersuchungen, daß O- und OH-Gruppen auf der Substratoberfläche notwendig sind für die Nukleation der β -Phase, während Face und Prober die Nukleation der β -Phase auf einer sauberen a-Si Oberfläche beobachteten, die mit größter Sicherheit frei von kondensierten O- und OH-Gruppen war. Die in dieser Arbeit eingesetzten, durch Ionenbeschuß vorgereinigten Quarzglasoberflächen sind ebenfalls in hohem Maße als frei von OH-Gruppen und sonstigen Oberflächenverunreinigungen anzusehen (O-Gruppen können wohl vorhanden sein). Demzufolge kann die Voraussetzung von Feinstein und Huttemann nur bedingt gültig sein.

Die Rolle der Verunreinigungskonzentrationen in den Tantalfilmen, vor allem deren Einfluß auf das Wachstumsverhalten der β -Phase, bleibt umstritten. Eine Vielzahl von Untersuchungen /6.15, 6.17-6.25/ setzen für das Wachstum der reinen β -Phase eine hochreine Atmosphäre voraus, im Gegensatz zu einer Gruppe von Untersuchungen /6.26-6.31/, welche die β -Phase als eine durch Restgasverunreinigungen stabilisierte Phase sehen. Die Ergebnisse der SIMS-Analyse (Kap. 5.2) haben gezeigt, daß die Konzentrationen an Verunreinigungen in den α - und β -Ta Filme fast identisch sind (Größenordnung: 100-600 ppm at.). Demnach können geringe Verunreinigungskonzentrationen nicht allein verantwortlich sein für die Stabilisierung der β -Phase. Hiermit schließt sich diese Arbeit den Befunden von Feinstein und Huttemann /6.13/ an. Sie zeigten, daß Verunreinigungen in den Ta-Filmen bis zu Bruchteilen von einem Atomprozent nicht notwendig sind für die Nukleation der β -Phase.

Als markanter und wesentlicher Unterschied hinsichtlich der Nukleation der reinen α -Ta Phase mittels des von Face und Prober vorgeschlagenen "Sublayer--Verfahrens", ist der Befund zu nennen, daß die reine α -Ta Phase erst ab einer kritischen Schichtdicke der Nb-Zwischenschicht wächst. Anhand der Ergebnisse aus Kap. 5.2 und der in Tabelle 6.1 aufgezeichneten Streuparameter wird im nächsten Kapitel versucht zu klären, warum die α -Ta Phase bei RT erst ab einer Niobzwischen­schichtdicke von circa 3 nm wächst.

6.1.3 Die Phasenumwandlung in extrem dünnen Nb-Filme: Existenz einer neuen Phase /6.32/ ?

Durch die Messung der ρ versus d Kurve reiner Nb-Filme ließ sich feststellen, daß ultradünne Nb-Filme ($d < 3$ nm), aufgesputtert auf Quarzglas, eine Struktur besitzen, die sich von der normalen bcc-Struktur unterscheidet. Diese neue Nb-Phase scheint nicht in der Lage zu sein, dem aufwachsenden Ta-Film die reine α -Struktur aufzuprägen. Bei RT ist die Phase nur stabil bis zu 3 nm und wandelt sich dann in die bcc-Phase um.

Die sog. "low-thickness" Nb-Phase hat mit circa $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Tabelle 6.1) einen bedeutend höheren spezifischen Widerstand als die Niob bcc-Phase ($26\text{--}33 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). Interessant ist die Tatsache, daß das ρ -Verhältnis beider Nb-Phasen kaum abweicht von dem ρ -Verhältnis der α - und β -Ta Phase. Weiter erinnert die Phasenumwandlung stark an einen Befund von Hieber und Mayer /2.2/. Sie zeigten, daß Ta-Filme, aufgedampft auf oxidische Substrate bei höheren Temperaturen, zuerst in der β -Phase kondensieren, sich dann aber, nach Überschreiten einer kritischen Schichtdicke, in die α -Phase umwandeln. Die Ähnlichkeit ihrer Ergebnisse mit denen aus dieser Arbeit (vergleiche Abb. 5.6 und Abb. 5 in /2.2/) legen die Vermutung dar, daß die "low-thickness" Nb-Phase isomorph zu β -Ta ist. In Gegensatz zu β -Ta ist diese "low-thickness" Nb-Phase jedoch bei RT nicht stabil, außer wenn extrem dünne Schichten vorliegen.

Wesentlich ist wiederum die Frage, ob diese "low-thickness" Nb-Phase bereits bei Schichtdicken unter 3 nm in Form eines geschlossenen Films vorliegt. Als Einwand gegen die Existenz einer neuen Nb-Phase könnte das Vorhandensein einer nicht geschlossenen Nb-Zwischenschicht bei Schichtdicken unter 3 nm gelten, sodaß die aufgesputterten Ta-Atome eine teilweise nackte Quarzglasoberfläche "sehen" und damit sowohl β -Ta (auf Quarzglas) als auch α -Ta (auf Nb-Inseln) nukleieren. Die Beobachtung daß die ρ versus d Kurve, gemessen bei tiefen Temperaturen, kaum von dem bei RT gemessenen Widerstandsverlauf abweicht, schließt ein reines Inselwachstum und das damit verbundene Phänomen der sog. "Tunnel-Leitfähigkeit" aus. Eine solche Leitfähigkeit müßte, wie bereits erwähnt, eine hier nicht beobachtete exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweisen. Weiterhin setzt die ohmsche Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke von circa 0.7 nm ein, was ein weiterer Hinweis dafür ist, daß die "low-thickness"

Nb-Phase die Quarzglasoberfläche nach eins bis zwei Monolagen bereits vollständig bedeckt.

Das Verhältnis der mittleren freien Weglängen (bei RT) der α -Nb- und der "low-thickness" Nb-Phase ($l_{\infty}(\alpha\text{-Nb})/l_{\infty}(\text{low-thickn.-Nb}) \approx 4$) ist vergleichbar dem der α -Ta- und β -Ta-Phase ($l_{\infty}(\alpha\text{-Ta})/l_{\infty}(\beta\text{-Ta}) \approx 3$) und entspricht ziemlich genau dem Verhältnis der spezifischen Widerstände, was wiederum die Vermutung nahelegt, daß die "low-thickness" Nb-Phase isomorph zu β -Ta ist. Als mögliche Ursachen für die Erhöhung des spezifischen Widerstands bei 105 K einerseits und die Abnahme der mittleren freien Weglänge andererseits, sind eine kleinere Kristallitgröße, eine größere Fehlordnung und ein erhöhter Einbau von Verunreinigungen zu nennen. Der mittlere Rauigkeitsparameter $\bar{h}$ der "low-thickness" Nb-Phase liegt bei RT bei circa 0.37 nm, was auf eine fast atomare Glattheit der Nb-Schichten schließen läßt.

6.2 Das Nukleationsverhalten der Nb-Si-Vielfachschichten unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre

Das unterschiedliche Nukleations- und Wachstumsverhalten von NbSi₂ aus Nb-Si-Vielfachschichten unter verschiedenen Tempergasatmosphären läßt sich gut anhand von Abb. 5.10 erkennen. Unter Argon steigt der Widerstand ab 150° C an bis zum Maximalwert bei circa 240° C. In diesem Temperaturbereich findet vermutlich eine Interdiffusion der Vielfachschichten und die damit verbundene vollständige Amorphisierung des Ausgangsmaterials statt. Clevenger und Thompson /6.33/ zeigten anhand einer gekoppelten TEM- und Kalorimetrieanalyse eines stark verwandten V-Si-Vielfachschichtsystems das Vorliegen einer solchen amorphen Silizidphase in der Anfangsphase der Reaktion auf.

Beobachtungen von Meyerheim und Lengeler /4.6/ an einem Ta-Si-Vielfachschichtsystems (bestehend aus 20 Doppelschichten mit Einzelschichtdicken $d_{\text{Si}} = 7$ nm und $d_{\text{Ta}} = 4$ nm), deuten auf die Existenz einer circa 1.3 nm dicken amorphen Ta-Si-Schicht hin, welche sich bereits während der Deposition durch die Interdiffusion der Einzelschichten ausbildet. Cheng und Chen /6.34/ finden anhand einer hochauflösenden elektronenmikroskopischen (HREM) Untersuchung eines Nb/Si-Systems das Vorliegen einer 1.5 nm dicken amorphen Nb-Si-Schicht. Eigene Beobachtungen an einer Ta-Si-Vielfachschicht (Kap. 4.4.2) zeigen ebenfalls das Vorliegen einer circa 2 nm dicken Interdiffusionsschicht. Die obigen Befunde

rechtfertigen die Annahme, daß bereits bei niedrigen Temperaturen eine Reaktion zwischen dem polykristallinen Niob und amorphem Silizium zur Bildung eines amorphen Niobsilizids stattfindet.

In dem nachfolgenden Temperaturbereich (240-280° C) fällt der Widerstand nur minimal ab, gefolgt von einem plötzlichen Abfall des Widerstands bei 300° C. Dieser Bereich ist durch die Nukleation und das Wachstum der kristallinen Niobsilizidphase gekennzeichnet, wobei der starke Abfall bei 300° C direkt mit dem Anfang der Kristallisation (d.h. mit dem Wachstum der bereits gebildeten Nukleide) verbunden ist. Die Transformation der amorphen in die kristalline Phase findet in einem sehr engen Temperaturbereich ($\Delta T \approx 25^\circ \text{C}$) statt.

Ein weiteres Aufheizen des feinkristallinen Materials (325-550° C) unter Argon führt zu keiner drastischen Änderung der Mikrostruktur, wie aus der langsamen Abnahme des Widerstands zu erkennen ist. Erst bei einer Temperung oberhalb von 550° C zeigt sich, aufgrund der deutlich stärkeren Widerstandsabnahme, eine bedeutende Änderung der Mikrostruktur. Ab 550° C ist mit einem starken Anwachsen der bereits vorhandenen Mikrokristallite zu rechnen.

Unter Wasserstoff setzt die Nukleation und das Wachstum der NbSi₂-Phase erst bei einer höheren Temperatur von circa 325° C ein. Der Temperaturbereich, in dem die Transformation unter Wasserstoff stattfindet, ist praktisch derselbe wie beim Tempern unter Argon. Als markanter Unterschied zeigt sich, neben der um 25° C erhöhten Kristallisationstemperatur, eine viel geringere Widerstandsabnahme im Temperaturbereich 325-650° C. Dies kann ein Indiz sein für ein durch den Wasserstoff gehemmtes Wachstum der gebildeten Kristallite.

Die recht hohe Temperatur bei der der Wasserstoff freigesetzt wird, deutet auf einen stabilen Wasserstoffeinbau hin. Demzufolge bleibt während der Temperung (Abb. 5.10) unter Wasserstoffatmosphäre die weitaus größte Menge des gelösten Wasserstoffs in dem reagierten Silizid gebunden und führt zu einer Hemmung des Wachstumsprozesses der Kristallite. Erst ab Temperaturen oberhalb von 650° C wird der Widerstand vermutlich, nach der Wasserstoffabgabe, einen ähnlich starken Abfall zeigen wie während der Temperung unter Argon. Das die Mikrostruktur des unter Wasserstoff gebildeten Niobsilizids von der des unter Argon gebildeten Silizids abweichen muß, zeigen der erhöhte spezifische Wider-

stand ($\rho = 135 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) und die um etwa einen Faktor 2 geringere Kristallitgröße ($\approx 5\text{--}10 \text{ nm}$).

Die Messung der Widerstandsisothermen unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre (Abb. 5.13 bzw. 5.14) ermöglicht die quantitative Bestimmung der Umwandlungsparameter, wie Aktivierungsenergie ΔE_A und Transformationsparameter n . Die Aktivierungsenergie unter Argonatmosphäre ($3.2 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$) ist im Vergleich zu Literaturdaten /5.2/2.9/ ($\Delta E_A = 1.9\text{--}2.6 \text{ eV}$) von verwandten, aber nicht direkt vergleichbaren Systemen als hoch anzusehen, bleibt aber aufgrund des verwendeten Herstellungsverfahrens durchaus vertretbar.

Um das Umwandlungsverhalten der Nb-Si-Vielfachschichten beschreiben zu können, muß geklärt sein, welche Ausgangsbedingungen vorliegen. Aus den vorliegenden Messungen kann gefolgert werden, daß das Ausgangsmaterial homogen amorph vorliegt und damit diffusionskontrollierte Wachstumsprozesse ausgeschlossen werden können. Die Beobachtungen von Clevenger und Thompson /6.33/ an dem verwandten V-Si-System lassen ebenfalls die Schlußfolgerung zu, daß die Transformation in die kristalline VSi_2 -Phase einem nukleations- und wachstumsbestimmten Prozeß folgt und das ein diffusionskontrolliertes Wachstum ausgeschlossen werden kann.

Aus diesem Grunde kann die Theorie von Avrami /5.4/ bzw. Johnson und Mehl /6.35/ angewandt werden. Der S-förmige Kurvenverlauf, wie aus den Abb. 5.15 und 5.16 zu ersehen, läßt sich nach Avrami auf ein keimbildungs- und wachstumsbestimmten Transformationsmechanismus zurückführen. Das transformierte Volumen $X_T(t)$ wächst zuerst langsam, danach schnell und anschließend wieder langsam an. Bei 270° C ist die Zeitdauer, die zur Umwandlung der Hälfte ($X_T(\tau) = 0.5$) des Ausgangsmaterials unter Wasserstoff notwendig ist, um etwa einen Faktor 25 größer als bei der Umwandlung unter Argon.

Die Geschwindigkeit, mit der ein nukleations- und wachstumsbestimmten Transformation abläuft, hängt sowohl von der Nukleationsrate I als auch von der Wachstumsgeschwindigkeit Γ der Nukleide ab. Für den einfachsten Prozeß einer nukleations- und wachstumsbestimmten Umwandlung mit konstanter Keimbildungsrate und isotroper Wachstumsgeschwindigkeit erhält man für das transformierte Volumen $X(t)$ als Funktion der Zeit t folgenden Zusammenhang

$$X(t) = 1 - e^{(-\pi \cdot \Gamma^3 \cdot I \cdot t^4)/3} \quad (6.5)$$

Aus der Gleichung (6.5) läßt sich schließen, daß der reaktionsbestimmende Parameter, nämlich das Produkt $\Gamma^3 \cdot I$, bei Temperung unter Wasserstoffatmosphäre viel geringer sein muß als bei Temperung unter Argonatmosphäre. Vergleicht man die Zahlenwerte dieses Produktes, bestimmt für $X(t) = 0.2$ und $T = 270^\circ \text{C}$, so zeigt sich, daß die Transformationsrate ($= \Gamma^3 \cdot I$) unter Wasserstoff um etwa einen Faktor 10^6 geringer ist.

In dieser Arbeit kann nicht geklärt werden, welcher von beiden Größen I und Γ durch den Wasserstoff beeinflußt werden. Eine mögliche Methode, um diese Frage zu klären, wäre eine elektronenmikroskopische Untersuchung, bei der man nach einer gewissen Temperzeit die Kristallitgröße und Kristallitanzahl miteinander vergleicht. Derartige Meßmethoden wurden von Weiss und Smith /5.7/ bei anderen Systemen eingesetzt.

Als mögliche Ursachen für eine durch den Wasserstoff gehemmte Umwandlung sind zum einen die geänderten Bindungszustände und zum anderen die sehr geringe Wasserstofflöslichkeit der Silizide zu nennen /6.36/. Aus Untersuchungen von Beyer und Gatts /6.37/ an einem wasserstoffenthaltenden a-Si:H/Pt System geht hervor, daß die Bildung des Platinsilizids am Interface des Schichtsystems entscheidend von dem Wasserstoffgehalt der a-Si Schicht und der Struktur der amorphen Si-Filme bestimmt wird. Sie schreiben die mehr oder weniger reduzierte Silizidbildung der Wasserstoffakkumulation am Interface zu. In dem Nb-Si-Vielfachsystem ist bereits bei niedrigen Temperaturen ($T < 150^\circ \text{C}$) Wasserstoff gespeichert. Es ist klar, daß der Wasserstoff in den amorphen Siliziumschichten enthalten sein wird, weil bekannt ist, daß Wasserstoff bereits bei niedrigen Temperaturen die sog. "Dangling Bonds" absättigt. Nicht klar ist, ob die "low-thickness" Nb-Phase eine mit der normalen bcc-Phase vergleichbare Speicherkapazität für Wasserstoff aufweist. Ist diese Phase jedoch isomorph zu $\beta\text{-Ta}$, so kann mit einer verschwindend geringen Wasserstoffaufnahme gerechnet werden.

Während der Nukleation und des Wachstums des Niobsilizids wird der gespeicherte Wasserstoff entweder atomar oder molekular freigesetzt. Der freigesetzte

Wasserstoff diffundiert dann entweder aus dem Festkörper heraus oder löst sich in Poren, akkumuliert an energetisch bevorzugten Stellen im Festkörper (z.B. Korngrenzen) oder bleibt in den Körnern enthalten. Da all diese Prozesse unter Wasserstoff eine ungünstigere Kinetik bedingen können (bereits erwähnt worden sind die geringere Kristallitgröße und die erheblich geringere Transformationsrate), kann in dieser Arbeit nicht auf den verantwortlichen Prozeß geschlossen werden.

Aufgrund der durchgeführten Wasserstoffdesorptionsmessungen ist vermutlich mit den letzten Möglichkeiten zu rechnen. Eine deutliche Wasserstoffabgabe wurde zwischen 650°C und 750°C beobachtet, was darauf hindeutet, daß der Wasserstoff relativ stark im Festkörper gebunden ist. Vergleicht man hierzu den Wasserstoffeinbau in amorphen Siliziumschichten /6.38/, so zeigt sich, daß je nach Wasserstoffgehalt die Schichten in einer unterschiedlichen Struktur wachsen. Kompaktes Silizium gibt den Wasserstoff erst bei höheren Temperaturen ab (Effusionsmaximum liegt zwischen 550°C und 650°C), d.h. der Wasserstoffeinbau ist relativ stabil, während nicht kompaktes Silizium, das eine Vielzahl von Hohlräumen enthält, einen relativ instabilen Wasserstoffeinbau (Effusionsmaximum liegt zwischen 300°C und 400°C) zeigt. Es läßt sich weiter nicht ausschließen, daß bei Temperaturen unterhalb von 650°C ein geringer Teil des Wasserstoffs nach der Silizidbildung in amorphen Siliziumbereichen gebunden bleibt, die möglicherweise, bedingt durch geringe Stöchiometrieabweichungen und nicht vollständig reagiertes Ausgangsmaterial, im Niobsilizid beschränkt vorhanden sind.

Die Kinetik am Anfang der Transformation unterscheidet sich sowohl unter Argon als unter Wasserstoff von der Kinetik am Ende der Transformation, wie sich aus den Änderungen der Steigungen in den Abb. 5.18 und 5.19 erkennen läßt. In beiden Fällen ändert sich der Transformationsparameter n von $n = 4.5 \pm 0.5$ kontinuierlich auf $n = 1 \pm 0.5$. Man kann aufgrund des identischen Verlaufs der Transformationsparameter davon ausgehen, daß die Charakteristik der Transformation nicht vom Wasserstoff beeinflusst wird, sondern nur die Größe der Nukleationsrate und der Wachstumsgeschwindigkeit.

Unter der Annahme, daß das Material homogen vorliegt, ist nach Christian /5.5/ der Anfangsprozess der Umwandlung (der erste linearer Bereich ($n \approx 4$))

in den Abb. 5.18 & 5.19) ein dreidimensionaler nukleations- und wachstumsbestimmter Prozeß, wobei die Nukleide mit zunehmender ($n > 4$) bzw. konstanter ($n = 4$) Keimbildungsrate entstehen. Die Änderung des Transformationsparameters von $n \approx 4$ auf $n \approx 1$ in dem Bereich $t/\tau \approx 1$ müßte, unter der Annahme das Dimensionalitätseffekte keine bedeutende Rolle spielen, mit einer Änderung der Transformationscharakteristik verbunden sein. Es besteht die Möglichkeit, daß während der Reaktion durch die Bildung neuer Oberflächen, auftretende Spannungen und Zusammenstoßen der wachsenden Körner, der Keimbildungsprozeß geändert wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde eindeutig geklärt, welche Prozeßparameter für die Entwicklung der unterschiedlichen Modifikationen von gesputterten Tantal- und Niobfilmen verantwortlich sind. Hierzu wurde das Schichtwachstum mittels "in-situ" Widerstandsmessungen untersucht. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Metallfilme wurden anhand der Sondheimer- und der Fuchs--Namba-Relation diskutiert und mit experimentell erhaltenen Daten aus Röntgen- und TEM-Analysen verglichen. SIMS-Messungen gaben Aufschluß über die Reinheit der verschiedenen Dünnschichtmodifikationen.

Das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Nb-Si-Vielfachschichten wurde unter Variation der Tempergasatmosphäre (Argon und Wasserstoff) durch die Messung von "in-situ" Widerstandsisothermen untersucht. Die Reaktionskinetik des Transformationsprozesses wurde, anhand der von Avrami /5.4/ beschriebenen Transformationstheorie der homogenen Phasenumwandlungen, diskutiert.

Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

1. Zwei kristallographische Modifikationen dünner Tantalfilme können auf Quarzglassubstraten kontrolliert und reproduzierbar hergestellt werden.
2. Auf durch Ionenbeschuß vorgereinigten Quarzglasoberflächen wächst ausschließlich die reine β -Ta Phase.
Die reine α -Ta Phase wächst nur auf Quarzglasoberflächen, wenn zuerst eine dünne Zwischenschicht aus Niob als Oberflächenbelegung aufgesputtert wird, wobei die Niobzwischenschichtdicke eine kritische Schichtdicke von circa 3 nm nicht unterschreiten darf.
Liegt die Dicke der Niobzwischenschicht unter 3 nm, so erhält man eine Tantalschicht mit Anteilen der α - und β -Phase.
3. Im Gegensatz zur α -Ta Phase zeigt die β -Ta Phase kein metallisches Widerstandsverhalten. Dieses Schichtmaterial scheint sich an der Mooij--Grenze (Metall-Nichtmetall) zu befinden.
4. Dünne Niobfilme zeigen bei Raumtemperatur auf Quarzglassubstraten bei

einer kritischen Schichtdicke von etwa 3 nm eine Phasenumwandlung. Unterhalb von 3 nm findet man die sog. "low-thickness" Phase mit elektrischen und strukturellen Eigenschaften, die deutlich von denen der normalen bcc-Phase abweichen. TEM-Studien dieser neuartigen Phase zeigen, daß diese Phase keine bcc- oder fcc-Struktur besitzt und mit Sicherheit nicht amorph ist. Der Vergleich der beobachteten Phasenumwandlung mit ähnlichen Befunden für Ta /2.2/ legt die Vermutung nahe, daß die "low-thickness" Nb-Phase isomorph zu β -Ta ist.

5. Die "low-thickness" Nb-Phase ist bei tiefen Temperaturen bis zu größeren Schichtdicken stabil. Bei 120 K liegt die kritische Schichtdicke bei circa 5 nm.
6. Die Tempergasatmosphäre zeigt einen deutlichen Einfluß auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten der Nb/Si-Vielfachschichten. So ist die Transformationsrate unter Wasserstoff bei 270 ° C um etwa einen Faktor 10^6 geringer als unter Argon.
7. Die Nukleation und das Wachstum der NbSi₂-Phase setzt unter Wasserstoffgasatmosphäre erst bei einer etwas höheren (325 ° C) Temperatur ein als unter Argonatmosphäre (300 ° C).
8. Die Kinetik am Anfang der Transformation unterscheidet sich sowohl unter Argon als unter Wasserstoff von der Kinetik am Ende der Transformation, wobei die Charakteristik des Transformationsverhaltens nicht messbar von der Tempergasatmosphäre beeinflusst wird. Der Anfangsprozess der Umwandlung ist nach Christian /5.5/ ein dreidimensionaler nukleations- und wachstums- bestimmter Prozeß, wobei die Nukleide mit konstanter Keimbildungsrate ($n = 4$) entstehen.

Literaturverzeichnis

- 1.1 W.D. Westwood, N. Waterhouse, and P.S. Wilcox, Tantalum Thin Films (Academic Press, London, 1975)
- 1.2 L.Y.L. Shen, in Superconductivity in d- and f-band Metals, edited by D.H. Douglass (Plenum, New York, 1972); E.G.Spencer and J.M.Rowell, IEEE Trans. Magn. 17, 322 (1981)
- 1.3 S.P. Murarka, Silicides for VLSI Applications (Academic Press, New York, 1983)
- 1.4 N.G. Einspruch, G.B. Larrabee: VLSI Electronics, Academic Press Inc., Orlando, Florida, USA, 6, 398 (1983)
- 2.1 P.T. Moseley, C.J. Seabrook, Acta Crystallogr. B29, 1170 (1973)
- 2.2 M.H. Read, C. Altman, Appl. Phys. Lett. 7, 51 (1965)
- 2.3 K. Hieber, N.M. Mayer, Thin Solid Films 90, 43 (1982)
- 2.4 L.G. Feinstein, R.D. Huttemann, Thin Solid Films 16, 129 (1973)
- 2.5 M. Sasaki, M. Koyano, H. Negishi, M. Inoue, Thin Solid Films 158, 123 (1988)
- 2.6 C. Sella, L. Tertian, J. Deschamps, Revue de Physique Appl. 5, 415 (1970)
- 2.7 T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams Vol.2, American Society for Metals, 1696 (1986)
- 2.8 L.E. Zimmermann, Diplomarbeit KFA-Jülich, März 1991
- 2.9 C.M. Knoedler, D.H. Douglass, Journal of Low Temperature Physics 37, 189 (1979)
- 2.10 F. Nava, P.A. Psaras, H. Takai, K.N. Tu, S. Valeri, O. Bisi, J. Mater. Res. 1(2), 327 (1986)
- 2.11 M.A. Nicolet, Formation and Characterization of Transition-Metall Silicides, in VLSI Electronics: Microstructure Science, Vol.6
- 2.12 W. Russwurm, H.E. Göbel, F. Nepl, H.v. Philipsborn, Acta Cryst. A40, C-188 Nr.07.2-4, Suppl. 1984 (1984)
- 2.13 F. Nava, G. Ottaviani, Material Letters 3 (7,8), 311 (1985)
- 2.14 M.T. Huang, T.L. Martin, V. Malhotra, J.E. Mahan, J. Vac. Sci. Technol. B3 (3), 836 (1985)
- 2.15 S.P. Murarka, D.B. Fraser, J. Appl. Phys. 51(3), 1593 (1980)
- 2.16 T.B. Flanagan, K.Y. Lee, W.A. Oates, Paper presented at the Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Banff, Alberta Canada 1990
- 2.17 A.E. Barbarino, E. Costanzo, Thin Solid Films 81, 35-38 (1981)
- 4.1 K. Hieber, Thin Solid Films 130, 125 (1985)
- 4.2 F.M. Smits, The Bell System Technical Journal 37, 711 (1958)

- 4.3 P.L. Hemment, in Ion Implantation Science and Technology, ed. J.F. Siegler, Academic Press. Inc., 211 (1984)
- 4.4 J.E. Moryl, D.Wm. Cullin II, P.L. Jones, Surface Science Letters **224**, 1989 (1989)
- 4.5 A.M. Saxena, B.P. Schoenborn, Acta Cryst. **A33**, 805 (1977)
- 4.6 H.L. Meyerheim, B. Lengeler, H.E. Göbel, J. Appl. Phys. **68**(6), 2694 (1990)
- 4.7 J. Denis, M. Fernandez, J.P. Gonzalez, J.M. Albella, J.M. Martinez-Duart, Thin Solid Films **125**, 329 (1985)
- 5.1 T.E. Hutchinson, Appl. Phys. Lett. **3**(4), 51 (1963)
- 5.2 R.D. Thompson, J. Angilello, K.N. Tu, Thin Solid Films **188**, 259 (1990)
- 5.3 F. Nava, Philos. Mag. B **61**, 601 (1990)
- 5.4 M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1940); *ibid.* **8**, 212 (1940)
- 5.5 J.W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1975), Part 1.
- 5.6 M. Michelini, F. Nava, E. Galli, J. Mater. Res. **6**(8), 1655 (1991)
- 5.7 B.Z. Weiss, K.N. Tu, D.A. Smith, Metallurgical Transactions A **19A**, 1991 (1988)
- 6.1 K. Fuchs, Proc. Cambridge Philos. Soc. **34**, 100 (1938)
- 6.2 Y. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 1326, (1970)
- 6.3 J. Vancea, H. Hoffmann, K. Kastner, Thin Solid Films **121**, 201 (1984)
- 6.4 J.E. Parrott, Proc. Phys. Soc., London, **85**, 1143, (1965)
- 6.5 G. Brändli, P. Cotti, Helv. Phys. Acta **38**, 801 (1965)
- 6.6 S.G. Soffer, J. Appl. Phys. **38**, 1710 (1967)
- 6.7 J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press, London, 1st edn., 452 (1960)
- 6.8 H. Hoffmann, J. Vancea, Thin Solid Films **85**, 147 (1981)
- 6.9 L.L. Kazmerski, D.M. Racine, J. Appl. Phys. **46**, 791 (1975)
- 6.10 G. Fischer, H. Hoffmann, J. Vancea, Phys. Rev. B **22**, 6065 (1980)
- 6.11 K. Mika, H. Jungbluth, Program Library, Forschungszentrum KFA Jülich
- 6.12 J.H. Mooij, Phys. Stat. Sol. (a) **17**, 521 (1973)
- 6.13 L.G. Feinstein, R.D. Huttemann, Thin Solid Films **16**, 129 (1973)
- 6.14 D.W. Face, D.E. Prober, J. Vac. Sci. Technol. **A5** (6), 3408 (1987)
- 6.15 F.J. Sajovec, P.M. Meuffels, Thin Solid Films, **219**, 206 (1992)
- 6.16 F.J. Sajovec, P.M. Meuffels, T. Schober, C. Freiburg, H. Holzbrecher, DPG-Tagung Regensburg, März 1992
- 6.17 H.C. Cook, J. Vac. Sci. Technol. **4**, 80 (1967)
- 6.18 M. Nakamura, M. Fujimori, Y. Nishimura, Japan. J. Appl. Phys. **9**, 557 (1970)
- 6.19 L.G. Feinstein, Appl. Phys. Letters **19**, 137 (1971)

- 6.20 L.G. Feinstein, D. Gerstenberg, Thin Solid Films 10, 79 (1972)
- 6.21 L.G. Feinstein, R.D. Huttemann, 32nd Conf. on Phys. Electronics,
Albuquerque March 1972
- 6.22 L.G. Feinstein, R.D. Huttemann, Thin Solid Films 12, 47 (1972)
- 6.23 J. Sosniak, W.J. Polito, G.A. Rozgonyi, J. Appl. Phys. 38, 3041 (1967)
- 6.24 R.B. Marcus, S. Quigley, Thin Solid Films 2, 467 (1968)
- 6.25 M. Croset, G. Velasco, J. Appl. Phys. 43, 1444 (1972)
- 6.26 W.D. Westwood, P.S. Wilcox, J. Appl. Phys. 42, 4055 (1971)
- 6.27 W.D. Westwood, Appl. Phys. Letters 17, 246 (1970)
- 6.28 W.D. Westwood, N. Waterhouse, J. Appl. Phys. 42, 2946 (1971)
- 6.29 N. Waterhouse, P.S. Wilcox, D.J. Willmott, J. Appl. Phys. 42, 5649 (1971)
- 6.30 W.D. Westwood, F.C. Livermore, Thin Solid Films 5, 407 (1970)
- 6.31 A. Schauer, W. Peters, W. Juergens, Thin Solid Films 8, R9 (1971)
- 6.32 F.J. Sajovec, P.M. Meuffels, to be published
- 6.33 L.A. Clevenger, C.V. Thompson, R.R. de Avillez, E. Ma, J. Vac. Sci. Technol.
A8, 1566 (1990)
- 6.34 J.Y. Cheng, L.J. Chen, J. Appl. Phys. 69(4), 2161 (1991)
- 6.35 W.A. Johnson, R.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. (Metall) Engrs. 135,
416 (1939)
- 6.36 W. Beyer, Private Mitteilung
- 6.37 W. Beyer, C.E. Gatts, J. Herion, W. Losch, H. Wagner,
Journal of Non-Crystalline Solids 97&98, 951 (1987)
- 6.38 W. Beyer, H. Wagner, Journal de Physique 42, 783 (1981)
- 6.39 L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill
Company, (1983)
- 6.40 N.F. Mott, E.A. Davies, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials,
Clarendon Press, Oxford 1971.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. Wenzl für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können.

Herrn Dr. P. Meuffels danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und die angenehme Zusammenarbeit. Er trug durch viele Hinweise und durch seine ständige Bereitschaft zu gründlichen Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herr Prof. Dr. T. Schober half durch seine umfangreichen Kenntnisse im Bereich der Transmissionselektronenmikroskopie bei der Strukturbestimmung der metallischen Dünnschichtmodifikationen.

Herrn Dr. K. Mika und Herrn H. Jungbluth danke ich für die Programmentwicklung und die numerische Auswertung der "in-situ" Widerstandsmessungen.

Den Herren H.J. Bierfeld, DI. K.H. Klatt und F. Römer für die Beratung und Hilfe beim Aufbau des UHV-Systems.

Weiterhin danke ich den Herren Dr. A. Lubig, DP. K. Radermacher und DP. I. Michels (ISI der KFA Jülich) für die RBS-Messungen, Herrn Dr. N. Herres (IAF-Freiburg) für die Röntgenmessungen zur exakten Kalibrierung der Multischichtperiode, den Herren Dr. C. Freiburg und W. Reichert (ZCH der KFA Jülich) für die Durchführung der Röntgenstreuexperimente, Herrn Prof. Dr. W.A. Oates (University of Newcastle, Australien) für seine Ratschläge und Diskussionsbereitschaft, den Herren H. Holzbrecher (ZCH) und DP. M. Otte (PLR) für die SIMS-Analysen zur Bestimmung der Verunreinigungskonzentrationen in den Schichten, den Herren K. Hirtz und W. Reinboth (Institutswerkstatt) für die hervorragende Zusammenarbeit und die zügige Anfertigung der UHV-Komponenten,

Herrn DI. J. Friedrich danke ich für die Präparation der TEM-Quarzglassubstrate. Alle Mitarbeitern, die mich auf irgend eine Weise unterstützt haben, danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Small handwritten note or signature in the middle right section.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding remarks.

Jül-2806
August 1993
ISSN 0944-2952