

# Zur Bildung von $Mg_2Si$ - und $CaSi_2$ -Schichten auf einkristallinen Siliciumsubstraten

R. Braungart und H. Sigmund

Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie, München

Z. Naturforsch. **35a**, 1268—1270 (1980);

eingegangen am 6. Oktober 1980

## Formation of $Mg_2Si$ and $CaSi_2$ Layers on Monocrystalline Silicon Substrates

Thin layers of  $Mg_2Si$  or  $CaSi_2$  (10–20  $\mu m$ ) on silicon substrates can be prepared by the reaction of the corresponding metal vapor with silicon wafers. The resulting polycrystalline silicides have a purity of more than 99.95%; their surface roughness is about 2  $\mu m$ . The layer thickness and the dimensions of the crystallites may be controlled by the conditions of the preparation. An oriented growth on the  $\langle 111 \rangle$ -silicon surface is observed in the case of  $CaSi_2$ . The method described seems generally well suited for growing silicide layers of metals with high vapor pressure. The  $Mg_2Si$ - and the  $CaSi_2$ -layers were used as starting material in a special "sandwich"-epitaxy in order to prepare Mg- and Ca-doped Si-layers.

Die Bildung von  $Mg_2Si$ - und  $CaSi_2$ -Schichten auf Siliciumsubstraten wurde in Hinblick auf die Bestimmung des Segregationskoeffizienten von Magnesium und Calcium in einkristallinem Silicium untersucht, wofür sättigungsdotierte Siliciumschichten benötigt werden, die in einem speziellen Epitaxieprozeß („Sandwichverfahren“) mittels der Silicidschichten hergestellt werden [1].

$Mg_2Si$ - und  $CaSi_2$ -Schichten von 10–20  $\mu m$  Dicke entstehen durch die Reaktion von einkristallinen Siliciumscheiben [2"-Siliciumscheiben, Dicke 380  $\mu m$ , Orientierung  $\langle 111 \rangle$ , spez. Widerstand 10  $\Omega cm$  (Fa. Wacker-Chemitronic, Burg-hausen)] mit dem entsprechenden Metaldampf. Man verwendet einen Graphittiegel [Reinstgraphit EK 506, Aschegehalt < 10 ppm (Fa. Ringsdorf, Bad Godesberg)], in dem sich das Metall [Magnesium 99,99% (Fa. Ventron, Karlsruhe); Calcium 99,5% (Fa. Fluka, Neu Ulm)] befindet, und eine einseitig polierte Siliciumscheibe als Tiegelabdeckung (Abbildung 1). Durch Verschieben der Heizmanschette läßt sich erreichen, daß die Temperatur der Dampfquelle um einen gewünschten Betrag  $\Delta T$  niedriger liegt als die der Siliciumscheibe. Das Reaktions-

system ist mit einer Turbomolekularpumpe auf  $< 10^{-5}$  mbar evakuierbar.

Der Metallpartialdampfdruck der Silicide [2–4] ist bei der Präparationstemperatur wesentlich geringer als der der reinen Metalle (Tabelle 1). Im Verlauf der Reaktion kommt es daher auf der Siliciumscheibe zur Ausbildung einer stabilen, mikrokristallinen Silicidschicht. Dabei hängt die Oberflächenbeschaffenheit stark von den Präpara-

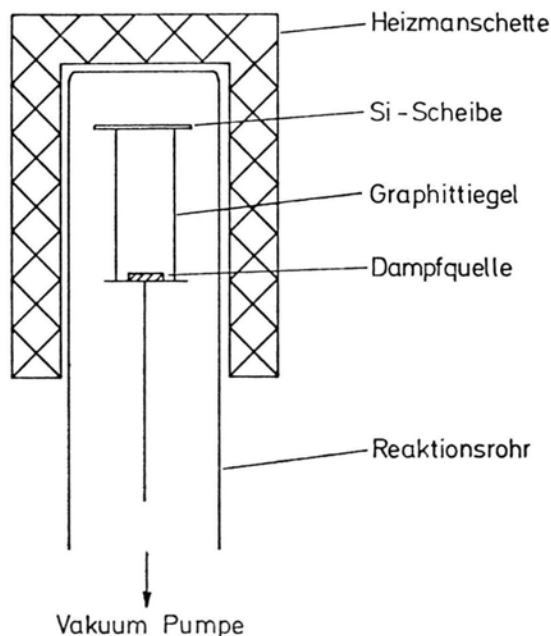


Abb. 1. Schematischer Anlagenaufbau der Silicidpräparation.

Tab. 1. Gewählte Präparationsbedingungen für  $Mg_2Si$ - und  $CaSi_2$ -Schichten geringer Oberflächenrauigkeit auf Siliciumsubstraten.

Präparationsbedingungen		$Mg_2Si$ -Schicht	$CaSi_2$ -Schicht
Temperatur (Substrat)	[°C]	700	900
Temperaturdifferenz	[°C]	20	30
Gesamtdruck	[mbar]	600	$10^{-5}$
Reaktionszeit	[min]	30	15
Metalleinwaage	[mg]	25	30
Metalldampfdruck	[mbar]	6 (680 °C)	3 (870 °C)
Metallpartialdampfdruck	[mbar]	$2 \times 10^{-1}$ (700 °C)	$6 \times 10^{-4}$ (900 °C)
Schichtdicke Silicid	[ $\mu m$ ]	12	10

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Braungart, Fraunhofer Institut für Festkörpertechnologie, Paul-Gerhardt-Allee 42, D-8000 München 60.

tionsbedingungen ab. Geschlossene Oberflächen mit einer Rauigkeit von ca.  $2\text{ }\mu\text{m}$  erhält man bei hohen Keimbildungsgeschwindigkeiten, die sich bei hohen Temperaturen und  $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$  einstellen.

Vergrößert man  $\Delta T$ , so nimmt die Kristallgröße und Oberflächenrauigkeit zu. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich Silicidschichten von hoher chemischer Reinheit herstellen. Dabei hängt der Verunreinigungspegel praktisch nur von der Reinheit der eingesetzten Metalle ab.

Im System Magnesium-Silicium existiert nur die Phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [5]. Diese erhält man bei Temperaturen zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  unter inerter Gasatmosphäre (200–600 mbar Ar). Bei Reaktionszeiten zwischen 20 und 60 min ist die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der Silicidschichten annähernd konstant und beträgt bei  $700^\circ\text{C}$  ca.  $0,4\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ . Die Magnesiumverluste durch Reaktionen mit dem Graphittiegel sind sehr gering und liegen bei ca. 5% der eingesetzten Magnesiummenge. Durch die Vorgabe der Reaktionszeit läßt sich daher mit überschüssigem Magnesium die gewünschte Schichtdicke erzielen (Tabelle 1). Im ersten Stadium der Reaktion kommt es zur Ausbildung von pyramidenförmigen Kristallen auf der Siliciumscheibe (Abbildung 2). Ein geordnetes Aufwachsen auf der  $\langle 111 \rangle$ -Siliciumoberfläche läßt sich nicht feststellen. Ist die Oberfläche geschlossen, so hat sie eine gekörnte Struktur und eine graublaue Farbe. Nach Abschätzungen der Entmischungsprozesse beim Verdampfen von Magnesium ist die Reinheit derartigen Schichten größer als 99,99%.

Nach dem Zustandsdiagramm von Calcium-Silicium [6] sind drei Silicide möglich. Es entsteht jedoch nur  $\text{CaSi}_2$ , was durch Stöchiometrieuntersuchungen mittels Rückstreuemessungen festgestellt wurde. Da sich keine der beiden Calcium-reicheren Phasen ( $\text{CaSi}$  bzw.  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) bildet, kann man davon ausgehen, daß Silicium wesentlich schneller als Calcium im  $\text{CaSi}_2$  diffundiert.

$\text{CaSi}_2$ -Schichten erhält man zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  sowohl unter Schutzgas als auch unter Vakuumbedingungen ( $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ ). Dabei wird ein Teil des Calciums vom Tiegel aufgenommen. Zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke spielt daher die Calciumeinwaage und der jeweilige Calciumgehalt des Tiegels eine wesentliche Rolle (Tabelle 1). Nach Abschätzungen aus Destillationsdiagrammen von Calcium haben diese Schichten eine Reinheit besser als 99,95%. Sie sind metallisch grau gefärbt



Abb. 2.  $\text{MgSi}_2$ -Kristalle auf einer  $\langle 111 \rangle$ -Siliciumoberfläche im ersten Stadium der Reaktion (REM-Aufnahme, Vergrößerung 1400-fach).



Abb. 3.  $\text{CaSi}_2$ -Kristalle auf einer  $\langle 111 \rangle$ -Siliciumoberfläche (REM-Aufnahme, Vergrößerung 200-fach).

und haben eine unregelmäßige schuppenförmige Oberflächenstruktur. Zu einem geordneten Aufwachsen von  $\text{CaSi}_2$ -Kristallen auf der  $\langle 111 \rangle$ -Siliciumoberfläche kommt es, wenn man bei einem hohen Temperaturgradienten ( $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ ) arbeitet. Unter einem Winkel von ca.  $60^\circ$  entstehen hexagonale Kristallblättchen, die mit der Blättchenebene annähernd senkrecht auf dem Siliciumsubstrat herausstehen (Abbildung 3).

Die beschriebene Präparationsmethode scheint generell zur Herstellung von Silicidschichten geeignet zu sein, deren Metalle einen hohen Dampfdruck besitzen.

Herrn Dr. Eichinger danken wir für die Durchführung der Rückstreuungsmessungen und der Firma Heliotronic, Burghausen, für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des vom BMFT geförderten Projektes NT 0845/0846.

- [1] H. Sigmund, R. Braungart u. Ch. Höpfel, Verhandl. DPG (IV), 176 (1980).
- [2] J. M. Eldridge, E. Miller u. K. L. Komarek, Trans. TMS-AIME **239**, 775 (1967).
- [3] J. R. Wynnycyk u. L. M. Pidgeon, Met. Trans. **2**, 975 (1971).
- [4] H. Sigmund, Interner Bericht 1978.
- [5] R. Geffken u. E. Miller, Trans. TMS-AIME **242**, 2323 (1968).
- [6] E. Schürmann, H. Litterscheid u. P. Fünders, Arch. Eisenhüttenwes. **45**, 367 (1974).