

Materialwissenschaft dünner Schichten und Schichtsysteme

Dr. Michael Vogel

Institut für Werkstofftechnik der Universität Siegen
Sommersemester 2021

Terminplanung – LOT Homepage → Lehre → MWDS

Terminplanung Erster Termin ist planmäßig Donnerstag, 15.04.2021 per Videokonferenz. Es gibt zwei Ausfalltermine durch Feiertage und eine Terminverschiebung von Donnersta, 27.05. auf Montag, 10.05.. Die Termine sind unten aufgeführt.

Tag	Datum	Zeit	Raum	Status	Kommentar
Donnerstag	15.04.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	https://uni-siegen.zoom.us/j/93398450930
Donnerstag	22.04.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	https://uni-siegen.zoom.us/j/93398450930
Donnerstag	29.04.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	06.05.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Montag	10.05.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	20.05.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	10.06.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	17.06.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	24.06.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	01.07.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	08.07.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	15.07.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.
Donnerstag	22.07.	12 ct	Videovorlesung	findet statt.	Link: s.o.

Onlinevorlesungen

Die Vorlesung findet online statt. Der Link zur Vorlesung ist:

<https://uni-siegen.zoom.us/j/93398450930>

Um die ZOOM-Software zu installieren und Ihre Hardware zu testen besuchen Sie bitte folgende Testseite:

<https://zoom.us/test>

Bitte besuchen Sie vor der Veranstaltung die Homepage der Vorlesung um sich rechtzeitig über aktuelle Änderungen zu informieren.

<https://www.mb.uni-siegen.de/lot/studium/lehrveranstaltungen/dss/>

Inhalt

1 Dünnschichttechnik, Vakuumtechnik und Beschichtungsprozess (kurze Einführung)

- 1.1 Einführung
- 1.2 Anwendungsbereiche der Dünnschichttechnik
(mit Anwendungsbeispielen)
- 1.3 Wichtige Begriffe in der Vakuumtechnik
- 1.4 Vakuumherzeugung
- 1.5 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)
- 1.6 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)
- 1.7 Wichtige Aspekte des Materialtransportes
- 1.8 Energietransfer

2 Keimbildung und Wachstum von Schichten

3 Physikalische Eigenschaften von Dünnschichten

1. Dünnschichttechnik, Vakuumtechnik und Beschichtungsprozess (kurze Einführung)

1.1 Einführung

Unter dünnen Schichten, Dünnschicht oder Film (englisch *thin films*, auch *thin layer*) versteht man Schichten fester Stoffe im Mikro- bzw. Nanometerbereich.

Die Methoden des Auftragens von dünnen Schichten bzw. das diesbezügliche Fachwissen wird als Dünnschichttechnologie bezeichnet.

Der Begriff steht jedoch im Besonderen für in dieser Technologie gefertigte, passive, elektronische Bauelemente. In diesem Zusammenhang umfasst der Begriff auch subtraktive Verfahren (Ätzen) und Reinigungsverfahren!

Dünnschichttechnik

A) Bezeichnet die Methoden bzw. Verfahren des Schichtauftrags:

PVD

Thermisches Verdampfen

Elektronenstrahlverdampfen

Pulsed Laser Deposition (PLD)

Sputtern

CVD

Thermische - CVD

Heißdraht - CVD

Plasmaunterstützte – CVD

Atmosphärendruck – CVD (Flammen-CVD)

B) Bezeichnet elektronische Bauelemente bzw. deren spezielle Herstellungsverfahren:

Bauelemente

Transistoren

Dünnschicht-Solarzellen

Halbleiter

Dehnungsmessstreifen

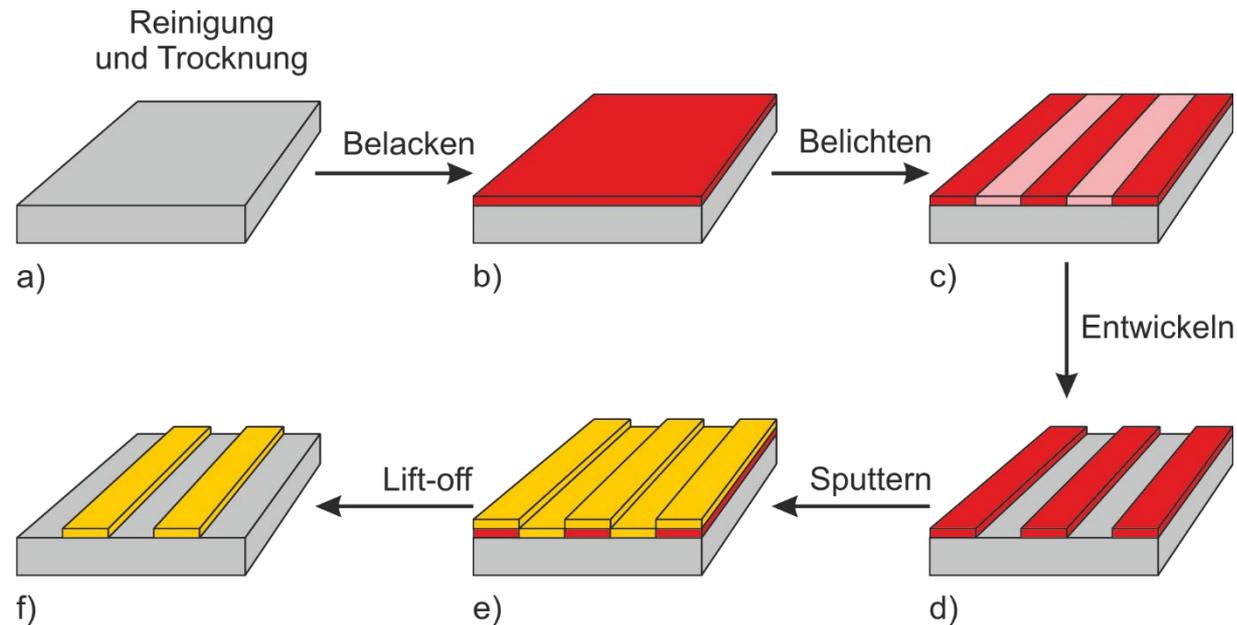
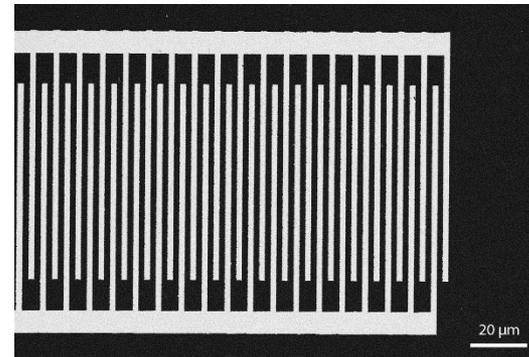
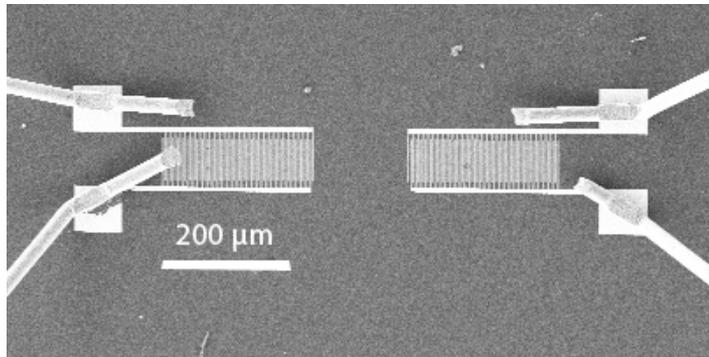
Verfahren

Lithografie

→ Durch Strukturierung Erzeugung von
el. Bauelementen

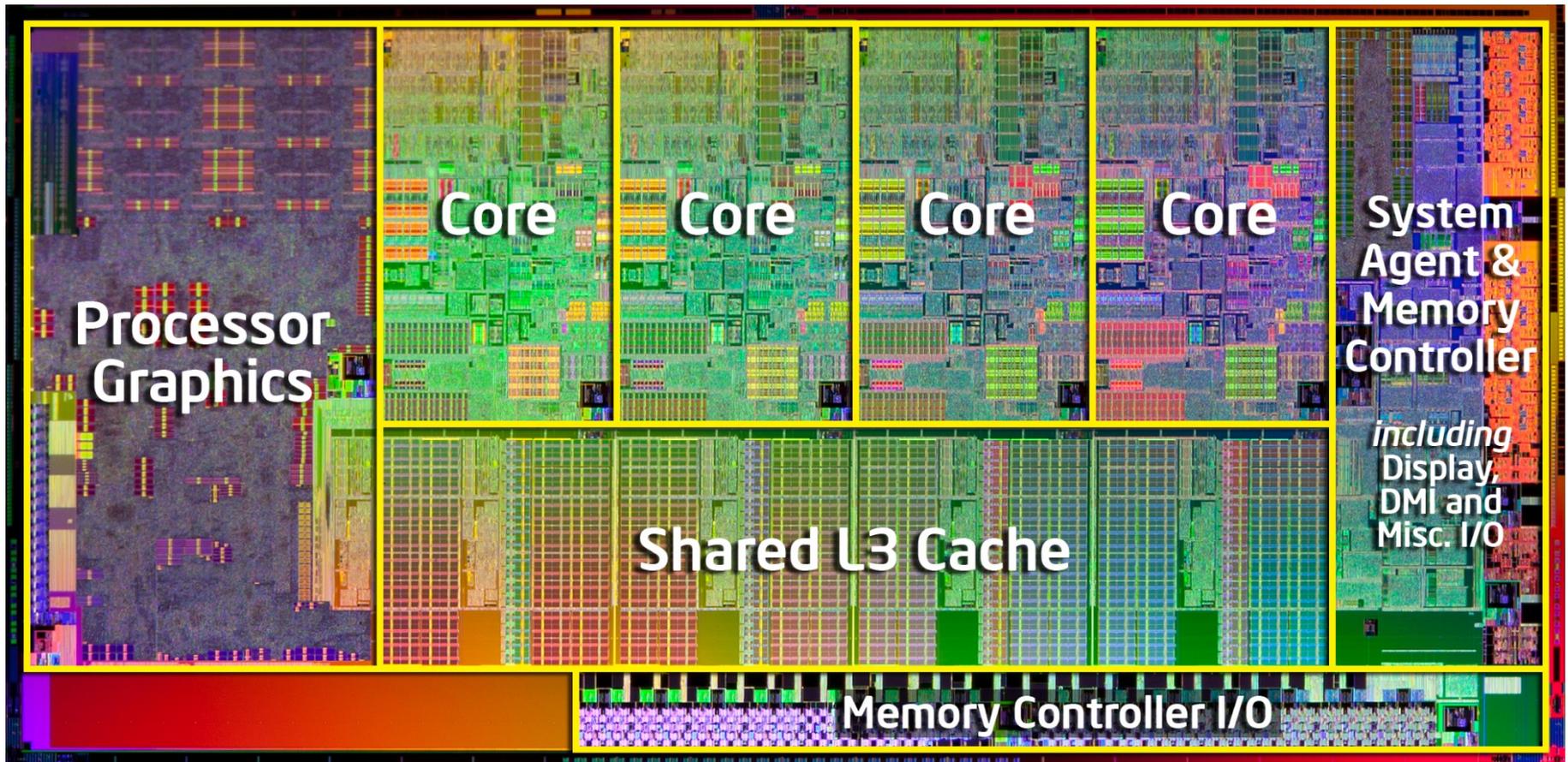
Reinigungsverfahren

Lithographie



Core i7 – 3.200.000.000 Transistoren auf einer Fläche von 246 mm² (14 nm Prozess)

32-core AMD Epyc – 19.200.000.000 Transistoren auf einer Fläche von 768 mm² (14 nm Prozess)



Oberflächen technik

Tribologie

- Reibung
- Verschleiß
- Schmierung

i.w.S.

- Schleifen
- Polieren
- Strahlen
- ...

Korrosion

- Elektrochem. K.
- Hochtemp. K
- Diffusion

i.w.S.

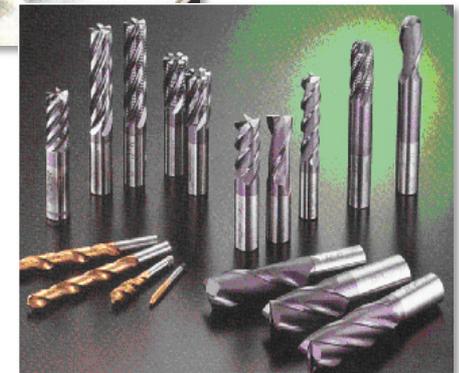
- Reinigen/Entfetten
- Beizen
- Phosphatieren
- ...

Beschichtung

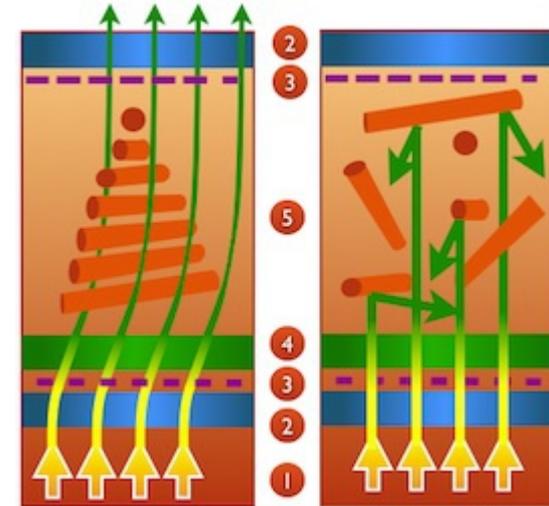
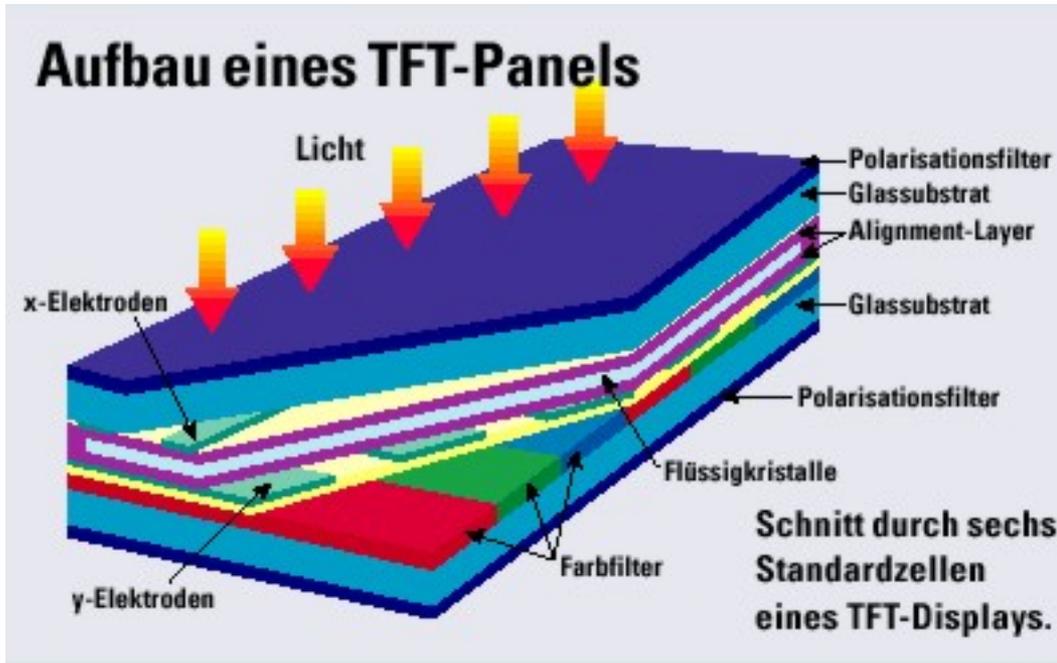
- Organische B.
- Emallieren
- Metallisieren
- Schmelztauschsch.
- Diffusionsschichten
- Sol-Gel
- Therm. Spritzen
- Dünnschichttechnik
- ...

1.2 Anwendungsbereiche der Dünnschichttechnik

- **Mikroelektronik**
TFT-LCD
- **Optische Schichten**
Entspiegelung für Linsensysteme und Brillengläser
- **Magnetische Schichten**
Datenspeicher & -leser
- **Umwelt & Energietechnik**
Low-E Fensterglas
- **Wärmedämmung & Korrosionsschutz**
Turbinenschaufel
- **Hartstoffschichten**
Verschleißschutz von Bauteilen und Werkzeugen



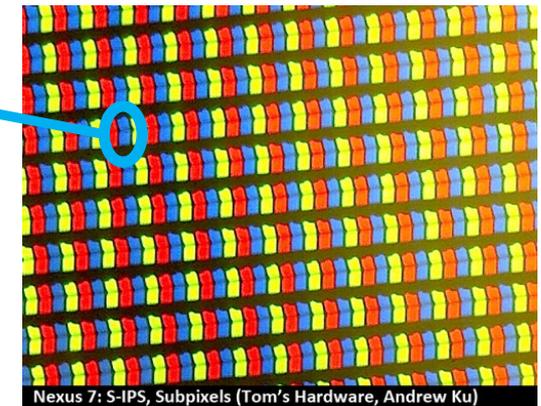
TFT-LCD



- 1 – Hintergrundbeleuchtung
- 2 – Trennschicht
- 3 – Polfilter
- 4 – Farbschicht
- 5 – Flüssigkristallschicht

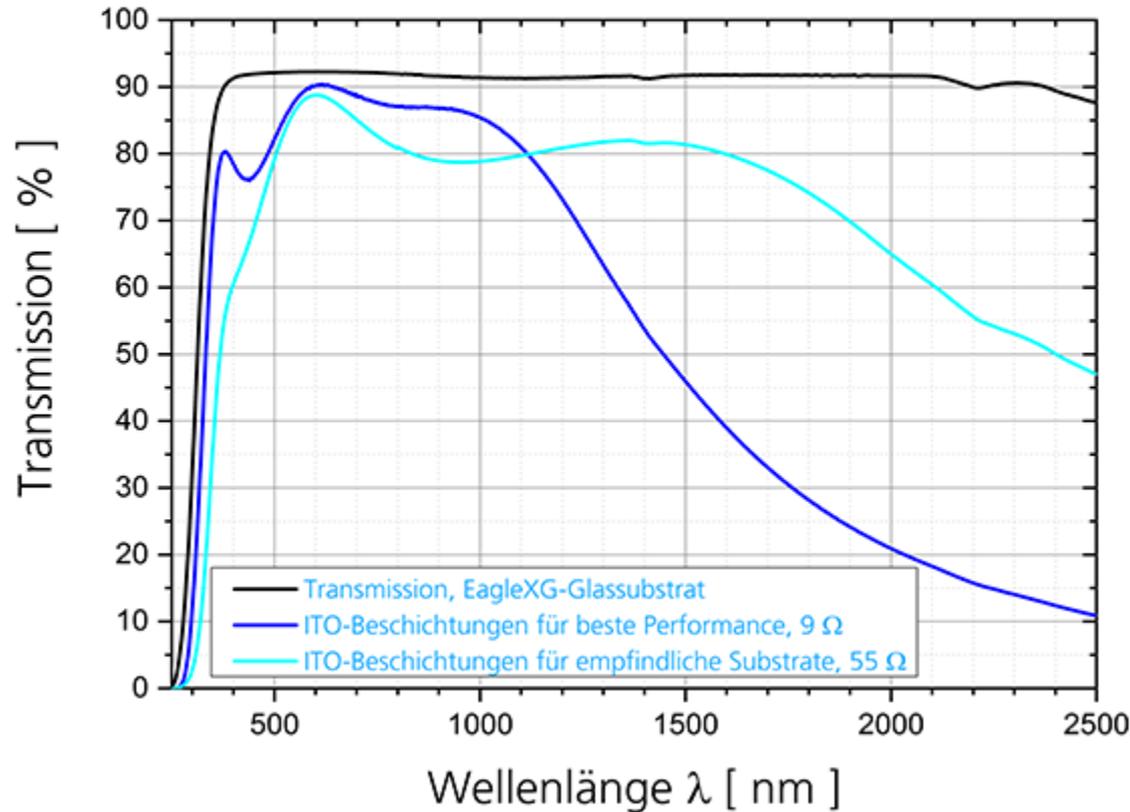
Pixelgröße: ~ 250 μm

E7 – Flüssigkristall Mischung besteht aus drei Biphenylen und einem Terphenyl: 39 wt.% of 4'-pentyl[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 36 wt.% of 4'-heptyl[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 16 wt.% of 4'-octoxy[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile und 9 wt.% of 4-pentyl[1,1':4',1-terphenyl]-4-carbonitrile



TCO – Transparent Conductive Oxides

ITO – Indium Tin Oxide

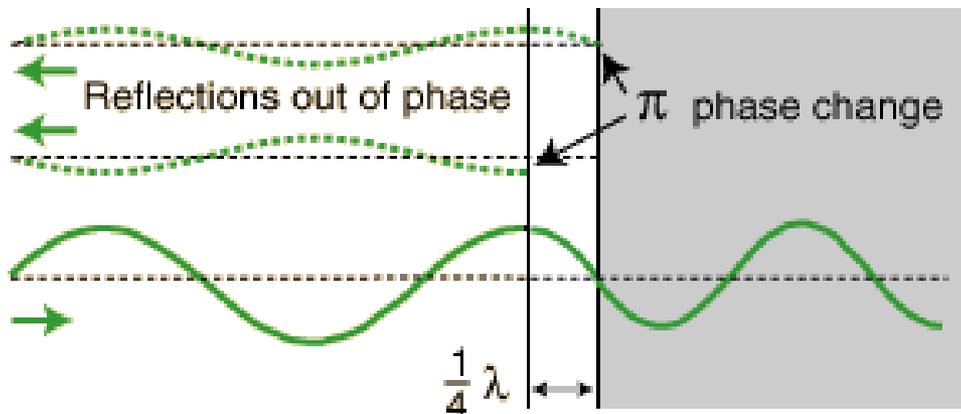


Schichtdicke
 100 - 200 nm

Spezifischer Widerstand
 150 – 800 $\mu\Omega\text{cm}$

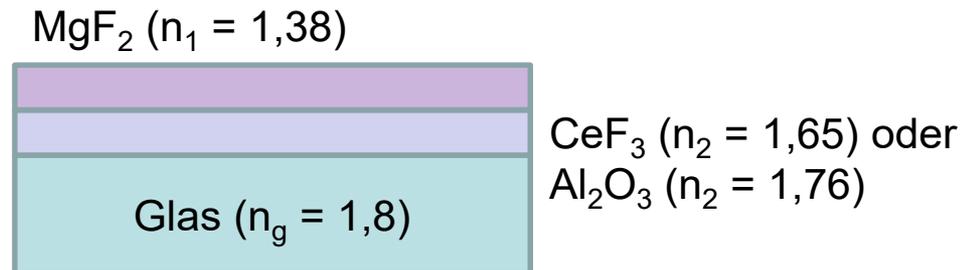
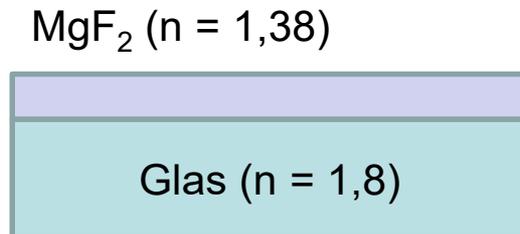
Entspiegelung

Entspiegelungsschichten erzeugen zwei Reflexionen, die destruktiv miteinander interferieren.



Fresnelsche Gleichung:

$$R = \left[\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right]^2$$



Entspiegelung

Rechenbeispiel für ein ein-Schicht-System:

$$\begin{aligned}
 n_L &= 1,00 && \text{Luft} \\
 n_G &= 1,80 && \text{Glas} \\
 n_S &= 1,38 && \text{Schicht}
 \end{aligned}$$

$$A_{L,S} = \frac{n_S - n_L}{n_L + n_S} = 0,15966 \quad \text{Amplitude der Reflexion am Interface Luft - Schicht}$$

$$A_{S,G} = \frac{n_G - n_S}{n_G + n_S} = 0,13207 \quad \text{Amplitude der Reflexion am Interface Schicht - Glas}$$

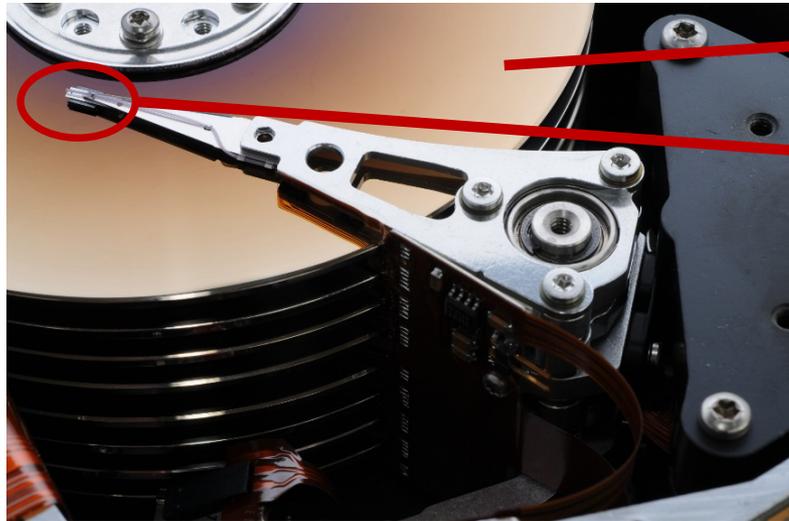
Da sich die reflektierten Lichtwellen auslöschen (destruktive Interferenz), ist die Intensität der reflektierten Lichtwellen:

$$R = (A_{L,S} - A_{S,G})^2 = 0,076 \%$$

Ohne Schicht:

$$R = (A_{L,G})^2 = 8,163 \%$$

Datenspeicher und -leser



Datenscheibe (Platter)

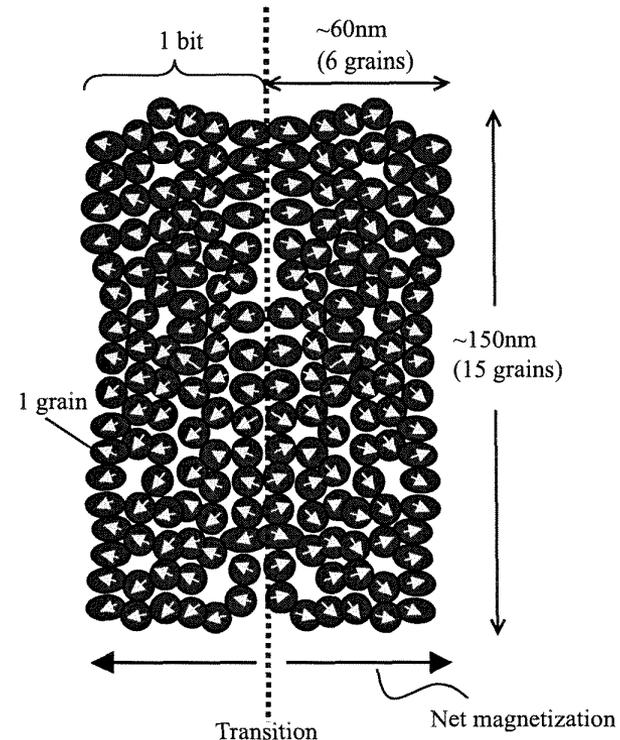
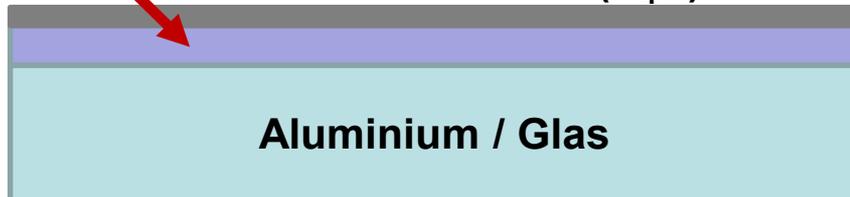
Schreib-/Lesekopf (Head)

Platter – Aufbau:

High storage density media (CoCrPt)

Carbon overcoat (B_4C)

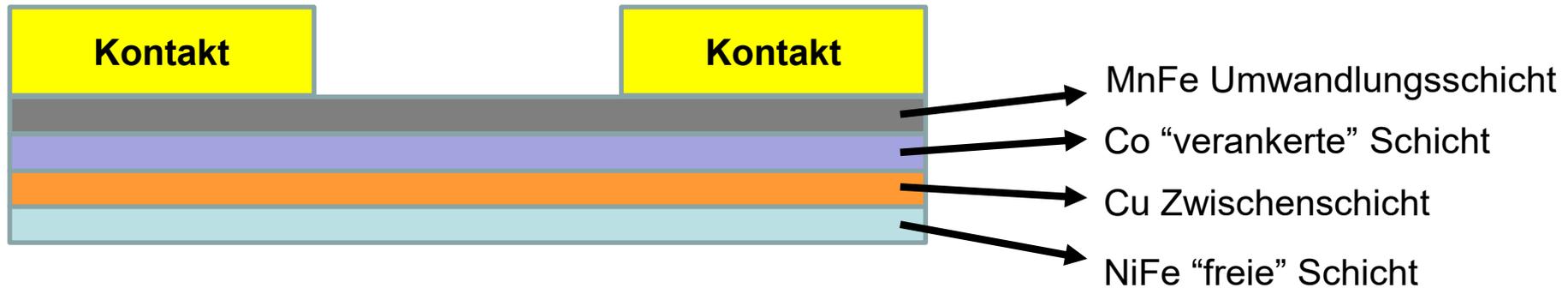
Aluminium / Glas



Datenspeicher und -leser

Schreib-/Lesekopf – Aufbau:

Nobelpreis für Physik 2007



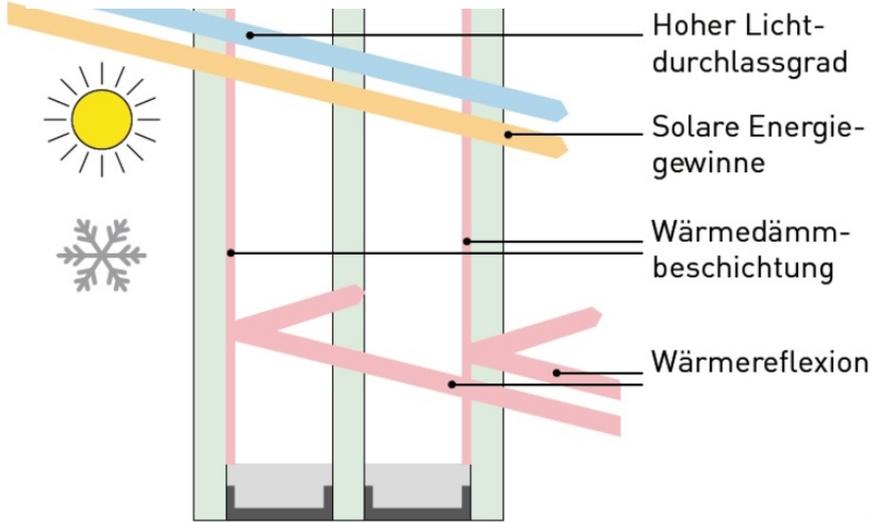
GMR – Giant magneto-resistive Effekt:

Eine nicht-magnetische, dünne Schicht trennt zwei magnetische Schichten. Eine der magnetischen Schichten ist "verankert", hat also eine aufgezwungene magnetische Orientierung. Die Andere ist „frei“, kann also ihre magnetische Orientierung frei einstellen. Der Gesamtwiderstand ist bei gleicher Ausrichtung relativ gering, während er bei entgegengesetzter Ausrichtung relativ hoch ist.

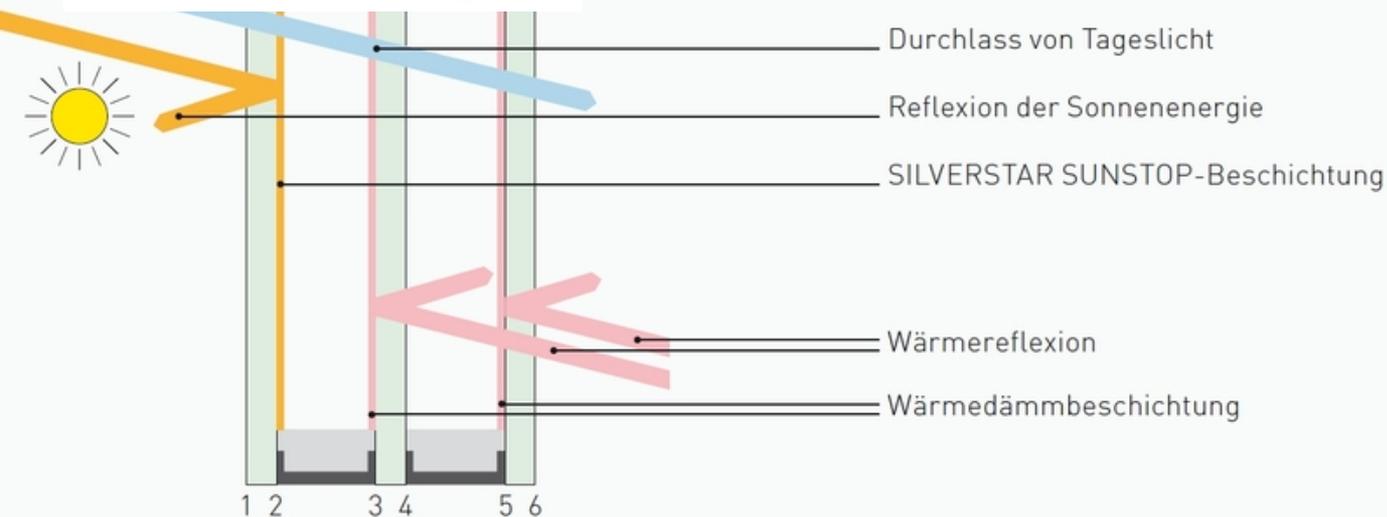
Ein schwaches Magnetfeld (wie das eines Bits auf dem Platter) führt daher zu einer starken Änderung des elektrischen Widerstandes.

Low-E Fensterglas

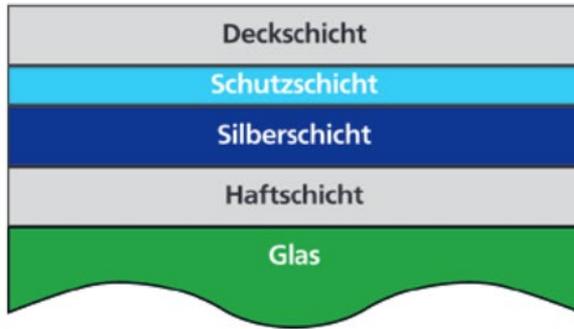
Wärmedämmisoliervglas



Sonnenschutzglas



Low-E Fensterglas



Schematische Darstellung einer
Wärmedämmbeschichtung



Schematische Darstellung einer 2-fach-
bzw. 3-fach-Silber-Sonnenschutzbeschichtung

Deckschichten

→ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$

→ Funktionen wie Anti Fog

Haft-, Schutz-, Zwischenschichten

→ Bi_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ...

→ Schutz vor weiteren Bearbeitungsschritten, Entspiegeln,
einstellen der Schichtfarbe

Absorbermaterialien

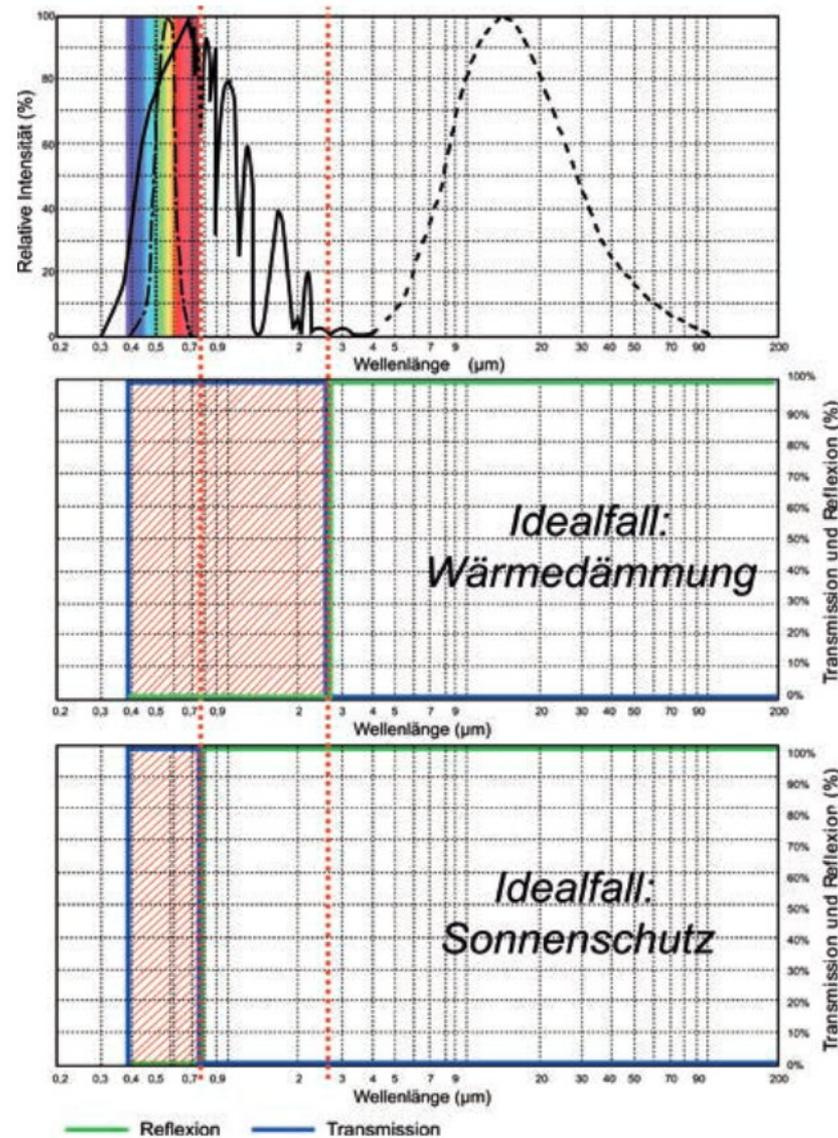
→ NiCr , MeO , MeN

→ Einstellen der Lichttransmission, Strahlungsreflexion und -
Transmission

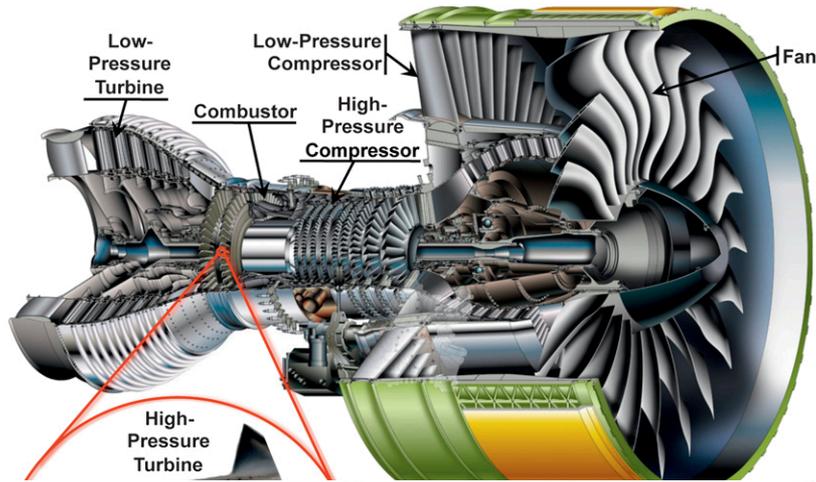
Wichtigster Parameter heute:

→ Reduzierung der Emissivität

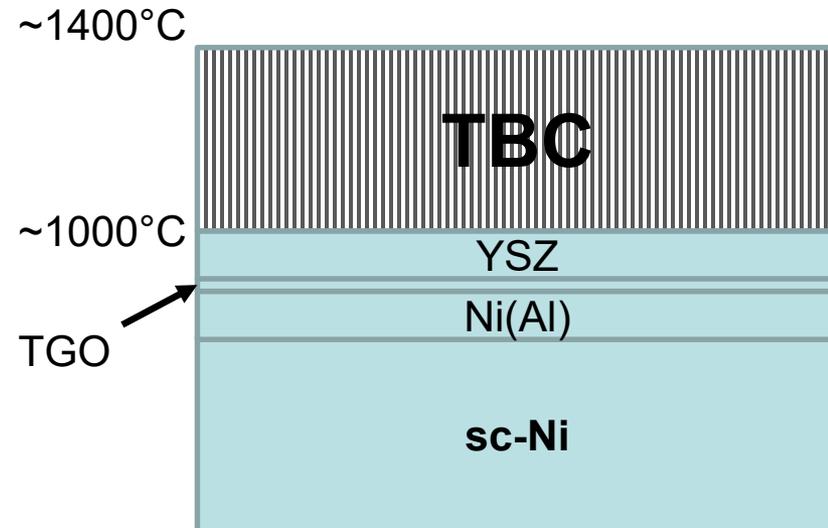
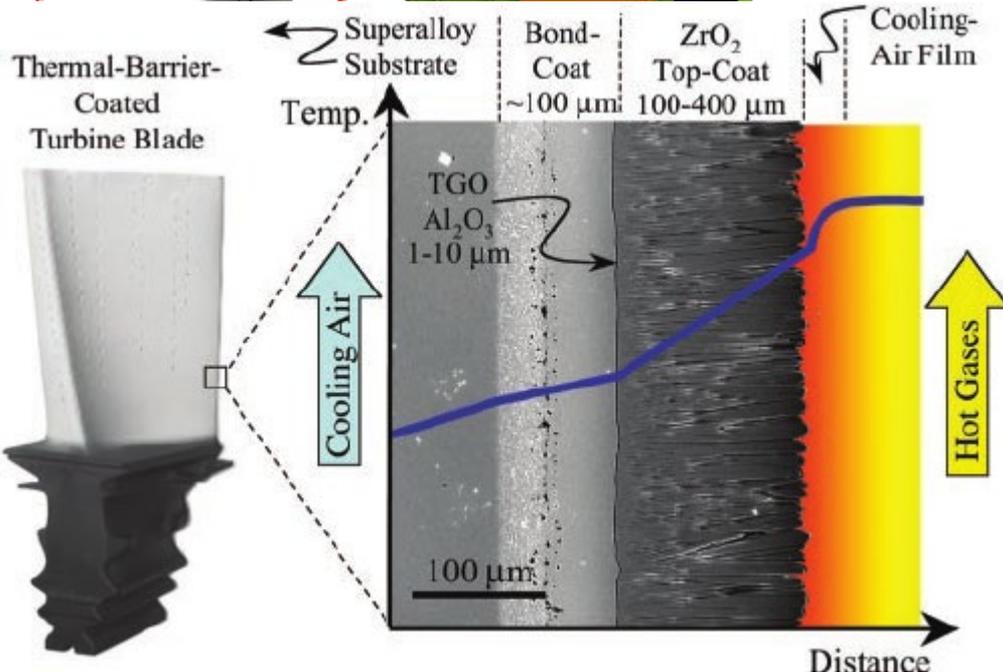
Low-E Fensterglas



Turbinenschaufel

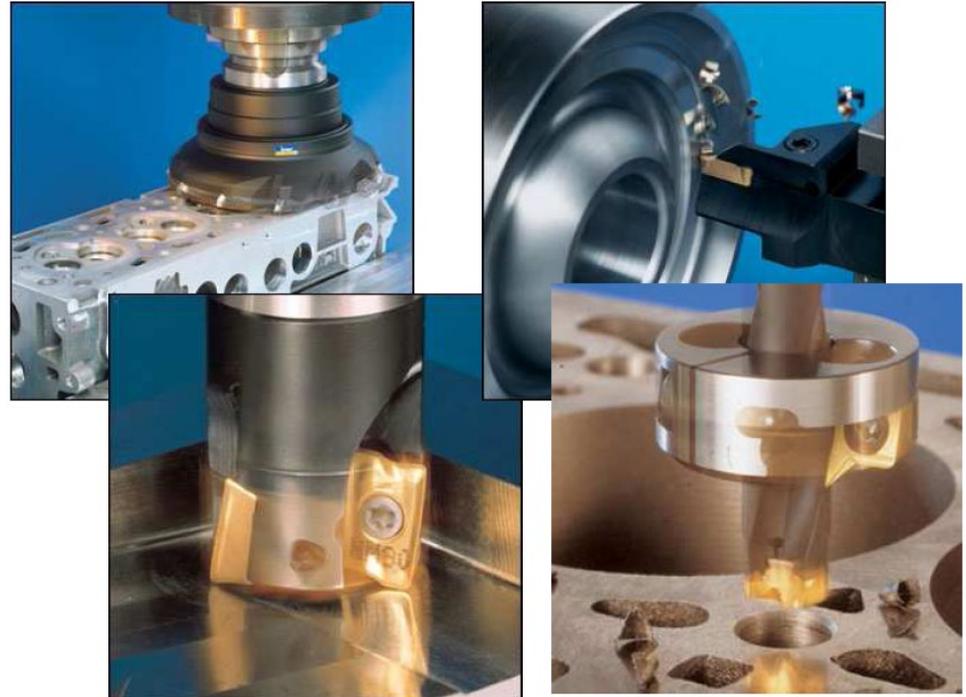


- Thermische Leitfähigkeit $ZrO_2 \sim 1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Kolumnares Wachstum!
- TGO als O – Diffusionssperre
- Hoher Temperaturgradient



Verschleißschutz

- **Festigkeit**
(hohe Temperaturen)
- **Zähigkeit**
(Stoßbelastung des Werkzeuges bei unterbrochenem Betrieb)
- **Verschleißfestigkeit**
(beabsichtigte Lebensdauer des Werkzeuges)
- **Chemische Beständigkeit oder Trägheit**
(ungünstige Reaktionen vermeiden)



Bildmaterial: ISCAR

Kostenstruktur in der Zerspanungstechnik:

Feste Kosten 80%

Variable Kosten 20% (Werkzeugkosten 3%, Kühlschmierstoff 15%)

Bispiel: Senkung der **Werkzeugkosten** um 30% Erhöhung der **Werkzeug-Standzeit** um 50%
 → Reduktion der Gesamtkosten um 1% → Reduktion der Gesamtkosten um 2%

Steigerung des **Zerspanungsvolumens** um 20%
 → Reduktion der Gesamtkosten um 15%

1.3 Wichtige Begriffe in der Vakuumtechnik

Vakuum

Umgangssprachlich: Ein Raum mit einem Druck unterhalb des Atmosphärendrucks

Definition nach DIN 28 400 – 1 „Vakuumtechnik, Benennung und Definitionen“:

Vakuum heißt der Zustand eines Gases, wenn in einem Behälter der Druck des Gases und damit die Teilchenzahldichte niedriger ist als außerhalb oder wenn der Druck des Gases niedriger ist als 300 mbar, d.h. kleiner als der niedrigste auf der Erdoberfläche vorkommende Atmosphärendruck.

Barometrische Höhenformel:

$$p_h = p_0 e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}}$$

- mit
- p_h Atmosphärendruck bei der Höhe h
 - p_0 Atmosphärendruck auf Meereshöhe = 1.013,25 hPa
 - g Erdbeschleunigung
 - ρ_0 Dichte der Luft auf Meereshöhe bei 0°C = 1,293 kg m⁻³

Druck und Teilchendichte

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = NkT$$

mit

- p Druck
- V Volumen
- N Teilchenanzahl
- N_A Avogadro-Konstante = $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- R allgemeine Gaskonstante
- T Absolute Temperatur
- k Boltzmannkonstante = $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$$p = nkT$$

mit

- n Teilchendichte

Ultrahochvakuum 10^{-12} hPa (0°C)

→ Teilchendichte $26.500 / \text{cm}^3$

→ ist KEIN leerer Raum!

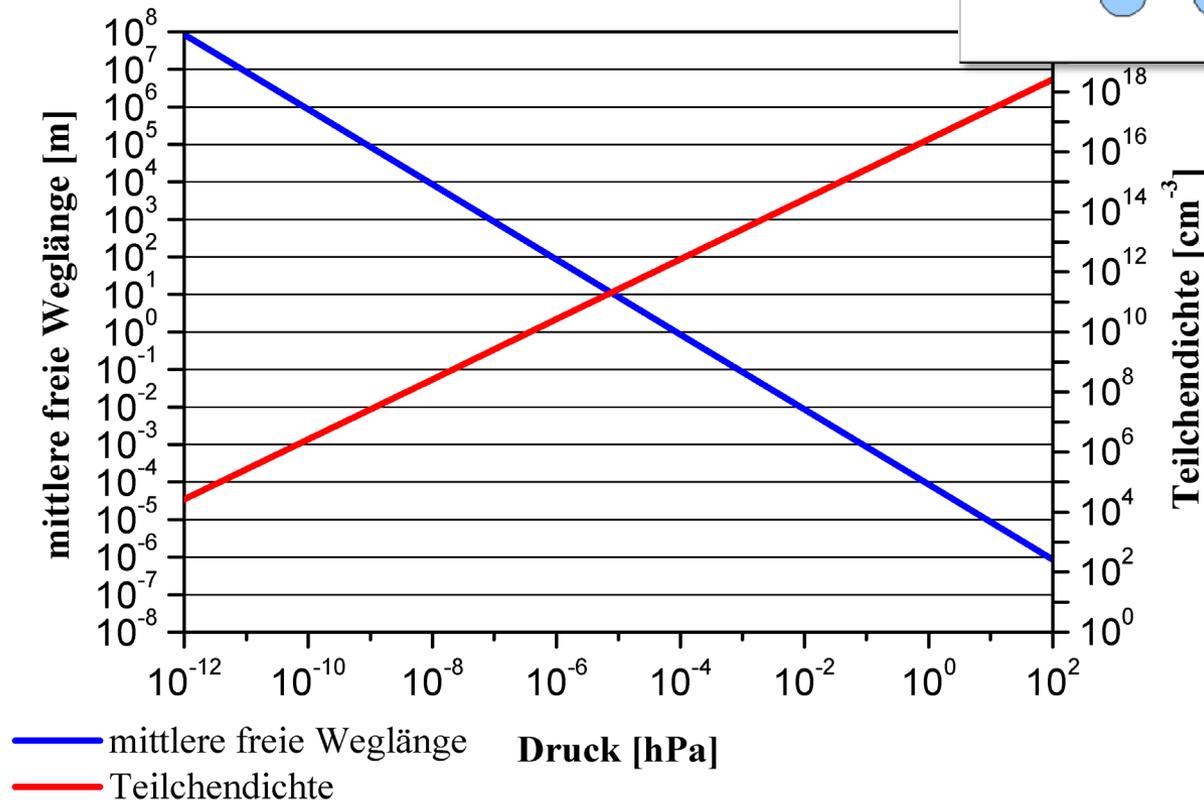
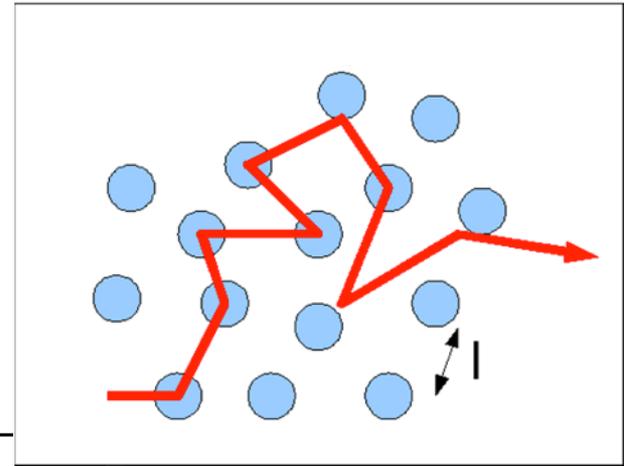
Druck im Interstellaren Raum $< 10^{-18} \text{ hPa}$

→ Besser: Teilchendichte z.B. $10^4 / \text{m}^3$

Mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\rho d_m^2}$$

mit
 λ Mittlere freie Weglänge
 d_m Moleküldurchmesser



Teilchengeschwindigkeiten I

Die Geschwindigkeitsverteilung (hier $f(v)$) in einem idealen Gas wird durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben.

Es werden mehrere charakteristische Geschwindigkeiten abgeleitet und genutzt:

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit

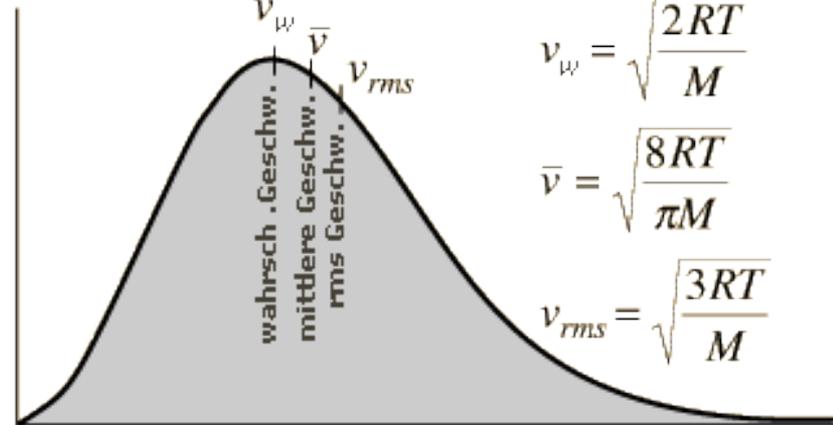
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \left[\frac{df(v)}{dv} = 0 \right]$$

Mittlere Geschwindigkeit

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \left[\int_0^\infty v f(v) dv \right]$$

Mit m der Molekülmasse [kg]

Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $f(v)$



$$f(v) = 4\pi \left[\frac{M}{2\pi RT} \right]^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left[\frac{-Mv^2}{2RT} \right]$$

$$v_w = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Molekülgeschwindigkeit

Quadratisch gemittelte Geschwindigkeit

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \left[\sqrt{v_{av}^2} \right]$$

$$= 515 \frac{m}{s} \text{ für } N_2 \text{ bei } RT$$

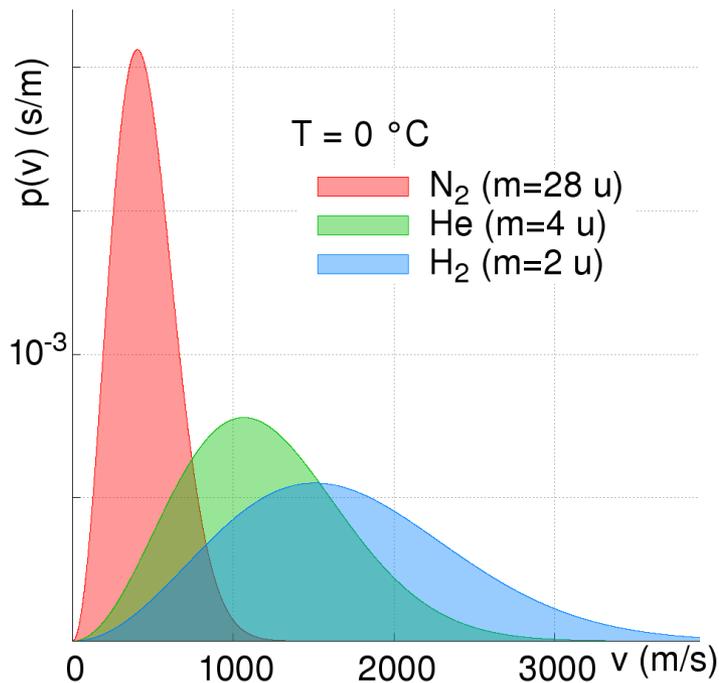
Es gilt:

$$v_p < v_{av} < v_{rms}$$

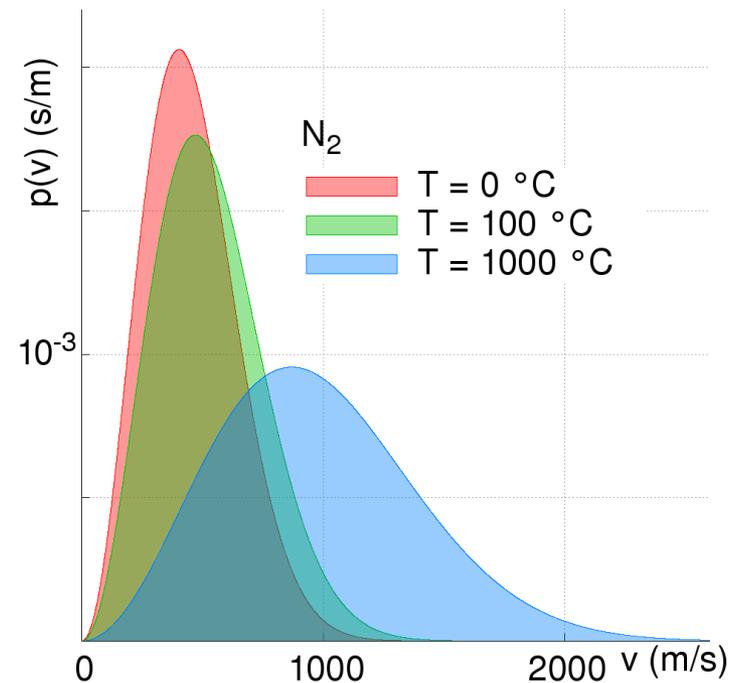
Teilchengeschwindigkeiten II

Die Geschwindigkeitsverteilungen (hier $p(v)$) sind Gastyp- und Temperaturabhängig.

Gastyp-Abhängigkeit:



Temperatur-Abhängigkeit:

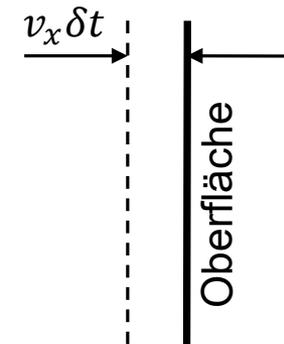
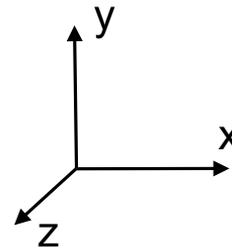


Eintreffrate der Gasteilchen I

Da die Gasteilchen mit einer Geschwindigkeitsverteilung in allen Raumrichtungen unterwegs sind, ist die Gesamtzahl der in einem Zeitfenster δt pro Fläche auftreffenden Teilchen:

$$N_{total} = \int_0^{\infty} n f(v_x) v_x \delta t dv_x = n \delta t \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\text{Mit } f(v_x) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$



Die Eintreffrate ist $N_{total}/\delta t$:

$$z = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n v_{av}$$

Eintreffrate der Gasteilchen II

Mit dem idealen Gasgesetz: $p = nkT \Leftrightarrow n = \frac{p}{kT}$

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Bei einem „guten“ Basisdruck in einer Beschichtungskammer von $p = 10^{-6} \text{ hPa}$ und einer Umgebungstemperatur von $T = 300\text{K}$ ist die Auftreffrate des Restgases in der Kammer:

$$z(N_2 @ p = 10^{-4} \text{ Pa}) = \frac{10^{-4} \text{ N}}{\text{m}^2 \sqrt{2 \cdot \pi \cdot 2,88 \cdot 10^{14} \text{ kg} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300\text{K}}} = 2,88 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

unter der Annahme, dass das Restgas ausschließlich aus N_2 besteht.

Druckbereiche in der Vakuumtechnik

Druckbereich	Druck in hPa (mbar)	Moleküle pro cm ³	Mittlere freie Weglänge
Atmosphärendruck	1.013,25	$2,7 \cdot 10^{19}$	68 nm
Grobovakuum	300...1	$10^{19} \dots 10^{16}$	0,1...100 μ m
Feinvakuum	$1 \dots 10^{-3}$	$10^{16} \dots 10^{13}$	0,1...100 mm
Hochvakuum (HV)	$10^{-3} \dots 10^{-7}$	$10^{13} \dots 10^9$	100 mm...1 km
Ultrahochvakuum (UHV)	$10^{-7} \dots 10^{-12}$	$10^9 \dots 10^4$	$1 \dots 10^5$ km
Extrem hohes Vakuum (XHV)	$< 10^{-12}$	$< 10^4$	$> 10^5$ km
Ideales Vakuum	0	0	∞

Eine kleine Einheiten-Fibel

In der Beschichtungs- und Vakuumtechnik kommen folgende Einheiten vor:

Pa (SI-Einheit), torr, bar, (atm, psi)

Mit sehr häufig verwendeten Einheitenvorsätzen: mPa, hPa, mbar

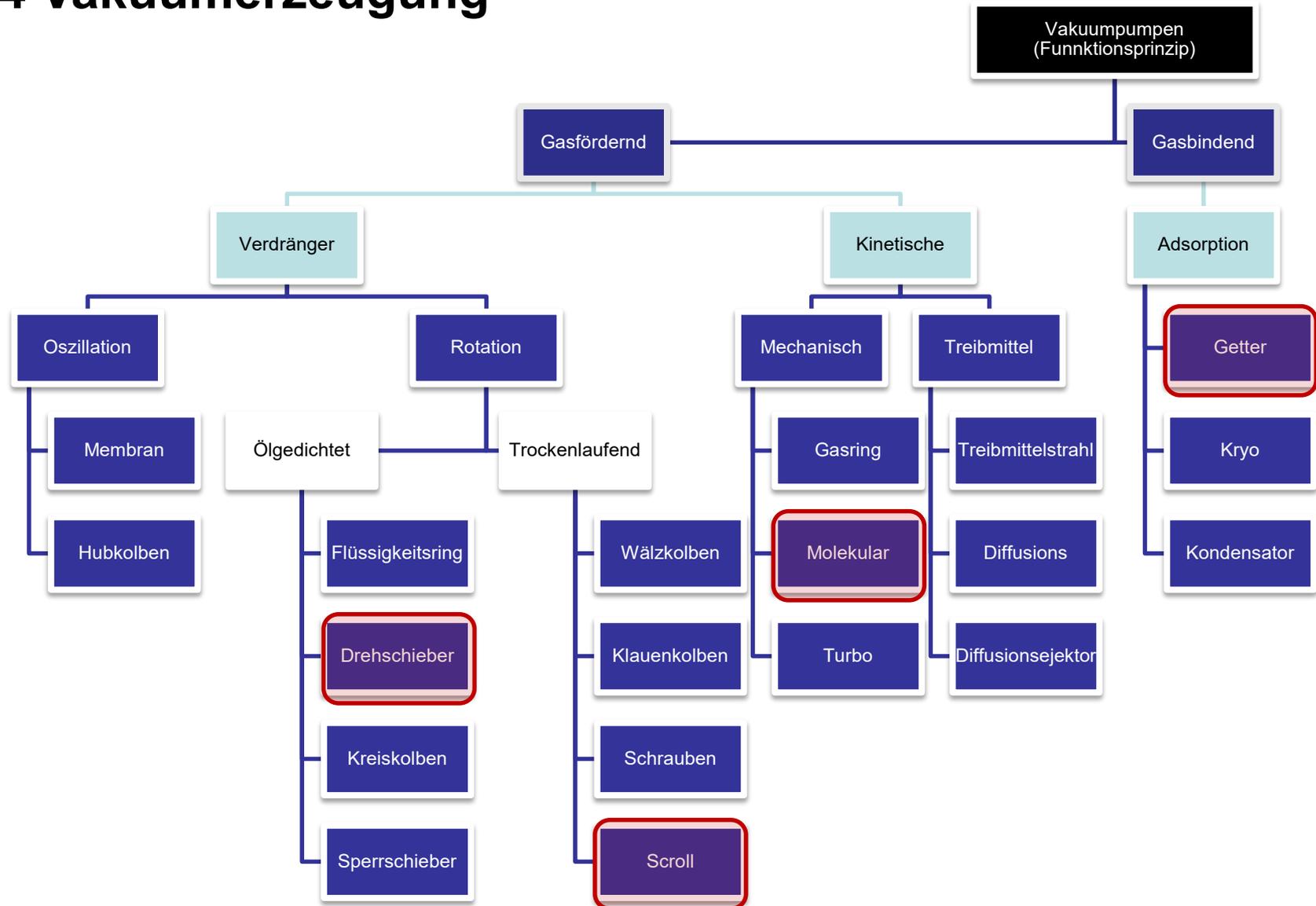
	Pa [N/m ²]	mPa	mbar = hPa	Torr [mm Hg]
Pa	1	1000	0,01	$7,5 \cdot 10^{-3}$
mPa	0,001	1	10^{-5}	$7,5 \cdot 10^{-7}$
mbar = hPa	100	10^5	1	0,75
Torr	133	$1,33 \cdot 10^5$	1,33	1

Die physikalische Atmosphäre (atm) ist definiert als

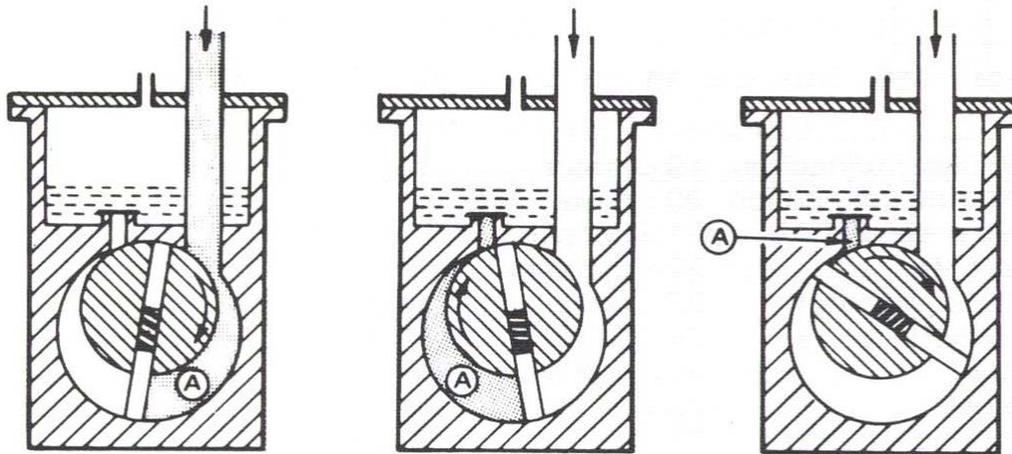
$$101.325 \text{ Pa } (\approx 1 \text{ bar} = 1000 \text{ mbar} = 750 \text{ Torr}).$$

Die genaue Definition des Torr ist das 760stel eines atm, also $133,322368 \dots \text{ Pa}$.

1.4 Vakuumerzeugung

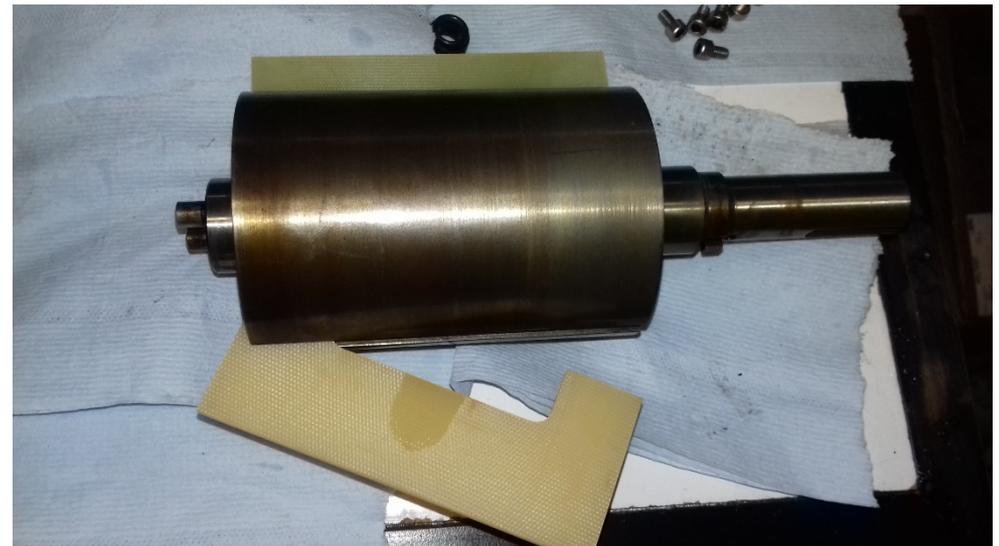


Drehschieberpumpe

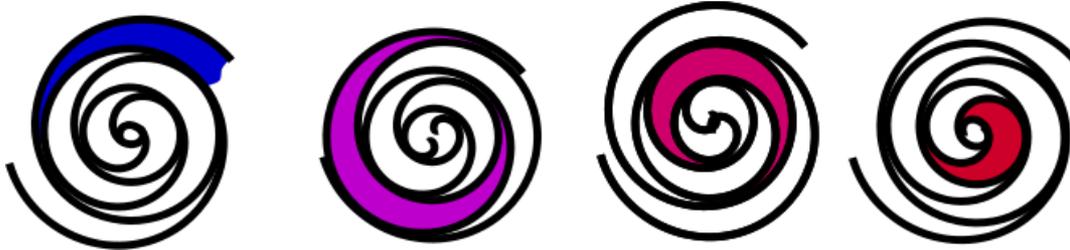


Enddruck: 3×10^{-3} hPa

Saugvermögen: bis $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

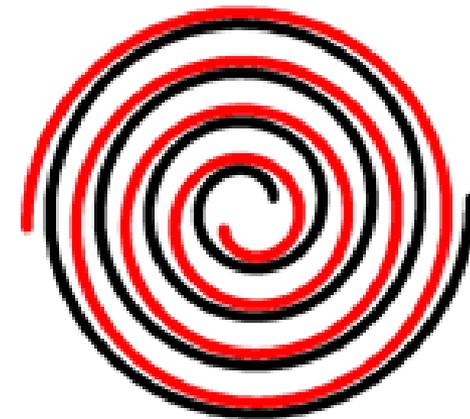


Scrollpumpe

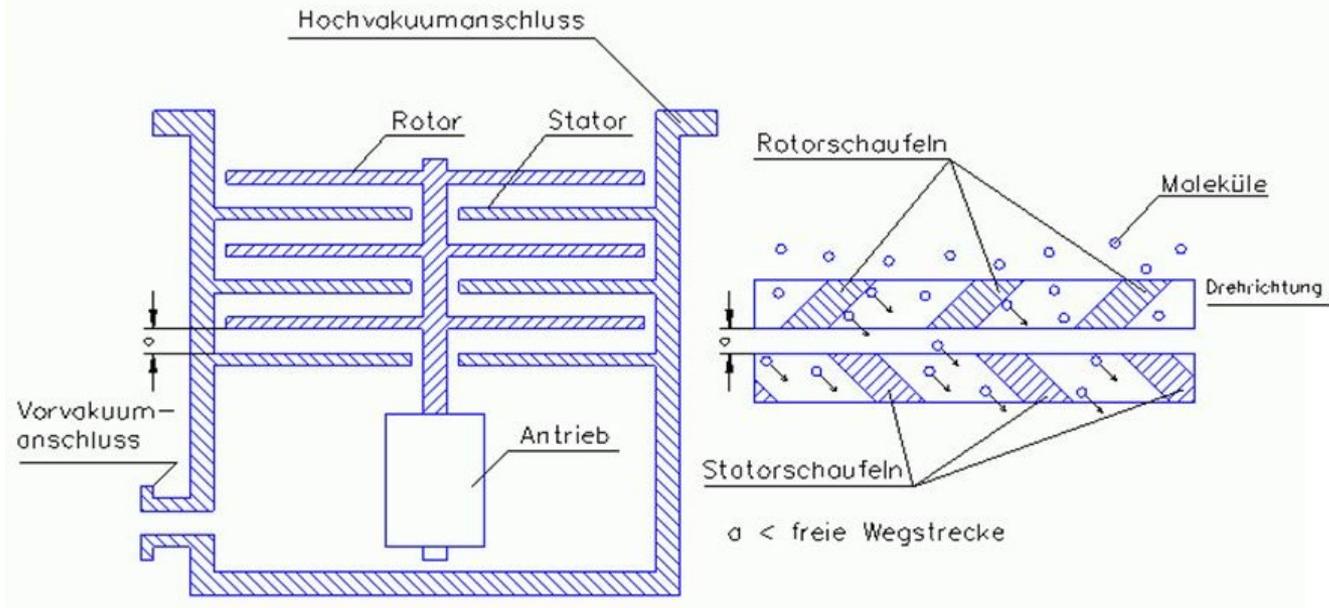


Enddruck: 5×10^{-2} hPa

Saugvermögen: bis $60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$



Turbomolekularpumpe

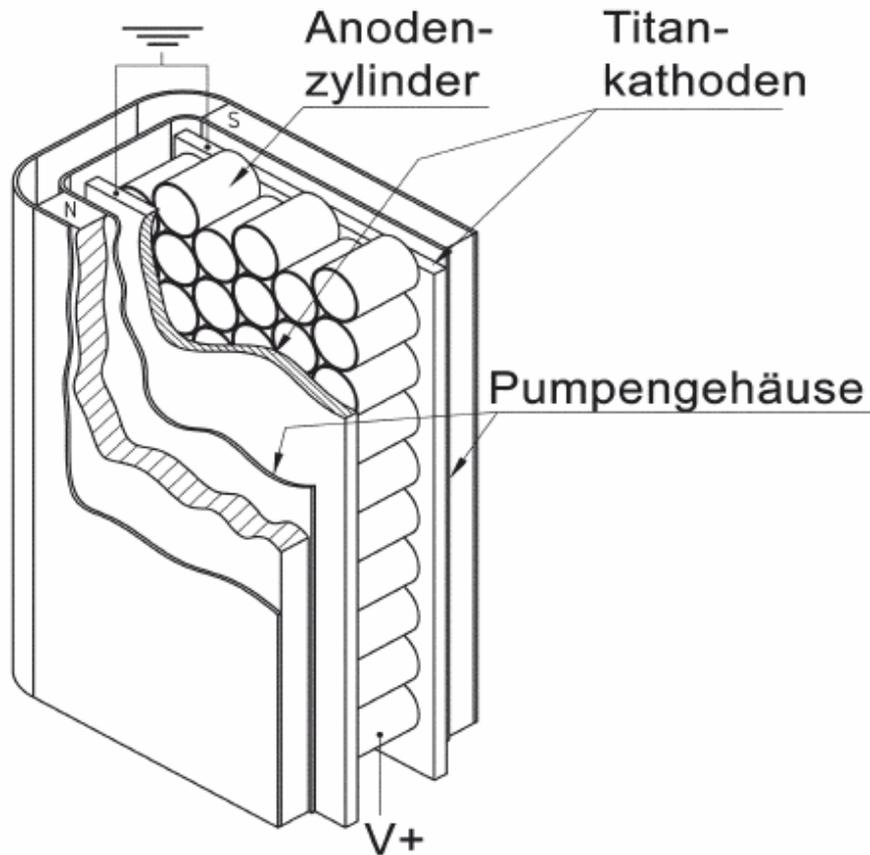


Vorvakuumpumpe nötig: Vorvakuum $< 10^{-2}$ hPa

Enddruck: bis hinab in den 10^{-14} hPa Bereich

Saugvermögen: bis 2.700 l s^{-1} ($9.720 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)

Ionengerätspumpen



Vorvakuum nötig: meist $< 10^{-6}$ hPa

Regelmäßiges Ausheizen notwendig

Enddruck: $< 10^{-11}$ hPa

Saugvermögen: bis 1.200 l s^{-1}

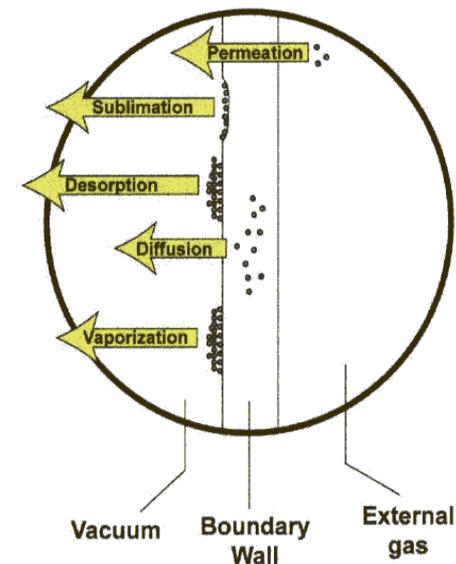


Einige Überlegungen zur Vakuumherzeugung

- Hochvakuumumpen müssen durch eine Vorvakuumpumpe unterstützt werden
- Durch die Verbindung von Vor- und Hochvakuumpumpe kommt es zur *Rückströmung*
Rückströmung: siehe Skizze in der VL
- Die verwendeten Materialien für alle Bauteile, die mit dem Vakuum in Berührung stehen, also Beschichtungskammer, Substrathalter (Heizung, Kabel, Isolierungen,...), Beschichtungsmaterial und das zu beschichtende Bauteil (Substrat) müssen *Vakuumkompatibel* sein.

Vakuumkompatible Materialien:

- Sehr geringe Ausgasraten
- Temperaturbeständigkeit
- Geringe Porosität
- (trotzdem bearbeitbar)
- Beispiele: siehe Liste VL



1.5 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Mithilfe physikalischer Verfahren wird das in fester Phase vorliegende Ausgangsmaterial in die Gasphase überführt. Das nun gasförmige Material bewegt sich in Richtung des zu beschichtenden Substrates, wo es kondensiert und die Zielschicht bildet.

Verfahren:

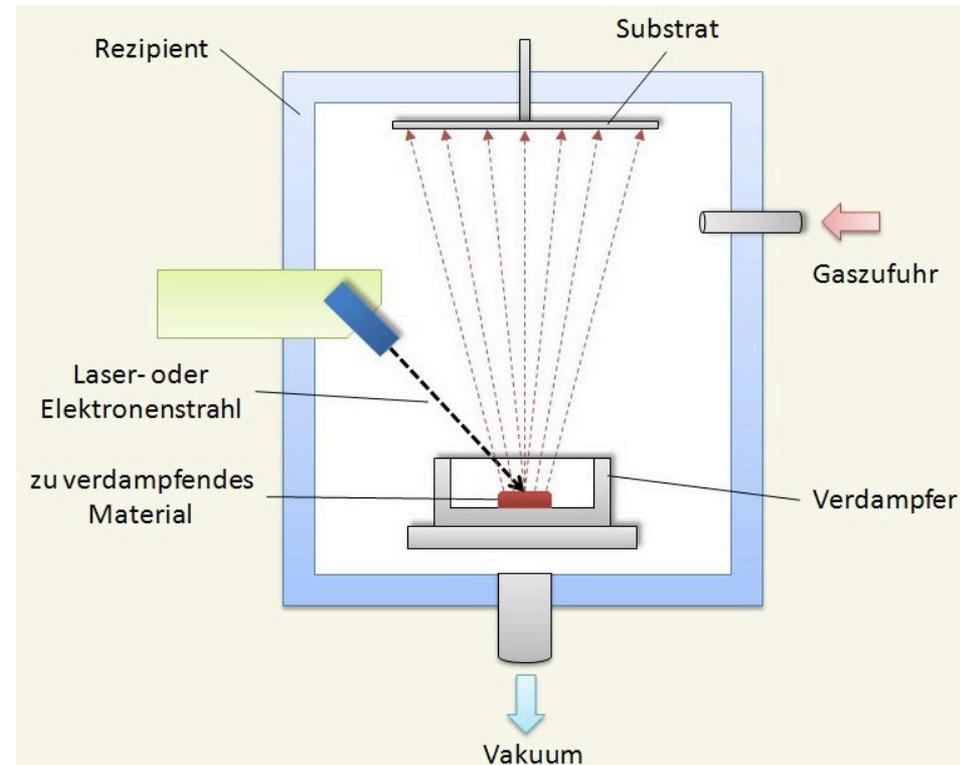
- Verdampfungsverfahren:
 Thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen, Laserstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen, Molekularstrahlepitaxie
- Sputterverfahren (Kathodenzerstäubung):
 DC-/HF-Sputtern, Magnetronsputtern, HiPIMS, Ionenstrahlsputtern, Reaktives Sputtern

Allgemeines zu PVD Prozessen

In einer evakuierten Beschichtungskammer (Rezipient) liegt das zu verdampfende Material, das Target, in fester Form vor.

Das Targetmaterial wird thermisch, durch den Beschuss mit Laserstrahlen, magnetisch oder elektrisch abgelenkter Ionen oder Elektronen, durch Lichtbogenentladung oder durch Sputtern in die Gasphase überführt.

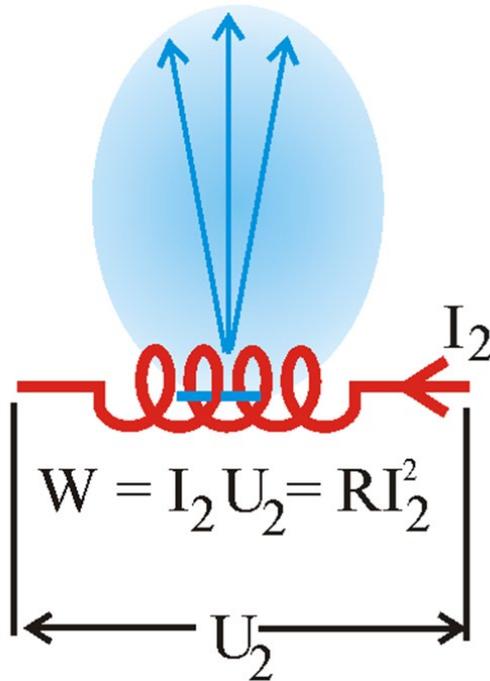
Das verdampfte Material bewegt sich ballistisch durch die Kammer und trifft dabei auf das zu beschichtende Teil, dem Substrat, wo es zur Schichtbildung kommt.



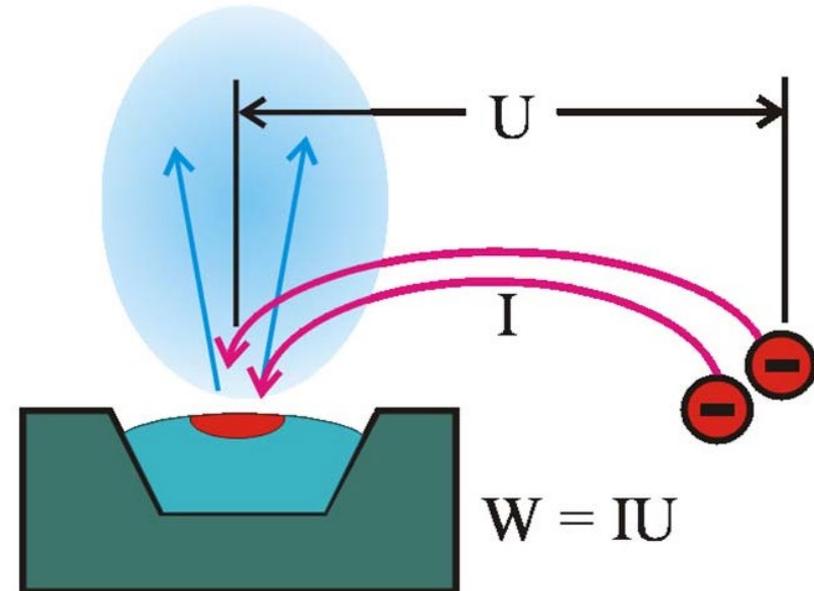
Schematische Darstellung eines PVD-Verdampfungsverfahrens

Verdampfungsverfahren

Evaporation



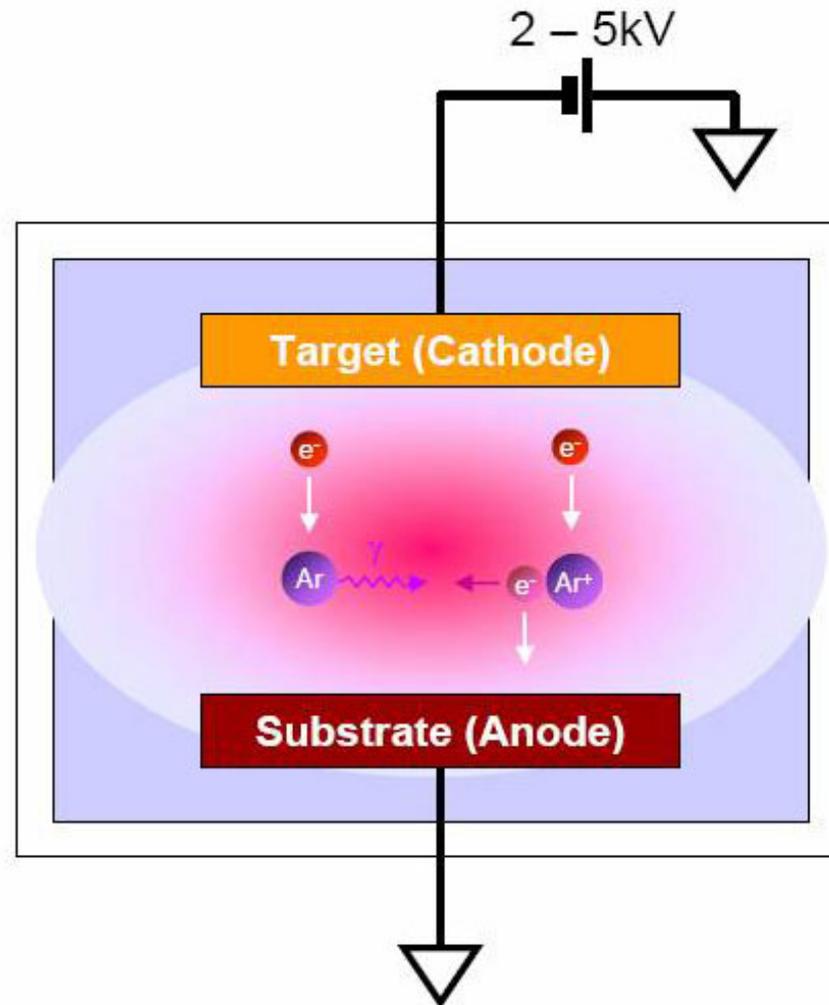
Thermisches Verdampfen



Elektronenstrahlverdampfen

Sputtern

DC - Sputtern



1.6 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Mindestens ein gasförmiger Ausgangsstoff (Präkursor) wird unter erhöhten Temperaturen zur chemischen Reaktion gebracht und bildet am erhitzten Substrat ein festes Reaktionsprodukt, aus dem die Schicht entsteht.

CVD findet im Bereich $Kn \ll 1$ (laminarer Fluss) statt.

CVD ermöglicht die Beschichtung von komplex dreidimensional geformten Oberflächen ($Kn \ll 1 \rightarrow$ kein line of sight, bzw. ballistisch)

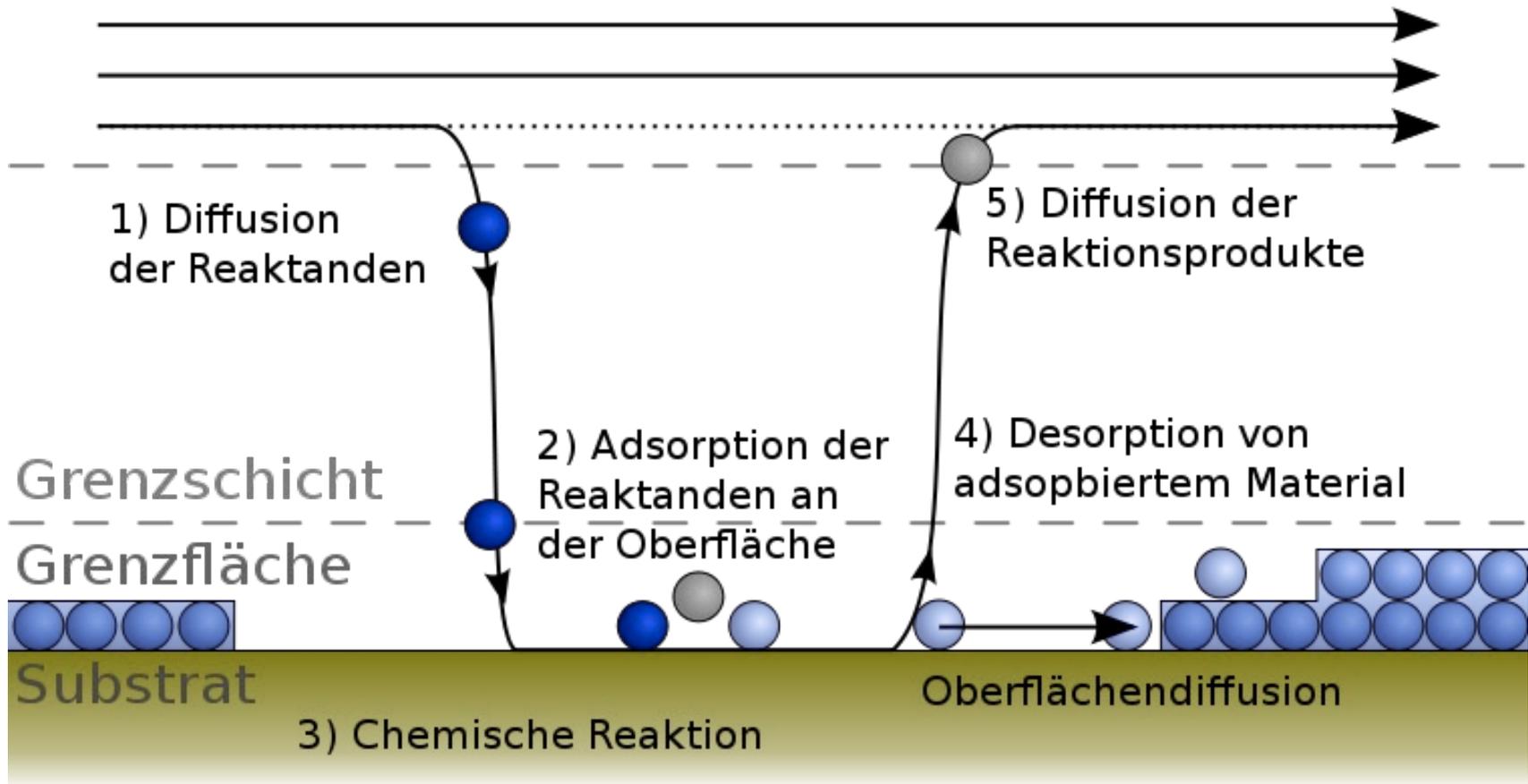
Voraussetzung hierfür ist, dass flüchtige Verbindungen der Schichtkomponenten existieren (Präkursoren), die bei einer bestimmten Reaktionstemperatur die feste Schicht abscheiden.

Verfahren / Varianten: (Auswahl)

- Thermisch aktivierte CVD
 - Chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD)
 - Niederdruck-CVD (LPCVD)
 - Heißdraht-aktivierte Gasphasenabscheidung (HFCVD)
 - Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)
- Plasmaunterstützte CVD
 - Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)
 - Metallorganisch, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)
 - Mikrowellenaktivierte Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (MWPECVD)
 - Heißdraht-Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (HFPECVD)

Ablauf der Schichtbildung bei der thermischen CVD

Hauptstrom der Reaktionsgase



1.7 Wichtige Aspekte des Materialtransports

- Druck – Mittlere Freie Weglänge

Knudsen-Zahl:

$$Kn = \lambda/L$$

mit L als charakteristische Dimension des Prozesses, wie Target-Substrat-Abstand.

- $Kn > 1$ Molekularer Fluss (Verdampfung)
- $1 > Kn > 0,01$ Übergangsbereich (Plasmaprozesse)
- $Kn < 0,01$ Laminarer Fluss (CVD)

Partialdruck und Kontamination

- Partialdruck aller am Prozess beteiligten Gase. Auch von ungewollter Kontamination durch Desorption oder Rückströmung!
- Verhältnis zwischen Auftretrate des Beschichtungsmaterials zu der des Hintergrundgases.

Partialdruck

$$p_{Ges} = \sum_{i=1}^k p_i$$

Bei einer vollständig evakuierten Kammer mit einem Basisdruck von $p_0 = p_{Ges} = 1 \cdot 10^{-6} hPa$ könnten z.B. folgende Partialdrücke vorhanden sein:

$$p_1(N_2) = 7,7 \cdot 10^{-7} hPa$$

$$p_2(O_2) = 2 \cdot 10^{-7} hPa$$

$$p_3(Ar) = 1 \cdot 10^{-8} hPa$$

$$p_4(H_2O) = 2 \cdot 10^{-8} hPa$$

Verhältnis der Auftreffraten von Beschichtungsmaterial und ungewollten Bestandteilen

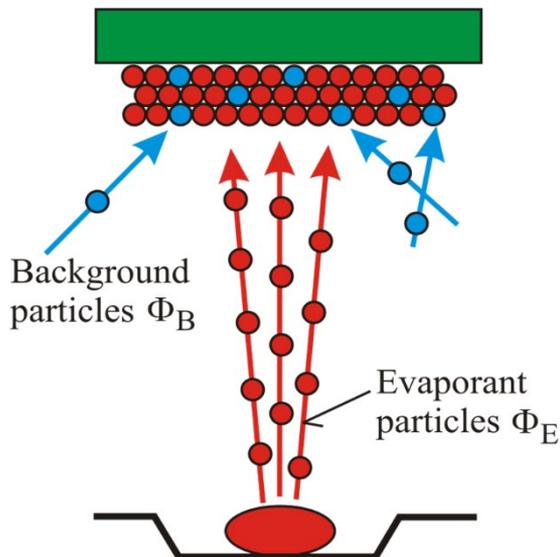
Knudsen-Gleichung:

$$Q_i = \frac{p}{\sqrt{2\pi k T m}}$$

Beispiel: $p_B = 10^{-7}$ hPa, $T = 300$ K, $m(N_2) = 28$ u

$$Q_B = 2,8 \cdot 10^{13} s^{-1} cm^{-2}$$

Ankunftsrate Verhältnis: Q_E/Q_B



Druck (hPa)	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
MFW (m)	$5 \cdot 10^{-4}$	0.05	5	500	$5 \cdot 10^4$
Q_E/Q_B	10^{-4}	0.01	1	100	10^4

Einfache Bestimmung von Q_E

In vielen Dünnschichtprozessen kann die Beschichtungsrate als linear angenommen werden und damit einfach aus **Schichtdicke h** und **Beschichtungszeit t** ermittelt werden. Aus der Beschichtungsrate kann mit Hilfe der Schichtdichte ρ_m der Molekulare Fluss Q_E bestimmt werden:

$$Q_E = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right)$$

Mit

- $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ der Avogadro-Konstanten
- $M = N_A m$ der molaren Masse [kg/mol]

mit

m der Teilchenmasse [kg] (wie oben mehrfach verwendet)

Beispiel für eine Niob-Schicht

- Gemessene Schichtdicke $h = 1,4 \mu\text{m}$
- Beschichtungszeit $t = 45 \text{ min}$
- Spez. Dichte $\rho(\text{Nb}) = \rho_m = 8,57 \text{ g/cm}^3$
- Molare Masse $M(\text{Nb}) = 92,9 \text{ g/mol}$

$$\text{Abscheiderate} = \frac{h}{t} = \frac{1,1 \mu\text{m}}{0,75h} = 1,87 \frac{\mu\text{m}}{h}$$

$$Q_E = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right) = \frac{1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{2700 \text{ s}} \left(\frac{8,57 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{92,9 \text{ cm}^3} \right) = 2,8 \cdot 10^{15} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Verdeutlichung der Lage: Q_B

Ein Gas mit M von 40, bei 25°C und 10^{-3} Pa erzeugt eine Auftreffrate von $Q_B = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ mc/cm}^2\text{s}$.

Sollte sich das gesamte eintreffende Gas auf der Oberfläche abscheiden, ergibt das eine **Akkumulationsrate von 2,4 ML/s**, wobei ML eine Monomolekulare Lage (Monolage) ist und ein typischer Moleküldurchmesser von 0,3 nm angenommen wurde. Letzteres ergibt eine ungefähre Molekülzahl pro ML von 10^{15} .

Das ist, anders ausgedrückt, eine **Abscheiderate von 2,6 $\mu\text{m/h}$!**

Bei einem Druck von 10^{-5} mbar oder 10^{-8} atm erreicht man eine Abscheiderate, die einem typischen Beschichtungsprozess entspricht, natürlich unter der Annahme, dass das Gas vollständig haftet und damit abgeschieden wird.

Sollte es sich bei diesem Gas um ein Hintergrundgas handeln ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass es sich in die aufwachsende Schicht einbaut!

Reaktive Hintergrundgase dürfen für hochreine Schichten einen Partialdruck von 10^{-4} Pa oder besser $\ll 10^{-5} \text{ Pa}$ nicht überschreiten!

Chemische Reaktivitäten

Für das Design eines Beschichtungsprozesses müssen alle chemischen Reaktivitäten aller am Prozess beteiligten Stoffe berücksichtigt werden:

- Target/Quelle/Präcursor mit Hintergrundgas und Prozessgas(en);
- Substrat mit Hintergrundgas, Beschichtungsmaterial und Prozessgas(en);
- Prozessgas(e) mit Target/Quelle/Präcursor, Substrat und aufwachsender Schicht

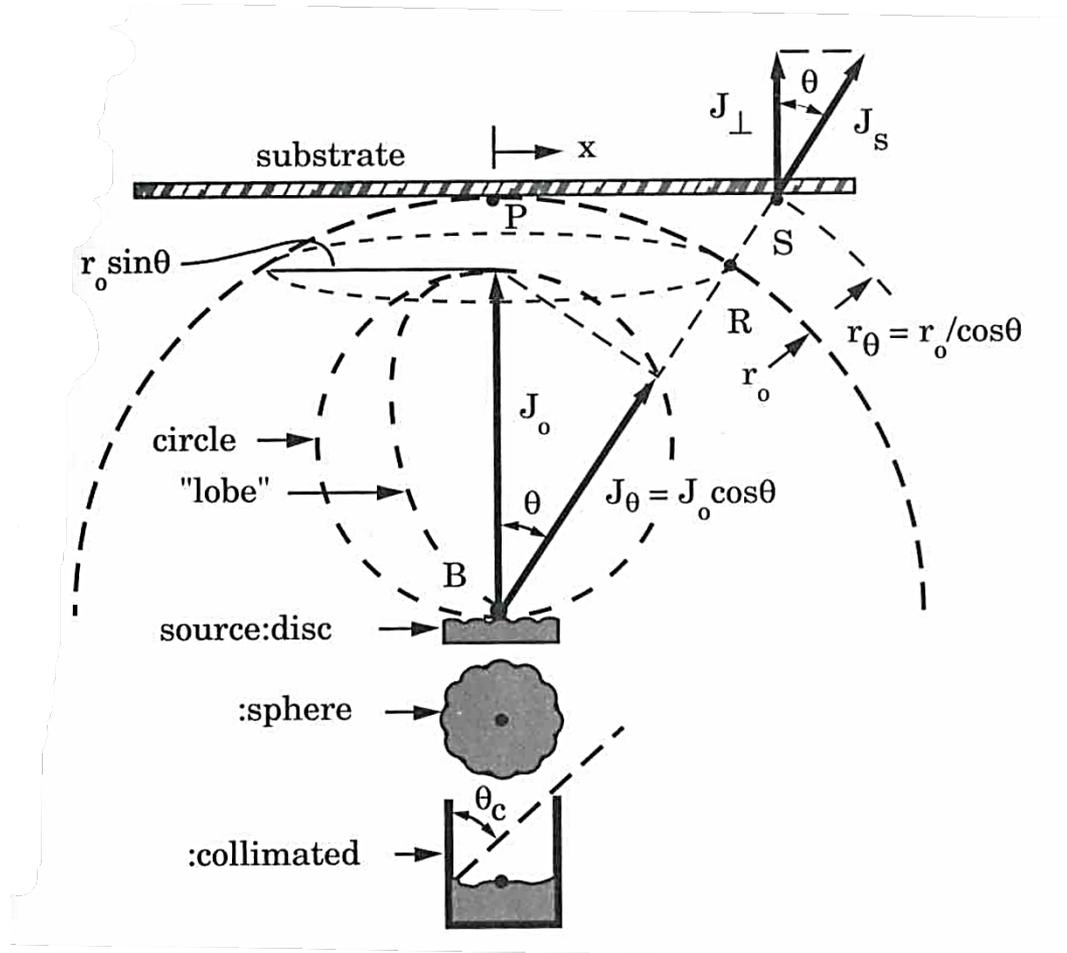
Mit Vorgriff auf das folgende Kapitel:

Moleküle **Adsorbieren** auf Oberflächen. Je nachdem welche Energie zur Verfügung steht und ob eine chemische Reaktion möglich ist *physisorbieren* oder *chemisorbieren* sie.

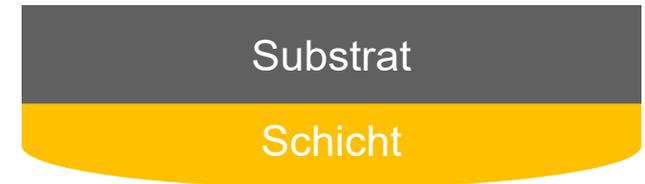
Chemisorption: Teilen von Elektronen in einem neuen Molekülorbital.

Physisorption: Dipol-Wechselwirkungen

Geometriefaktoren bei Prozessen mit $Kn \geq 1$

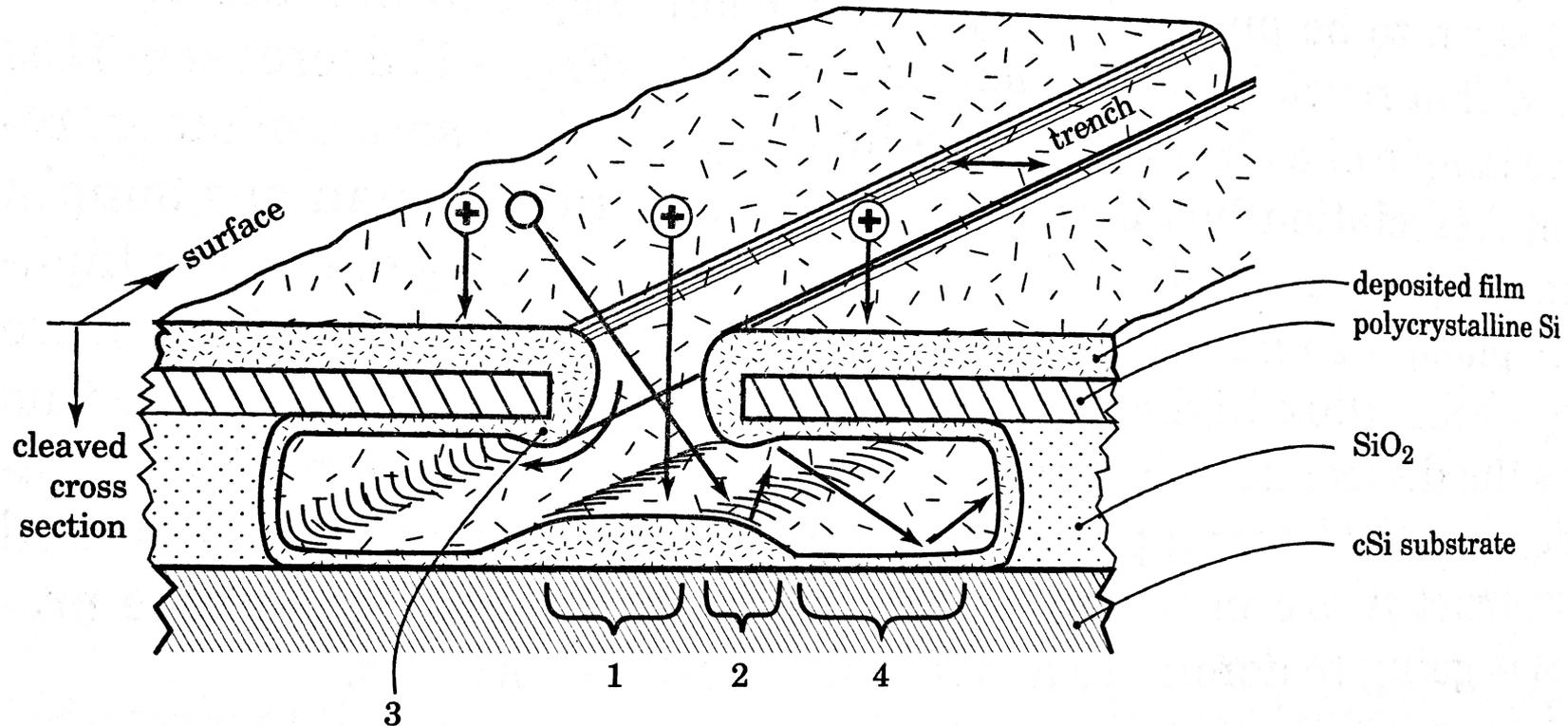


Resultierendes
Schichtdickenprofil:



Abhilfe:
Bewegung des Substrates
während der Beschichtung

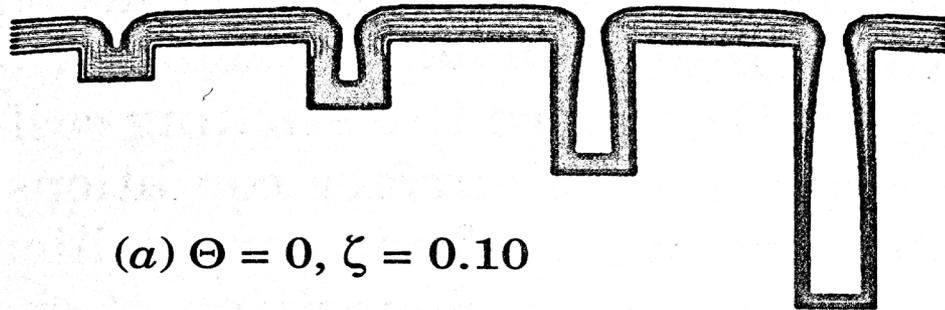
Geometriefaktoren bei Prozessen mit $Kn < 1$



Test Struktur zur Untersuchung der Oberflächenprozesse bei thermischen und plasmaunterstützten CVD-Verfahren.

Die Beschichtung in den nummerierten Bereichen tritt hauptsächlich durch
 1) Ionen Beschuss (nur senkrechter Einfall), 2) neutrale Teilchen mit hohem Haftkoeffizienten, 3) Oberflächendiffusion und 4) Teilchen mit geringem Haftkoeffizienten.

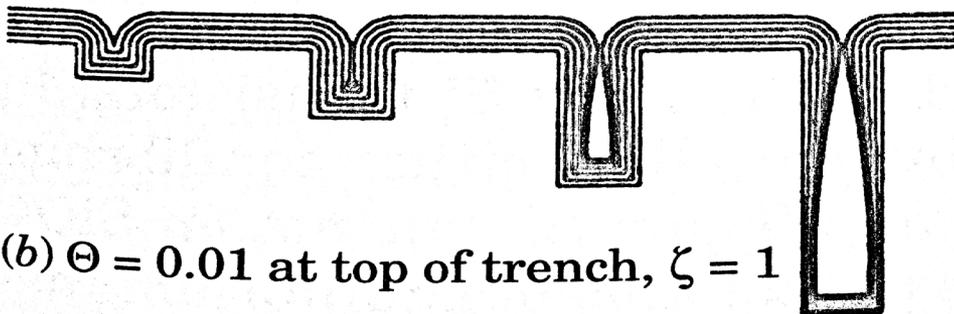
Geometriefaktoren bei Prozessen mit $Kn < 0,01$



(a) $\Theta = 0, \zeta = 0.10$

Θ – Bedeckungsgrad des
 Substrates

ζ – Reaktionswahrscheinlichkeit
 eines Moleküls beim Eintreffen
 auf eine freie (unbeschichtete)
 Fläche



(b) $\Theta = 0.01$ at top of trench, $\zeta = 1$

1.8 Energietransfer

Für die Schichtentstehung und deren Wachstum ist die Energie, die den Molekülen zur Verfügung steht von entscheidender Bedeutung. Dies wird in Kapitel 2 ausführlich diskutiert.

Die Quellen dieser Energie sind folgende:

1. Substrattemperatur
2. Kinetische Energie
3. Potentielle Energie
4. Strahlungs-Energie

Substrattemperatur:

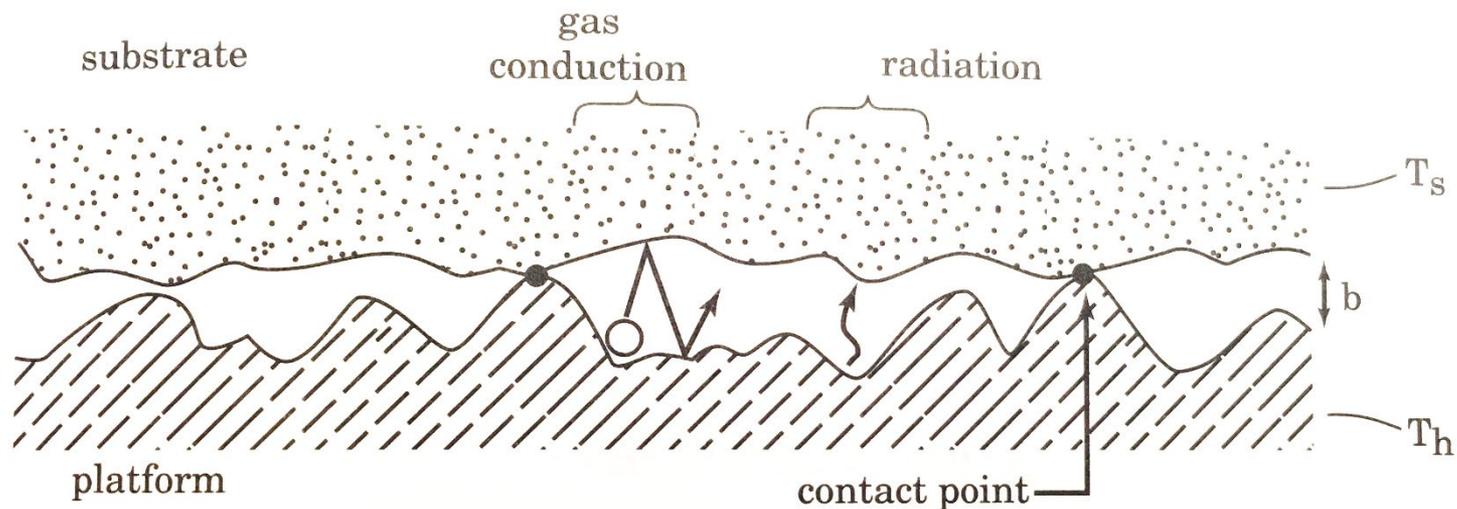
Wärmeübertragung im Vakuum funktioniert nur über *Wärmestrahlung* und durch den direkten Kontakt, also *Wärmeleitung*. Es kommen zwei Typen von Wärmequellen für die Erhitzung des Substrates in Betracht: Heizplatte und Heizstrahler.

Heizplatte:

- Druckabhängig
- Substratabhängig: Gewicht, Oberflächenbehandlung, Durchbiegung, ..
- Temperaturen bis $\sim 1500^{\circ}\text{C}$

Heizstrahler:

- Starke Abhängigkeit von der Entfernung zum Substrat
- Wird mit beschichtet
- Temperaturen bis $\sim 800^{\circ}\text{C}$



Kinetische Energie

Geschwindigkeit eintreffender Beschichtungsteilchen, Gasteilchen, Ionen und Elektronen

Potentielle Energie

Kondensationswärme der Beschichtungsteilchen, Rekombinationswärme der Beschichtungsteilchen, Ionen und Elektronen

Strahlungs-Energie

Wärmestrahlung von Substratheizern und Beschichtungsquellen sowie Plasmastrahlung