

DISSERTATION

Aluminiumoxidabscheidung durch Plasma - CVD

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften
unter der Leitung von

a. o. Prof. Dr. Johann Laimer
E134, Institut für Allgemeine Physik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Naturwissenschaften und Informatik

von

Mag. Markus Fink
Matr. Nr. 9103240
A - 2294 Markthof 32

Wien, 29. 10. 2003


.....

Abstract

The deposition of alumina (Al_2O_3) with plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD) was investigated.

Al_2O_3 appears in various modifications of which only two – α and κ – are suited for the use as hard material layer. Up to now the deposition of alumina was possible only with thermal CVD. Because of the high temperatures needed this method is suboptimal for the substrates. Goal of the work was to deposit hard Al_2O_3 layers with plasma CVD at significantly lower temperatures.

The influence of the gas composition, of the plasma power density and of H_2S on the deposited phase, morphology, chemical composition and micro hardness was investigated. For determination of the phase and micro hardness of the layers measurements with X – ray diffractometer and Fischerscope were performed. To get information about the chemical composition, measurements with auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were achieved. The deposition rates were measured ex situ by ball grinding.

Our experiments show the possibility to deposit α – and κ – Al_2O_3 at 700 °C, and κ – alumina at 600 °C. The admitted AES- and XPS – spectra showed the typical form of an Al_2O_3 - spectrum. The measured hardness values were from 218 up to 24877 N/mm². The deposited layers had an thickness of up to 30 μm in the near of the gas inlet. A few cm afar the thickness decreased rapidly to less than 10 μm .

High plasma power density and H_2S in small quantities assist to deposit hard and crystalline Al_2O_3 – layers at low temperatures.

The primarily problem is the varying thickness of the layers relative to the gas inlet. A possible solution could be a capable cathode – anode configuration in addition with a further optimization of the gas composition.

Kurzfassung

Aluminiumoxid kann in unterschiedlichen Phasen auftreten, wovon nur zwei, die α - und die κ -Phase technisch interessant sind. Diese Phasen können beim derzeitigen Stand der Technik mittels der chemischen Abscheidung aus der Gasphase (CVD) erst bei Temperaturen über 1000 °C erzeugt werden. Bei geringeren Temperaturen konnten nur die weicheren Phasen abgeschieden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, harte kristalline Al_2O_3 -Schichten mit bipolar gepulster Gleichspannung – Plasma CVD bei Temperaturen bis hinunter zu 600 °C abzuscheiden.

Um die Einspeisung verschiedener Sauerstoffspezies (optional N_2O , CO_2 , O_2), der Aluminiumspezies AlCl_3 sowie von H_2S zu ermöglichen, wurde die Gasversorgung ergänzt. Weiters wurde die Betriebstemperatur des Reaktors durch Einbau einer zusätzlichen internen Heizung von 600 °C auf 800 °C erhöht.

Es wurden Al_2O_3 -Schichten mit verschiedenen Sauerstoffspezies/ AlCl_3 - und H_2/Ar -Verhältnissen bei Variation der Substrattemperatur und der Plasmaleistung hergestellt. Ihre chemische Zusammensetzung wurde mit AES und XPS untersucht, die vorliegende Phase mit XRD, die plastische Universalhärte mit Fischerscope und die Morphologie mit REM analysiert. Die Schichtdicken wurden mit Kugelschliffen bestimmt.

Bis zu einer Substrattemperatur von 700 °C konnten α - und κ - Al_2O_3 abgeschieden werden, bei 600 °C war die Abscheidung der κ -Phase möglich. Die mit AES- und XPS aufgenommenen Spektren entsprachen jeweils dem Al_2O_3 -Standard. Die gemessenen plastischen Universalhärten betrugen 218 bis 24877 N/mm². Die abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten waren in der Nähe der Gasbrause oft 20 bis 30 μm dick, einige cm radial nach außen waren sie nur noch wenige μm dünn.

Hohe Plasmaleistung und Beigabe geringer Mengen H_2S in die Prozessgasatmosphäre fördern die Abscheidung harter und kristalliner Al_2O_3 -Schichten bei geringer Temperatur.

Das Hauptproblem liegt in der räumlichen Inhomogenität der Schicht. Es könnte durch eine geeignete Kathoden – Anodenkonfiguration sowie weitere Optimierung der Gasverteilung zu lösen sein.

Mit dem Programmpaket CHEMKIN wurde ein grobes Modell entwickelt, dessen Aussagen tendenziell mit den Ergebnissen übereinstimmen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract

Kurzfassung

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1 Historischer Rückblick.....	4
2.2 Plasmaphysik.....	5
2.2.1 Plasmazustand und Kenngrößen.....	5
2.2.1.1 Ionisationsgrad.....	5
2.2.1.2 Debye­länge.....	6
2.2.1.3 Plasmafrequenz.....	6
2.2.2 Reaktionen im Plasma.....	6
2.2.3 Plasmarandschicht.....	7
2.3 Elektrische Gasentladung.....	8
2.3.1 Einteilung.....	8
2.3.2 Zünden einer Gleichstromentladung.....	9
2.3.3 Glimmentladung.....	12
2.3.3.1 Glimmentladung im konstanten elektrischen Feld.....	12
2.3.3.2 Instabilitäten in Glimmentladungen.....	15
2.3.3.3 Hohlkathodenentladungen.....	16
2.3.3.4 Gepulste Gleichspannung – Glimmentladung.....	17

2.4 Materialtransport und Schichtwachstum.....	18
2.4.1 Kinetik des Materialtransports.....	18
2.4.2 Keimbildung	19
2.4.3 Schichtwachstum.....	21
2.4.4 Schichtstruktur.....	23
2.4.5 Nanokristallinität.....	26
2.5 Hartstoffschichten.....	27
2.5.1 Hartstoffschicht Al_2O_3	29
2.5.1.1 Modifikationen von Al_2O_3	29
2.6 Beschichtungsverfahren.....	32
2.6.1 CVD.....	32
2.6.2 PVD.....	33
2.6.3 PACVD.....	35
2.6.3.1 Aufbau einer PACVD – Anlage.....	36
2.6.3.2 Plasmen beim PACVD – Verfahren.....	37
2.6.3.3 Erzeugung von TiN– und Al_2O_3 – Schichten.....	38
3 Modellierung mit CHEMKIN.....	39
3.1 Grundbegriffe der Thermodynamik.....	39
3.1.1 Chemische Reaktionen.....	40
3.2 Reaktionskinetik.....	41
3.2.1 Stoßprozesse.....	41
3.2.1.1 Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen.....	41
3.2.1.2 Stoßwirkungsquerschnitt, Stoßfrequenz und mittlere freie Weglänge.....	43

3.2.2 Anregung, Dissoziation und Ionisation.....	46
3.2.2.1 Elektronenstoß.....	46
3.2.2.2 Stoß mit Ionen oder Neutralteilchen.....	52
3.2.2.3 Anregung und Ionisation durch Strahlung.....	52
3.2.3 Rekombinationen.....	53
3.2.3.1 Ion – Elektron – Rekombination.....	53
3.2.3.2 Ion – Ion – Rekombination.....	54
3.2.4 Ionen – Molekül – Reaktionen.....	55
3.2.5 Reaktionen mit negativen Ionen.....	56
3.2.5.1 Erzeugung negativer Ionen – Attachment.....	56
3.2.5.2 Vernichtung negativer Ionen – Detachment.....	57
3.2.6 Transportphänomene im Plasma.....	58
3.2.6.1 Diffusion.....	58
3.2.6.2 Drift.....	58
3.2.6.3 Ambipolare Diffusion.....	59
3.3 Überblick über das Programmpaket CHEMKIN.....	60
3.4 Elemente des Modells.....	64
3.4.1 Bilanzgleichungen für die Gasphase.....	64
3.4.2 Thermodynamische Daten.....	66
3.4.3 Mechanismus.....	67
3.4.4 Ratenbeziehungen.....	67
3.4.5 Einfluss des Plasmas: H ₂ – Dissoziation durch Elektronenstoß...70	
3.4.6. Vernachlässigungen im Modell.....	73
3.5 Ergebnisse des Modells.....	74
3.5.1 H ₂ – Dissoziation durch Elektronenstoß.....	74
3.5.2 Verschiedene Sauerstoffspezies/AlCl ₃ – Verhältnisse.....	75
3.5.3 Einfluss der Temperatur im Reaktor.....	78

5.3.2.3 Analyse mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	124
5.3.2.4 Messung der plastischen Universalhärte HU.....	127
5.3.2.5 Analysen mit dem Röntgendiffraktometer (XRD).....	129
5.3.2.6 Untersuchung mit REM.....	132
5.3.3 Abhängigkeiten der Schicht.....	140
5.3.3.1 Ortsabhängigkeit.....	140
5.3.3.2 Variation der Sauerstoffspezies.....	141
5.3.3.3 Variation des H ₂ /Ar – Verhältnisses.....	145
5.3.3.4 Einfluss der Leistungsdichte.....	146
5.3.3.5 Platzierung der Proben auf die Gegenelektrode.....	148
5.3.3.6 Variation der Substrattemperatur.....	154
5.3.3.7 Einfluss von H ₂ S.....	157

6 Diskussion.....	162
--------------------------	------------

7 Zusammenfassung.....	165
-------------------------------	------------

Anhang.....168

A 1.1 Der Gasphasenmechanismus „chem.inp“168

A 1.2 Der heterogene Mechanismus „surf.inp“170

Tabelle A1.....173

Tabelle A2.....176

Tabelle A3.....178

Tabelle A4.....181

Abbildungsverzeichnis.....183

Literaturverzeichnis.....189

Danksagung.....193

1 Einleitung

Derzeit findet eine fortschreitende Globalisierung der Wirtschaft statt. Um dem daraus resultierenden Konkurrenzdruck der Firmen stand zu halten, ist deren Innovationsbereitschaft sehr gefragt. Und wenn im Wettbewerb ein rauer Wind weht, wächst das Interesse der Wirtschaftstreibenden, in Innovationen zu investieren: es geht darum, Marktanteile zu erobern, Kosten zu reduzieren und konkurrenzfähig zu bleiben. Daraus resultiert automatisch ein zusätzlicher Druck zur ständigen Verbesserung von Maschinen und ihren Komponenten. So sollen z. B. auf sich drehende Teile wie Kurbelwellen in Autos bei höherem Drehmoment niedrigere Zentrifugalkräfte wirken. Oder durch höhere Festigkeit und Zähigkeit kleinere Werkstückabmessungen ermöglicht werden.

Reibung und Verschleiß sind zwei wichtige Motive für eine weitere Optimierung der Werkstoffe. Oft stehen die geforderten chemischen, tribologischen, optischen, mechanischen und elektrischen Oberflächeneigenschaften im Gegensatz zu den Volumeneigenschaften wie etwa kostengünstige und einfache Herstellung, hohe Festigkeit oder hohe Zähigkeit. Als Folge davon kommt es zu einer Funktionstrennung der Werkstoffe. Es wurden Verbundwerkstoffe entwickelt, bei

denen unterschiedliche Materialien verschiedene Aufgaben erfüllen. Beispiele hierfür sind MMCs (Metal Matrix Composites), Hartmetalle für Wendeschneidplättchen (WC + Co) und Dünnschichten auf Basismaterialien.

Durch den Anfang der 70er Jahre beginnenden Einsatz von Hartmetallwerkzeugen, die mit Hartstoffschichten überzogen sind, konnten erhebliche Erhöhungen der Schnittgeschwindigkeit und der Standzeiten beim spanabhebenden Bearbeiten (Bohren, Drehen, Fräsen, Stechen) erreicht werden. Diese Schichten werden als homogener Überzug von bis zu mehreren Mikrometern Schichtdicke auf geeignete Substrate abgeschieden. Sie müssen oxidationsresistent sein und eine hohe Härte aufweisen. Typische Materialien hierfür sind im allgemeinen Nitride, Boride und Carbide der Elemente aus der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems wie beispielsweise Titannitrid, Titankarbid und Titankarbonitrid, aber auch Titanaluminiumnitrid und Aluminiumoxid.

Grundsätzlich werden Verfahren zur Abscheidung derartiger Schichten aus der Gasphase in zwei Gruppen unterteilt. Das PVD - Verfahren (Physical Vapour Deposition), die physikalische Abscheidung aus der Gasphase und das CVD - Verfahren (Chemical Vapour Deposition), die chemische Abscheidung aus der Gasphase.

Die Prozesse der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD) umfassen die Verfahren Bedampfen, Sputtern, Ionenplattieren und deren reaktive Varianten. Die Werkstücke werden bei Beschichtungstemperaturen von 100 °C bis 500 °C nur geringen thermischen Belastungen ausgesetzt. Es erfolgt eine gerichtete Abscheidung, wobei Hinterschneidungen, Löcher usw. nicht oder nur ungenügend beschichtet werden. Um eine gleichmäßige Abscheidung zu erreichen, müssen die Substrate mit spezieller Mechanik bewegt werden.

Chemical Vapour Deposition ist die Abscheidung von Verbindungen auf Oberflächen, wobei eine chemische Reaktion in der Gasphase oder an der Oberfläche abläuft. Die CVD – Prozesse werden thermisch, durch ein Plasma oder durch Photonen aktiviert. Für ein thermisches CVD – Verfahren sind Beschichtungstemperaturen von 850 °C bis 1200 °C notwendig. Damit werden komplex geformte Körper beschichtet. Durch die hohen Temperaturen kommt es zu Beeinflussungen des Substratwerkstoffes, wobei bei Stählen durch den Zerfall des Martensits ein Härteabfall auftritt, sodass eine nachfolgende Wärmebehandlung nötig ist.

Um die Beeinflussung des Substrates zu verringern, wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Beschichtungstemperatur abzusenken, ohne an Gleichmäßigkeit der Beschichtung einzubüßen. Dies führte zur Entwicklung von plasmaunterstützten CVD – Verfahren (PACVD = Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition oder PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Durch die Plasmaunterstützung ist auch die Abscheidung von Reaktionsprodukten möglich, die bei den verwendeten Temperaturen gegenüber den Ausgangsprodukten thermodynamisch instabil sind. Die Prozessgase werden durch das Plasma dissoziiert bzw. in den angeregten Zustand übergeführt. Die Gleichmäßigkeit der Abscheidung ist im allgemeinen gegeben, weil die homogenen und heterogenen Reaktionen durch die Auswahl von geeigneten Elektrodenanordnungen, Prozessparametern und Ausgangsmaterialien in weiten Bereichen kontrolliert werden können.

Für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen stand eine kommerziell erhältliche PACVD – Anlage der Firma Rübiger [1] zur Verfügung. Mit der Hilfe dieser Anlage wurde bereits eine Dissertation durchgeführt, in deren Rahmen die Dynamik der Gleichstromentladungen detailliert untersucht wurde [2]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden weitere Untersuchungen der Plasmadynamik vorgenommen.

Zum Abscheiden von Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit PACVD waren massive Umbauten an der PACVD – Anlage nötig. Diese betrafen vor allem das Gasversorgungssystem sowie diverse Manipulationen zum Erreichen höherer Temperaturen im Rezipienten.

Al_2O_3 tritt in Form verschiedener Modifikationen auf, wovon nur zwei – α und κ – als Hartstoffschichten geeignet sind. Bislang war es nur möglich, α oder κ - Al_2O_3 mit thermischem CVD abzuscheiden.

Ziel dieser Arbeit war es, α und/oder κ - Al_2O_3 mit PACVD und damit bei deutlich geringeren Temperaturen abzuscheiden.

Untersucht wurde unter anderem der Einfluss des Sauerstoffträgers und von H_2S auf die abgeschiedene Phase und Mikrohärtigkeit von Al_2O_3 . Zur Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten wurden an der MU Leoben röntgenographische Beugungsuntersuchungen mit einem Diffraktometer (XRD = **X-Ray Diffractometry**) und Härtemessungen mit dem Fischerscope vorgenommen. Des Weiteren wurden zur Untersuchung der Morphologie und des Tiefenprofils der Schichten Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Zum Ermitteln der chemischen Zusammensetzung wurden XPS (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**) und Augerelektronenspektroskopie (AES) – Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 Historischer Rückblick

Die ältesten Beschichtungsverfahren sind mit Ausnahme von Lacken und Glasuren das Plattieren (Goldplattieren von Sarkophagen im alten Ägypten) und das galvanische Beschichten, das nach Meinung einiger Autoren ca. 2000 Jahre zurückverfolgt werden kann.

Das Verfahren der Kathodenzerstäubung (Sputtern) ist bereits seit 130 Jahren bekannt, wobei erste Beobachtungen in Glimmentladungsröhren gemacht wurden, deren gläserne Kolben im Bereich der Kathode mit Metallschichten belegt wurden. Zu Beginn der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden von Mattox erste Untersuchungsergebnisse über das von ihm Ionenplattieren genannte Beschichtungsverfahren präsentiert, mit dem er metallische Schichten, später mit einer reaktiven Variante dieses Verfahrens in Diodenkonfiguration auch Karbid- und Nitridschichten, abscheiden konnte [3]. Der endgültige Durchbruch erfolgte in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts, als durch die Entwicklung verschiedener Hochleistungs-kathodenzerstäubungsverfahren die Abscheiderate um eine Größenordnung gesteigert werden konnte.

Bereits 1896 wurden Metalle mittels Abscheidung aus der Gasphase („chemical vapour deposition“ oder kurz „CVD“) auf glühende Drähte abgeschieden. Dieses Beschichtungsverfahren nahm seinen Anfang in der aufstrebenden Glühlampenindustrie. Nachdem in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts Untersuchungen über die Abscheidung von Hartstoffschichten auf Stahl und Hartmetall durchgeführt wurden, erlangte diese Technik bereits um 1960 Anwendung in der Abscheidung von Titankarbid. 1971 konnte auch Titanitrid als Hartstoffschicht abgeschieden werden [3].

In den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde versucht, die Temperaturen während der Abscheidung aus der Gasphase zu senken. Dies gelang unter Zuhilfenahme von Gasentladungen und führte zur Entwicklung der plasmaunterstützten Abscheidung aus der Gasphase („plasma assisted chemical vapour deposition“ oder „PACVD“). 1973 wurden von Reinberg erste Anwendungen für die Halbleiterindustrie patentiert [3].

2.2 Plasmaphysik

Unter einem Plasma versteht man ionisierte Materie im Zustand der Quasineutralität, wie sie beispielsweise in Gasentladungslampen vorliegt. Ein Plasma enthält zwar freie Ladungsträger, ist aber nicht elektrisch geladen. Da im Mittel die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger pro Volumeneinheit gleich groß ist, ist es nach außen elektrisch neutral. Diese Tatsache wird auch „Quasineutralität“ bezeichnet und kann geschrieben werden als

$$\sum_i n_i q_i = 0 \quad (2.1)$$

wobei n_i Dichte der i-ten Teilchensorte,
 q_i Ladung der i-ten Teilchensorte.

Typische Plasmen enthalten neutrale Atome und Moleküle, freie Elektronen sowie positive und seltener negative Ionen.

2.2.1 Plasmazustand und Kenngrößen

Im Plasma tritt aufgrund weitreichender Coulombscher Kräfte zwischen den geladenen Teilchen bei ausreichendem Ionisationsgrad und entsprechender Teilchendichte kollektives Verhalten auf. Darunter versteht man Bewegungen innerhalb des Plasmas, die nicht nur durch den lokalen Zustand, sondern auch durch den Zustand entfernter Regionen bestimmt werden [4]. Das kollektive Verhalten der Plasmen wird durch das Verhältnis der Debye – Länge zur mittleren freien Weglänge und den Gefäßabmessungen sowie durch die Plasmafrequenz bestimmt.

2.2.1.1 Ionisationsgrad

Der Ionisationsgrad ist das Verhältnis der Dichten der positiv geladenen Teilchen zur Gesamtdichte [5]. Der Anteil der Ladungsträger hängt von den herrschenden Bedingungen ab und liegt im Bereich von 10^{-6} bei schwach ionisierten Gasen bis in der Nähe von 1 bei stark bzw. voll ionisierten Gasen.

2.2.1.2 Debye-Länge

Da ein Plasma elektrisch leitend ist, schirmt es äußere elektrische Felder und die Felder elektrischer Ladungen in seinem Inneren ab. Die charakteristische Länge, über die eine Abschirmung eintritt, hängt von der Dichte und der Temperatur der Elektronen ab und wird als Debye-Länge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2}} \quad (2.2)$$

bezeichnet. Sie ist der Längenmaßstab, auf dem signifikante Abweichungen von der Quasineutralität bestehen können. Ein Plasma kann in keinem Raum mit geringeren Abmessungen als λ_D existieren.

2.2.1.3 Plasmafrequenz

Wird ein Plasma durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld gestört, schwingen die Elektronen mit einer bestimmten Frequenz um ihre Ruhelage. Diese Frequenz ist die charakteristische Eigenfrequenz des Plasmas

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.3)$$

und wird als Plasmafrequenz bezeichnet. Das Plasma ist für elektromagnetische Wellen mit einer größeren Frequenz als der Plasmafrequenz transparent. Für elektromagnetische Wellen kleinerer Frequenzen ist es leitend und absorbiert bzw. reflektiert elektromagnetische Wellen.

2.2.2 Reaktionen im Plasma

In einem Plasma, das durch eine elektrische Gasentladung erzeugt wird, gewinnen primär die Elektronen Energie im elektrischen Feld. Die Wahrscheinlichkeit ist somit hoch, dass ein Elektron zwischen zwei Stößen genügend kinetische Energie aufnimmt, um bei einem Stoß mit einem schweren Teilchen dieses anzuregen oder zu ionisieren. Daher sind Stöße mit Elektronen bei diesen Plasmen die wichtigsten. Sie kollidieren mit den Gasteilchen und übertragen durch elastische und inelastische Stöße Energie. Angeregte Teilchen, Radikale und Ionen bewirken eine Vielzahl von Reaktionen im Plasma, die in Kapitel 3.1 detailliert beschrieben sind.

2.2.3 Plasmarandschicht

Am Rand eines Plasmas existiert ein Potential, das die mobileren Ladungsträger daran hindert, aus dem Plasma auszutreten. Dadurch ist der Fluß von negativen und positiven Ladungsträgern zur Wand hin ausgeglichen. In einem elektropositiven Plasma, das aus einer gleichen Anzahl von positiven Ionen und Elektronen besteht, sind die Elektronen aufgrund ihrer geringeren Masse viel beweglicher als die Ionen. Das Plasma wird daher eine positive Ladung in bezug auf die geerdete Wand besitzen. Der nichtneutrale Bereich zwischen Plasma und der Wand wird Plasmarandschicht genannt (siehe Abb. 2.1).

Eine detaillierte Beschreibung der Plasmarandschicht findet sich in [2].

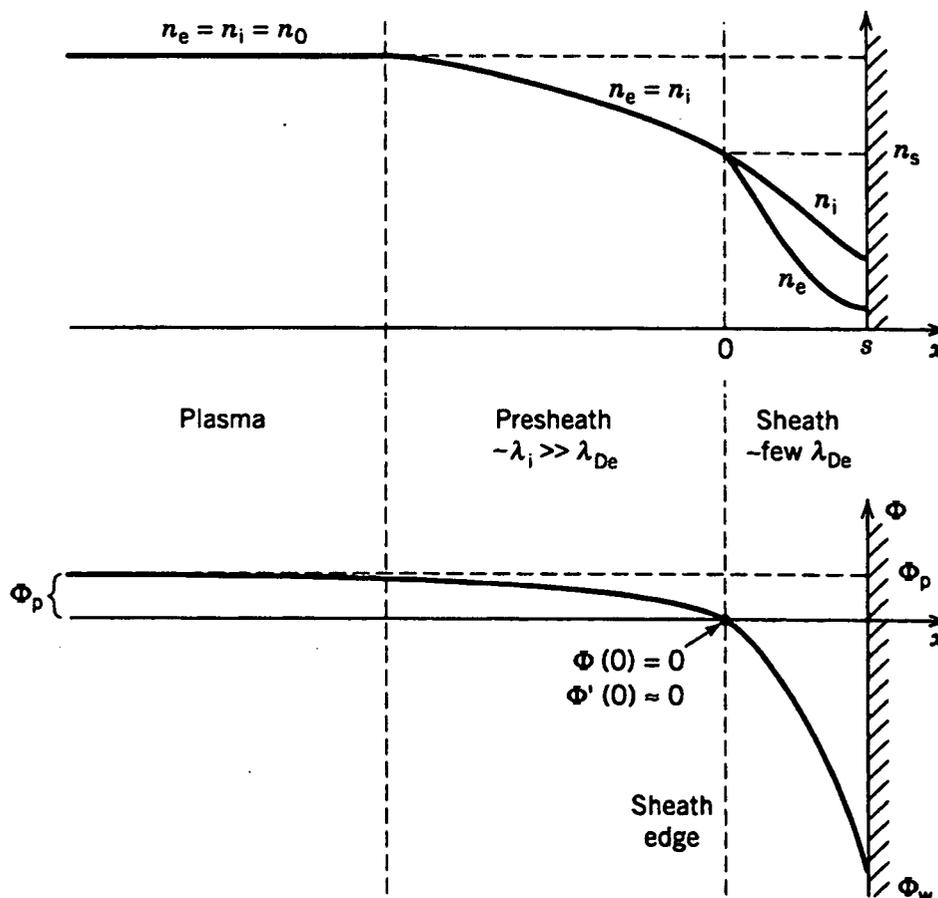


Abb. 2.1: Qualitatives Verhalten der Plasmarandschicht und der Vorschicht bei Kontakt des Plasmas mit einer Wand. Mit Φ ist das Potential, mit n_i die Anzahl der Ionen und mit n_e die Anzahl der Elektronen bezeichnet [6].

2.3 Elektrische Gasentladungen

2.3.1 Einteilung

Im allgemeinen unterscheidet man zwischen **selbständigen** und **unselbständigen** Entladungen. Bei selbständigen Entladungen wird die Elektrizitätsleitung durch Ladungsträger aufrecht erhalten, bei der unselbständigen Entladung müssen Ladungsträger durch äußere Hilfsmittel, wie z. B. Glühkathoden oder Elektronenstrahl, erzeugt werden.

Stellt bei der selbständigen Entladung jeder Ladungsträger auf seinem Weg zur Zielelektrode direkt oder indirekt genau einen Nachfolger, so ist die Entladung **stationär**, sonst ist sie **instationär**. Ist die Ladungsträgererzeugung zu gering, erlischt die Entladung nach kurzer Zeit. Bei zu großer Ladungsträgererzeugung wächst sie an, bis stationäre Bedingungen erreicht sind.

Bei der stationären Entladung wird grundsätzlich zwischen drei Entladungsformen unterschieden, nämlich der Dunkel-, der Glimm- und der Bogenentladung. In Abb. 2.2 ist die typische Strom – Spannungs – Charakteristik einer Gasentladung dargestellt. Am einfachsten lassen sich die verschiedenen Gasentladungsformen bei reduziertem Druck zwischen zwei parallelen ebenen Metallplatten (Elektroden) an denen eine Gleichspannung anliegt, demonstrieren.

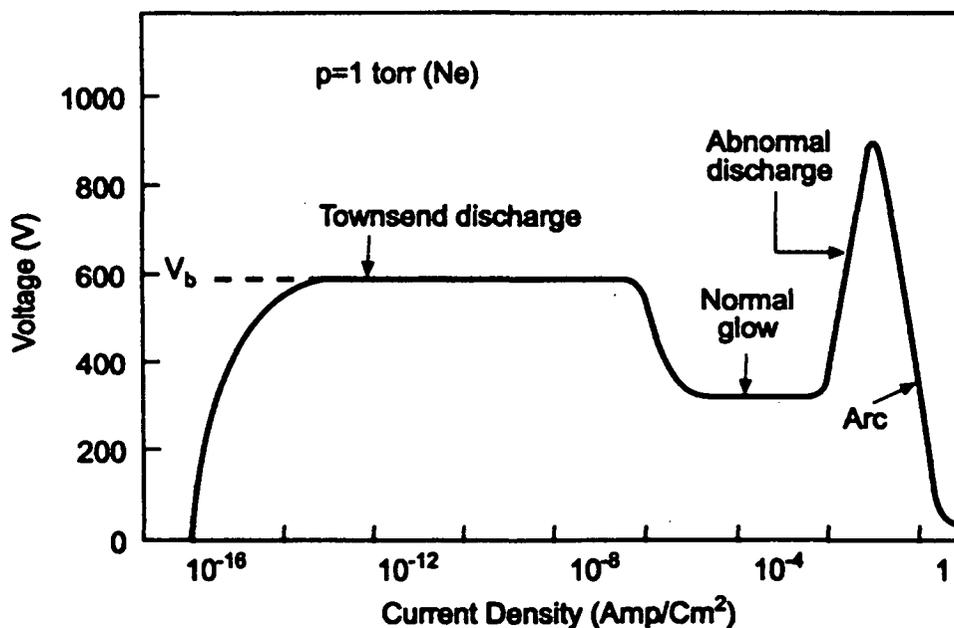


Abb. 2.2: Typische Strom – Spannungs – Charakteristik einer Gasentladung [7].

2.3.2 Zünden einer Gleichstromentladung

Zum Zünden einer Entladung ist die Entstehung einer Elektronenlawine wesentlich. Wird ein hinreichend starkes elektrisches Feld an die Elektroden des Entladungsgefäßes angebracht, bildet sich eine Elektronenlawine und somit wird eine Entladung gezündet. Die Elektronenlawine beginnt mit einer kleinen Anzahl von Primärelektronen, die aufgrund natürlicher Radioaktivität, kosmischer Höhenstrahlung oder starkem UV – Licht immer vorhanden sind. Oft reicht schon die Anwesenheit eines einzelnen freien Elektrons. Ein Primärelektron gewinnt im angelegten Feld an Energie. Sobald es eine kinetische Energie besitzt, die größer ist als die Ionisationsenergie der vorhandenen Gasatome oder Moleküle, kann es diese ionisieren. Dabei verliert das Elektron an Energie. Das Ergebnis sind zwei langsame Elektronen, die wiederum im elektrischen Feld beschleunigt werden, usw. In der durch ein Primärelektron ausgelösten Lawine werden ebenso viele Elektronen wie positive Ionen gebildet. Die Ionen werden ebenso im elektrischen Feld beschleunigt und lösen beim Auftreffen auf die Kathode eine bestimmte Anzahl n_{sek} an Sekundärelektronen aus dem Festkörper. Diese Sekundärelektronen werden wiederum im elektrischen Feld Richtung Anode beschleunigt. Der Townsend – Ionisationskoeffizient α gibt Aufschluss über die Anzahl von Ionisationen, die ein Elektron pro Längeneinheit entlang des Feldes bewirkt. Mit dem Abstand d der Elektroden ist die Bedingung für das Zustandekommen einer selbständigen Entladung

$$n_{\text{sek}} [e^{\alpha d} - 1] \geq 1. \quad (2.4)$$

Der Ionisationskoeffizient weist eine starke Abhängigkeit von der Feldstärke auf. Weiters wird der oben beschriebene Prozess der Elektronenvervielfachung von Mechanismen begleitet, die der Bildung einer Elektronenlawine behindernd entgegenwirken.

Die Bildung einer Elektronenlawine wird durch Energieverluste der Elektronen oder durch den Verlust von Elektronen selbst verzögert. Die Energieverluste der Elektronen verzögern den Gewinn an Energie. Daher wird die zur Ionisation notwendige Energie nicht so rasch erreicht. Elektronen verlieren Energie durch Anregung von Elektronenzuständen in Atomen und Molekülen, durch Anregung von Vibrations- und Rotationszuständen und auch bei elastischen Kollisionen.

Verluste von Elektronen beenden Ketten in der Kettenreaktion der Elektronenvervielfachung. Elektronen können durch Diffusion zu den Wänden, durch Attachment an elektronegative Gase sowie durch Rekombination verloren gehen (siehe Kapitel 3.2). Da die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen eines Elektrons mit einem Ion am Beginn einer Entladung aufgrund der geringen Dichte nicht sehr groß ist, hat die Rekombination nur einen geringen Einfluss auf den Schwellenwert für das Zünden der Entladung. Wenn die Ladungsträgerkonzentration

nach einer großen Anzahl an Generationen von Elektronenlawinen groß ist, wird Elektronenverlust durch Rekombination wichtig. Der Verlust und die Erzeugung von Elektronen sind einander konkurrierende Prozesse. Die Erzeugungsrate von neuen Elektronen ist von der Ionisationsfrequenz bestimmt und ist sehr empfindlich auf die Feldstärke. Die Verlustrate ist erheblich weniger empfindlich auf die Feldstärke. Ist die Feldstärke nur wenig kleiner als der Schwellenwert, so ist die Ionisationsrate viel kleiner als die Verlustrate, und es tritt keine Elektronenvervielfachung auf. Überschreitet die Feldstärke einen gewissen Schwellenwert, nimmt die Anzahl von Ionisationen drastisch zu. Besteht das elektrische Feld hinreichend lange Zeit, ist die Schwelle oberhalb der das Plasma zündet durch das Verhältnis von Elektronenerzeugung und -verlustprozessen bestimmt. Ist ein Puls sehr kurz, muss die Feldstärke auch in Abwesenheit von Verlustprozessen so groß sein, dass eine ausreichend hohe Anzahl von Elektronen in diesem kurzen Puls erzeugt wird.

Wenn ein Elektron im Mittel α Ionisierungsakte pro Volt durchlaufener Spannung bewirkt, so enthält bei einer Anodenspannung V die von einem aus der Kathode stammenden Elektron ausgelöste Lawine $e^{\alpha V}$ Elektronen und $e^{\alpha V} - 1$ positive Ionen. Löst ein positives Ion im Mittel n zusätzliche Elektronen aus der Kathode heraus, so verursachen $e^{\alpha V} - 1$ positive Ionen

$$n (e^{\alpha V} - 1) = q \quad (2.5)$$

zusätzliche Elektronen. Jene Spannung, bei der die unselbständige Entladung in eine selbständige Dunkelentladung (Townsend'sche Entladung) übergeht, wird als *Zündspannung* V_z bezeichnet. Die Stabilitätsbedingung für eine stationäre, selbständige Entladung ist dann

$$q = 1. \quad (2.6)$$

Die Zündspannung hängt im wesentlichen von der Gasart, dem Kathodenmaterial, dem Druck p und dem Elektrodenabstand d ab. Sie wird experimentell ermittelt und in den sogenannten Paschenkurven dargestellt (Abb. 2.3).

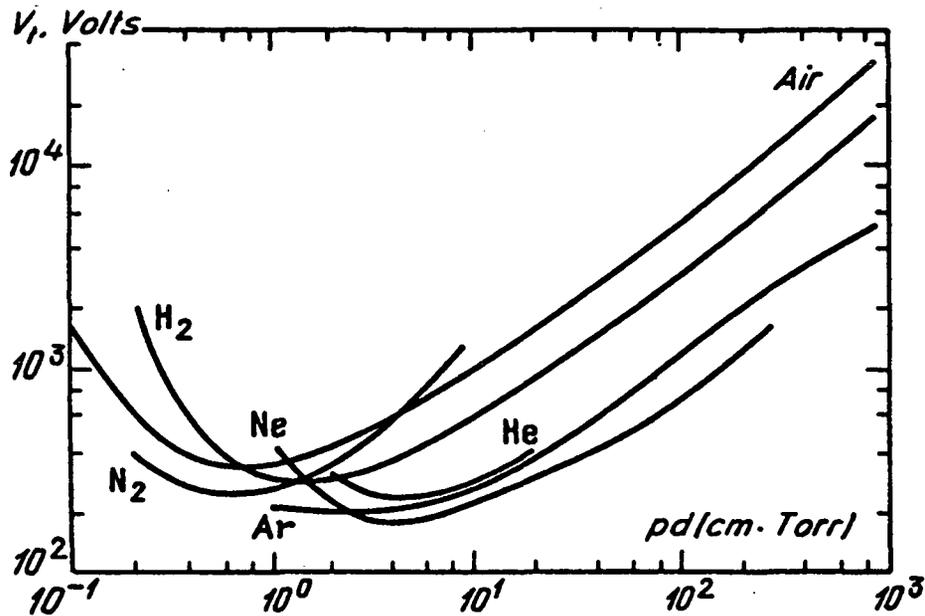


Abb. 2.3: Paschenkurven für den Durchschlag zwischen planparallelen Elektroden [6].

Parameter ist entweder das Kathodenmaterial oder die Gasart. Bei niedrigen pd – Werten wird der Anstieg der Zündspannung entweder durch kleine Elektrodenabstände oder durch geringe Gasdichten hervorgerufen. Der Grund dafür ist der Verlust der Elektronen an den Wänden, ohne mit Gasatomen zu kollidieren und diese zu ionisieren.

Der Anstieg der Zündspannung bei hohen pd – Werten kann zwei Ursachen haben:

- Bei hohen Drücken werden die Elektronenstöße mit den Gasatomen sehr zahlreich, sodass die Elektronen nicht genügend Energie sammeln können um das Ionisierungspotential zu überschreiten.
- Bei großen Elektrodenabständen und begrenzter Spannung kann das lokale elektrische Feld so schwach werden, dass es den Elektronen zwischen den Stößen nicht genügend Energie liefern kann.

2.3.3 Glimmentladung

Stationäre Entladungen werden in Abhängigkeit der Stromstärke in Dunkelentladung, normale und anormale Glimmentladung sowie in Bogenentladung eingeteilt (siehe Kapitel 2.3.1). Wird der Entladungsstrom bei der Dunkelentladung nicht durch einen externen Vorwiderstand begrenzt, geht sie ohne scharfe Grenzen in eine normale Glimmentladung über. Die positiven Ionen führen nämlich mit steigender Zahl zu einer positiven Raumladung in Kathodennähe und konzentrieren dort das Feld. Fördert die positive Raumladung die Stoßionisation, dann sinkt der Spannungsbedarf der Entladung bei zunehmender Stromstärke. Der Bereich der **normalen Glimmentladung** ist durch annähernd konstante kathodische Stromstärken und konstante Kathodenfallspannung gekennzeichnet (siehe Abb. 2.2). Sie beginnt bei Stromstärken, bei denen sich vor der Kathode eine lokal begrenzte stabile Raumladung aufbauen kann, und geht bis Stromstärken, bei denen die gesamte Kathode von Raumladungen umgeben ist. Im Bereich zwischen Dunkel- und Glimmentladung treten Oszillationen auf, die durch Raumladungen unterkritischer Größe bedingt sind.

2.3.3.1 Glimmentladung im konstanten elektrischen Feld

Die Glimmentladung beruht auf identischen Prozessen wie die Dunkelentladung. Für sie gilt ebenfalls die Stabilitätsbedingung $q = 1$ (siehe Gleichung 2.6). In Abb. 2.4 ist eine normale Glimmentladung in Neon mit den verschiedenen Entladungszonen eingezeichnet. Die leuchtenden Zonen sind strichliert.

Die von der Kathode emittierten Elektronen haben beim Austreten aus der Kathode nach Abb. 2.4 eine so geringe Geschwindigkeit, dass sie weder ionisieren noch anregen können. Diese Zone wird *Aston'scher Dunkelraum* genannt. Die Elektronen müssen erst eine gewisse, der kathodischen Oberflächenfeldstärke proportionale Strecke durchflogen haben, um ausreichende Energie zur Anregung aufzunehmen. Sobald die Elektronen die Anregungsspannung durchlaufen haben, nimmt die Intensität des Leuchtens plötzlich zu. Es treten dabei die Spektrallinien in der Reihenfolge ihrer Anregungsenergien auf. Die dabei erscheinende Leuchtzone ist die *erste Kathodenschicht*. Die Elektronen werden im Feld weiter beschleunigt. Sie nehmen Geschwindigkeiten an, die größer sind als jene Geschwindigkeiten, die zum Maximum der beteiligten Anregungsfunktionen gehören. Die Anzahl der anregenden Zusammenstöße nimmt wieder ab. Infolgedessen nimmt auch die Stärke des von der ersten Kathodenschicht emittierten Lichts ab. Diesen Bereich bezeichnet man als *Kathodendunkelraum*.

Die Geschwindigkeit dieser Primärelektronen liegt jenseits des Maximums der Anregungsfunktion, aber noch vor oder im Maximum der Ionisierungsfunktion. Es findet eine starke Ionisierung im Kathodendunkelraum statt, wobei Sekundärelektronen entstehen. Durch die hohen Feldstärken werden sie beschleunigt und bewirken ihrerseits weitere Ionisierung. In kathodenferneren Gebieten des Kathodendunkelraums sind die Feldstärken soweit abgesunken, dass die Elektronen nur mehr geringe Geschwindigkeiten annehmen bzw. durch Zusammenstöße mit neutralen Gasmolekülen abgebremst werden. Sie nähern sich damit wieder dem Maximum der Anregungsfunktion, und es tritt eine Leuchterscheinung, das *negative Glimmlicht*, auf.

Die Primärelektronen treten mit abnehmender Geschwindigkeit in das Glimmlicht ein, sodass an der Glimmlichtkante, dem *Glimmsaum*, zuerst diejenigen Spektrallinien erscheinen, deren maximale Anregung bei größeren Elektronengeschwindigkeiten erfolgt, also umgekehrt wie an der Grenze zwischen Aston'schem Dunkelraum und der Kathodenschicht.

Im Glimmlicht tritt neben dem beschriebenen Stoßleuchten auch das Rekombinationsleuchten auf.

Im Gebiet des negativen Glimmlichts ist ein Feldstärkeminimum vorhanden. Hier gibt es eine große Konzentration langsamer Elektronen und positiver Ionen, die Voraussetzung für das Auftreten von Rekombinationsprozessen ist. Jede Spektrallinie hat ihren eigenen Glimmsaum: das Anwachsen der Intensität findet allerdings längs einer beträchtlichen Strecke statt. Für die Schärfe des Glimmsaums ist das steile Maximum der Anregungsfunktion und das Rekombinationsleuchten verantwortlich. Vom Feldstärkeminimum in der Nähe des Glimmsaums nimmt die Feldstärke wieder zu, wobei die Rekombinationswahrscheinlichkeit herabgesetzt wird. Es kommt zu einem stetigen Übergang in den *Faraday'schen Dunkelraum*.

Wenn keine die Entladung begrenzenden Wände nahe an die Gebiete der Anode und Kathode heranreichen, so erstreckt sich der Faraday'sche Dunkelraum im allgemeinen bis zur Anode. Ist die Anode sehr klein, müssen die Elektronen durch relativ hohe Stromstärken geführt werden, damit sie zur Anode gelangen. In diesem Fall kann neues Stoßleuchten auftreten. Es bildet sich eine Glimmhaut, die *anodische Glimmschicht*.

Bei begrenzenden Wänden und größeren Abständen zwischen negativem Glimmlicht und Anode bildet sich eine weitere Leuchterscheinung zwischen Faraday'schem Dunkelraum und Anodenlicht: die *positive Säule*. Sie entsteht durch ständigen Entzug von Ladungsträgern durch Adsorption an der Wand und darauffolgende Rekombination. Sie schließt den Stromkreis zwischen Kathodenfall und Anode.

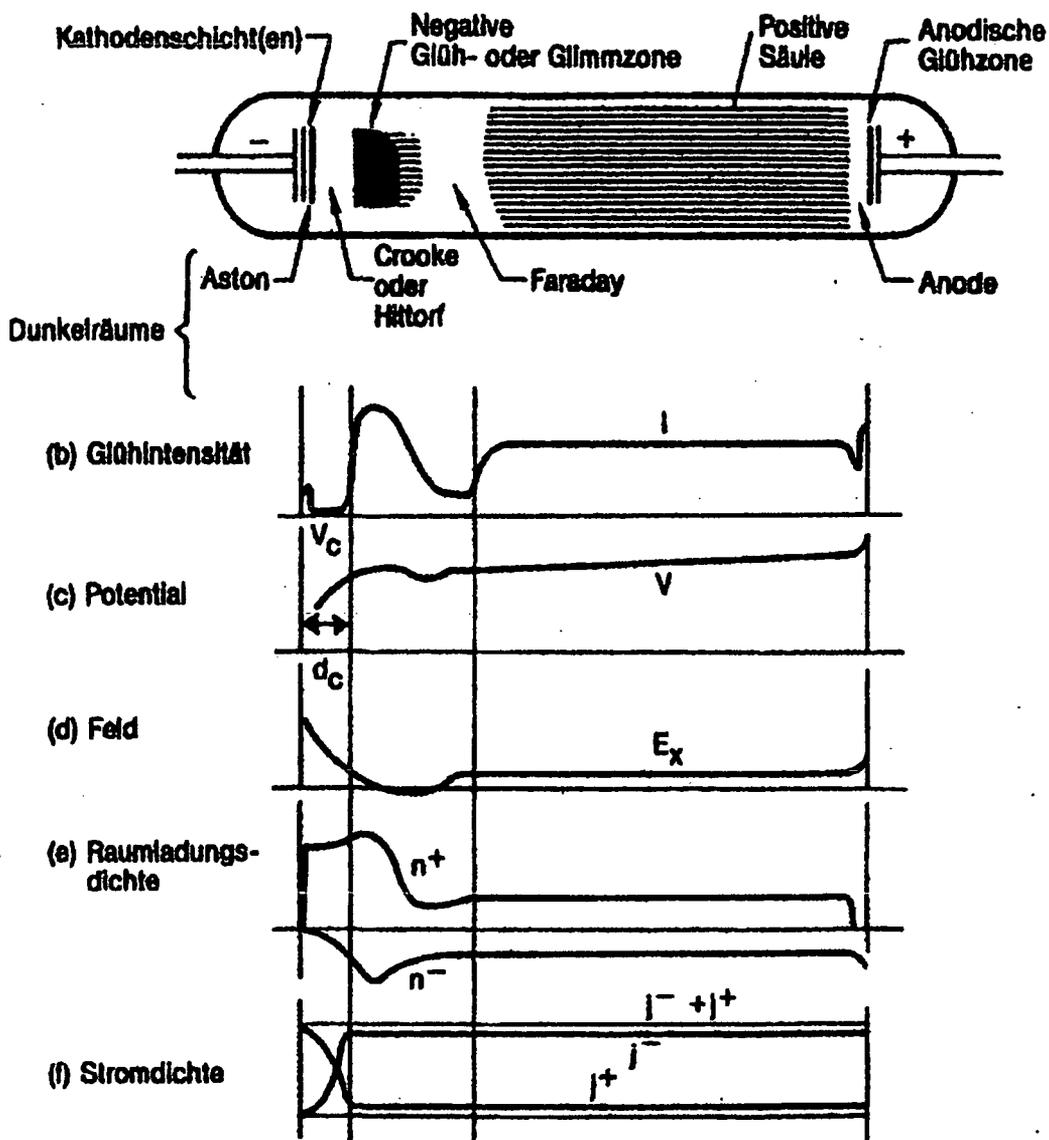


Abb. 2.4: Qualitativer örtlicher Verlauf der Lichtintensität, Potentialdifferenz, Feldstärke, Raumladungsdichte und Stromdichte in einer normalen Glimmentladung von Neon in einer 50 cm langen Röhre bei einem Druck von 1,33 mbar [8, 9].

I	Glühintensität
V_c	Kathodenfall
V	Potential
d_c	Kathodenschichtdicke
E_x	elektrische Feldstärke
n^+, n^-	positive, negative Raumladungsdichte
j^+, j^-	positive, negative Stromdichte

Verkürzt man den Elektrodenabstand, verkürzt sich zunächst nur die positive Säule bis sie schließlich gänzlich verschwindet, der Rest bleibt unverändert. Dann wird der Faraday'sche Dunkelraum kürzer, während der Rest wieder gleich bleibt. Wird der Elektrodenabstand weiter verkürzt, wird der Bereich des negativen Glimmlichts kürzer, der Rest bleibt unverändert. Wenn sich die Anode dem Gebiet des Kathodendunkelraums nähert, wächst die Brennspannung erheblich an und die Entladung bricht zusammen. Ist die gesamte Kathode mit Raumladungen umgeben und erhöht man die Stromstärke, so steigt die Brennspannung an und damit auch der Kathodenfall, man spricht von **anormaler Glimmentladung** (siehe Abb. 2.2). Bedingt durch die höhere Stromdichte steigt die Raumladung der positiven Ionen, und das elektrische Feld konzentriert sich noch mehr an der Kathode. Bei steigendem Kathodenfall steigt auch die Energie der positiven Ionen und damit die Sekundärelektronenausbeute von der Kathode. Dies ist der Bereich, in dem üblicherweise die Gasentladungen für Beschichtungsprozesse betrieben werden [10]. Typische Elektronendichten für solche Prozesse sind im Bereich von 10^8 bis 10^{12} cm^{-3} mit durchschnittlichen Elektronenenergien von 1 bis 30 eV [2].

2.3.3.2 Instabilitäten in Glimmentladungen

INSTABILITÄTEN IM KATHODENFALL:

Diese sind für PACVD – Beschichtungen sehr unangenehm da sie unter Umständen zu einem Übergang von der anormalen Glimmentladung zu einer Bogenentladung führen können. Bei hohen Stromstärken sinkt der Spannungsbedarf der Entladung infolge noch ökonomischerer Ladungsträgererzeugung sowohl an den Elektroden als auch in der positiven Säule.

Mit steigender Stromdichte heizt sich die Kathode immer mehr auf. Die hohe Temperatur an der Kathode reicht meist zur thermischen Elektronenemission aus. Es bilden sich eng begrenzte Stellen der Entladung und als Folge sogenannte Kathodenbrennflecken („cathode spots“) mit hoher Stromdichte (10^4 bis 10^7 A/cm^2) und niedriger Kathodenfallspannung (10 bis 50 V) aus.

Kleine Brennflecke bewegen sich zufällig und sehr schnell über die Kathode. Ihr Radius liegt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} cm , die Geschwindigkeit beträgt 10^3 bis 10^4 cm/s . Die Folge ist eine eher geringe thermische Erosion. Größere Brennflecke bewegen sich deutlich langsamer, mit 10 bis 100 cm/s über die Kathode und bewirken eine größere Erosion.

INSTABILITÄTEN IN DER POSITIVEN SÄULE:

Vor allem bei großem Volumen, hohem Druck und hohen Strömen ist der homogene Zustand der positiven Säule oft instabil. Störungen, die oft zufälligen Ursprungs sind, wachsen dramatisch an. Die Folge ist ein räumlich inhomogener Zustand des Plasmas.

Diese Inhomogenitäten des Plasmas werden durch Prozesse verursacht, die Inhomogenitäten der Elektronendichte zur Folge haben. Die Ursachen können bei atomaren als auch bei molekularen Gasen in einer thermischen Instabilität, bei elektronegativen Gasen im Attachment, bei hohen Dichten angeregter Atome in der stufenweisen Ionisation und bei hohen Elektronendichten in der „Maxwellisierung“ der Elektronen liegen. Die Instabilitäten der positiven Säule lassen sich je nach ihrem optischen Erscheinungsbild in Striations sowie in Kontraktionen der positiven Säule einteilen.

Striations sind „geschichtete Strukturen“ der positiven Säule. Sie treten aus energetischen Gründen auf. Nehmen die Elektronen in einem kurzen Bereich Energie auf und dann wieder nicht, ist die Ionisation durch Elektronenstoß effizienter. In einem gewissen Bereich existiert ein höheres E – Feld, dann wieder ein sehr kleines oder gar keines.

Kontraktionen der positiven Säule („current filament“) sind filamentartige Entladungen, die in Röhren zentriert sind, während sie bei parallelen Platten umherwandern. Sie können bei hohen Strömen, hohen Elektronendichten und dominierender Volumenrekombination auftreten.

2.3.3.3 Hohlkathodenentladungen

Diese sind eine Möglichkeit, den Spannungsbedarf einer Gleichspannungs – Glimmentladung zu senken, indem die Ladungsträgerdichten in der Entladung mittels spezieller Geometrie (siehe Abb. 2.5) erhöht wird. In gewöhnlichen Glimmentladungen entkommen schnelle Elektronen nach Durchquerung des Kathodenfalls in Richtung Anode. In Hohlkathodenentladungen müssen schnelle Elektronen nach dem Verlassen des Kathodenfalls auf der einen Seite in den gegenüberliegenden Kathodenfall eintreten. Als Folge kommt es zu einem Hin- und Herpendeln der Elektronen. Verluste der Elektronen treten daher nur stirnseitig auf. In Abb. 2.5 sind zwei verschiedene Formen zur Verwirklichung von Hohlkathodenentladungen schematisch dargestellt.

Fungiert im PACVD – Reaktor die Wand als Kathode (bipolarer Betrieb des Pulsgenerators, siehe Kapitel 4.3) kann es leicht zu parasitären Entladungen mit sehr hohen Strömen kommen, die ein Zusammenbrechen des Plasmas bewirken. Auf diese Problematik wird in Kapitel 4.1 näher eingegangen.

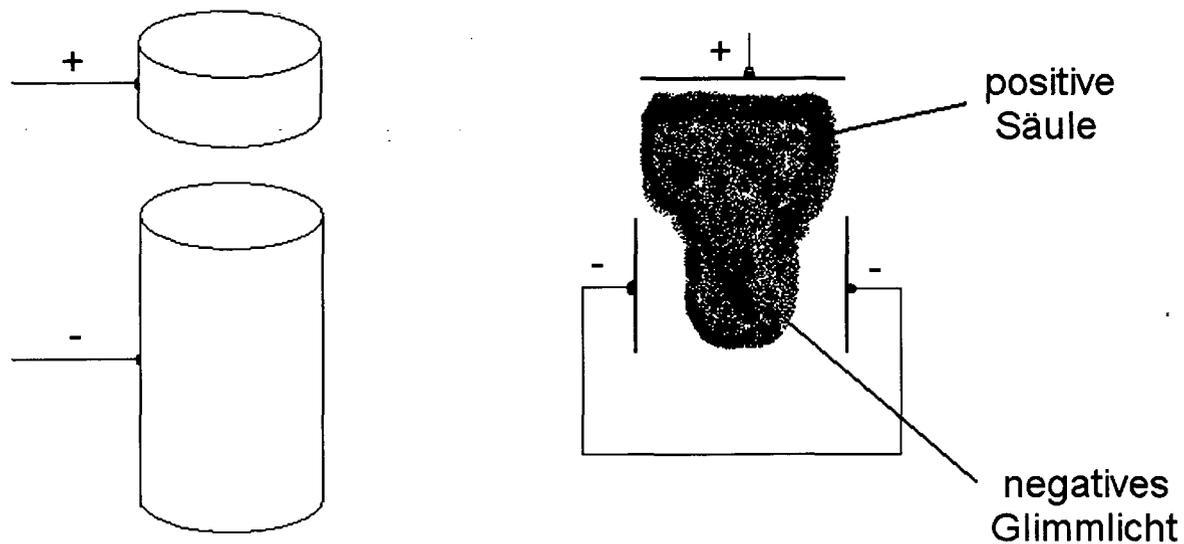


Abb. 2.5: a) Zylindrische Hohlkathode

b) plane Hohlkathode mit negativem Glimmlicht und positiver Säule.

2.3.3.4 Gepulste Gleichspannung – Glimmentladung

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Gleichspannung – Glimmentladung hat man beim Betrieb gepulster Gleichspannung – Glimmentladungen mehr Freiheitsgrade zur Verfügung. Es kann nicht nur die Spannung, sondern auch die Pulswiederholfrequenz und das Verhältnis von Pulsdauer zu Pulspause (= Tastverhältnis) frei gewählt werden. Im Fall genügend langer Pulspausen kann angenommen werden, dass die Entladung bei jedem Spannungspuls komplett neu zünden muss. Die Pulspause ist also lang genug, dass die Ladungsträgerkonzentration und deren Temperaturen sowie die Gastemperatur wieder auf natürliche Werte abgesunken sind. Außerdem haben sich Anregungszustände abgeregt und metastabile Zustände haben ihre Energie abgegeben. Die Ausbreitung der Entladung im gesamten Volumen eines größeren Reaktors kann bei Verwendung von elektronegativen Gasen (z. B. PACVD von TiN) über 100 μs betragen. In [2] sowie in Kapitel 6.1 sind quantitative Aussagen über das Durchzünden des Plasmas nachzulesen.

2.4 Materialtransport und Schichtwachstum

Dabei ist der wichtigste Effekt der Materialtransport von und zur Wand. Dieser kann einerseits durch die Wirkung energiereicher Teilchen aus der Plasmarandschicht, andererseits durch Desorptions- und Adsorptionsprozesse erfolgen. Das Wachstum der Schichten wird wesentlich durch die Eigenschaften der Atome oder Teilchen und die Eigenschaften der Substratoberfläche bestimmt. Bei den Teilchen sind besonders die Masse, der chemische Zustand, die Art der Anregung, die Geschwindigkeit der Teilchen sowie die Stoßrate und der Einfallswinkel auf die Substratoberfläche entscheidend. Die Art des Werkstoffes, seine Temperatur, Rauigkeit sowie die Aktivierung und Adsorbate an der Substratoberfläche beeinflussen ebenfalls zusammen mit den schichtbildenden Teilchen die Ausbildung des Übergangs von Substrat zur Schicht. Von der Qualität dieser Übergangsschicht hängt die Struktur und die Haftfestigkeit der Schicht ab [11].

2.4.1 Kinetik des Materialtransports

Unter den bei PACVD – Prozessen üblichen Drücken und Gasflüssen herrschen relativ langsame, viskose und laminare Strömungen vor. Die Flussgeschwindigkeit des Gases geht an den Oberflächen gegen Null, und der Massetransport der Reaktivteilchen zur Oberfläche erfolgt durch Diffusion (siehe Kapitel 3.1). Die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas beträgt nur Bruchteile eines Millimeters und ist damit viel kleiner als die geometrischen Abmessungen im Rezipienten [12]. Die zu beschichtenden Substrate werden durch den diffusiven Massentransport überall gleichmäßig mit Prozessgas versorgt.

Neben den inelastischen Stößen zwischen Elektronen und Neutralteilchen sind vor allem die Stöße zwischen angeregten atomaren bzw. molekularen Teilchen von Bedeutung. Diese Stöße bestimmen gemeinsam mit den Wechselwirkungserscheinungen an der Substratoberfläche zu wesentlichen Anteilen die Struktur und die Zusammensetzung der aufwachsenden Hartstoffschichten.

Beim PACVD – Verfahren treten Ionenenergien zwischen 1 eV und 10 eV auf. Die mittlere kinetische Energie der Ionen ist im wesentlichen von der elektrischen Feldstärke und vom Druck im Beschichtungsvolumen abhängig. Dadurch werden die Desorptions- und chemischen Zerstäubungsprozesse an der Oberfläche ausgelöst. Gleichzeitig wird die Oberflächenbeweglichkeit adsorbierter Teilchen erhöht, und es erfolgt eine Aktivierung chemischer Reaktionen an der Oberfläche.

2.4.2 Keimbildung

Da die späteren Eigenschaften der Schicht im wesentlichen von der Mikrostruktur abhängig sind ist es wichtig, die Vorgänge der Keimbildung genau zu kennen, um damit die Struktur je nach Bedarf variieren zu können [13]. Die Schicht entsteht durch einen Teilchenstrom, der auf dem Substrat eine Keimbildung bewirkt, die den späteren Charakter (Haffestigkeit und Schichtmorphologie) bestimmt. Die zur Verfügung stehende Energie der am Substrat auftreffenden Teilchen ist maßgeblich für das Wachstum der Schicht verantwortlich. In der Regel treffen die Teilchen nicht an jenen Stellen auf, wo sie später im Gitter eingebaut werden sollen, es müssen daher Platzwechselforgänge vollzogen werden. Ist die Energie der auftreffenden Teilchen zu gering, so kann es zu keinem oder nur geringem Platzwechsel kommen, und es entstehen dadurch stark gestörte oder sogar amorphe Schichten. Teilchen mit ausreichender Energie können durch Oberflächendiffusion auf der Oberfläche wandern, und wie oben erwähnt mit anderen Teilchen Cluster bilden. Abb. 2.6 zeigt die Reaktionen auf der Schichtoberfläche.

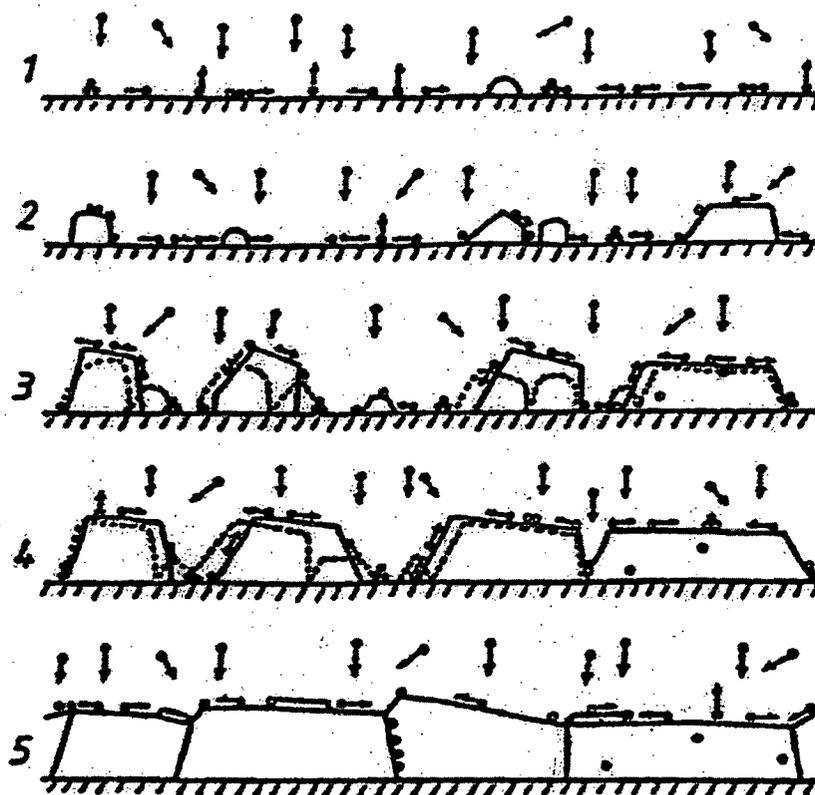


Abb. 2.6: Stadien beim Schichtwachstum [14].

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| 1) Nukleation | 4) Diffusion |
| 2) Kristallwachstum | 5) kontinuierliches Wachstum |
| 3) Koaleszenz | |

Teilchen aus der Gasphase treffen auf der Oberfläche auf und können dort adsorbiert oder reflektiert werden. Durch die herrschende Beschichtungstemperatur sind sie in der Lage, eine mehr oder weniger lange Strecke zu diffundieren oder wieder in den dampfförmigen Zustand überzugehen. Bei großer Auftreffrate entstehen zuerst metastabile und dann stabile Cluster, die durch Anlagerung weiterer Teilchen wachsen, bis diese zusammenstoßen [13].

Eine weitere Möglichkeit des Kornwachstums ist die Ostwaldreifung, bei der durch Diffusion kleine Keime aufgelöst werden und größere wachsen. Dies kann auch als Koaleszenz bezeichnet werden. Dabei wird zwischen vollständiger und unvollständiger Koaleszenz unterschieden. Bei der vollständigen Koaleszenz bilden zwei wechselwirkende Kristalle einen neu gestalteten Kristall mit neuer Orientierung. Bei der unvollständigen Koaleszenz findet eine Wechselwirkung mit einem dritten Teilchen statt, das durch seine Geometrie eine ungünstige Korngrenzenwanderung hervorruft [16]. Über Sputtern kommt es durch die höhere Energie der Teilchen zu Mehrfachdefekten, an denen sich auftreffende Teilchen länger aufhalten können und eine höhere Keimdichte und Keimbildungsrate verursachen [13].

In Abb. 2.7 sind die verschiedenen Vorgänge dargestellt.

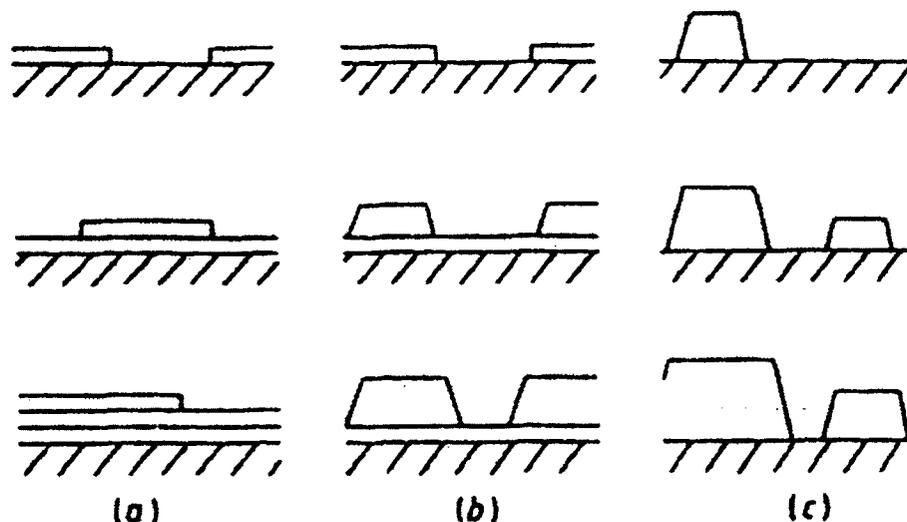


Abb. 2.7: Darstellung der Kristallwachstumstypen [16].

- a) Lagenwachstum
- b) Lagen – Inselwachstum
- c) Inselwachstum

Das Aufwachsen kann nach der Bindungsenergie (Schicht – Schicht oder Schicht – Substrat) unterschieden werden. Ist die Bindungsenergie zwischen Substrat und Schicht geringer, kommt es zu einer Monolage und erst auf dieser kommt es zu weiterem Inselwachstum. Inselwachstum bedeutet, dass sich Teilchen eher an artgleichen anlagern als am Substrat, da der Energiegewinn beim Anlagern an artgleichen Teilchen größer ist. Dazu gibt es auch Schichtbildungen, bei denen es energetisch günstiger ist, eine Monolage nach der anderen zu bilden, oder einzelne Keime bilden Inseln, die später zusammenwachsen. Um dichte Schichten zu erhalten, muss der Saum zwischen den Kristallen aufgefüllt werden. Das passiert über Diffusion und wird damit von der Energie der adsorbierenden Teilchen, der Temperatur und dem Ionenbeschuss bestimmt. Durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der Keime kommt es zu einer Vergrößerung [13]. Hierbei wachsen bestimmte kristallographische Orientierungen schneller und behindern dabei die anderen. Je dicker die Schicht wird, desto weniger wird dieser Vorgang ausgeprägt.

2.4.3 Schichtwachstum

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten energetisch angeregter Teilchen untereinander unterscheiden sich nach der Art der Teilchen sowie nach der Art und Höhe der Anregung. Es tritt auch eine örtliche Differenzierung im Beschichtungsraum auf. Teilchen mit hohen Haftkoeffizienten und einer daraus resultierenden langen Aufenthaltsdauer auf der Festkörperoberfläche reagieren bevorzugt über Wandstöße mit den anderen Reaktionspartnern. Dieses Verhalten gilt insbesondere für Radikale bei niedrigen Substrattemperaturen. Läuft die chemische Reaktion derart ab, dass Fremdstoffe nicht in die Schicht eingebaut werden, führt diese Reaktion bevorzugt zur Ausbildung dichter und fester Schichten.

Bei hohen Gasdichten steigt die Wahrscheinlichkeit von Volumenstößen der Reaktionspartner, was tendenziell zur Ausbildung weniger dichter Schichtstrukturen führt. Neben den durch energiereiche Ionen und Neutralteilchen induzierten Oberflächenprozessen spielen auch die Art und die Morphologie der Oberfläche sowie die an ihr vorherrschenden Strömungsverhältnisse eine wichtige Rolle.

Experimentelle Untersuchungen der Keimbildungsprozesse sind sehr kompliziert, daher werden sie nur an Modellsubstanzen und nicht an Hartstoffschichten vorgenommen. Ein solches Modellexperiment ist in Abb. 2.8 mit dem Wachstum von Goldschichten auf NaCl dargestellt.

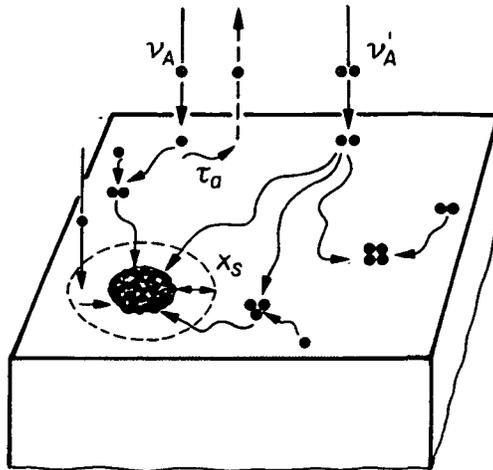


Abb. 2.8: Schematische Darstellung von Keimbildung und -wachstum von Gold auf NaCl durch Kondensation aus der Gasphase [11].

Aus dem Dampf treffen einzelne Goldatome bzw. zweiatomige Cluster mit einer Wandstoßrate v_a bzw. v_a' auf die Substratoberfläche auf. Sie werden adsorbiert, wobei sie ihre kinetische Energie an das Gitter abgeben. Sie diffundieren über die Oberfläche, wobei sie Energie mit dem Gitter und anderen adsorbierten Spezies austauschen. Nach einer Aufenthaltsdauer τ_a werden die adsorbierten Goldatome durch Verdampfung oder Absputterung wieder desorbiert, oder sie werden an ausgezeichneten Gitterstellen gebunden [17].

Die adsorbierten Goldatome legen während ihrer Aufenthaltsdauer auf der Substratoberfläche eine Diffusionsstrecke x zurück, in der sie sich mit anderen Goldatomen zu zwei- oder dreiatomigen Clustern verbinden können. Die Verbindung kann zwischen diffundierenden und einem sich aus der Dampfphase anlagernden Goldatom bzw. zwischen diffundierenden Goldatomen und zweiatomigen Clustern erfolgen.

Die zwei- und dreiatomigen Cluster diffundieren auf der Oberfläche ebenso wie die Goldatome. Bei einem Zusammenstoß zwischen zweiatomigen Clustern entsteht ein unbeweglicher vieratomiger Cluster, der zu einem größeren Keim weiterwachsen kann. Wenn ein „Dampfatom“ innerhalb des Einfangradius x_s eines sich auf der Substratoberfläche befindenden größeren Keimes auftrifft, oder wenn zwei- oder dreiatomige Cluster in diesen Bereich diffundieren, erfolgt eine Vereinigung der Goldatome oder Cluster mit dem größeren Keim. Die Größe des Einfangradius entspricht in erster Näherung der mittleren Weglänge, die ein Adatom bis zu seiner Desorption zurücklegen kann.

Die Keime wachsen durch Diffusion der Adatome weiter, bis sie sich gegenseitig berühren und die Vereinigung einsetzt. Beim Aufeinandertreffen der vorher voneinander unabhängig wachsenden Einzelkristalle kann ein völlig neugestalteter Einzelkristall durch Diffusionsvorgänge entstehen, oder beide Kristalle werden durch Korngrenzen getrennt. Es setzt ein Auswahlwachstum ein, d.h. einige Keime wachsen aufgrund bevorzugter kristallographischer Orientierung schneller als andere aus der Dampfphase auf. Das Wachstum der weniger günstig orientierten Keime wird abgebrochen.

2.4.4 Schichtstruktur

Die Struktur der Schicht ist von mehreren Parametern wie Substrattemperatur, Arbeitsdruck oder Substratspannung abhängig. Bei der Änderung der Substrattemperatur kann man drei Zonen unterscheiden, die von *Movchan und Demchishin* beobachtet wurden [18].

ZONE 1: Die niedrige Substrattemperatur hat eine geringe Beweglichkeit der sich anlagernden Teilchen zur Folge. Daher besteht die Schicht aus Stängeln, die ohne Verbindung nebeneinander angeordnet sind. Durch Abschattungseffekte kommt es weiters zu einer größeren Porosität und damit auch geringeren Dichte. „Abschattungseffekt“ bedeutet, dass durch Aufwachsen einzelner Keime ein Bereich entsteht, in dem keine Teilchen auftreten können. Dabei kommt es zu einem kleinen Spalt zwischen den Körnern, der wegen zu geringer Diffusion nicht zusammenwachsen kann. Der Zusammenhalt der einzelnen Körner ist somit gestört.

ZONE 2: Durch die höhere Substrattemperatur wird Diffusion ermöglicht, wodurch die einzelnen Körner zusammenwachsen und eine dichte Struktur mit säulenförmigen Stängeln entsteht.

ZONE 3: Bei dieser Temperatur kann es schon beim Abscheiden zu einer Rekristallisation kommen, wodurch ein dichtes, grobkörniges Gefüge entsteht [13, 18, 19].

Diese Zonen entstehen beim Aufdampfen und können nicht ohne weiteres auf hochenergetische Teilchen übertragen werden. *Thornton* hat ein Modell entwickelt, das neben der Temperatur auch den Gasdruck berücksichtigt.

Abb. 2.9 zeigt, dass durch die Einbeziehung des Gasdrucks zwischen den Zonen 1 und 2 eine Übergangszone (Zone T) entsteht. Der Grund dafür ist der Energieverlust der Teilchen mit steigendem Druck, da mehr Gasteilchen auch mehr Stöße bedeuten [17].

Die Struktur der Zone T ist „stängelig“, in Zone 2 ist sie „säulig“.

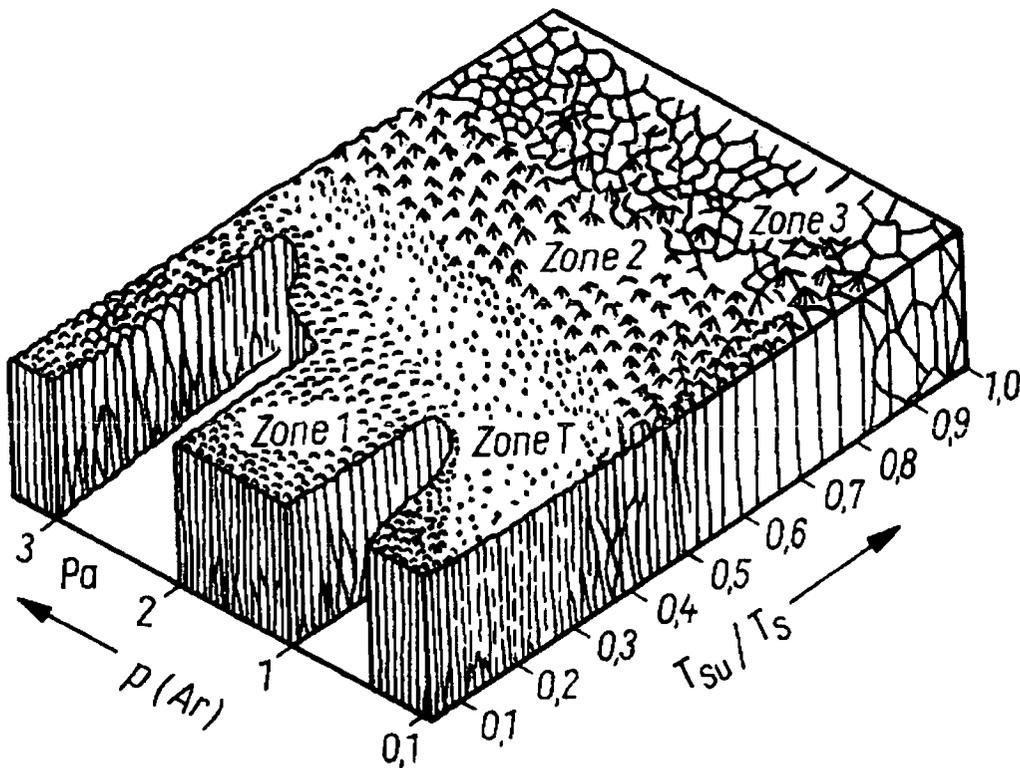


Abb. 2.9: Strukturzonenmodell nach Thornton [17].

Ein weiteres Modell entwickelte *Messier*, der anstatt des Druckes die Substratvorspannung berücksichtigt [20].

Man kann aus Abb. 2.10 sehen, das sich mit höherer Energie die Zone T zu geringen Temperaturen hin erweitert, da durch die höhere Teilchenenergie eine größere Beweglichkeit vorhanden ist [13].

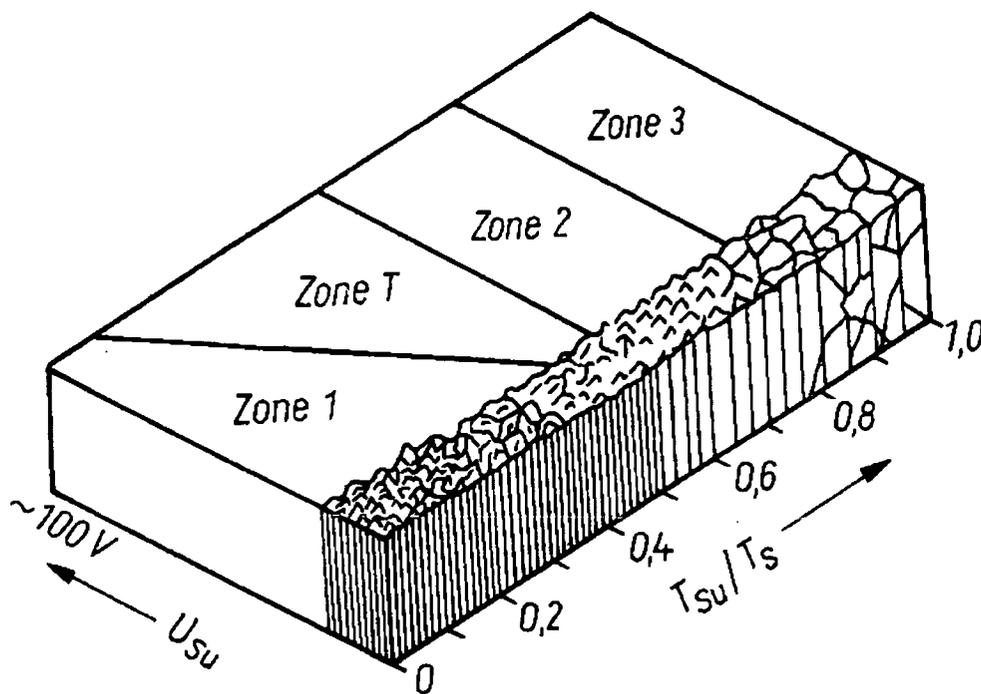


Abb. 2.10: Strukturzonenmodell nach Messier [20].

2.4.5 Nanokristallinität:

In nanokristallin aufgebauten Materialien ist die Korngröße kleiner als 100 nm und die Körner sind regellos angeordnet [21]. Die Körner sind von Korngrenzenphasen umgeben. Daher steigt der Volumenanteil dieser Korngrenzenphasen mit kleiner werdenden Körnern sehr rasch an. Es kommt somit zur Ausbildung einer Matrix- und Kristallphase.

Dadurch treten bei gleichem Grundmaterial stark unterschiedliche Eigenschaften auf. Feinkörnigkeit führt bis zu einem kritischen Durchmesser zu höheren Festigkeiten bei konstanter Zähigkeit.

Wird die Korngröße weiter reduziert, nimmt die Festigkeit ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im Korninneren kein Platz mehr für die Versetzungen existiert, die für die erhöhte Festigkeit verantwortlich sind [21].

Der Kriechmechanismus ist in einem feinkörnigen Gefüge ebenfalls von Nachteil. Da Korngrenzenphasen meist kleinere Festigkeit haben, können diese leichter aneinander abgleiten, wodurch es zum Korngrenzengleiten und in Folge zu Kriecherscheinungen kommt. Die Nanokristallinität kann durch eine geeignete Wahl der Beschichtungsparameter eingestellt werden. Eine genauere Beschreibung des Aufbaus und der Schichtwachstumsstruktur unter verschiedenen Parametern findet man in [22].

2.5 Hartstoffschichten

Hartstoffe weisen neben einem hohen Schmelzpunkt und einer hohen Härte eine große chemische Beständigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul auf [23]. Dazu gehören die Nitride und Carbide der Übergangsmetalle. Solche Hartstoffschichten finden Anwendung als Schutz gegen Verschleiß, Korrosion, Oxidation und Wärme.

Aufgrund ihres Bindungscharakters können Hartstoffe in drei Gruppen eingeteilt werden:

- metallische Hartstoffe (Nitride, Boride und Carbide der Übergangsmetalle),
- kovalente Hartstoffe (Nitride, Boride und Carbide von Al, Si, B) und
- heteropolare Hartstoffe (Oxide von Al, Ti).

Diese Unterscheidung ist besonders bei Schichtmaterialien im Hinblick auf die Ausbildung von Grenzflächen sowie für das Verhalten zwischen Schicht und Substrat bzw. Schicht und Kontaktmaterial oder Umgebungsmedium von Bedeutung.

Nitride haben geringere Härte, niedrigere Schmelzpunkte und bessere Zähigkeitseigenschaften als Boride und Carbide. Weiters weisen sie schlechtere Hafteigenschaften, aber bessere Stabilität, d.h. geringere Reaktionsneigung auf [24].

Bis auf Diamant, diamond like carbon (DLC) und kubischem Bornitrid liegen bei Hartstoffen Mischbindungen vor. In Abb. 2.11 ist die Einteilung der Hartstoffe bzw. der Einfluss der Bindungsarten auf die Eigenschaften angegeben.

Zur Realisierung werden folgende Eigenschaften bzw. Wege angestrebt:

Damit die Schicht geringe Wechselwirkungen mit der Umwelt hervorruft, ist auf hohe Festigkeit, also geringer mechanischer Wechselwirkung, hohe Stabilität (= geringe chemische Wechselwirkung) sowie auf Bindungscharaktere, die verschieden von Kontaktmaterialien (= geringe tribologische Wechselwirkung) sind, zu achten.

Der Abbau von Spannungen ist wichtig, um hohe Härte und Zähigkeit der Schicht zu erhalten.

Weiters soll die Schicht eine gute Haftung am Grundmaterial aufweisen. Dafür ist ein ähnlicher Bindungscharakter von Schicht und Substrat, besonders gerichtete Bindungen sowie eine Minimierung thermischer Spannungen wichtig.

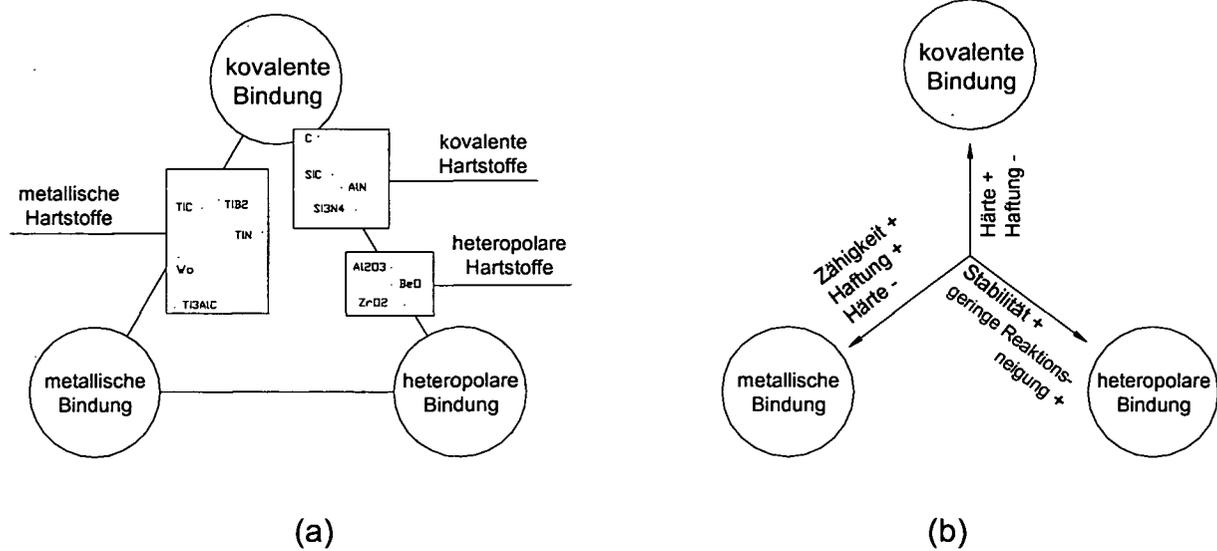


Abb. 2.11 a: Einteilung der Hartstoffe entsprechend unterschiedlicher Bindungsarten
 b: Einfluss der Bindungsarten auf schutzspezifische Eigenschaften bei Hartstoffen
 (+ zunehmende Tendenz, - abnehmende Tendenz) [24].

TiN als metallischer Hartstoff hat überwiegend metallische und kovalente Bindungsanteile, es ist aber auch ein heteropolarer Bindungsanteil vorhanden. Die Haftung auf dem ebenfalls aus metallischen Hartstoffen bestehenden Hartmetall wird demnach positiv beeinflusst.

AlN ist ein Beispiel für einen kovalenten Hartstoff. Al₂O₃ ein heteropolarer Hartstoff. Beide werden wegen verringerter Haftfestigkeit nicht direkt auf Hartmetall abgeschieden, sondern durch TiN- und/oder TiC – Zwischenschichten davon getrennt.

Das für diese Arbeit wichtige Al₂O₃ wird im folgenden Kapitel genauer vorgestellt.

2.5.1 Hartstoffschicht Al₂O₃

Aluminiumoxidbeschichtete Hartmetallwerkzeuge erlauben eine Steigerung der Zerspanungsgeschwindigkeit. Bei höheren Temperaturen ist Al₂O₃ härter als TiC und TiN. Außerdem ist es chemisch inert, und der Diffusionsverschleiß gegenüber Stählen ist sehr gering. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist niedrig, die Leitfähigkeit sinkt mit steigender Temperatur [25, 26].

Die Anzahl der Aluminiumoxidphasen, die nur die ungefähre Zusammensetzung Al₂O₃ aufweisen, ist sehr hoch. Von den möglichen Modifikationen von Al₂O₃ sind nur zwei – α und κ – als Hartstoffschicht geeignet. Bislang war es nur möglich, α oder κ - Al₂O₃ mit thermischem CVD abzuscheiden, was aufgrund der hohen benötigten Temperaturen für die Substrate nicht optimal ist. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, α und/oder κ - Al₂O₃ mit PACVD und damit bei deutlich geringeren Temperaturen abzuscheiden. Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Modifikationen angeführt.

2.5.1.1 Modifikationen von Al₂O₃

Die thermodynamisch stabile α – Modifikation (Korund, siehe Abb. 2.12 a) weist eine hexagonal dichtest besetzte Anionenpackung aus O²⁻ - Ionen mit einer Stapelfolge von ABABAB... auf. In 2/3 der Oktaederlücken befinden sich die kleineren Al – Atome. Korund hat einen Ionenbindungsanteil von 45 – 50 %. Die Idealstruktur wird durch verschiedene Einflüsse gestört, und es treten häufig Fehlordnungen, Versetzungen, Zwillinge, usw. auf. Korund weist unter allen Modifikationen des Al₂O₃ mit 3,98 g/cm³ die größte Dichte auf.

Die Schicht – Mikrostrukturen der α – und κ – Modifikation sind komplett unterschiedlich. α – Al₂O₃ – Schichten bestehen aus gleichgerichteten Körnern mit einer hohen Versetzungsdichte. An den Korngrenzen tritt eine große Anzahl von Leerstellen auf. Ein derartiges kontinuierliches Netzwerk von Leerstellen kann zur Rissbildung führen. Die Leerstellen können durch Prozessgase, die während der Beschichtung eingeschlossen werden, entstehen.

κ – Al₂O₃ weist eine kleine Korngröße auf und die Leerstellen- und Versetzungsdichten sind gering. Anstelle von Versetzungen treten Stapelfehler auf. Die Stapelfolge ist ABAC..., statt ABAB, wie sie bei α – Al₂O₃ auftritt [25, 26]. Die bevorzugte Wachstumsrichtung im κ – Al₂O₃ ist die [0001] – Richtung in der hexagonalen Überstruktur.

Wenn polymorphe Phasen mit nur geringen Unterschieden in der thermochemischen Stabilität abgeschieden werden, spielt die Art der Keimbildung eine wichtige Rolle bei

der Schichtbildung. Bei großen Schichtdicken wird eher die α - Al_2O_3 -Bildung bevorzugt. Während eines CVD-Prozesses kann es zu einer Umwandlung des metastabilen κ - in das stabile α - Al_2O_3 kommen. Dabei tritt ein Volumensprung (Kontraktion) von 8 % ein, was zur Rissbildung führen kann.

Bei Abscheidung in mittleren Temperaturbereichen von 400 – 1000 °C entstehen und existieren metastabile kristalline oder amorphe Übergangsphasen, die als Nichtkorunderden, Übergangstonerden bzw. γ -Formen des Al_2O_3 bezeichnet werden. Je nach Bildungstemperatur (< 750 bzw. > 800 °C) wird in zwei Gruppen, die γ -Gruppe und die δ -Gruppe, unterteilt.

γ -Tonerden weisen ein verzerrtes Spinnellgitter (vgl. Abb. 2.12 b) mit kubisch dichter Kugelpackung und eine mehr oder weniger stark fehlgeordnete Anionenpackung auf. γ - Al_2O_3 besitzt ein kubisches Spinnellgitter mit voller Besetzung der Oktaederplätze und einer Unterbesetzung der Tetraederteilgitter. Dadurch kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung durch Verkürzung der c-Achse mit Stapelfehlern in den O-Schichten.

Die meisten anderen Modifikationen des Al_2O_3 sind in [27] detailliert beschrieben. Genauere Informationen über κ - Al_2O_3 findet sich auch in [63].

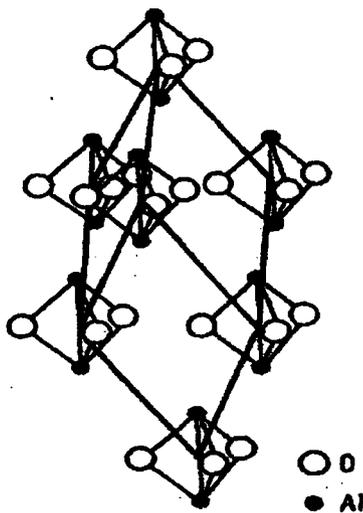
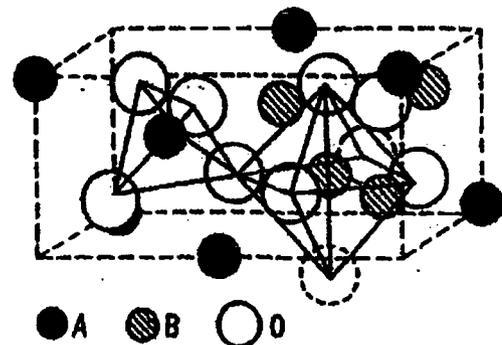


Abb. 2.12: a) Struktur des α - Al_2O_3 (Korund)



b) Spinnellstruktur des γ - Al_2O_3 [28].

In Tabelle 2.1 sind die Gitterparameter von $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ denjenigen von $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ gegenübergestellt.

	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund)	$\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$
Gittertyp	hexagonal	orthorhombisch
Gitterkonstante [nm]	a = 0,963 c = 0,904	a = 0,469 b = 0,818 c = 0,887
Stapelfolge	ABAB	ABAC
Dichte [g/cm ³]	3,96	3,67
Leerstellen an Korngrenzen	viele	keine
Korngröße	relativ groß	eher kleiner
Schmelzpunkt [°C]	2015	
HV0.3	2100	
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	20	

Tabelle 2.1: Gitterparameter und andere Eigenschaften von $\alpha -$ und $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ [25, 26, 29].

2.6 Beschichtungsverfahren

Bei der Herstellung dünner Schichten, an die hohe Anforderungen gestellt werden, kommen meist Beschichtungsverfahren mit Materialtransport über die Gasphase in Frage. Dabei sind die wichtigsten das PVD – Verfahren (Physical Vapour Deposition), das über physikalische Vorgänge abläuft, das CVD – Verfahren (Chemical Vapour Deposition), das zu den chemischen Verfahren zählt [13] und das daraus entwickelte PACVD – Verfahren (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition).

2.6.1 CVD

Das CVD – Verfahren war das erste Beschichtungsverfahren, das zur Herstellung von verschleißfesten Hartstoffschichten entwickelt wurde [30]. Seit den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wird dieses Verfahren großtechnisch zur Beschichtung von Hartmetallwerkzeugen eingesetzt.

Bei der chemischen Abscheidung aus der Gasphase nach dem CVD – Verfahren erfolgt die Abscheidung einer Schicht durch chemische Reaktionen gasförmiger Ausgangssubstanzen an erhitzten Oberflächen. Die gasförmigen Substanzen sind dabei so gewählt, dass chemische Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten oder chemische Veränderungen einer Komponente stark endotherme Reaktionen sind und stets in der Ausbildung flüchtiger und kondensierender Reaktionsprodukte münden. Als gasförmige Trägersubstanzen der abzuscheidenden metallischen oder halbleitenden Elemente sind dabei insbesondere die Halogenide dieser Elemente geeignet. Voraussetzung für die Abscheidbarkeit einer Verbindung ist neben der Verfügbarkeit geeigneter Ausgangssubstanzen eine Reaktionstemperatur, die sich mit der Temperaturbelastbarkeit des Grundmaterials verträgt. Die Abscheide-temperaturen liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 850 °C und 1200 °C. Daher beschränkt sich das normale CVD – Verfahren nur auf Substrate mit einer ausreichenden Temperaturbeständigkeit, im wesentlichen also auf die Gruppe der Hartmetalle. Aber auch bei diesen Materialien kann es zu Umwandlungen oder Grobkornbildung kommen. Diese können nur durch aufwändige Wärme-behandlungen, die mit Mehrkosten verbunden sind, rückgängig gemacht werden. Bei wärmebehandelten Stählen wäre ein Abbau der gewonnenen mechanischen Eigenschaften die Folge so hoher Arbeitstemperaturen.

Werden metallorganische Verbindungen verwendet, liegt die zur Dissoziation aufzuwendende Energie niedriger, sodass sich die Substrattemperaturen auf unter 500 °C absenken lassen [31]. Die industrielle Anwendung dieser Substanzen ist jedoch oft wegen deren toxischen und/oder explosiven Eigenschaften stark eingeschränkt [11].

2.6.2 PVD

PVD – Verfahren können generell in drei Verfahrensschritte unterteilt werden:

1. Überführung einer festen Phase in die Dampfphase
2. Transport dieser und weiterer gasförmiger Komponenten, die von außen zugeführt werden, zum Substrat
3. Anlagerungen dieser Komponenten an die Substratoberfläche, mit entsprechender Keimbildung und Schichtwachstum.

Bei den einzelnen Verfahrensvarianten kommt es zu Unterschieden in der Art der Durchführung dieser drei Elementschritte [32].

PVD – Verfahren haben den Vorteil einer niedrigen Beschichtungstemperatur, wodurch eine breitere Palette von Materialien beschichtet werden kann. Soll das Werkstück zur Gänze beschichtet werden, kommt es allerdings zu einem erheblichen technischen Mehraufwand, da nur ein gerichteter Schichtaufbau stattfindet. Je nach Ionenenergie kann eine Unterteilung in verschiedene Reaktionen an der Festkörperoberfläche erfolgen. In Abb. 2.13 sind die Wahrscheinlichkeiten gewisser Anlagerungsformen für bestimmte Ionenenergien gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Reaktionen an der Oberfläche bei höheren kinetischen Energien weitreichender werden. So wird das Teilchen beispielsweise bei 10^4 eV implantiert. Es wird dabei einige Atomlagen unter der Oberfläche eingebaut [11].

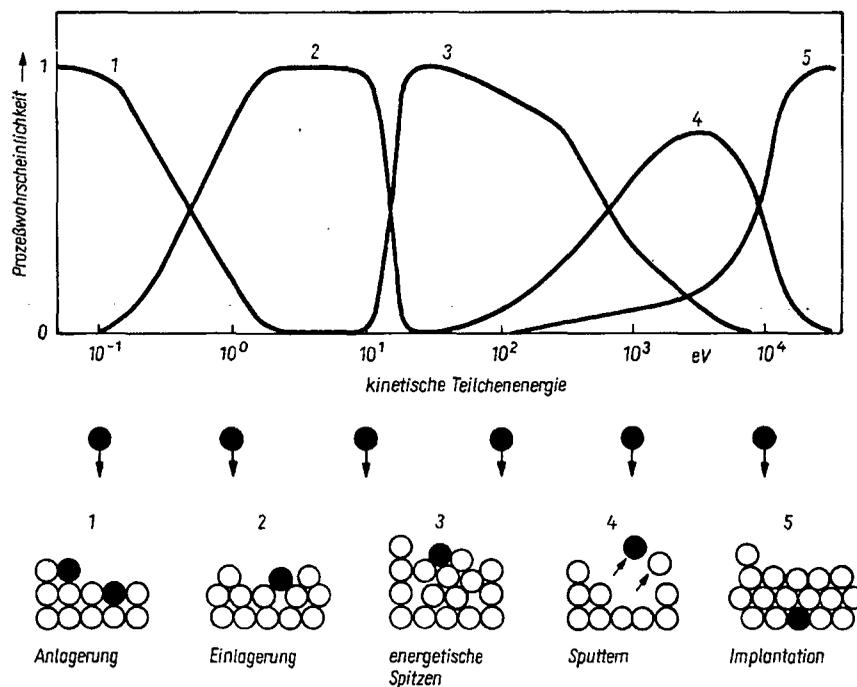


Abb. 2.13: Wechselwirkung freier Teilchen mit der Festkörperoberfläche [11].

Es können folgende Verfahrensvarianten unterschieden werden:

- **Ionenätzen:** Hier wird in einem Vakuum zwischen Substrat und Anode eine hohe elektrische Spannung angelegt. Dadurch werden im Reaktor Ionen aus dem Arbeitsgas (meist Argon) erzeugt und im elektrischen Feld auf die Substratoberfläche beschleunigt. Wegen der großen Atommasse dieser Teilchen erhalten sie eine hohe kinetische Energie und schlagen Oberflächenatome aus dem Substrat. Dieser Vorgang wird meist zur Reinigung der Oberfläche von Oxiden oder Schmutzpartikeln vor dem Beschichten durchgeführt [33].
- **Bedampfen:** Das Schichtmaterial wird in einer einfachen Quelle (z. B. mittels Laser oder Elektronenstrahl) verdampft und aus dem dampfförmigen Zustand auf das Substrat abgeschieden [13].
Der Prozess sollte im Hochvakuum durchgeführt werden. Die Teilchen fliegen dann ohne Kollisionen von der Quelle zum Substrat. Geringer Restgasdruck bedeutet geringe Verunreinigung der Schicht.
- **Ionenplattieren** ist ein Vakuumbeschichtungsverfahren, bei dem die Substratoberfläche und/oder die sich abscheidende Schicht einem Teilchenstrom hinreichend hoher Energie ausgesetzt wird, um in der Übergangszone Substrat/Schicht sowie in der Schicht selbst Veränderungen gegenüber Beschichtungen ohne Teilchenbeschuss zu verursachen. Diese Definition ist unabhängig von der Quelle.
Heute wird der Ausdruck „Ionenplattieren“ nur bei Verwendung eines thermischen Verdampfers als Quelle verwendet. Bei Anwendung anderer Arten von Quellen (Zerstäubung, Zersetzung) spricht man vom „Ionenplattier – Effekt“.
- **Kathodenzerstäubung oder Sputtern:** Dies ist das bedeutendste Verfahren zur Abscheidung von Schichten innerhalb der PVD – Verfahren. Das Schichtmaterial wird in Form von Einzelatomen oder Molekülen aus der Kathode meist durch Argon – Ionen herausgeschossen und auf der Substratoberfläche abgeschieden. Wird eine Legierung als Beschichtungsmaterial verwendet, so kann es zu einer Anreicherung einer Komponente an der Kathodenoberfläche kommen [34]. Als Grund kann eine unterschiedliche Sputterrate der einzelnen Komponenten, die durch die Atommasse und Bindung der Teilchen gegeben ist, angesehen werden.

2.6.3 PACVD

Mit dem PACVD – Verfahren steht eine Methode zur Verfügung, mit der auf unterschiedlichste Substratmaterialien verschiedene Schichtsysteme abgeschieden werden können. Entstanden ist es aus einer Weiterentwicklung des CVD – Verfahrens. Da wie in Kapitel 2.6.1 erwähnt beim CVD – Verfahren für Hartstoffschichten hohe Substrattemperaturen (850 – 1200 °C) nötig sind, können nur Materialien mit hoher thermischer Beständigkeit beschichtet werden. Aufgrund der Notwendigkeit die Arbeitstemperatur zu senken kam durch technische Weiterentwicklungen auf der Basis der CVD das PACVD – Verfahren zustande. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf einer Erhöhung der Energie der gasförmigen Verbindungen durch Ionisation des Gases. Um dies zu gewährleisten, muss ein Plasma im Rezipienten erzeugt werden.

Das Plasma kann von einer Gleichstrom-, gepulsten Gleichstrom-, Hochfrequenz-, oder von einer Mikrowellenentladung aufrecht erhalten werden.

Bei einer Gleichspannungsversorgung ist es möglich, dass Lichtbögen auftreten, die das Substrat bzw. die schon abgeschiedene Schicht zerstören. Dieses Problem kann durch das Pulsen des Gleichstroms gelöst werden. Durch kontrolliertes Einstellen der Pulse und Pulspausen können höhere Spannungen aufgebracht werden. Die Folge sind verbesserte Schichteigenschaften ohne zusätzliche Temperaturerhöhung. In Kapitel 2.6.3.2 wird in die verschiedenen Entladungsformen detaillierter eingegangen.

Die zur Reaktion bestimmten Gasmoleküle werden im Plasma dissoziiert, in Radikale gespalten und in angeregte Zustände überführt und reagieren daher bereits bei tieferen als den thermodynamisch erlaubten Temperaturen. Daher können durch PACVD Substrate beschichtet werden, für die die beim oben beschriebenen thermischen CVD – Verfahren verwendeten Temperaturen zu hoch sind. Das strikte Einhalten einer oberen Temperaturschwelle von 550 °C ist bei der Beschichtung von Werkzeugstählen wesentlich, da es oberhalb dieser Temperatur zu einer Gefügeänderung verbunden mit einem Festigkeitsabfall kommt. Durch das Beschichten bei geringeren Temperaturen sind die nach dem Abkühlen der Substrate auf Raumtemperatur auftretenden mechanischen Spannungen geringer. Neben der geringeren Substrattemperatur hat das PACVD – Verfahren noch weitere Vorteile gegenüber dem CVD – Verfahren [35]. So lassen sich Schichten mit hoher Aufwachsgeschwindigkeit und mit sehr guter Gleichmäßigkeit auch auf kompliziert geformten Bauteilen abscheiden [36].

PACVD findet vielfache Anwendung in der Halbleiterindustrie und Elektronik, in der optischen Industrie, der Elektrotechnik, etc; das wahrscheinlich größte Potential für PACVD liegt in der Herstellung harter Schichten für tribologische Anwendungen [37].

2.6.3.1 Aufbau einer PACVD – Anlage

In Abb. 2.14 ist der prinzipielle Aufbau einer Beschichtungsanlage dargestellt. Die gasförmigen Ausgangssubstanzen werden dem Rezipienten über eine Dosier- und Mischeinrichtung zugeführt. Bei einem Druck von 0,5 bis 10 mbar wird durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden eine Gasentladung gezündet und aufrechterhalten. In dem dabei entstehenden Plasma werden die Arbeitsgase dissoziiert, ionisiert und angeregt. Bei diesem Vorgang entstehen Radikale, wodurch der Energieinhalt des Gases steigt und die Reaktion bei tieferen Temperaturen ablaufen kann als durch das thermodynamische Gleichgewicht vorgegeben. Aus diesem Grund ist die Beschichtungstemperatur um mehrere hundert Grad unter jener von normalem thermischem CVD.

Bei Gleichspannungen sind die Substrate meist kathodisch geschaltet, während die Rezipientenwand häufig als Anode dient. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten PACVD – Anlage befindet sich in Kapitel 4.

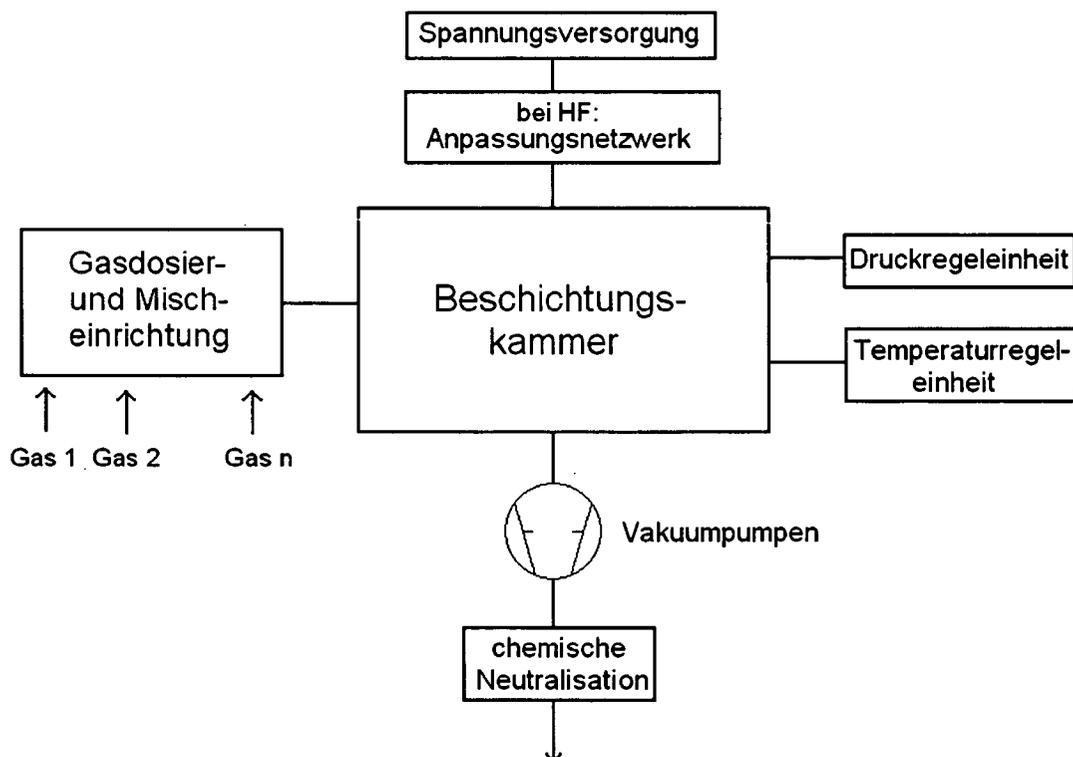


Abb. 2.14: Schematischer Aufbau einer PACVD – Anlage.

2.6.3.2 Plasmen beim PACVD – Verfahren

Wie oben erwähnt können je nach Anforderung verschiedene Entladungsarten für das PACVD – Verfahren verwendet werden. Am gebräuchlichsten sind die gepulste Gleichstromentladung und die Hochfrequenzentladung (HF – Entladung).

Die einfachste Entladungsform ist die *Gleichstromentladung*. In größeren Anlagen wird sie jedoch kaum verwendet, da wegen der großen Entladungsströme die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Lichtbögen hoch ist. Gleichstromentladungen, die für Beschichtungsprozesse verwendet werden, bestehen oft nur aus dem Kathodenfall und dem negativen Glimmlicht. Positive Säulen treten bei geringer Distanz zwischen Kathode und Anode meist nicht auf.

Isolierende Schichten werden oft mit *HF – Entladungen* abgeschieden. Eine Gleichstromentladung würde erlöschen, da die isolierende Schicht den Gleichstrompfad unterbrechen würde. Die Hochfrequenzentladung hat den Vorteil, dass sie sich auch elektrodenlos (d. h. mit außen liegenden Elektroden) ausführen lässt. Das Plasma ist dabei in einem isolierenden Gefäß eingeschlossen, durch das Felder äußerer Elektroden hindurch wirken. Die verwendete Frequenz liegt im MHz – Bereich, meist bei der Industriefrequenz von 13,56 MHz. Zur Leistungsanpassung zwischen dem Hochfrequenzgenerator und dem Plasma muss ein Anpassungsnetzwerk verwendet werden [3].

Bei der *gepulsten Gleichstromentladung* werden die negativen Spannungspulse durch Pulspausen unterbrochen. Sie hat gegenüber einer reinen Gleichstrom- und einer Hochfrequenzentladung folgende entscheidende Vorteile:

- Sie neigt gegenüber einer reinen Gleichstromentladung weniger stark zur Ausbildung von Lichtbögen. Besonders bei größeren Anlagen, wo der Entladungsstrom groß ist, entstehen sehr schnell Lichtbögen, die die Schicht lokal zerstören würden.
- Die Substrattemperatur kann bei gleichbleibender Scheitelspannung durch das Verhältnis von Pulszeit zu Pausendauer (Tastverhältnis) geregelt werden. Die im Plasma auftretenden chemischen Prozesse sowie das Zündverhalten sind sehr stark spannungsabhängig. Eine konstante Scheitelspannung erhöht die Schichtqualität wesentlich. In der Praxis wird die Pulszeit konstant gehalten und die Pausendauer verändert
- Sie verursacht weit weniger elektromagnetische Störungen als eine HF – Entladung. Bei größeren Anlagen wäre die notwendige Abschirmung bei HF – Entladungen sehr aufwendig.

- Einfachere Leistungsanpassung als bei HF – Entladung. Es ist kein Anpassungsnetzwerk nötig.

Mit gepulster Gleichstromentladung im herkömmlichen Sinne ist es allerdings nicht möglich, isolierende Schichten wie beispielsweise Al_2O_3 , abzuscheiden. Die isolierende Schicht bewirkt Aufladungen, die sich in Form von Lichtbögen entladen. Eine mögliche Abhilfe sind *bipolar gepulste Gleichspannungsentladungen*. Hierbei werden zusätzliche positive Spannungspulse verwendet, während denen sich die Elektroden entladen können. Während der negativen Pulse fungiert die Reaktorwand in der Regel als Anode, während eines positiven Pulses ist sie die Kathode. Daher ist es auch möglich, während der zusätzlichen positiven Pulse Leistung auf die Reaktorinnenwand einzubringen und die Temperatur zu erhöhen. Darauf wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

2.6.3.3 Erzeugung von TiN- und Al_2O_3 – Schichten

Da Al_2O_3 wie oben erwähnt sehr schlechte Hafteigenschaften aufweist, muss es auf eine Zwischenschicht, z. B. TiC oder TiN, abgeschieden werden. In der vorliegenden Arbeit wurden TiN – Zwischenschichten verwendet. Die Abscheidung von TiN nach der Reaktionsgleichung



ist in [2] detailliert beschrieben und untersucht.

Aluminiumoxid wird mit Hilfe des Wassergasgleichgewichts



abgeschieden.

Als Sauerstoffträger kann beispielsweise CO_2 , O_2 , aber auch N_2O verwendet werden. Es ist auf langsame Bildung von H_2O zu achten, um Keimbildung von Al_2O_3 in der Gasphase zu vermeiden. Ansonsten entsteht weißes Al_2O_3 – Pulver. Dieser unerwünschte Effekt ist auch als „Schneien“ von Al_2O_3 Feinstteilchen in der Apparatur bekannt.

3 Modellierung mit CHEMKIN

Mit dem Programmpaket CHEMKIN 3.6 der Sandia Laboratories [38] wurden Modellierungsberechnungen zur Abscheidung von Al_2O_3 mit Plasma CVD aus der Gasphase vorgenommen.

Um mit CHEMKIN zu arbeiten, ist die Thermodynamik und die Reaktionskinetik in Gasen von grundlegender Bedeutung. Daher soll im folgenden auf diese Bereiche näher eingegangen werden.

3.1 Grundbegriffe der Thermodynamik

Zur Analyse chemischer Reaktionsvorgänge werden üblicherweise folgende Größen [39] verwendet:

Wärmekapazität (c_p) ist das Verhältnis der zugeführten Wärmemenge zur erzielten Erwärmung.

$$c_p = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Temperaturdifferenz}} \quad (3.1)$$

Enthalpie (H) ist die Summe aus innerer Energie U und Druckenergie pV eines Systems:

$$H = U + pV \quad (3.2)$$

Bei konstantem Druck wird durch Veränderung des Volumens gegen die Umgebung Arbeit geleistet. Die praktische Bedeutung liegt darin, dass technische Reaktoren meist isobar sind.

Freie Enthalpie (G), auch **Gibb'sches Potential** genannt:

$$G = H - TS \quad (3.3)$$

G ist die Mechanische Arbeit, die ein System leisten kann. G ist für die Gleichgewichtseinstellung von Bedeutung. Das Minimum von G ist der

Gleichgewichtszustand eines isotherm – isobaren Systems. Das bedeutet, dass die Entropie des Systems und seiner Umgebung in Summe maximal wird.

Entropie (S): Bezeichnet man die einem System zugeführte Wärme mit ΔQ , so ist

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.4)$$

Die Entropie eines perfekten Kristalls bei 0 K ist mit 0 festgesetzt. Davon ausgehend kann die Entropie eines Systems berechnet werden. Für die Chemie idealer Gase ist die Mischungsentropie von besonderer Bedeutung.

3.1.1 Chemische Reaktionen

Wird eine Reaktionsgleichung in üblicher Weise angeschrieben, besteht sie aus den Symbolen einzelner Reaktanten (Ausgangsstoffe) und Produkte sowie den stöchiometrischen Koeffizienten v_J . Alternativ kann die Reaktionsgleichung als Summe dieser Koeffizienten mal den chemischen Symbolen dargestellt werden. Produkte haben dabei positive Koeffizienten, Reaktanten negative.

Eine bimolekulare Gasphasenreaktion lässt sich schreiben als



Der Energieumsatz der Reaktion wird als **Wärmetönung** bezeichnet.

Ist die Reaktionswärme negativ, spricht man von einer exothermen Reaktion, bei positiver Reaktionswärme von einer endothermen Reaktion.

3.2 Reaktionskinetik

Ein Niederdruckplasma, wie es in einer PACVD – Anlage verwendet wird, weicht deutlich vom thermodynamischen Gleichgewicht ab. Mit steigenden Drücken nimmt die Anzahl der Stöße der Teilchen stark zu, sodass solche Plasmen dann „heißer“ werden. Die Eigenschaften eines solchen Plasmas werden durch den Masseunterschied zwischen Ionen und Elektronen bestimmt. Das freie Elektron hat bei niedrigem Druck, d. h. bei niedriger Stoßfrequenz, eine hohe Wahrscheinlichkeit, genügend kinetische Energie aufzunehmen, um durch inelastische Stöße mit schweren Gasteilchen diese anzuregen, zu dissoziieren oder zu ionisieren. Angeregte Teilchen, Radikale und Ionen bewirken eine Vielzahl von Reaktionen im Plasma, die im folgenden beschrieben werden sollen.

3.2.1 Stoßprozesse

Nähern sich zwei oder mehr Teilchen einander auf ausreichend kleinem Abstand, so tritt eine Wechselwirkung auf, bei der Energie von einem Partner auf den anderen übergehen kann. In Plasmen kommen viele verschiedenartige Wechselwirkungsprozesse (Stoßprozesse) zwischen Molekülen, Atomen, Elektronen, Ionen und Photonen vor. Grundsätzlich kann zwischen elastischen und inelastischen Stößen unterschieden werden. Bei einem elastischen Stoß wird nur Translationsenergie zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht. Ihr „innerer“ Energiezustand bleibt gleich. Während eines inelastischen Stoßes wird Translationsenergie zum Teil an die „innere“ Energie des Stoßpartners abgegeben. Atome bzw. Moleküle werden angeregt bzw. ionisiert.

3.2.1.1 Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen

Ein Plasma kann sich entweder im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTG) oder in einem Zustand des Ungleichgewichtes befinden. Im ersteren Fall, der vor allem bei höheren Drücken auftritt, entsprechen die statistischen Bewegungen der Teilchen (Atome, Elektronen, Moleküle) der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für eine bestimmte Temperatur. Diese ist aber nur gültig, wenn keine externen Kräfte auf die Teilchen wirken. Durch die in einer Gasentladung existenten elektrischen Felder gewinnen alle Elektronen an Energie. Die Verteilung verschiebt sich somit zu höheren Energien. Durch Stöße verlieren die Elektronen aber Energie. Der Wirkungsquerschnitt für inelastische Stöße hat eine bestimmte Schwellenenergie. Elektronen die im elektrischen Feld eine höhere Energie als die Schwellenenergie erreichen, verlieren den Großteil der Energie im Stoß und „springen“ an den Anfang der Verteilung (bei niedrigen Energien) zurück. Die zu

erwartende Energieverteilung wird also bei niedrigen und hohen Energien niedriger und bei mittleren Energien höher als die Maxwell'sche Energieverteilung sein.

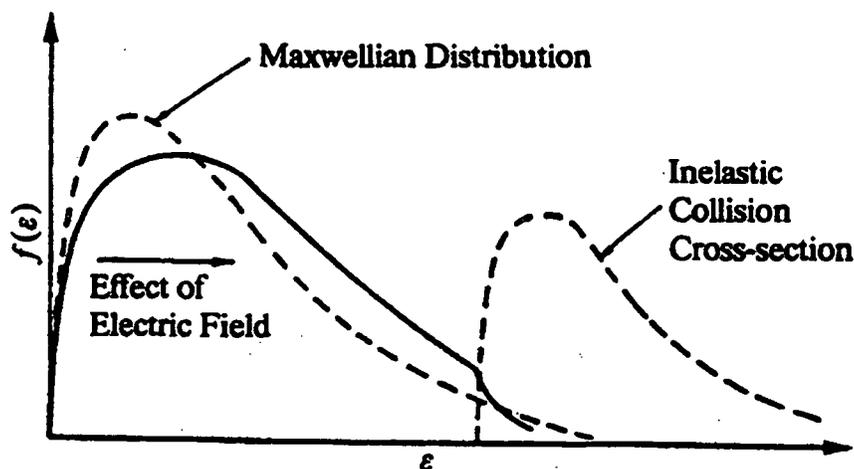


Abb. 3.1: Effekt des elektrischen Feldes und von inelastischen Stößen auf die Energieverteilung der Elektronen.

Bei Glimmentladungsplasmen tritt somit ein lokales thermodynamisches Ungleichgewicht auf. Wie oben beschrieben können die Elektronen ihre kinetische Energie nur schwer auf die schweren Teilchen übertragen, werden aber durch elektrische Felder fortwährend beschleunigt. Dadurch haben sie im stationären Zustand eine andere Energieverteilung als Ionen und Neutralteilchen. Diese Energieverteilung kann in vielen Fällen näherungsweise mit einer Maxwell – Boltzmann – Verteilung bei einer eigenen, höheren Temperatur beschrieben werden, der Elektronentemperatur T_e . In manchen Fällen kann diese Verteilung aus einer Überlagerung zweier Verteilungen mit verschiedenen Temperaturen entsprechen, einer langsamen und einer schnellen Elektronengruppe. Die schnelle Elektronengruppe kann auch gerichtet sein. Dies tritt z. B. im negativen Glimmlicht einer Glimmentladung auf. Die schnellen Elektronen kommen von der Kathode und wurden im Kathodenfall (siehe Kapitel 2.3.3) beschleunigt.

Üblicherweise wird die sogenannte Druyvesteyn – Verteilung als Energieverteilung der Elektronen in elektrischen Gasentladungen betrachtet. Die Druyvesteyn – Verteilung beruht auf den Annahmen, dass inelastische Stöße vernachlässigt werden können, dass der Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße nicht von der Elektronenenergie abhängt, und dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen eine Funktion der Elektronenenergie ist.

In Abbildung 3.2 ist die Druyvesteyn – Verteilung im Vergleich zur Maxwell – Verteilung aufgetragen.

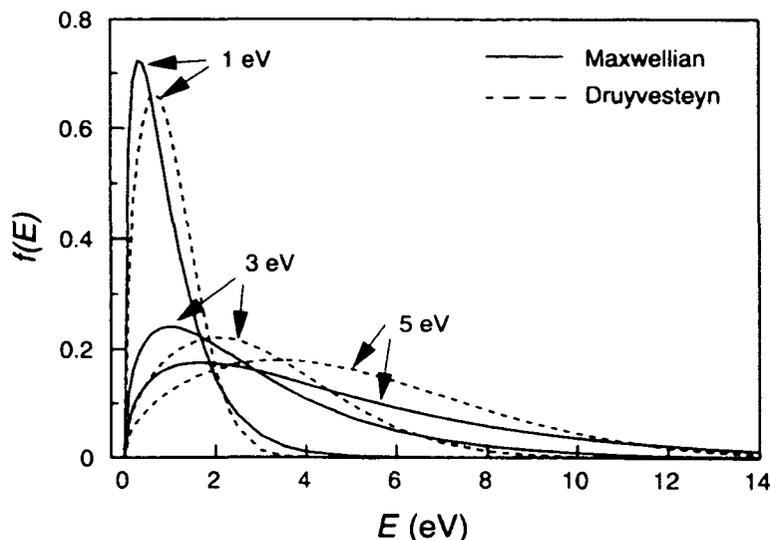


Abb. 3.2: Vergleich der Druyvesteyn– mit der Maxwellverteilung [40].

Das Maximum der Druyvesteyn – Verteilung liegt bei zu hohen Energien. Die in Abbildung 3.2 dargestellten Energieverteilungen haben alle dieselbe mittlere Energie. Streng genommen kann den Elektronen nur bei einer Maxwell – Verteilung eine Temperatur zugeordnet werden. Trotzdem wird den Elektronen üblicherweise bei elektrischen Gasentladungen eine Temperatur zugeordnet, auch wenn deren Energieverteilung von der Maxwell – Verteilung abweicht.

3.2.1.2 Stoßwirkungsquerschnitt, Stoßfrequenz und mittlere freie Weglänge

Die Häufigkeit eines Stoßvorganges im Plasma wird durch die Anzahldichte der Stoßpartner, ihre Geschwindigkeit und durch den Stoßwirkungsquerschnitt q bestimmt.

In der klassischen kinetischen Gastheorie wird der Stoßwirkungsquerschnitt zwischen zwei starren elastischen Kugeln A und B wie folgt definiert:

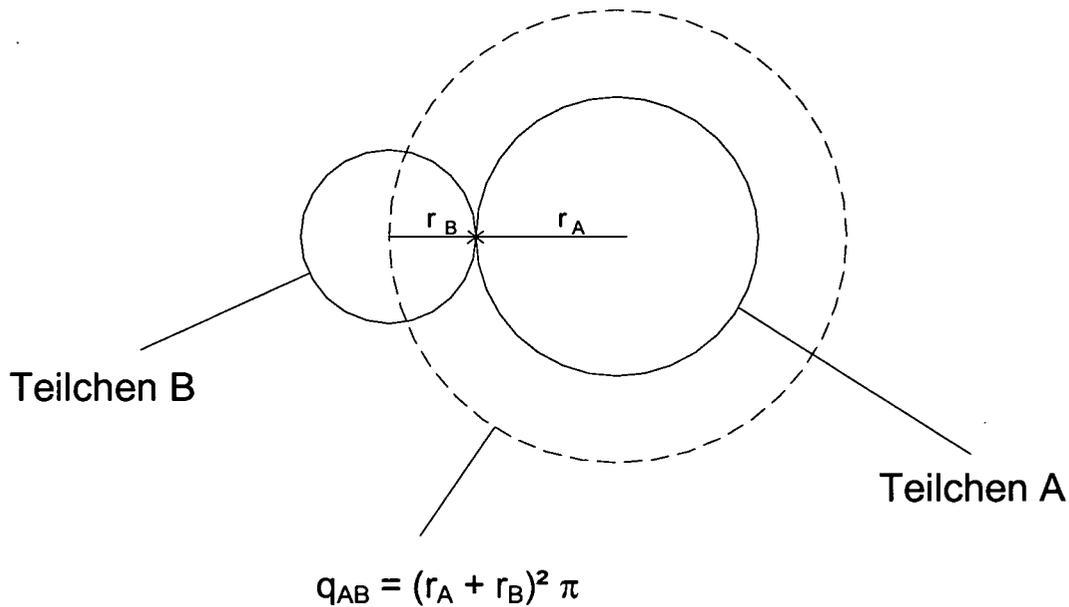


Abb. 3.3: Definition des Stoßwirkungsquerschnittes q_{AB} in der klassischen kinetischen Gastheorie.

Stößt ein Neutralatom mit einem gaskinetischen Radius r mit einem Elektron mit einem Radius r_e so sollte für den Stoßquerschnitt für Elektron – Atom – Stöße q_{ea} ($r_e \ll r$) gelten:

$$q_{ea} = r^2 \pi. \quad (3.6)$$

Die Querschnitte q_{ea} verändern sich aber stark mit der Translationsenergie der Elektronen. Die Abhängigkeit der Querschnitte langsamer Elektronen gegenüber Neutralatomen ist als *Ramsauer – Effekt* bekannt.

Die Stoßfrequenz ν_A des Teilchens A mit Teilchen B ist

$$\nu_A = q_{AB} V_{AB} N_B \quad (3.7)$$

wobei q_{AB} der in obiger Abbildung 3.3 definierte Stoßwirkungsquerschnitt, V_{AB} die Relativgeschwindigkeit der Teilchenart A zur Teilchenart B und N_B die Anzahldichte der Teilchenart B ist.

Der Reziprokwert von v_A gibt die mittlere Zeitdauer τ_A (= Relaxationszeit) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen des stoßenden Teilchens A an und ist somit

$$\tau_A = \frac{1}{v_A} = \frac{1}{q_{AB} V_{AB} N_B} \quad (3.8)$$

Während der Zeit τ_A legt das Teilchen A folgende freie Weglänge zurück:

$$\lambda_A = V_{AB} \tau_A = \frac{1}{q_{AB} N_B} \quad \dots\dots\dots \text{mittlere freie Weglänge} \quad (3.9)$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Kollisionsart unter bestimmten Bedingungen wird oft durch Wirkungsquerschnitte (-funktionen) oder Reaktionsraten bestimmt [3].

Um Wirkungsquerschnitte experimentell zu ermitteln, wird die Intensität eines primären Teilchenstrahls durch Streuung an Targetteilchen reduziert. Hat der einfallende Elektronenstrahl die Intensität I_0 und passiert er ein Gastarget mit der Dichte n_2 so lässt sich die Intensität des einfallenden Strahls nach einer gewissen Distanz x schreiben als

$$I(x) = I_0 \exp(-\sigma n_2 x) . \quad (3.10)$$

Ist der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\varepsilon)$ einer Anregung, einer Dissoziation oder einer Ionisation bekannt, kann man daraus eine makroskopische Reaktionsrate k folgendermaßen bestimmen:

$$\frac{dN_e}{dt} = N_e N_g \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_e(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.11)$$

- wobei
- N_e Elektronendichte
 - N_g Gasdichte
 - ε Energie
 - $v_e(\varepsilon)$ Geschwindigkeit der Elektronen
 - $f(\varepsilon)$ Verteilungsfunktion der Elektronenenergie.

Die Reaktionsrate k pro Volumeneinheit ist dann

$$k = \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_e(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon . \quad (3.12)$$

3.2.2 Anregung, Dissoziation und Ionisation

Atome und Moleküle können Energie nicht nur in Form von Translationsenergie aufnehmen. Sie können durch die Zufuhr einer bestimmten Menge Energie angeregt oder ionisiert werden. Die aufgenommene Energie trägt dann zur Erhöhung der inneren Energie des Teilchens bei.

Die zur Auslösung dieser Prozesse notwendige Energie kann auf verschiedene Weise zugeführt werden: mittels Elektronenstoß, Ionenstoß, Stoß mit Neutralteilchen oder durch Strahlung.

3.2.2.1 Elektronenstoß

In Glimmentladungsplasmen besitzen Elektronen Energien von einigen Elektronenvolt. Bei Stößen mit schweren Teilchen können diese angeregt, ionisiert oder dissoziiert werden. Diese Vorgänge spielen in der Chemie von Glimmentladungsplasmen eine wesentliche Rolle. Beim PACVD – Verfahren wird beispielsweise erreicht, dass die schichtbildenden Reaktionen schon bei Temperaturen unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts stattfinden (siehe Kapitel 2.6.3).

Folgende Reaktionen sind bekannt:

ANREGUNG



(*) bezeichnet einen angeregten Zustand.

Durch Stöße können Elektronen in Atomen, Molekülen und Ionen auf höhere Energieniveaus gelangen.

Bei Atomen können Anregungen nur in diskreten Energieschritten stattfinden. Die energetisch möglichen können übersichtlich in Termschemata (siehe Abb. 3.4) dargestellt werden. Angeregte Atome gehen normalerweise innerhalb von sehr kurzer Zeit (ca. 10^{-8} s) unter Freisetzung elektromagnetischer Strahlung wieder in den Grundzustand über.

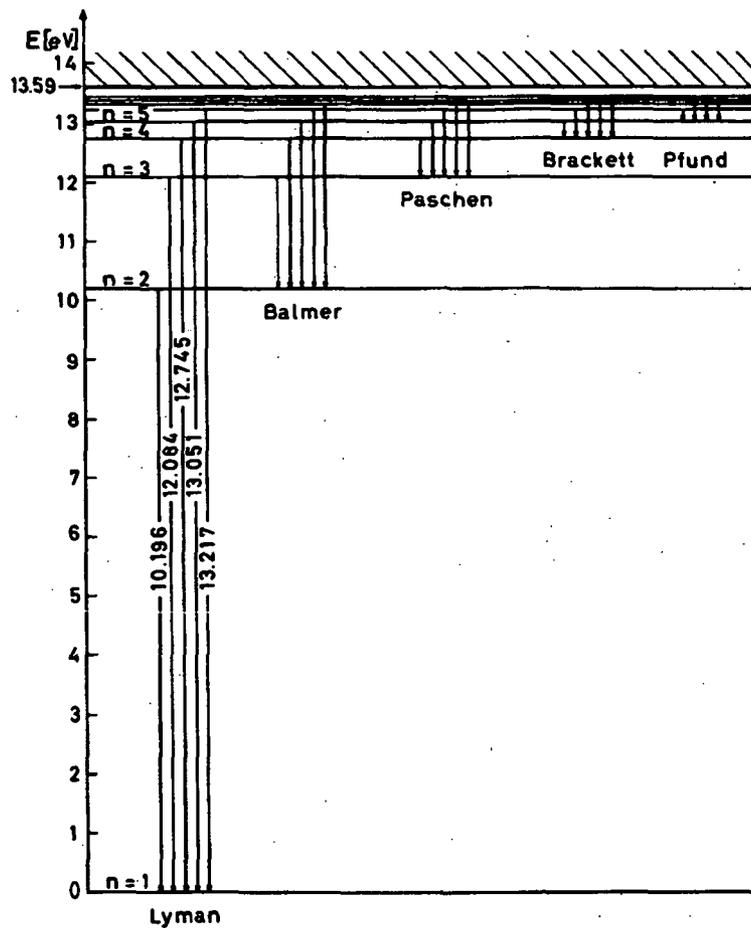


Abb. 3.4: Termschema des Wasserstoffatoms [41].

Hat das angeregte Atom nur verbotene Übergänge zu tieferen Niveaus, kann die Lebensdauer des angeregten Zustandes deutlich höher sein. Man spricht dann von metastabilen Zuständen.

DISSOZIATION



Bei Molekülen gibt es zusätzlich zur Ionisation und Anregung auch die Möglichkeit der Dissoziation, d. h. der Zerlegung der Moleküle. Anstatt den einfachen Termschemata werden Potentialkurven – Diagramme angegeben (siehe Abb. 3.5 und 3.6). Bei der Dissoziation können auch negative Ionen gebildet werden (siehe Kapitel 3.1.5).

Für Übergänge zwischen elektronisch angeregten Zuständen gilt das *Franck – Condon – Prinzip*, das besagt:

1. Während eines Elektronenstoßes ist eine Änderung der Lage der Kerne unwahrscheinlich, d. h. ein Elektronensprung erfolgt im Potentialkurvenschema senkrecht zur Abszisse (siehe Abb. 3.5).
2. Bei einem Elektronenübergang ändern die Kerne ihre Geschwindigkeit nicht, ihre kinetische Energie bleibt also gleich. Elektronenübergänge erfolgen daher bevorzugt zwischen Zuständen gleicher kinetischer Energie der Kerne (gleiche Schwingungsquantenzahl v) (siehe Abb. 3.6). [41]

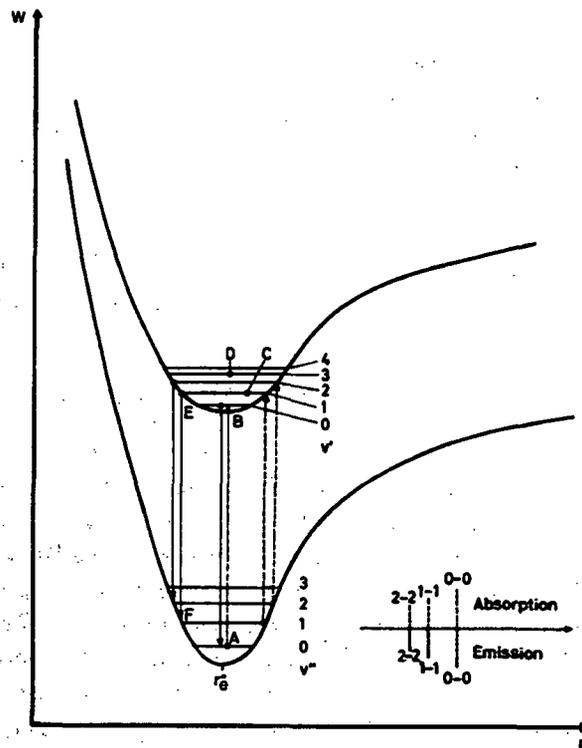


Abb. 3.5: Zum Franck – Condon – Prinzip bei gleicher Lage der Minima zweier Potentialkurven (d. h. Energieniveaus). r gibt die Lage der Kerne an [41].

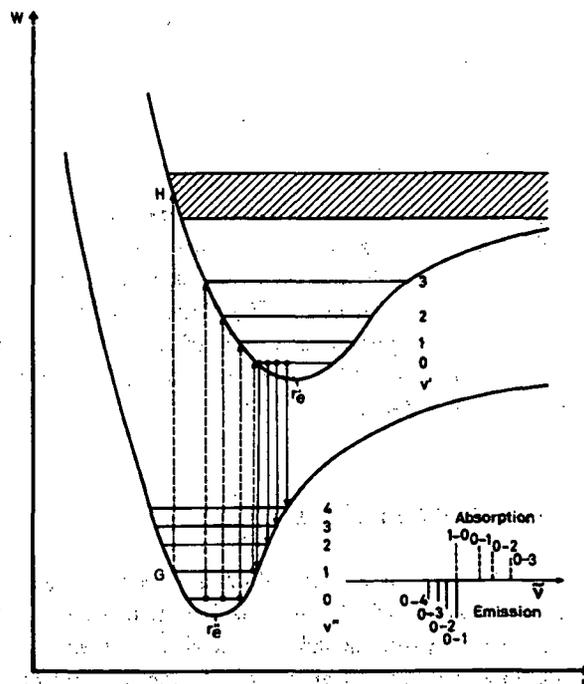
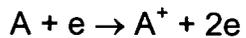


Abb. 3.6: Zum Franck – Condon Prinzip bei verschiedener Lage der Potentialminima [41].

DIREKTE IONISATION



Atome und Moleküle können durch Energiezufuhr ionisiert werden. Ionisierung ist durch Elektronenstoß, Ionenstoß, Strahlung oder durch Stoß mit Neutralteilchen möglich. Bei den hier behandelten Plasmen ist die Ionisation durch Elektronenstoß der bei weitem bedeutsamste Prozess [10]. Zur Ionisation von Atomen durch Elektronenstoß muss die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen mindestens gleich groß wie die Ionisationsenergie E_i sein (siehe Abb. 3.7).

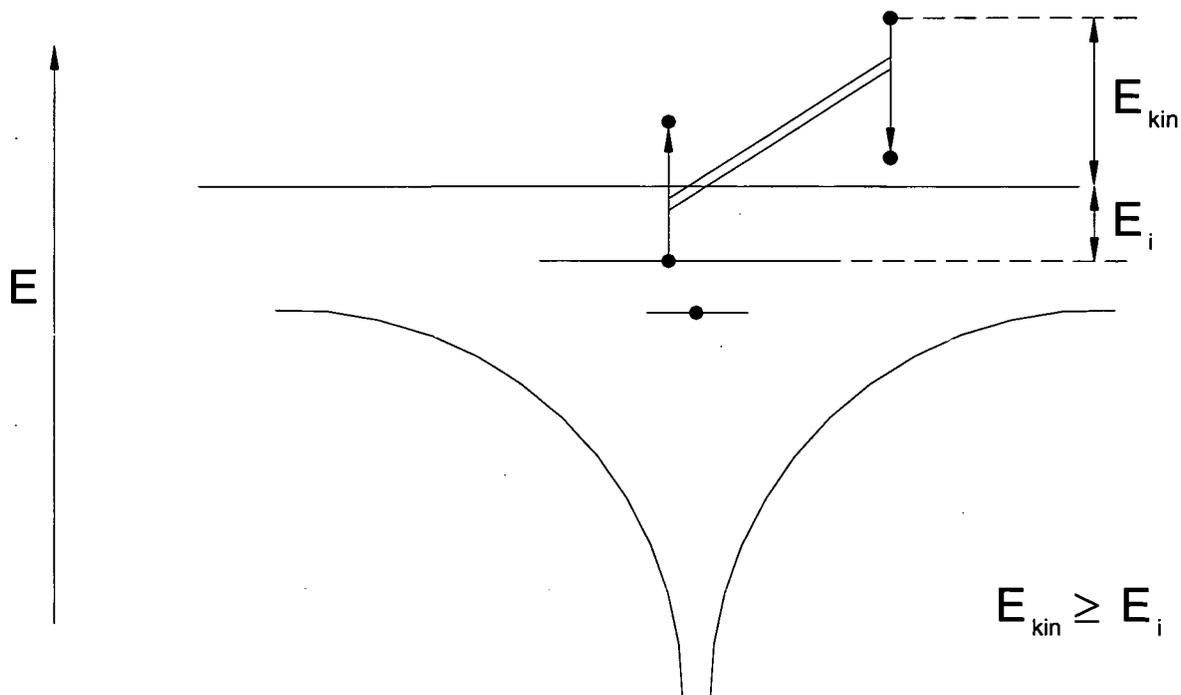


Abb. 3.7: Darstellung der Ionisation von Atomen durch Elektronenstoß.

Bei den Gasen liegt der Schwellenwert für Ionisation über 10 eV. Die Wirkungsquerschnitte steigen mit zunehmender Elektronenenergie steil an, mit einem Maximum bei etwa 100 eV (siehe Abb. 3.8).

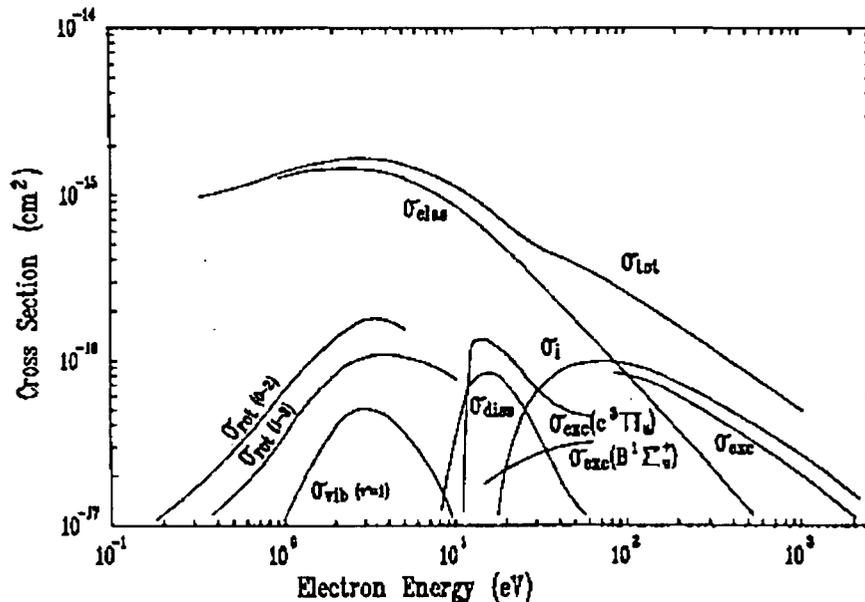
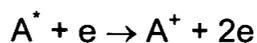


Abb. 3.8: Zusammenstellung verschiedener Wirkungsquerschnitte für molekularen Wasserstoff [42]. σ_{tot} totaler Wirkungsquerschnitt, σ_{elas} elastischer, σ_{rot} Rotations-, σ_{vib} Vibrations-, σ_{diss} Dissoziations-, σ_{exc} Anregungs-, σ_i Ionisationswirkungsquerschnitt.

KUMULATIVE IONISATION



DISSOZIATIVE IONISATION



Ist Dissoziation mit der Ionisation einzelner Bruchstücke verbunden, spricht man von dissoziativer Ionisation [3].

3.2.2.2 Stoß mit Ionen oder Neutralteilchen

Im Inneren von (kalten) Glimmentladungsplasmen gewinnen Ionen nicht genügend Translationsenergie, um durch Stoßprozesse elektronische Anregung oder Ionisation zu verursachen, da die elektrischen Feldstärken dort zu schwach sind. Anders jedoch in der Plasmarandschicht und vor allem im Kathodenfall, wo der Feldgradient hoch ist. Dort gewinnen Ionen genügend kinetische Energie um Reaktionen zu verursachen. Durch Ladungsaustausch im Kathodenfall können auch „schnelle“ Neutralteilchen erzeugt werden, die ihrerseits wieder Reaktionen verursachen können. Die wichtigsten Anregungs- und Ionisationsprozesse sind:

THERMISCHE ANREGUNG UND IONISATION

ist nur in heißen Plasmen möglich.

PENNING IONISATION



Dieser Ionisationsprozess wird durch die Kollision metastabiler Teilchen mit Neutralteilchen verursacht. Der metastabile Stoßpartner hat eine höhere Anregungsenergie als die Ionisationsenergie des Neutralteilchens. Die Differenz zwischen der Anregungsenergie und der Ionisationsenergie geht in kinetische Energie des Elektrons über.

Ist in Gleichung (3.18) A ein Molekül, dann ist auch dissoziative Ionisation möglich.

IONISATION DURCH STOSS VON ANGEREGTEN TEILCHEN



Die Wirkungsquerschnitte für Ionisation durch schnelle Ionen und schnelle Atome steigen im Gegensatz zu den Elektronen auch bei Energien über 100 eV noch weiter an.

3.2.2.3 Anregung und Ionisation durch Strahlung

In optisch „dünnen“ Plasmen, in denen die Besetzungsdichte der angeregten Niveaus ja klein ist, kann nur eine Anregung vom Grundzustand aus erfolgen.

Die Wirkungsquerschnitte für Anregung und Ionisation durch Strahlung haben eine Schwellenenergie. Überschüssige Energie wird in kinetische Energie der Elektronen umgewandelt.

3.2.3 Rekombinationen

Fängt ein positives Ion ein Elektron ein, verliert es seine Ladung. Diese Neutralisierung wird Rekombination genannt. Die im Plasma erzeugten geladenen Teilchen können entweder in der Gasphase oder an der Oberfläche rekombinieren. Im allgemeinen wird bei Gasentladungsprozessen bei geringem Druck je nach Wirkungsquerschnitten die Rekombination an den Oberflächen überwiegen. Bei höherem Druck, oder bei Volumenprozessen mit hohem Wirkungsquerschnitt kann die umgekehrte Situation auftreten. Die Rekombination und die Diffusion zu den Wänden sind die Hauptverlustmechanismen von Ladungsträgern in Plasmen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Rekombination auftritt, hängt hauptsächlich von der Möglichkeit ab, die frei werdende Energie zu absorbieren [3]. Grundsätzlich gibt es Ion – Elektron Rekombination und Ion – Ion – Rekombination. Im Detail kann folgendermaßen unterschieden werden:

3.2.3.1 Ion – Elektron – Rekombination

STRAHLUNGSREKOMBINATION



Ein einfach positives Ion wird durch Einfangen eines Elektrons neutralisiert. Die frei werdende Energie wird als Photon abgestrahlt.

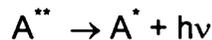
Da die Wirkungsquerschnitte für diese Reaktion gering sind, kommt ihr eher wenig Bedeutung zu.

DREITEILCHENREKOMBINATION



Ein einfach positives Ion und zwei Elektronen treffen zusammen. Es entsteht ein neutrales Teilchen sowie ein Elektron, auf das die frei werdende Energie als kinetische Energie übertragen wird. Schon bei mäßigen Plasmadichten ist diese Form der Rekombination viel wahrscheinlicher als die Strahlungsrekombination.

DIELEKTRONISCHE REKOMBINATION



(**) bezeichnet einen zweifach angeregten Zustand.

DISSOZIATIVE REKOMBINATION



Ein Molekülion und ein Elektron reagieren zu zwei neutralen Bruchstücken, auf die die freiwerdende Energie als kinetische Energie übertragen wird. Diese Reaktion läuft sehr schnell ab und dominiert zumeist die Rekombination von Molekülen.

3.2.3.2 Ion – Ion – Rekombination

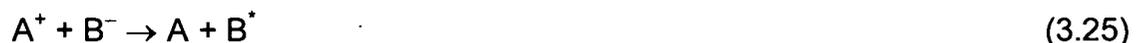
Wie oben erwähnt sind zwischen positiven und negativen Ionen ebenfalls Rekombinationsprozesse möglich, und zwar

STRAHLUNGSREKOMBINATION



Der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion ist im Vergleich zu anderen Rekombinationsreaktionen relativ klein.

GEGENSEITIGE NEUTRALISATION



Diese Reaktion ist insofern wichtig, als sie zumeist der dominante Mechanismus für den Verlust von negativen Ionen in einer Gasentladung mit geringem Druck ist [6]. Die Wirkungsquerschnitte werden für schwere Teilchen bei thermischen Energien sehr groß.

DREITEILCHENREKOMBINATION

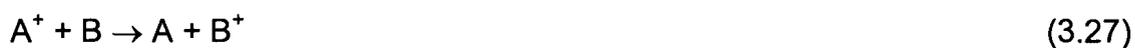


3.2.4 Ionen – Molekül – Reaktionen

Das sind chemische Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Atomen oder Molekülen in der Gasphase. Es treten keine freien Elektronen auf. Der grundsätzliche Unterschied zu neutralen Reaktionen besteht in der Anziehung zwischen Ion und induziertem oder permanentem Dipolmoment im Neutralteilchen. Die Reaktionsraten sind mehrere Größenordnungen höher als jene von Reaktionen neutraler Reaktionspartner. Die große innere Energie der Ionen (Ionisationsenergie) ermöglicht auch die Bildung stark endothermer Reaktionsprodukte, die in gewöhnlichen chemischen Prozessen nur bei sehr hohen Temperaturen gebildet werden. Daher können solche Reaktionen die chemischen Vorgänge in einem Plasma auch bei sehr kleinem Ionisationsgrad bestimmen. Der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion eines Ions mit einem Neutralteilchen ergibt sich aus der Langevin – Theorie [43].

Diese Reaktionen können nach Art der Reaktion bzw. der Reaktionspartner in verschiedene Gruppen eingeteilt werden:

LADUNGSAUSTAUSCH zwischen einfach geladenem Ion und Reaktionspartner



Diese Reaktionen sind schnell wenn sie exotherm bzw. resonant ablaufen. Resonant bedeutet, dass das Ein- (in Gleichung 3.27 A^+) und das Ausgangsprodukt (in Gleichung 3.27 A) etwa gleiche Energieniveaus haben.

CLUSTERBILDUNG



ION – ATOM – AUSTAUSCH



SWITCHING



KOMPLEXE UMGRUPPIERUNGEN kommen sehr selten vor.

3.2.5 Reaktionen mit negativen Ionen

3.2.5.1 Erzeugung negativer Ionen – Attachment

Negative Ionen entstehen durch Anlagerung eines Elektrons an ein neutrales Teilchen. Dieser Elektroneneinfang wird *Attachment* genannt. Viele neutrale Atome haben eine positive Elektronenaffinität ϵ_{aff} , die Reaktion



ist exotherm mit einer Energie ϵ_{aff} . Ist ϵ_{aff} negativ, dann ist das negative Ion instabil gegen Autodetachment [43]. Ähnliches Verhalten findet man für negative Molekülionen. Ein stabiles AB^- - Ion existiert, wenn die Energie des Grundzustandes geringer ist als jene von AB . Da dies im allgemeinen für stark elektronegative Gase mit großer Elektronennegativität wie z. B. Sauerstoff oder Halogene zutrifft, werden negative Ionen meist von solchen Elementen gebildet. Bei der Bildung negativer Ionen müssen diese durch Abgabe von Energie stabilisiert werden. Das kann erfolgen durch:

STRAHLUNGSATTACHMENT



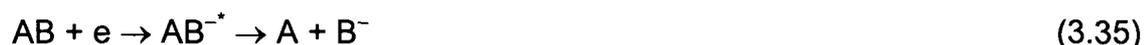
DREITEILCHENATTACHMENT



STOSSATTACHMENT



DISSOZIATIVES ATTACHMENT



DIELEKTRONISCHES ATTACHMENT



ELEKTRONENTRANSFER



IONENPAARERZEUGUNG



3.2.5.2 Vernichtung negativer Ionen – Detachment

Der Umkehrprozess des Attachments ist die Vernichtung negativer Ionen und wird *Detachment* genannt. Dabei wird ein Elektron frei. Die wichtigsten Prozesse sind:

ASSOZIATIVES DETACHMENT



PHOTO – DETACHMENT



STOSS – DETACHMENT



DISSOZIATIVES PHOTO – DETACHMENT



3.2.6 Transportphänomene im Plasma

Die wesentlichen Transportphänomene für Teilchen im Plasma sind Drift und Diffusion. Eine spezielle Kombination beider Prozesse ist die sogenannte ambipolare Diffusion. Während die Diffusion alle Arten von Teilchen betrifft, ist die Drift die gerichtete Bewegung der geladenen Teilchen im elektrischen Feld.

3.2.6.1 Diffusion

Darunter versteht man thermisch ermöglichte Wanderungen individueller Teilchen (Atome, Ionen) über Entfernungen, die deutlich größer als ein Atomabstand sind [44]. Die Diffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten D bestimmt, der von der Natur der betrachteten Teilchensorte, von der Natur und vor allem Dichte des umgebenden Gases und von der Temperatur abhängt. Im isothermen Fall gilt für ideale Gase das bekannte Fick'sche Diffusionsgesetz

$$\text{Diffusionsstrom:} \quad J = -D\nabla n \quad (3.43)$$

$$\text{Fick'sche Diffusionsgleichung:} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad (3.44)$$

wobei n die Teilchendichte angibt.

3.2.6.2 Drift

Die Drift ist die gerichtete Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Feld. Ist die mittlere freie Weglänge ausreichend klein verglichen zu den betrachteten Abmessungen, nehmen die geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld mit einer Feldstärke E eine mittlere Geschwindigkeit v_d (= Driftgeschwindigkeit) an, für die gilt

$$v_d = \mu E. \quad (3.45)$$

μ ist die sogenannte Beweglichkeit. Diese ist invers proportional zur Gasdichte N und hängt zusätzlich von der Art des driftenden Teilchens und der Art des Hintergrundgases sowie von der reduzierten Feldstärke E/N ab.

3.2.6.3 Ambipolare Diffusion

In einem stationären Plasma mit positiven Ionen und Elektronen als Ladungsträger haben die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse einen wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten als die Ionen. Dadurch würde die Quasineutralität des Plasmas nach sehr kurzer Zeit durch selektiven Verlust der Elektronen verloren gehen. Dieser Prozess erzeugt ein aus dem Plasmainternen nach außen gerichtetes elektrisches Feld, das Ionen zusätzlich zur Diffusion nach außen driften lässt, während für Elektronen die Driftgeschwindigkeit der Diffusion entgegengesetzt ist und diese kompensiert (siehe Abb. 3.9). Insgesamt ergibt sich im Gleichgewicht ein Diffusionsprozess, bei dem Elektronen und Ionen scheinbar denselben Diffusionskoeffizienten haben. Dieser Vorgang wird *ambipolare Diffusion* genannt. Sie ist die Kombination von Drift und Diffusion in quasineutralen Plasmen. Der entsprechende ambipolare Diffusionskoeffizient D_a ist für Plasmen im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht mit nur einer Ionensorte doppelt so hoch wie der entsprechende Diffusionskoeffizient der Ionen D_i

$$D_a \approx 2 D_i. \quad (3.46)$$

Ansonsten hängt er auch von der Elektronentemperatur ab.

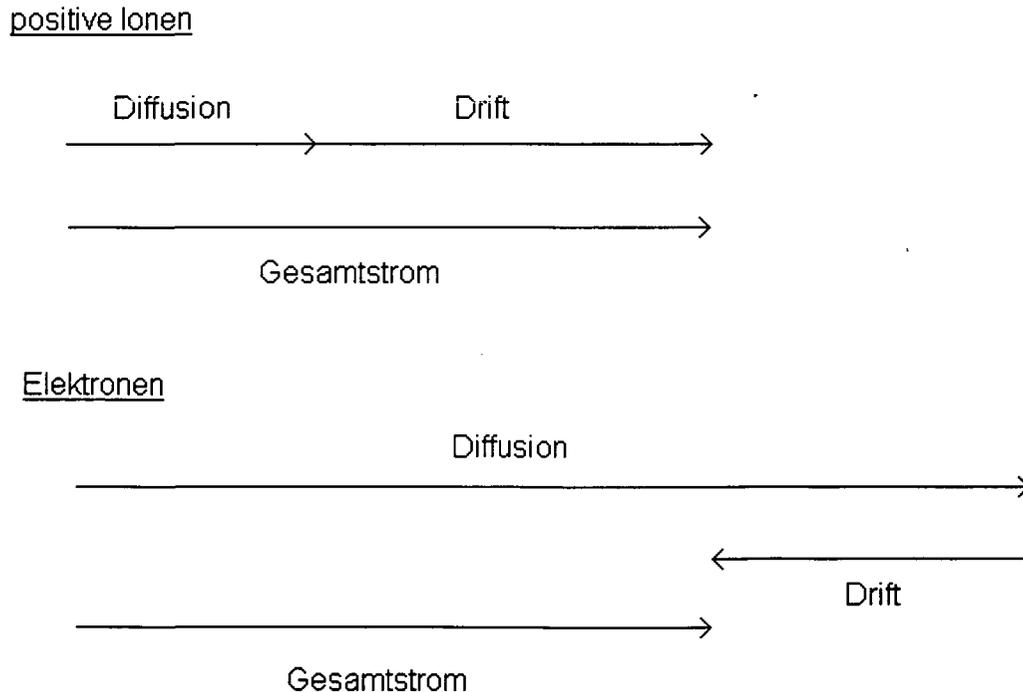


Abb. 3.9: Ambipolare Diffusion.

3.3 Überblick über das Programmpaket CHEMKIN

CHEMKIN ist ein Programmpaket zum Modellieren elementarer Gasphasenkinetik. Es setzt sich zusammen aus

- dem „Interpreter“ (= ein Programm),
- der „Chemkin Unterprogramm-bibliothek“ (= FORTRAN – Programme)
- der „Thermodynamischen Datenbank“ (= eine Textdatei)
- dem „Linking – File“ (= eine Datei).

Der Interpreter liest die vom User eingegebene symbolische Beschreibung des zu berechnenden Reaktionsmechanismus. Der Mechanismus beinhaltet im wesentlichen Informationen über verwendete Spezies, Reaktionen und Reaktionsraten. Das Ergebnis des Interpreters wird an die Unterprogramm-bibliothek weitergegeben.

Die Unterprogramm-bibliothek ist eine Zusammenstellung von über 100 FORTRAN – Unterprogrammen, die Informationen über thermodynamische Eigenschaften und chemische Produktionsraten liefern.

CHEMKIN umfasst 9 Anwendungsprogramme, die weiter unten kurz beschrieben sind. Diese Anwendungsprogramme benötigen folgende **Utilities**:

CHEMKIN: Interpreter und Unterprogramm-bibliothek für die Untersuchung von Gasphasenchemie und Plasmakinetik.

SURFACE CHEMKIN: Interpreter und Unterprogramm-bibliothek für die Untersuchung von heterogener chemischer Kinetik an Grenzflächen zwischen Gasen und Festkörpern.

Thermodynamic Database: Zur Erfassung von Polynomfits zur Temperatur für Enthalpie, spezifische Wärme sowie Entropie der Spezies.

TRANSPORT: Vermittlungssystem und Unterprogramm-bibliothek für die Auswertung von Gasphasen und Transporteigenschaften von Mischgasen, beinhaltend Diffusionskoeffizienten, Viskositäten und thermische Leitwerte von Spezies und Mischungen aus diesen Spezies.

TRANSPORT Database: Erfassung von Molekülparametern, die bei der Berechnung von Transporteigenschaften gebraucht werden.

TWOPNT: Zum Lösen von Zweipunkt – Grenzwertproblemen mittels Newtonscher Näherungsmethode.

EQUIL: Programm zum Berechnen des Gleichgewichtsstatus von Systemen mit idealen Gasen.

Die CHEMKIN – Anwendungsprogramme sind

AURORA: Programm zum Berechnen von zeitabhängigen oder zeitunabhängigen Eigenschaften eines gut durchmischten Reaktors für thermische Chemie oder Plasmachemie.

CRESLAF: Programm zum Modellieren von laminaren, chemisch reagierenden Flüssen durch Röhren.

OPPDIF: Programm zum Modellieren von gegenläufigen Flüssen.

PLUG: Programm für die Analyse von Strömungsreaktoren mit Gasphasen- und Oberflächenchemie.

PREMIX: Programm zum Modellieren von gleichbleibenden, laminaren, eindimensionalen, vorgemischten Flammen.

SENKIN: Programm zum Berechnen der Zeitentwicklung von homogener Gasphasenkinetik mit sensitiver Analysis.

SHOCK: Programm zum Berechnen chemischer Eigenschaften hinter einfallenden und reflektierten Schockwellen.

SPIN: Programm zum Modellieren von eindimensionalen CVD – Reaktoren.

SURFTHERM: Programm zum Analysieren von thermischen und kinetischen Daten in chemischen Gas – Oberflächenmechanismen.

Aus dieser Vielzahl von Utilities und Anwendungsprogrammen ist die Komplexität des Programmpakets CHEMKIN ersichtlich. In Abb. 3.10 ist schematisch gezeigt, wie CHEMKIN arbeitet und die nötige Verbindung zwischen Anwendungen und chemischen Informationen herstellt. Die wichtigsten Softwarekomponenten sind die Vermittlungssysteme, die Unterprogrammbibliotheken, die Anwendungsmodelle und die Datenbanken.

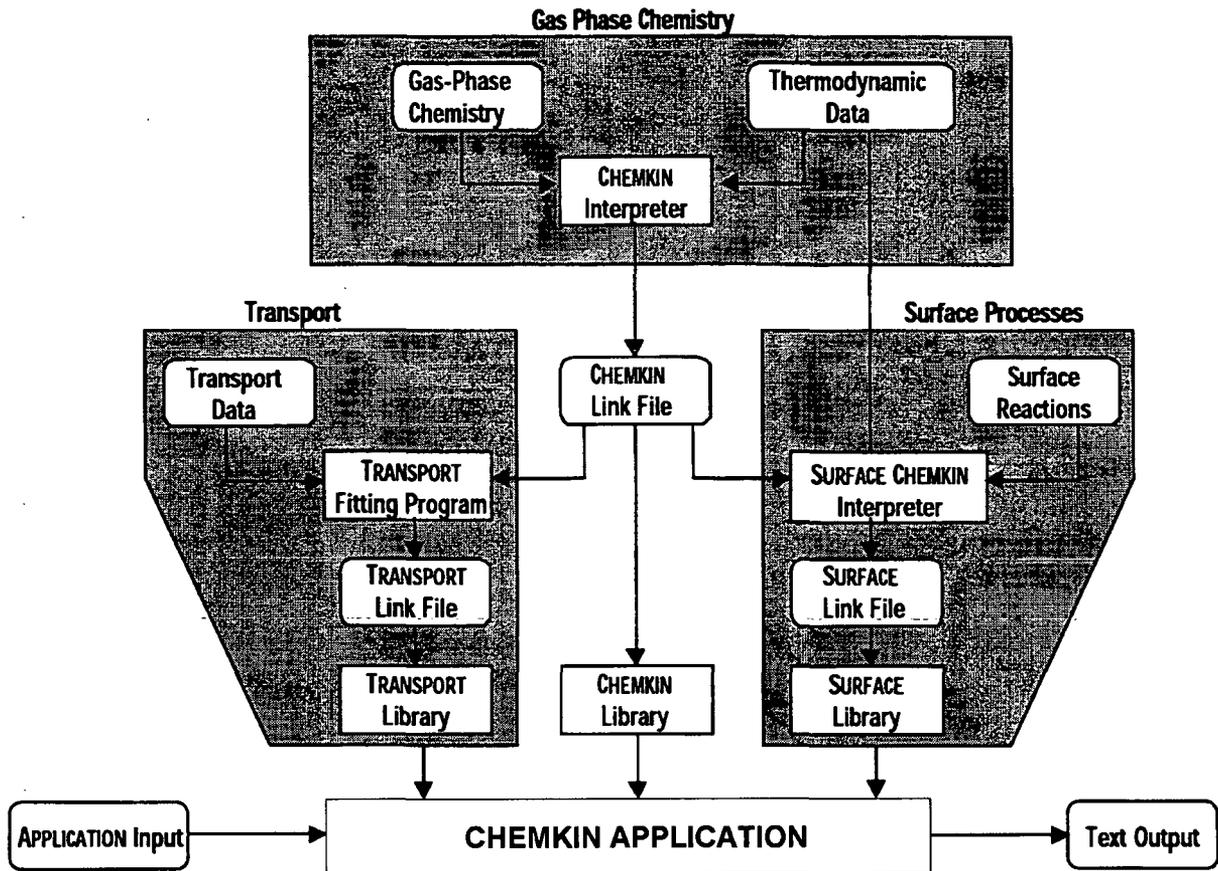


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Kommunikation zwischen Vermittlungssystemen, Unterprogrammbibliotheken, Anwendungsmodelle und Datenbanken für ein typisches Anwendungsmodell.

Vermittlungssysteme beinhalten den CHEMKIN Interpreter, den SURFACE CHEMKIN Interpreter und das TRANSPORT - Fitting Programm. Die Vermittlungssysteme lesen Informationen, die entweder direkt vom User oder von einer CHEMKIN Datenbank oder von beiden bereitgestellt wird. Die Eingabedaten des Users teilen dem Vermittlungssystem mit, welche Spezies vorkommen und welche Reaktionen zwischen den Spezies ablaufen können. Die Vermittlungssysteme analysieren die Informationen des Users, stellen Informationen über die Eigenschaften der Spezies aus den Datenbanken zusammen und berechnen alle zusätzlichen chemischen Informationen, die von der Anwendung benötigt werden und daher von vornherein bestimmt sein müssen. Diese Informationen werden dann in „Linking Files“ gespeichert, die später von den CHEMKIN - Unterprogrammbibliotheken eingesehen werden können. Der CHEMKIN Interpreter muss den anderen Vermittlern immer vorgehen, da er Informationen bereitstellt, die von den anderen zum Teil benötigt werden.

Unterprogrammbibliotheken beinhalten die CHEMKIN Gasphasenbibliothek, die SURFACE CHEMKIN Bibliothek und die TRANSPORT Bibliothek. Jede dieser Bibliotheken beinhaltet eine Initialisierungsroutine, die die Information im „Linking File“ liest, die Informationen in Datenfeldern speichert und diese Datenfelder zur Anwendung zurückschickt.

Die CHEMKIN Gasphasenbibliothek beinhaltet Routinen, die Informationen über die Elemente, Spezies, Reaktionen, Werte von physikalischen Konstanten, Berechnungen der Zustandsgleichungen und Einheitenumrechnungen, thermodynamische Eigenschaften, Berechnungen von chemischen Produktionsraten, Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen beinhalten.

Die SURFACE CHEMKIN Bibliothek enthält Routinen, die ähnliche Funktionen für die Oberflächenchemie bieten.

Die TRANSPORT Bibliothek enthält Routinen, die Transporteigenschaften von Gasphasenspezies und Gasgemischen berechnen.

Detailliertere Angaben über den Aufbau und Funktion des Programmpakets CHEMKIN finden sich in [45].

3.4 Elemente des Modells

Die Reaktionen und die zugehörigen Daten wurden im wesentlichen von [46] übernommen mit Berücksichtigung des wichtigsten Einflusses eines Plasmas, der H_2 – Dissoziation durch Elektronenstoß (siehe Kapitel 3.4.5).

3.4.1 Bilanzgleichungen für die Gasphase

Um ein Problem mit CHEMKIN zu behandeln wird von Bilanzgleichungen (wie z. B. Gleichung 3.47), die das Verhalten eines individuellen Systems beschreiben, ausgegangen.

Die Massenbilanz für eine chemische Spezies mit dem Index k an einem bestimmten Ort im Gasraum eines isobaren Reaktors kann wie folgt formuliert werden [47]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_k) = \dot{\omega}_k W_k - \bar{\nabla}[\rho Y_k (\bar{u} + \bar{v}_k)] \quad (3.47)$$

wobei ρ Massendichte der Gasmischung

Y_k Massenbruch der k -ten Spezies; $\sum_k Y_k = 1$

$\dot{\omega}_k$ molare Nettoproduktionsrate der k -ten Spezies durch chemische Reaktionen [mol/cm³ s]

W_k Molmasse der k -ten Spezies

\bar{u} Geschwindigkeit der Gasmischung

\bar{v}_k Diffusionsgeschwindigkeit der k -ten Spezies

Die zeitliche Zunahme der Massendichte der k -ten Spezies in einem bestimmten Volumen (linke Seite von Gleichung 3.47) ist also gleich der Produktion (g/cm³ s) durch Reaktionen in diesem Volumen, vermindert um den Nettomassenfluss aus dem Volumen aufgrund von Konvektion und Diffusion.

Weiters gilt die allgemeine Gasgleichung, die die Massendichte mit der mittleren Molmasse \bar{W} verknüpft:

$$\rho = \frac{p\bar{W}}{RT} \quad (3.48)$$

$$\text{mit } \bar{W} = \sum_k X_k W_k = \frac{1}{\sum_k \frac{Y_k}{W_k}} \quad (3.49)$$

Für den Molenbruch X_k gilt:

$$X_k = \frac{\bar{W} Y_k}{W_k}, \text{ wobei natürlich } \sum_k X_k = 1. \quad (3.50)$$

Aus den Bilanzgleichungen erhält man Differentialgleichungssysteme, für deren Lösung im allgemeinen fertige Codes aus einer Unterprogrammbibliothek verwendet werden. Die Unterprogrammbibliotheken werden vom Chemkin – Interpreter über die „Linking – Files“ aufgerufen (siehe Kapitel 3.3).

Der Chemkin – Interpreter benötigt die Angabe der chemischen Elemente, die in der zu behandelnden Problemstellung auftreten, und die aus ihnen aufgebauten Spezies, die zu berücksichtigen sind. Für diese Spezies können in weiterer Folge zwei Arten von Informationen angegeben werden: thermodynamische Daten und ein Reaktionsmechanismus.

3.4.2 Thermodynamische Daten

Die thermodynamischen Daten – spezifische Wärme bei konstantem Druck, Enthalpie und Entropie bei 1 bar – für eine Spezies werden vom Interpreter defaultmäßig einer Datenbank entnommen. Diese Sammlung umfasst verschiedene Spezies aus dem Bereich der Verbrennung und CVD. Ist eine bestimmte Spezies in dieser Datenbank nicht enthalten oder sollten davon abweichende thermodynamische Daten benutzt werden, so müssen diese dem Interpreter im Format der Datenbank bekannt gegeben werden.

Dieses Format wurde mit geringfügigen Änderungen von der Datenbank eines Programms der NASA [48] übernommen.

Ein Eintrag der Datenbank enthält das Symbol, die Summenformel und den Aggregatzustand der Spezies sowie drei Temperaturwerte, die zwei aneinandergrenzende Temperaturbereiche (Default: 300 – 1000 und 1000 – 5000 K) festlegen, jeweils sieben Polynomkoeffizienten für jeden der beiden Temperaturbereiche (also 14 Zahlenwerte). Die ersten fünf dieser Koeffizienten beschreiben das Temperaturverhalten von c_p^0/R (bei 1 bar) als Polynom vierten Grades. Die zwei restlichen Werte werden für die Polynomentwicklung für H^0/R und S^0/R benötigt.

Die Polynomentwicklung für die Wärmekapazität, die Bindungswärme und die Entropie ist

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (3.51)$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (3.52)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (3.53)$$

3.4.3 Mechanismus

Der Mechanismus besteht aus Reaktionsgleichungen für die zuvor definierten Spezies in der üblichen Notation (z. B. $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$). Rechts davon werden die drei Arrheniusparameter A , β , E_a der jeweiligen Reaktion angegeben (siehe Gleichung 3.56 in Kapitel 3.4.4).

Die Daten, die dem CHEMKIN – Interpreter mitgeteilt werden müssen, sind natürlich in einer bestimmten Form anzugeben. Auf diese Form soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

3.4.4 Ratenbeziehungen

Die Beziehung zwischen Reaktionsrate q (= Umsatz pro Volums- und Zeiteinheit) und Geschwindigkeitskonstante k (= Ratenkoeffizient) einer bimolekularen Gasphasenreaktion (siehe Gleichung 3.5) ist gegeben durch

$$q = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (3.54)$$
$$= -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt},$$

wobei $[A]$, $[B]$, $[C]$ und $[D]$ die molare Konzentration der Reaktanten bzw. Produkte.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von bimolekularen Reaktionen wird sehr oft in der Arrheniusform ausgedrückt:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (3.55)$$

Die Aktivierungsenergie E_a lässt sich für viele Reaktionen des Typs (Gleichung 3.5) als jene von den Reaktanten thermisch aufzubringende Energie deuten, die zur Bildung des „aktivierten Komplexes“ AB^* (siehe Kapitel 3.2.2) erforderlich ist, durch dessen Zerfall die Produkte $\text{C} + \text{D}$ oder bei reversiblen Reaktionen auch wieder die Reaktanten $\text{A} + \text{B}$ entstehen.

Der präexponentielle Faktor A in Gleichung 3.55 weist manchmal ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit auf. Diese wird üblicherweise durch eine Potenz β der Temperatur ausgedrückt. Damit kann die Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen geschrieben werden als

$$k = AT^\beta e^{-E_a/RT} \quad (3.56)$$

Die Arrheniusparameter A, β und E sind CHEMKIN als Eingabedaten anzugeben.

Ist eine Reaktion reversibel (d. h.: $A + B \leftrightarrow C + D$), so ist im Gleichgewicht das Verhältnis der Konzentrationen von Produkten und Reaktanten ($[A]_{eq} \dots [D]_{eq}$) durch eine Konstante, die Gleichgewichtskonstante K_c gekennzeichnet, die gleichzeitig das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der „Hinreaktion“ k zu der der „Rückreaktion“ k' ($\neq 0$) ist:

$$K_c = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{k}{k'} \quad (3.57)$$

Das Gleichgewicht kann auch durch die Verhältnisse der Partialdrücke ($p_A \dots p_D$) zum Standarddruck p_0 gekennzeichnet werden:

$$K_p = \left\{ \frac{(p_C/p_0)(p_D/p_0)}{(p_A/p_0)(p_B/p_0)} \right\}_{eq} \quad (3.58)$$

Für p_0 ist die molare freie Enthalpie der Reaktion im allgemeinen mit 1 atm definiert.

Somit ist für die angegebene Reaktion $K_c = K_p$. Unterscheiden sich die Summen der stöchiometrischen Koeffizienten von rechter und linker Seite der Reaktionsgleichung, so sind K_c und K_p einander mit einem Faktor proportional, der sich durch die Umrechnung von Druck in molare Konzentration $[A] = p_A/RT$ ergibt.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen (3.57) und (3.58) ist, dass die Reaktionsteilnehmer der idealen Gasgleichung gehorchen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Änderung der freien Enthalpie Null. Daraus kann abgeleitet werden [49], dass K_p durch die molare freie Enthalpie der Reaktion bei Standarddruck (1 atm, Index 0) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ bestimmt ist:

$$K_p = e^{-\Delta G^0 / RT} \quad (3.59)$$

Mit $\Delta G^0 = 0$ ist demnach auch $K_p = 1$ und somit sind im Gleichgewicht die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion gleich groß, sofern k und k' dieselben Einheiten besitzen, d. h. die Reaktion molerhaltend ist.

Die Produktionsrate \dot{w}_k einer Spezies in einer Bilanzgleichung ist über

$$\dot{w}_k = \frac{dc_k}{dt} = \sum_i (v'_{ki} - v_{ki}) q_i \quad (3.60)$$

durch die Nettoumsätze q_i [mol/cm³ s] der diese Spezies beinhaltenden Reaktionen (vgl. Gleichung 3.54) und Rückreaktionen (vgl. Gleichung 3.57) gegeben:

$$q_i = k_i \prod_k [k]^{v_{ki}} - k'_i \prod_k [k]^{v'_{ki}} \quad (3.61)$$

wobei $[k]$ Konzentration der k -ten Spezies. $[k] = X_{kp}/RT$ [mol/cm³].

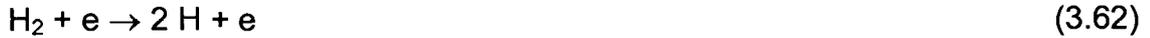
v'_{ki} , v_{ki} stöchiometrische Koeffizienten der Reaktanten bzw. der Produkte der i -ten Reaktion

k_i , k'_i Geschwindigkeitskonstante der i -ten Reaktion bzw. ihrer Umkehrreaktion

Die Berechnung der \dot{w}_k kann mit Hilfe der in der CHEMKIN – Programmbibliothek vorgesehenen Routinen erfolgen.

3.4.5 Einfluss des Plasmas: H₂ – Dissoziation durch Elektronenstoß

Der wesentlichste Effekt des Plasmas für die Gasphasenchemie ist die Erzeugung von atomarem Wasserstoff durch Elektronenstoßdissoziation:



Wie in Kapitel 3.2.2.1 dargestellt, gilt für Übergänge zwischen elektronisch angeregten Zuständen das Franck – Condon – Prinzip. In Abb. 3.11 ist der hier betrachtete Übergang gekennzeichnet.

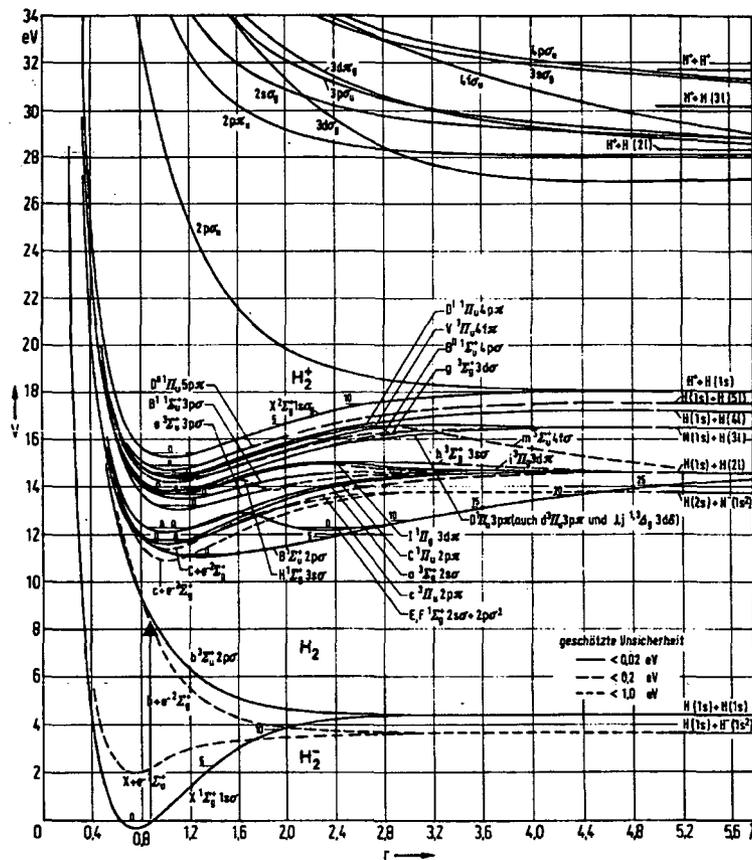


Abb. 3.11: Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls und seiner Ionen H₂⁺ und H₂⁻ [50]. Die hier behandelte Anregung ist mit einem roten Pfeil markiert.

Je nach dem Elektronenzustand des intermediär entstehenden, angeregten H_2 – Moleküls können dabei nicht nur H – Atome im Grundzustand, sondern auch in angeregten Zuständen erzeugt werden. Der Wirkungsquerschnitt σ dieser Prozesse ist mit guter Genauigkeit bekannt [51]. Die Schwellenenergie für die Dissoziation in zwei H – Atome im Grundzustand liegt bei 8,5 eV. Darüber steigt der Wirkungsquerschnitt steil auf seinen Maximalwert (ca. $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bei 20 eV) an, jenseits dieses Werts fällt er stark ab (100 eV: $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$). Die Prozesse für angeregte Fragmente haben höhere Schwellenenergien und kleinere maximale Wirkungsquerschnitte.

Bei dem für Glimmentladungsplasmen typischen Wert von $kT_e \approx 1 \text{ eV}$ hängt der mittlere Wirkungsquerschnitt $\langle \sigma v \rangle$ unter der (nur annähernd richtigen) Voraussetzung einer Boltzmannverteilung sehr stark von kT_e ab: $\langle \sigma v \rangle \leq 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ bei 1 eV und schon $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ bei 2 eV (siehe Abb. 3.12).

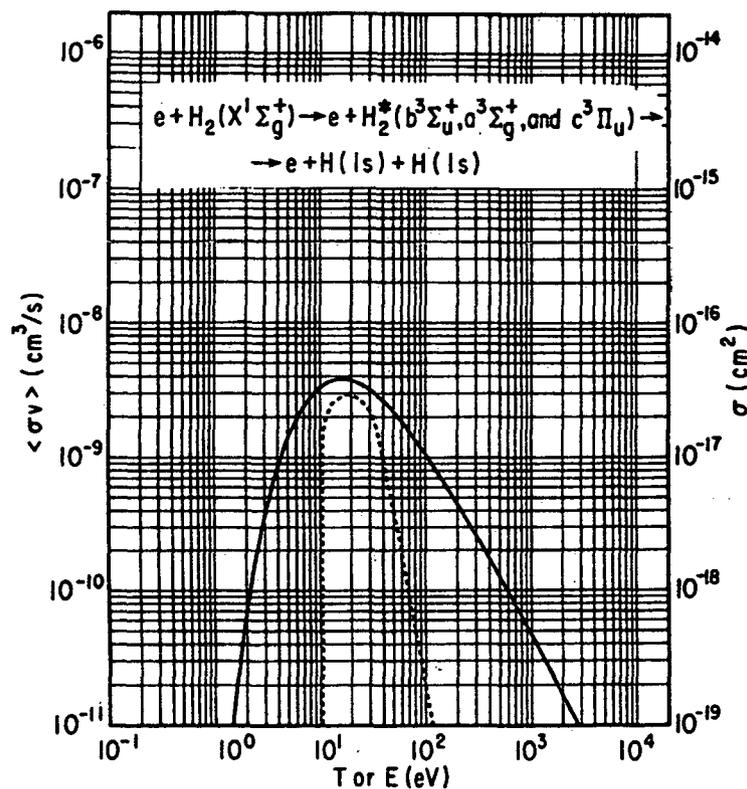


Abb. 3.12: Logarithmische Auftragung des mittleren Wirkungsquerschnittes $\langle \sigma v \rangle$ und des Wirkungsquerschnittes σ gegen kT_e [51].

Die Ionisation durch Elektronenstoß ($\text{H}_2 + e \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e$) hat dagegen eine Schwellenenergie von über 15 eV, der Maximalwert des Wirkungsquerschnittes ist ca. 10^{-16} cm^2 bei 70 eV und fällt weniger rasch für höhere Energien als bei der Dissoziation [51]. Daher ist bei typischen Glimmentladungsplasmen mit niedrigen mittleren Elektronenenergien die Erzeugung von neutralem H durch Stoßdissoziation gegenüber der Ionisation eindeutig dominierend. Daher wurde in den Modellrechnungen nur auf diese Rücksicht genommen.

Die Arrheniusparameter für die Elektronenstoßdissoziation wurden gefittet. Die Fitkurve ist in Abb. 3.13 dargestellt.

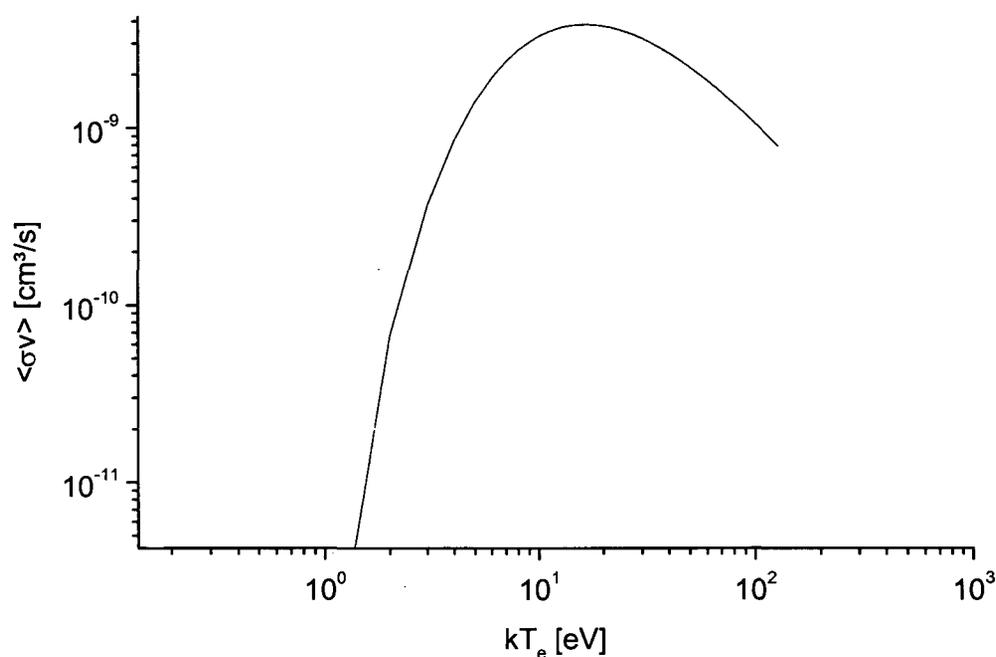


Abb. 3.13: Fitkurve des Ratenkoeffizienten k für die Dissoziation durch Elektronenstoß.

Die so erhaltenen Arrheniusparameter für den unteren (für Glimmentladungsplasmen interessanten) Bereich der Fitkurve sind Tabelle 3.1 zu entnehmen:

	Wert	Standardabweichung
A	$6,2716 \cdot 10^{-9}$	$1,0177 \cdot 10^{-8}$
β	0,048569	0,14281
E	$-1,1657 \cdot 10^5$	4482,7

Tabelle 3.1: Arrheniusparameter für Elektronenstoßdissoziation.

Mit der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls durch Elektronenstoß ist in erster Annäherung der Einfluss eines Plasmas auf die Abscheidung von Al_2O_3 aus der Gasphase gegeben. Nitodas hat 2002 ein Modell zur Abscheidung von Al_2O_3 mit thermischem CVD veröffentlicht [46]. Mit diesen Reaktionsdaten und der Elektronenstoßdissoziation von H_2 wurde ein neues Modell zur Abscheidung von Al_2O_3 mit PACVD entwickelt. Der Mechanismus zur Beschreibung der Gasphasenkinetik („chem.inp“) sowie jener zur Beschreibung der Oberflächenreaktionen („surf.inp“) sind im Anhang nachzulesen.

3.4.6 Vernachlässigungen im Modell

Allerdings trägt in Glimmentladungsplasmen auch die Dissoziation von vibrationsangeregten H_2 – Molekülen zur H – Produktion bei. Die Schwingungsanregung erfolgt unter anderem durch Elektronenstoß und wirkt auf die Elektronenenergieverteilung rück. In erster Annäherung wurde die Dissoziation von schwingungsangeregten H_2 – Molekülen nicht berücksichtigt.

Vernachlässigt wurden auch andere Elektronenstoßdissoziationen, der Einfluss der gebildeten Ionen sowie Ionen – Molekülreaktionen. Bei schwach ionisierten Plasmen sind diese Vernachlässigungen eine gute Annäherung. Mit zunehmendem Ionisierungsgrad nimmt der durch diese Vernachlässigungen auftretende Fehler allerdings zu.

3.5 Ergebnisse des Modells

Untersucht wurde über den Einfluss des Plasmas hinaus auch die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung, der Temperatur und des Drucks im Reaktor auf die Abscheidung von Al_2O_3 . Wenn nichts Gegenteiliges erwähnt, waren die üblichen Parameter $800\text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur und 2 mbar Druck im Reaktor. Die mittlere Gasaustauschzeit im Reaktor beträgt bei diesen Bedingungen ca. 1 Minute.

3.5.1 H_2 – Dissoziation durch Elektronenstoß

Die Auswirkung eines Plasmas wurde mit SENKIN und EQUIL modelliert. Bei der Berechnung der H - und H_2 – Konzentration mit SENKIN wird der Einfluss der H_2 – Dissoziation deutlich. In Anwesenheit eines Plasmas fällt die H_2 – Konzentration rascher ab und die H – Konzentration steigt schneller an als ohne Plasma (Abb. 3.14). Die Substrattemperatur wurde mit $800\text{ }^\circ\text{C}$, der Druck im Reaktor mit 2 mbar angenommen.

Die Kurven die mit Plasma simuliert wurden, werden im folgenden rot, solche ohne Plasma blau eingezeichnet.

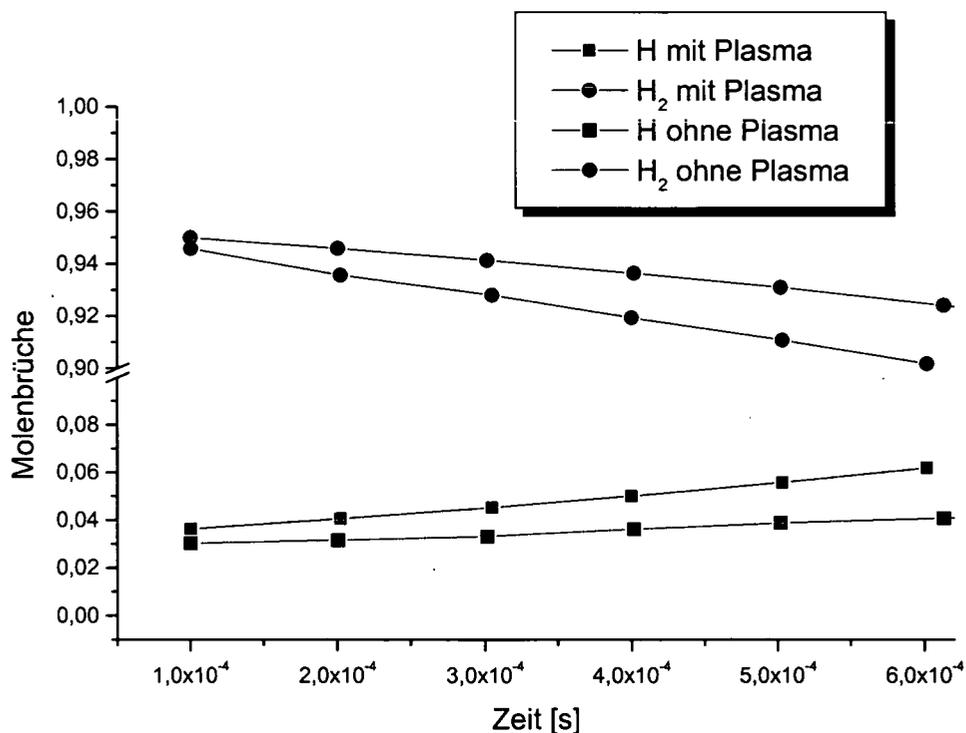


Abb. 3.14: Einfluss eines Plasmas auf die zeitliche Entwicklung der Konzentration von H und H_2 .

3.5.2 Verschiedene Sauerstoffspezies/ AlCl_3 – Verhältnisse

Die Berechnungen des Einflusses der anfänglichen Gaszusammensetzung auf die Produktion von Al_2O_3 wurden mit EQUIL für verschiedene Verhältnisse der 3 in den Experimenten verwendeten Sauerstoffträger O_2 , CO_2 und N_2O zu AlCl_3 und immer gleicher Menge H_2 (180 slh) und einem Druck von 2 mbar im Reaktor durchgeführt.

Der Gasfluss der Sauerstoffträger wurde von 1,5 bis 15 slh variiert. Der AlCl_3 – Fluss wurde mit 0,5 slh festgesetzt.

In Abb. 3.15 ist die Menge von Al_2O_3 im Gleichgewicht in Abhängigkeit vom Sauerstoffspezies – Fluss dargestellt. Die Simulation wurde mit einem Druck von 2 mbar und einer Temperatur von 800 °C im Reaktor und Gasflüssen von 180 slh H_2 sowie 0,5 slh AlCl_3 durchgeführt. Tendenziell wird im Modell umso mehr Al_2O_3 gebildet, je höher die Gasflüsse sind.

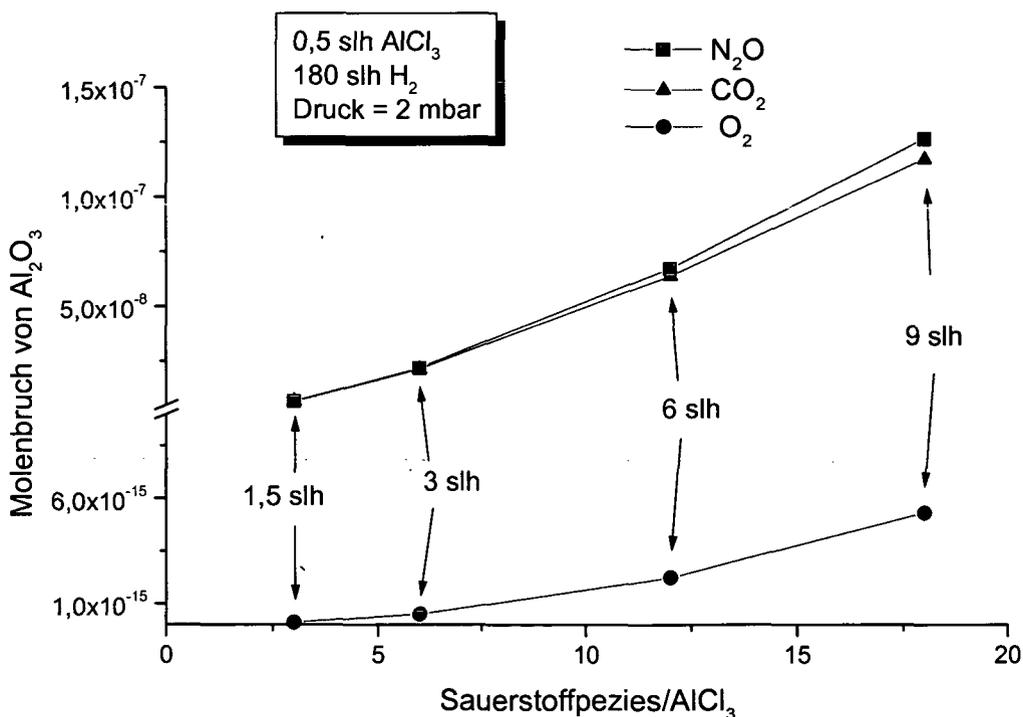


Abb. 3.15: Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen der Sauerstoffspezies.

In Abb. 3.16 ist die Produktion von Al_2O_3 bei gleichem Verhältnis von $\text{N}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 = 6$, aber verschiedenen Gasflüssen dargestellt. Die Simulation wurde auch hier mit der Annahme eines Drucks von 2 mbar und einer Temperatur von 800 °C im Reaktor durchgeführt.

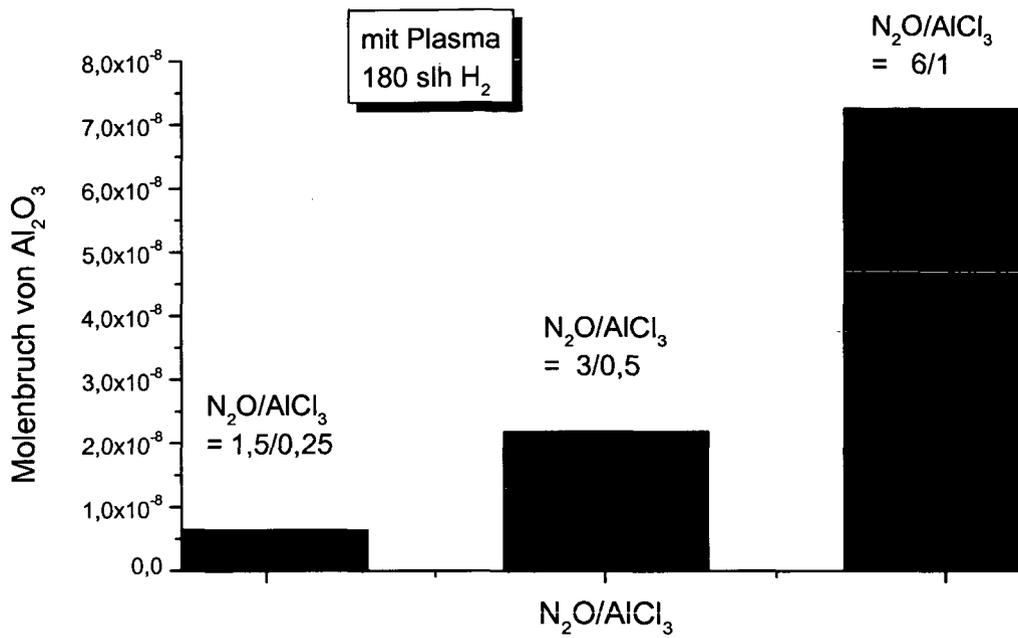


Abb. 3.16: Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen von N_2O und AlCl_3 , aber gleichem Verhältnis von N_2O zu AlCl_3 .

Für O_2 und CO_2 sind die Tendenzen auch hier vergleichbar. Mit O_2 – Gasmischen wird allerdings deutlich weniger Al_2O_3 gebildet als mit CO_2 - oder N_2O als Sauerstoffspezies (siehe Abb. 3.17 und 3.18).

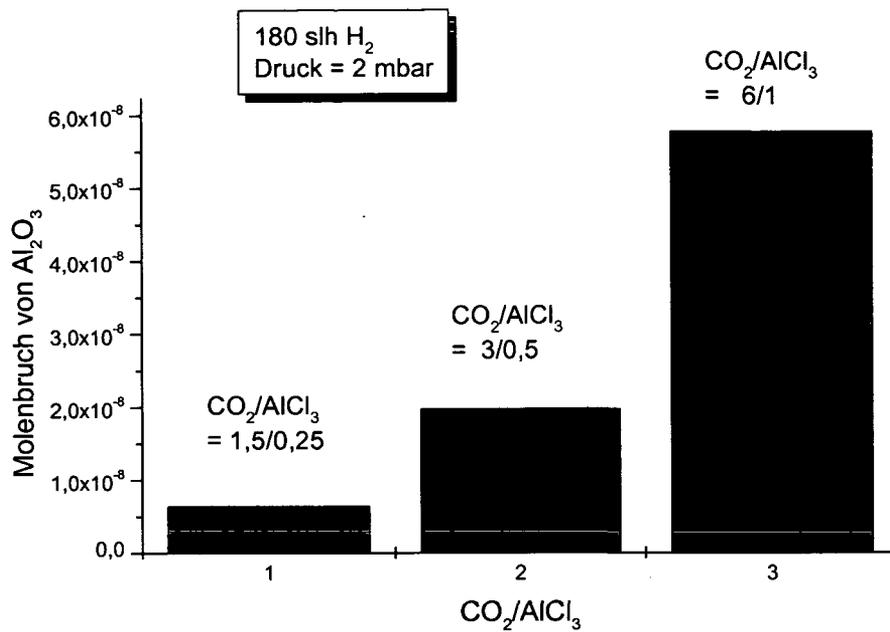


Abb. 3.17: Bildung von Al₂O₃ bei verschiedenen Gasflüssen von CO₂ und AlCl₃, aber gleichem Verhältnis von CO₂ zu AlCl₃.

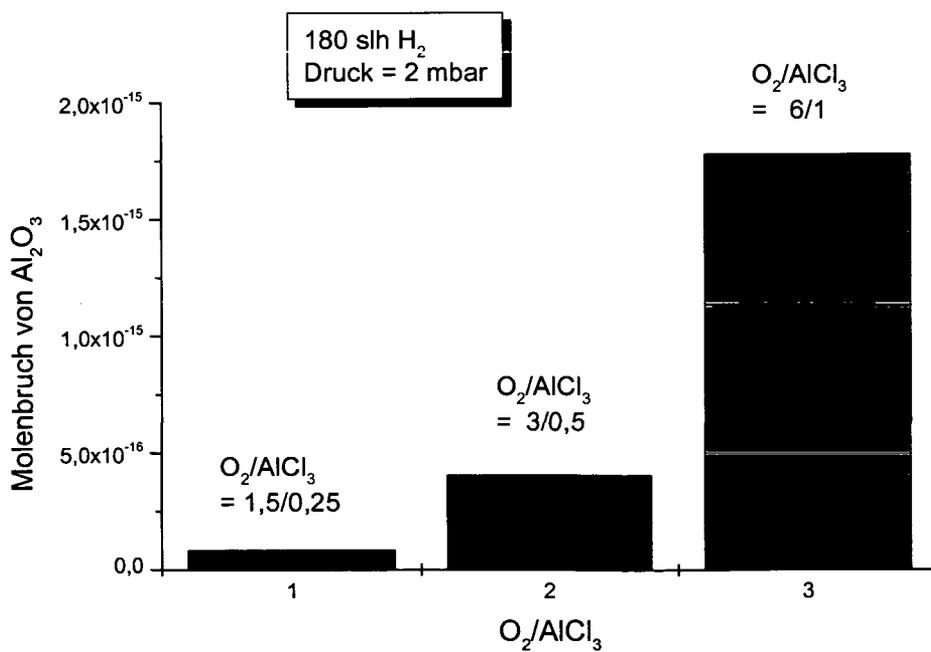


Abb. 3.18: Bildung von Al₂O₃ bei verschiedenen Gasflüssen von O₂ und AlCl₃, aber gleichem Verhältnis von O₂ zu AlCl₃.

3.5.3 Einfluss der Temperatur im Reaktor

In Abb. 3.19 ist die Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne Plasma gezeigt. Die Parameter waren wieder 180 slh H₂, 6 slh O₂, 0,5 slh AlCl₃ und 2 mbar im Reaktor. Wie zu erwarten (siehe Kapitel 2.6.3) ist für die Bildung von Al₂O₃ ohne Plasma eine wesentlich höhere Temperatur notwendig. Im Bereich der thermischen CVD (ca. 1400 bis 1500 K) ist kein Plasma nötig, um Al₂O₃ zu bilden (Abb. 3.20).

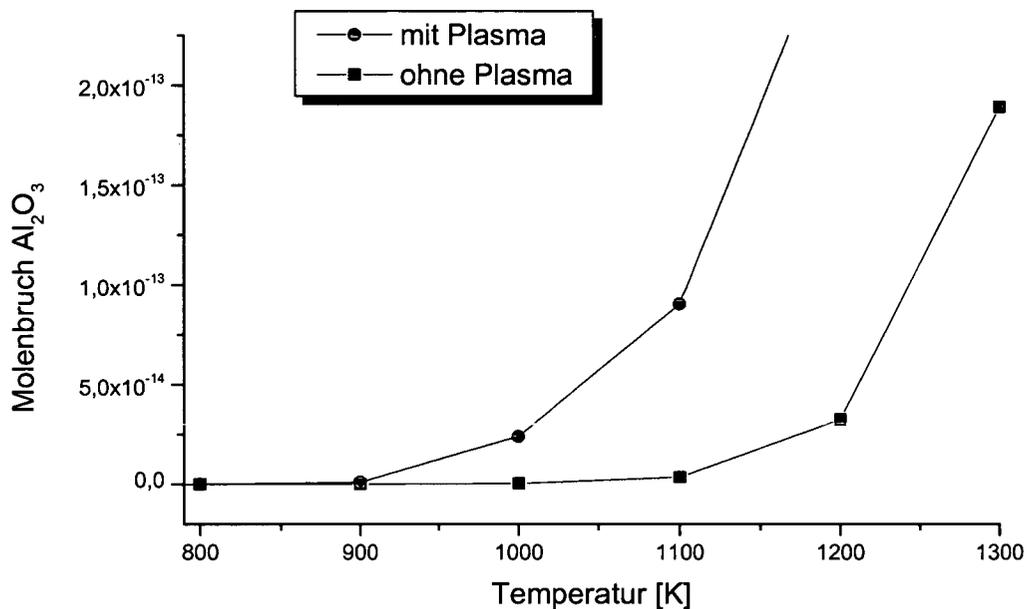


Abb. 3.19: Bildung von Al₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen im Reaktor mit und ohne Plasma.

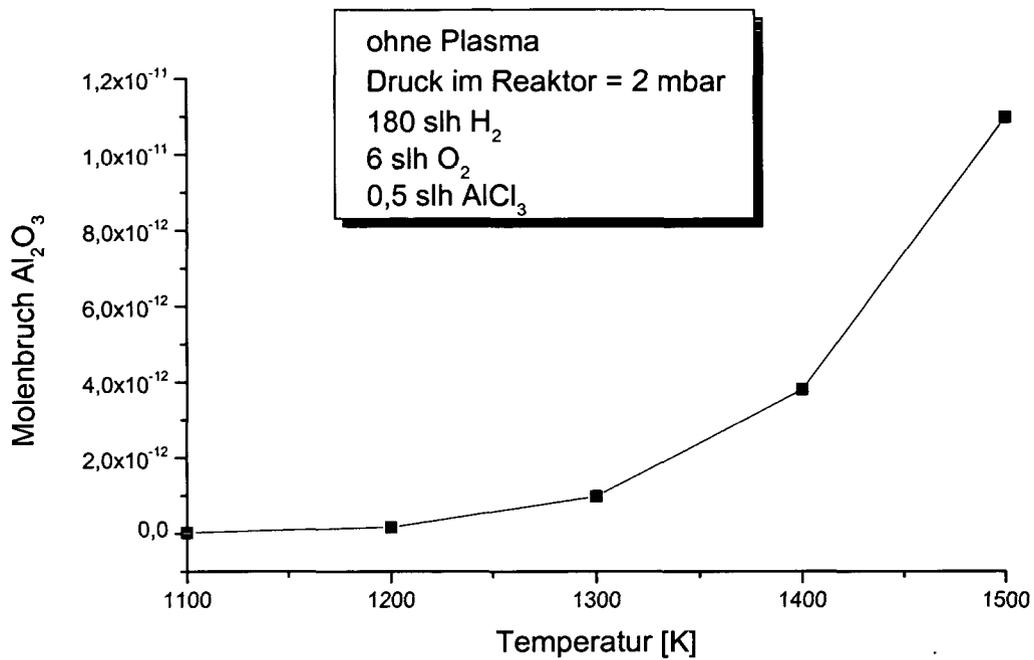


Abb. 3.20: Bildung von Al₂O₃ bei hohen Temperaturen im Reaktor ohne Plasma.

Für ein genaueres Modell, das auch die radiale Verteilung berücksichtigt, müssen die in Kapitel 3.4.6 erwähnten Vernachlässigungen mit einbezogen werden. Außerdem sind in einem solchen Modell Angaben über die Geometrie des Reaktors unumgänglich.

4 Beschreibung der PACVD – Anlage

Die PACVD – Anlage (Abb. 4.1 bis 4.3) ist eine kommerziell erhältliche Anlage der Fa. Rübiger¹, die ursprünglich speziell an die Bedürfnisse des FWF – Projektes Nr. P10794 [2] angepasst wurde. Die zu Beginn vorhandene Anlage ist detailliert in [2] beschrieben. Um Al_2O_3 - Schichten abzuscheiden musste die Anlage massiv umgebaut werden:

- Einbau eines vierlagigen Strahlenschildes,
- Einbau von 7 Thermocoax – Heizleitern in den Strahlenschild (einer in die Bodenplatte, 5 im Mantel, einer im Deckel) zum Erreichen höherer Temperaturen, sowie
- Ergänzung und Umbau des Gasversorgungssystems um die Einspeisung von AlCl_3 , N_2O , CO_2 , O_2 , BCl_3 und H_2S zu ermöglichen.

Zudem mussten die noch übrigen beiden Fensterflansche (die restlichen sind mit dem Strahlenschild vom Innenraum des Rezipienten abgeschirmt) mit Ventilatoren gekühlt werden.

Um nach den Umbauarbeiten ein homogenes und stabiles Plasma zu erhalten, wurden verschiedene Elektrodenkonfigurationen entworfen und getestet.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- Plasmarezipient
- Steuerung
- Spannungsversorgung
- Gasversorgung
- Pumpenstand
- Abgasreinigung

In Abb. 4.1 sind die Gasversorgung und der Pumpenstand schematisch dargestellt.

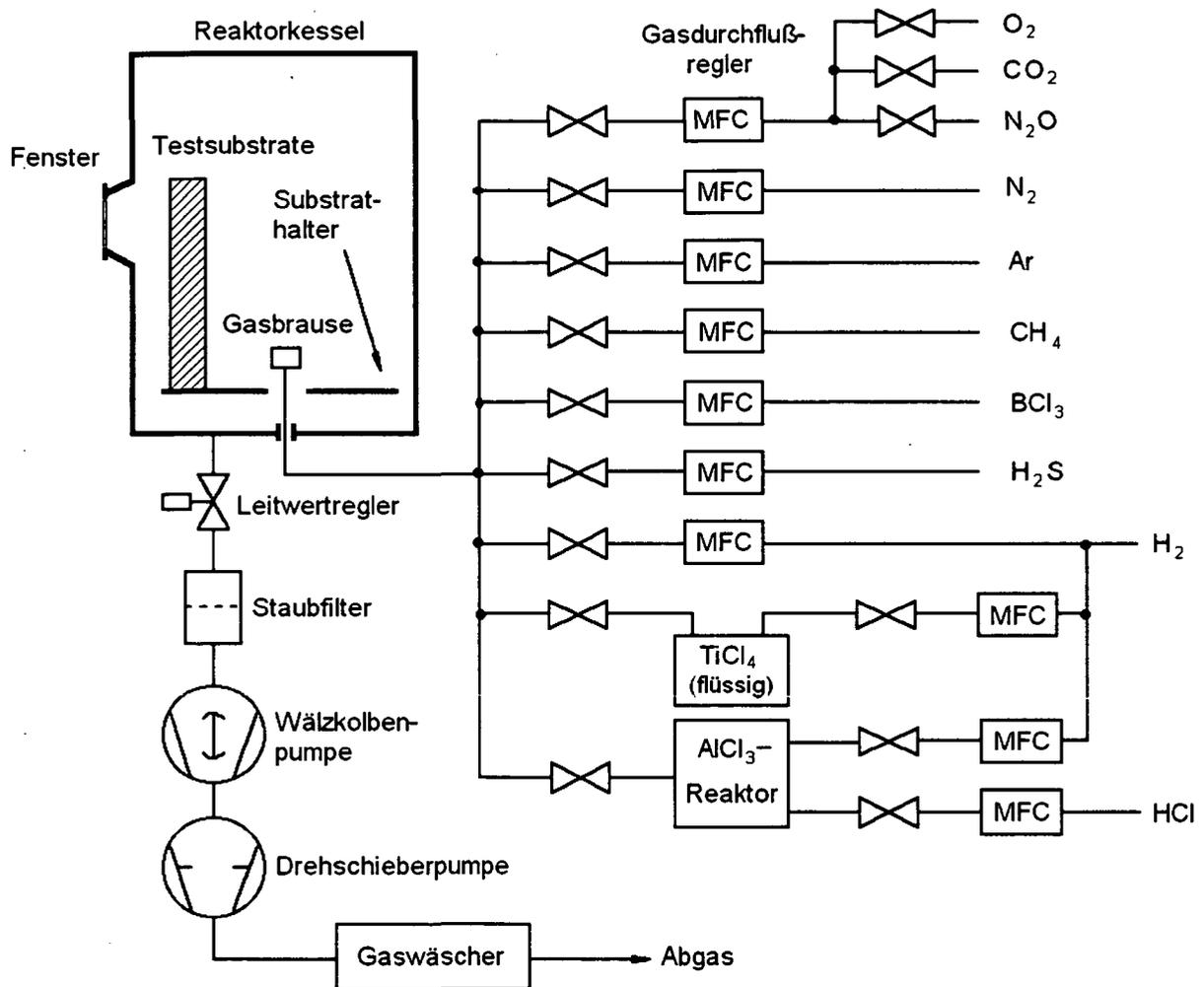


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Gasversorgungssystems sowie des Pumpenstandes der PACVD - Anlage.

Abb. 4.2 zeigt die elektrischen Komponenten der PACVD – Anlage. Diese sind die Gleichspannungsversorgung der zusätzlichen Thermocoax – Heizleiter, die Netzgeräte für die Wandheizung sowie das CCD – Kamerasystem und das Oszilloskop zur Aufzeichnung von Strom- und Spannungskurven sowie zur Überwachung der Anlage.

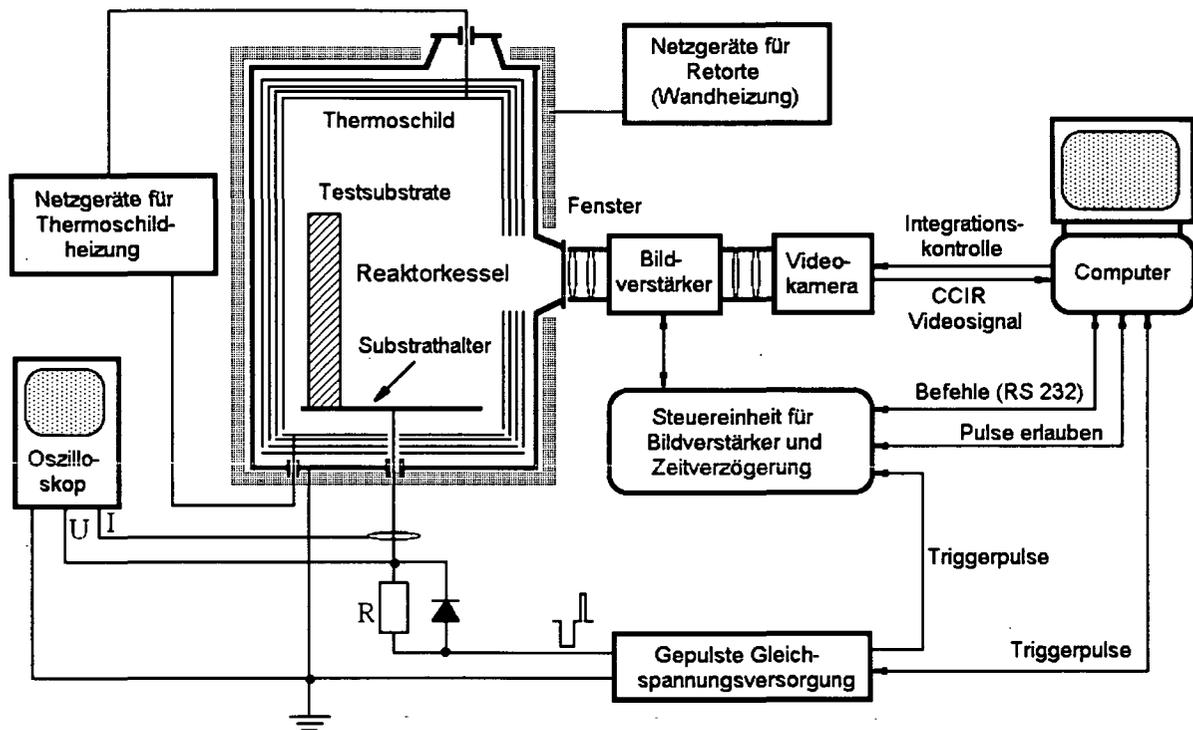


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der elektrischen Systems der PACVD – Anlage.

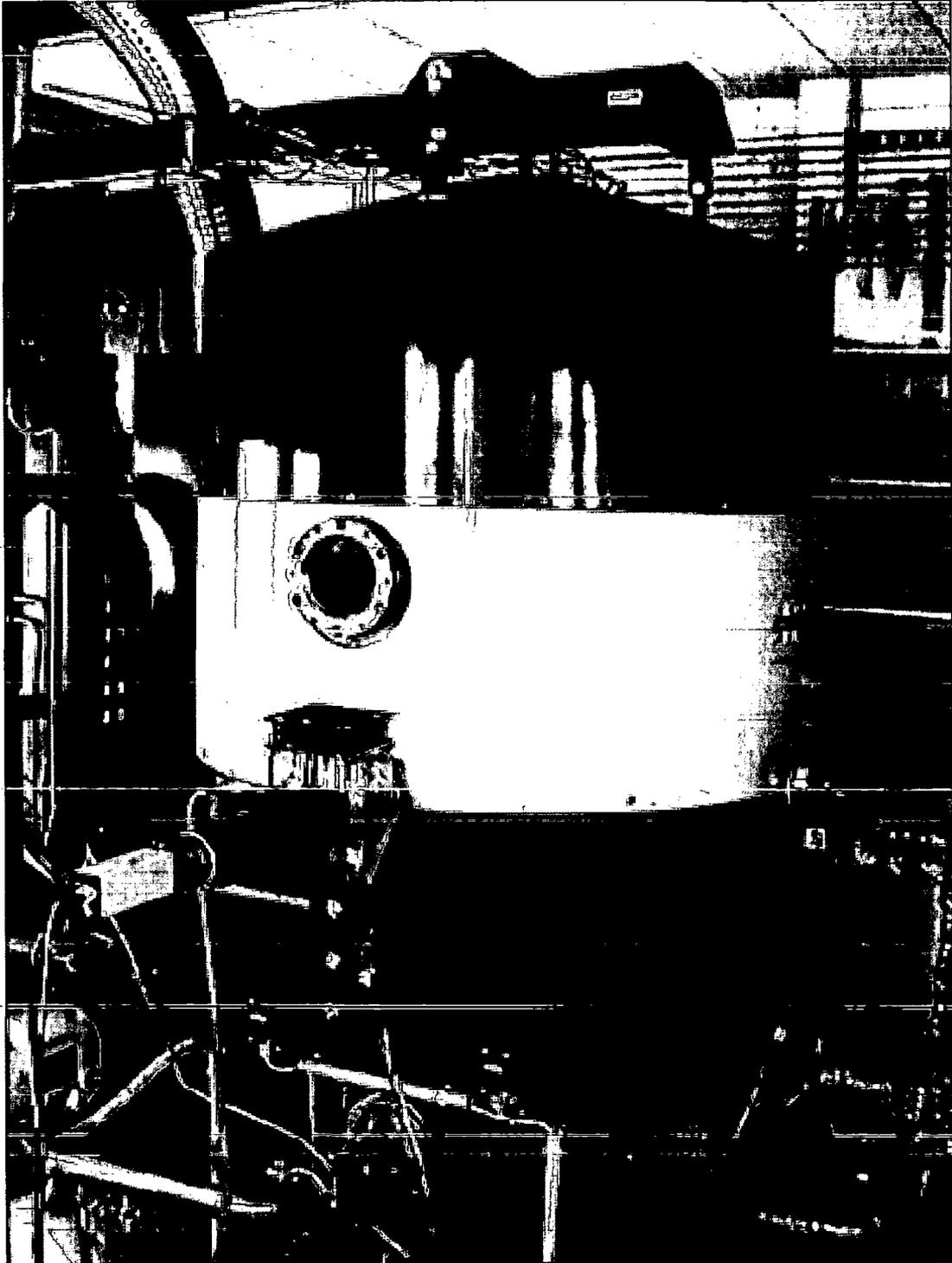


Abb. 4.3: Die PACVD - Anlage. Im Vordergrund ist die CCD - Kamera zu sehen. Die beiden vom Strahlenschild nicht verdeckten Fenster (eines davon mit CCD - Kamera) wurden zusätzlich mit Ventilatoren gekühlt.

4.1 Rezipient mit Strahlenschild und Thermocoax – Heizleitern

Wie in [2] beschrieben, ist der Rezipient (Abb. 4.3) eine Heißwandretorte mit zylindrischem Querschnitt. Im Inneren hat er einen Durchmesser von 50 cm und eine Höhe von 90 cm, die Außenmaße betragen 100 cm Durchmesser und 125 cm Höhe. Zwischen Rezipient und Außenmantel befindet sich ein Kühlkanal, durch den die Anlage mit einem Gebläse gekühlt werden kann. Die Abluft des Gebläses wird durch einen Abluftkühler gekühlt und ins Freie geleitet. Die Haube kann mit einer Hydraulik gehoben werden und ist schwenkbar.

Die Temperaturerfassung der Substrate erfolgt über zwei sich auf dem Potential der Substratplatte befindende NiCrNi – Mantelthermoelemente, die über Vakuumdurchführungen in das Innere des Rezipienten geleitet werden.

Zum Abscheiden von Al_2O_3 war ursprünglich vorgesehen, den Rezipienten mit eingebrachter Plasmaleistung auf über $800\text{ }^\circ\text{C}$ aufzuheizen. Dazu müssen einerseits Strahlungsverluste weitgehend vermieden werden. Andererseits muss eine Leistung von ca. 10 kW in das Plasma eingekoppelt und im Rezipienten gleichmäßig verteilt werden.

4.1.1 Der Strahlenschild

Zu diesem Zweck wurde ein Strahlenschild in den Rezipienten eingebaut. Der Strahlenschild verringert das nutzbare Chargiervolumen von ursprünglich $40 \times 60\text{ cm}$ auf $d_c = 35\text{ cm}$ und $h_c = 55\text{ cm}$. Er besteht aus 4 Lagen und wurde aus $0,4\text{ mm}$ dicken hitze- und chemisch beständigen Edelstahlblech 1.4828 von Fa. Rübzig gefertigt. Er setzt sich aus einer Bodenplatte und einer „Zylinderglocke“ (Abb. 4.5) zusammen.

Die Bodenplatte hat 4 kreisförmige Öffnungen mit einem Durchmesser von $7,5\text{ cm}$ für die 3 Durchführungen zur Substratplatte sowie für die Gasversorgung.

Die Zylinderglocke hat 2 Öffnungen:

eine hat die Form eines Rechtecks mit einer Höhe von 20 cm und einer Breite von 14 cm und dient als Sichtfenster für die CCD – Kamera, deren genaue Funktion in [2] beschrieben ist.

Die zweite ist ein kreisförmiges Loch mit einem Durchmesser von $7,4\text{ cm}$. Es sollte die Möglichkeit bieten, mit einem Massenspektrometer die Gaszusammensetzung im Rezipienten zu untersuchen.

Von den ursprünglich 5 Fenstern erfüllen also nur 2 ihre ursprüngliche Funktion. Diese beiden Fenster müssen trotz der integrierten Kühlung aller Fensterflansche zusätzlich jeweils mit einem Ventilator gekühlt werden.

Zwei Fenster sind vom Strahlenschild verdeckt.

Ein weiteres, und zwar das oberste, wurde zur Durchführung von 6 Thermocoax - Heizleitern umfunktioniert (siehe Abb. 4.6). Anfänglich war anzunehmen, dass dieser Flansch zusätzlich mit Wasser gekühlt werden muss. Um diese Möglichkeit zu bieten, wurde ein Kupferrohr direkt am Flansch angeschweißt. Temperaturmessungen ergaben, dass diese zusätzlich vorgesehene Wasserkühlung nicht nötig war.

In der Bodenplatte des Rezipienten sind mehrere Durchführungen für Spannungsversorgung, Druck- und Temperaturmessung, die Absaugung, sowie für das Hezelement im unteren Teil des Strahlenschildes integriert.

Die Wandheizung besteht aus zwei voneinander unabhängigen Einzelheizungen für die obere und die untere Hälfte der Haube mit einer Heizleistung von jeweils 7,8 kW, mit denen die Wand des Rezipienten ohne zusätzliche Thermocoax – Heizleiter und ohne Plasma bis auf 600 °C geheizt werden kann.

Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist das Abscheiden von kristallinen Al_2O_3 – Schichten mit thermischem CVD möglich. Um an die dort herrschenden Bedingungen anzuknüpfen, müssen Substrattemperaturen von mindestens 800 °C möglich sein. Dazu sind ca. 10 kW zusätzlich eingebrachter Leistung nötig. Da die Stromversorgung eine Nennleistung von 50 kW aufweist (siehe Kapitel 4.3), sollte es leicht möglich sein, in das Plasma 10 kW einzukoppeln und damit die erforderliche Temperatur zu erreichen. Zu diesem Zweck musste der Pulsgenerator bipolar betrieben werden. Während eines positiven Pulses fungiert die Substratplatte als Anode und die Reaktorwand inklusive Strahlenschild und anderer Blecheinbauten als Kathode. Versuche im bipolaren Betrieb zeigten jedoch, dass zwar Leistungen bis zu 10 kW in das Plasma eingekoppelt werden können, die Leistung wird aber nicht gleichmäßig auf die Innenwände des Strahlenschildes verteilt. Der Grund lag darin, dass während der positiven Pulse kontrahierte positive Säulen beobachtet wurden. Daher konnten auch keine über der Reaktorwandtemperatur von 600 °C liegenden Substrattemperaturen erzielt werden.

Anhand von Versuchen mit kleinen Hohlzylindern war zu sehen, dass sich bei den angepeilten Betriebsbedingungen keine Hohlkathodenentladungen in Hohlzylindern mit Durchmessern von kleiner als 5 mm ausbilden. Da sich während der positiven Spannungspulse die Reaktorwand sowie Strahlungsschilde und diverser anderer Blecheinbauten auf Kathodenpotential befindet, ist dort das Ausbilden von Hohlkathodenentladungen zu vermeiden. Deshalb wurden alle Öffnungen mit einem Drahtgitter der Maschenweite 2 mm bedeckt. Versuche zeigten jedoch, dass dies bei weitem nicht ausreicht, da sich in vereinzelt Maschen hell leuchtende Entladungen

ausbilden, die mit einer starken lokalen Erhitzung der Drahtgitter einhergehen (Abb. 4.4). Versuche zeigten, dass dieses Problem erst bei Maschenweiten von ca. 0,7 mm behoben werden kann.

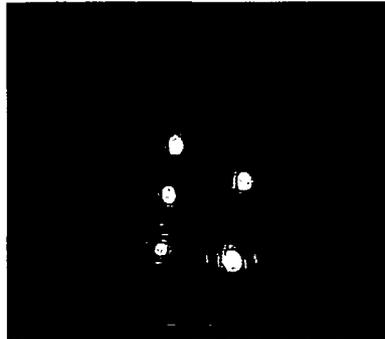


Abb. 4.4: Entladungen im Drahtgitter. Beobachtet durch eine Fensteröffnung, die mit einem Edelstahlgitter von zu großer Maschenweite (2 mm) ausgekleidet wurde.

Es mussten also alle kleinen Öffnungen und auch kleine Spalten mit einem feinen Drahtgitter (Edelstahlgitter, Maschenweite 0,65 mm, Drahtdurchmesser 0,2 mm) vergittert werden. Das Gitter wurde je nach Möglichkeit angeschweißt oder eingeklemmt. Jene Stellen, an denen das Anbringen eines Drahtgitters nicht möglich war, wurden mit Kaolinwolle ausgefüllt. Die verwendete Kaolinwolle der Type „Plisulate 1260 W“ besteht laut Angaben der Fa. Plibrico aus 43 – 47 % Al_2O_3 , 53 – 57 % SiO_2 und 0,02 – 0,08 % Fe_2O_3 und hat eine Klassifikationstemperatur von 1260 °C. Die Schmelztemperatur liegt bei ca. 1760 °C.

Die Optimierungsversuche führten dann doch zu einer Situation, bei der ein gleichmäßiger Glimmsaum während der positiven Pulse die Strahlungsschilde bedeckt, was Voraussetzung für einen gleichmäßigen Wärmeeintrag ist. Der Innenaufbau ist jedoch relativ empfindlich, sodass nur bis 2 kW an Leistung eingekoppelt werden kann. Dies erlaubt jedoch nur Substrattemperaturen bis maximal 680 °C. Höhere Substrattemperaturen waren daher nur durch thermische Zusatzheizungen erreichbar.

4.1.2 Thermocoax - Heizleiter

Als Abhilfe wurden 7 Thermocoax – Heizleiter zwischen den beiden innersten Lagen des Strahlenschildes meanderförmig angebracht. Die einadrigen Standard – Mantelheizleiter mit kalten Enden sind vom Typ 1ZEZI25/HT800-KT100/2xCFP25 und haben 5 cm lange lose Hülsen zum Hartlöten. Je einer wurde in der Deckplatte und der Bodenplatte des Strahlenschildes und 5 im Mantel montiert. Sie bringen jeweils eine Leistung von bis zu 1,3 kW. So erhält man eine zusätzlich eingebrachte Gesamtleistung von $7 \times 1,3 \text{ kW} = 9,1 \text{ kW}$. Die Heizleiter haben eine Länge von je 8 m plus ca. 50 cm kalte Enden mit Anschluss für die Spannungsversorgung. Zur Spannungsversorgung wird für jeden Heizleiter ein Regeltransformator der Firma Siemens verwendet. Die Transformatoren (Abb. 4.7) haben einen Regelbereich von 0 bis 250 V bei 0 bis 12 A und müssen mit Ventilatoren gekühlt werden. Mit einer Einstellung von 9 A an jedem Regeltransformator kann die Substrattemperatur auf über 800 °C angehoben werden (siehe Abb. 4.8: Kennlinie des Strahlenschildes).

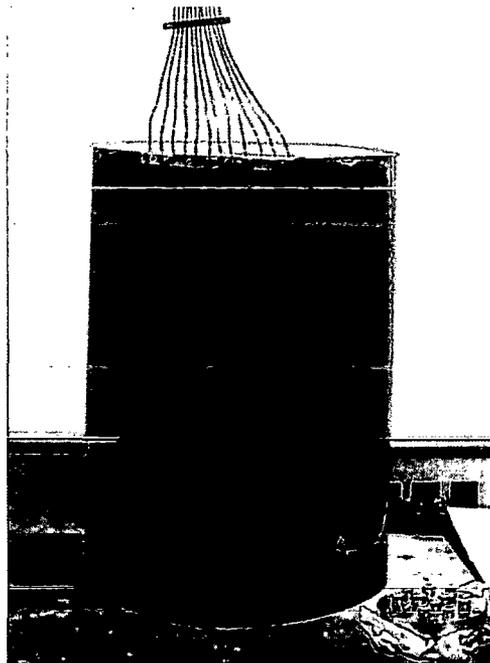


Abb. 4.5: Oberer Teil des Strahlenschildes, der in die Glocke des PACVD – Reaktors eingehängt wurde. Im oberen Bereich sind die 12 Enden der 6 Heizleiter zu sehen. Diese wurden durch den oberen ursprünglichen Fensterflansch nach außen geleitet. Rechts unten: Flansch mit den 12 Durchführungen.

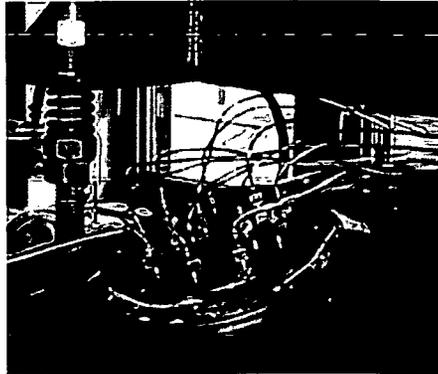


Abb. 4.6: Flansch mit den 12 Durchführungen in eingebautem Zustand. Anfänglich war anzunehmen, dass dieser zusätzlich mit Wasser gekühlt werden muss. Dazu wurde ein Kupferrohr am Flansch angeschweißt, das dann aber nicht benötigt wurde.

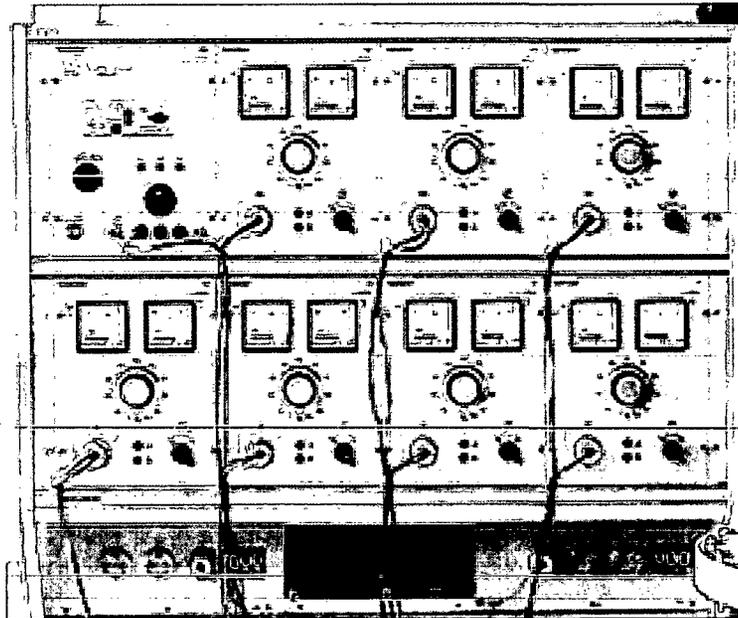


Abb. 4.7: Regeltransformatoren für die 7 Thermocoax – Heizleiter. Im unteren Bildbereich sind die beiden Ventilatoren zu sehen.

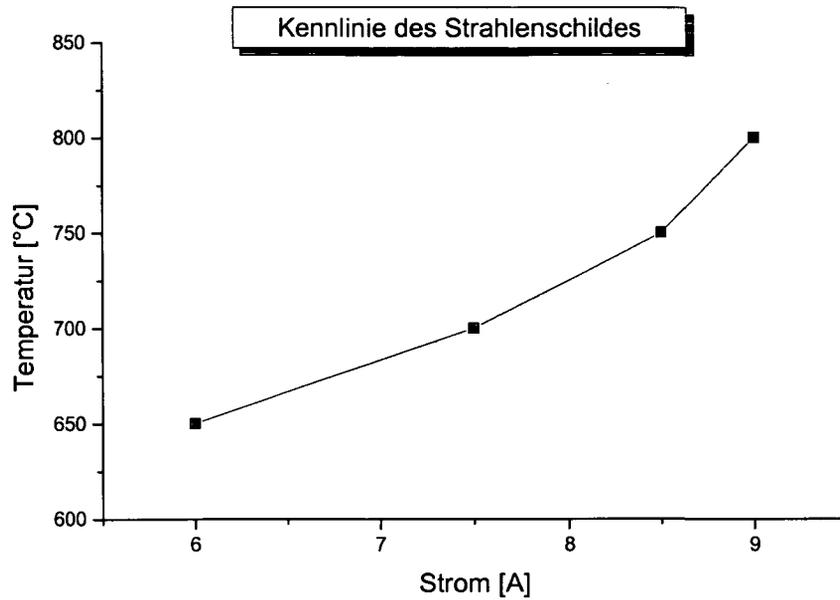


Abb. 4.8: Charakterisierung des vierlagigen Strahlenschildes. Die auf der Ordinate aufgetragene Substrattemperatur wird erreicht, wenn auf den 7 Regeltransformatoren der auf der Abszisse aufgetragene Strom eingestellt ist.

In Abb. 4.9 ist der PACVD – Reaktor mit eingebautem Strahlenschild und den Thermocoax – Heizleiten skizziert.

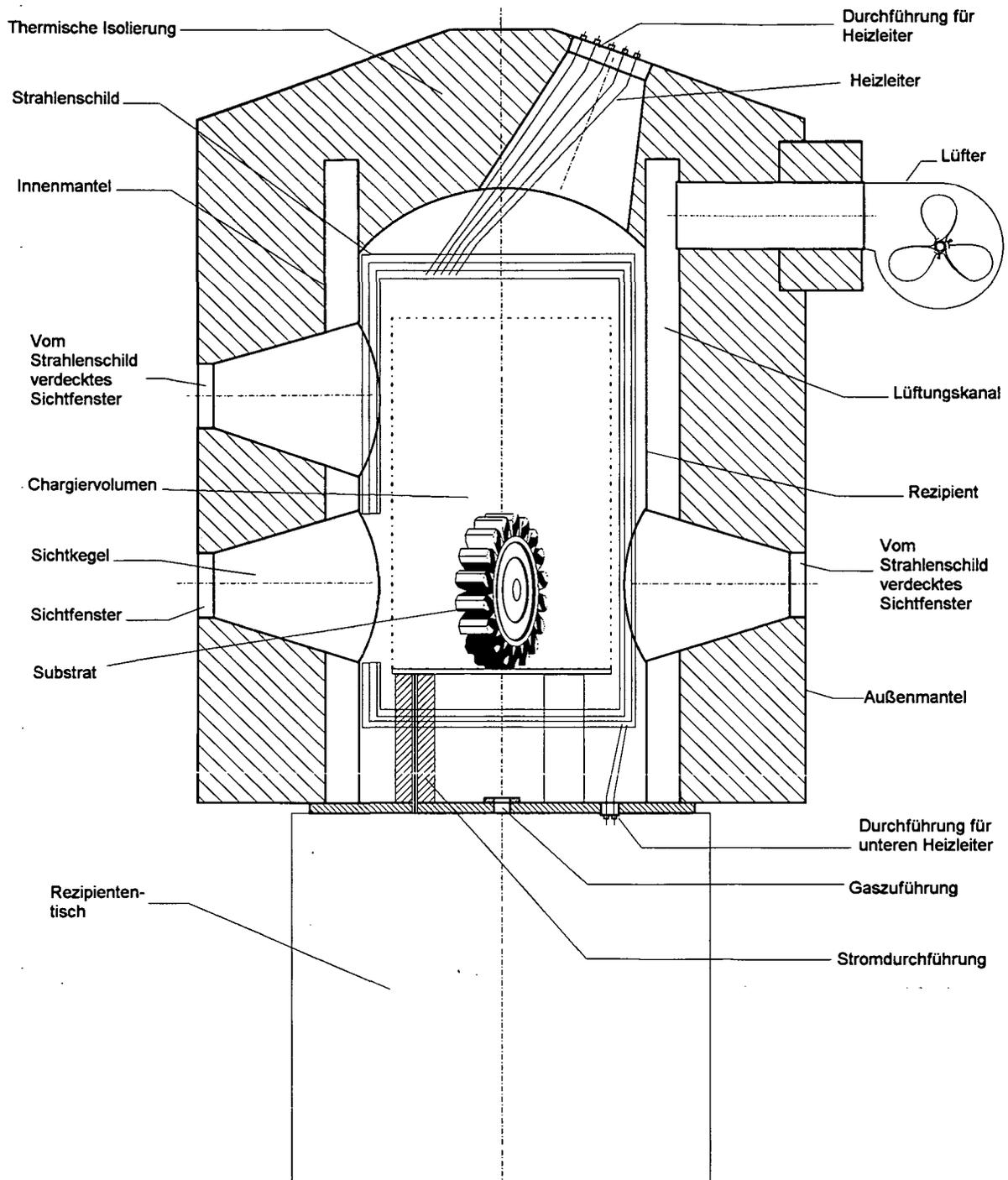


Abb. 4.9: Skizze des PACVD – Reaktors mit eingebautem Strahlenschild. 2 der hier eingezeichneten Sichtfenster sind vom Strahlenschild verdeckt. Ein drittes – das obere – wurde zur Durchführung von 6 der insgesamt 7 Thermocoax – Heizleiter umfunktioniert. Rechts oben sind die 12 kalten Enden der 6 Thermocoax – Heizleiter angedeutet. Rechts unten sind jene beiden des in der Bodenplatte des Strahlenschildes angebrachten Heizleiters eingezeichnet.

4.1.3 Elektrodenkonfigurationen

Die Innenwände des Rezipienten und damit auch des Strahlenschildes haben Erdpotential und dienen im unipolaren Betrieb als Anode. Die Stromzuführung zu den im unipolaren Betrieb kathodisch geschalteten Substraten erfolgt über eine elektrisch isolierte und vakuumfeste Durchführung. Die Substrate werden in der Regel auf eine Substratplatte platziert. Alternativ kann auch ein Chargiergestell verwendet werden. Die Substratplatte wie auch das Chargiergestell haben in der Mitte eine kreisförmige Ausnehmung für die sich auf Erdpotential befindende Gaszuführung.

Nach dem Umbau wurde der Reaktor getestet. Da er ursprünglich für TiN – Schichten konzipiert wurde, war es naheliegend, TiN – Abscheidungen durchzuführen um den Reaktor zu testen. Weiters kann TiN als Unterlagsschicht zwischen Substrat und Al_2O_3 verwendet werden (siehe Kapitel 2.6.3.3). Als Gaszuführung wurde ein oben offenes Quarzglasrohr verwendet. In Abb. 4.10 ist das Ergebnis einer TiN – Beschichtung gezeigt. Rechts ist der für die Plasmauntersuchungen interessante Testzylinder zu sehen (siehe Kapitel 5.2). Weiters sind die beiden Thermoelemente und Proben auf der Substratplatte abgebildet. Unter der Substratplatte ist die noch relativ neue Bodenplatte des Strahlenschildes zu sehen.



Abb. 4.10: TiN – Beschichtung mit Quarzglasrohr als Gaszuführung. Rechts auf der Substratplatte sind der Testzylinder und die beiden Thermoelemente zu sehen. Unter der Substratplatte erkennt man die noch neue Bodenplatte des Strahlenschildes.

Zum Abscheiden von Al_2O_3 ist es wichtig, eine weitgehend gleichmäßige Gasverteilung zu ermöglichen. Dazu wurde ein zylinderförmiges Edelstahlrohr mit Bohrungen am Zylinderdeckel („erste Gasbrause“, Abb. 4.11) anstatt des Quarzglasrohrs verwendet.

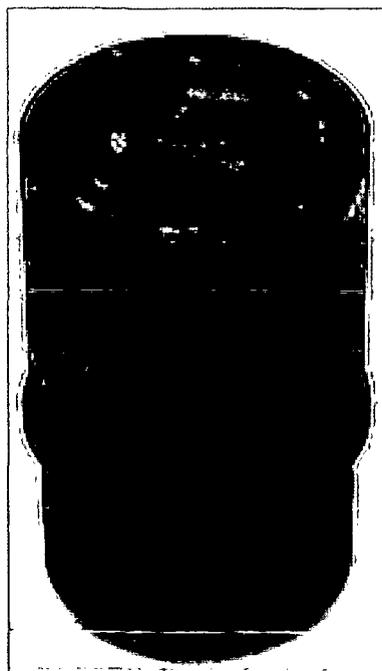


Abb. 4.11: Erste Gasbrause. Oben sind die Bohrungen für den Gasauslass zu sehen.

Mit dieser Elektrodenkonfiguration (im Folgenden als „**erste Elektrodenkonfiguration**“ bezeichnet) war die für eine gleichmäßige und brauchbare Beschichtung erwünschte Homogenität des Plasmas auf der Substratplatte jedoch nicht gegeben. In Abb. 4.12 ist das Ergebnis einer Al_2O_3 – Beschichtung mit der ersten Elektrodenkonfiguration gezeigt. In der Mitte sieht man die erste Gasbrause. Auf der Substratplatte und auch am Testzylinder sind die Spuren des inhomogenen Plasmas deutlich anhand der Interferenzstreifen zu erkennen. Außerdem sind in der Mitte der Substratplatte die weißen Spuren des unerwünschten „Schneiens“ von Al_2O_3 (siehe Kapitel 2.6.3.3) zu sehen.

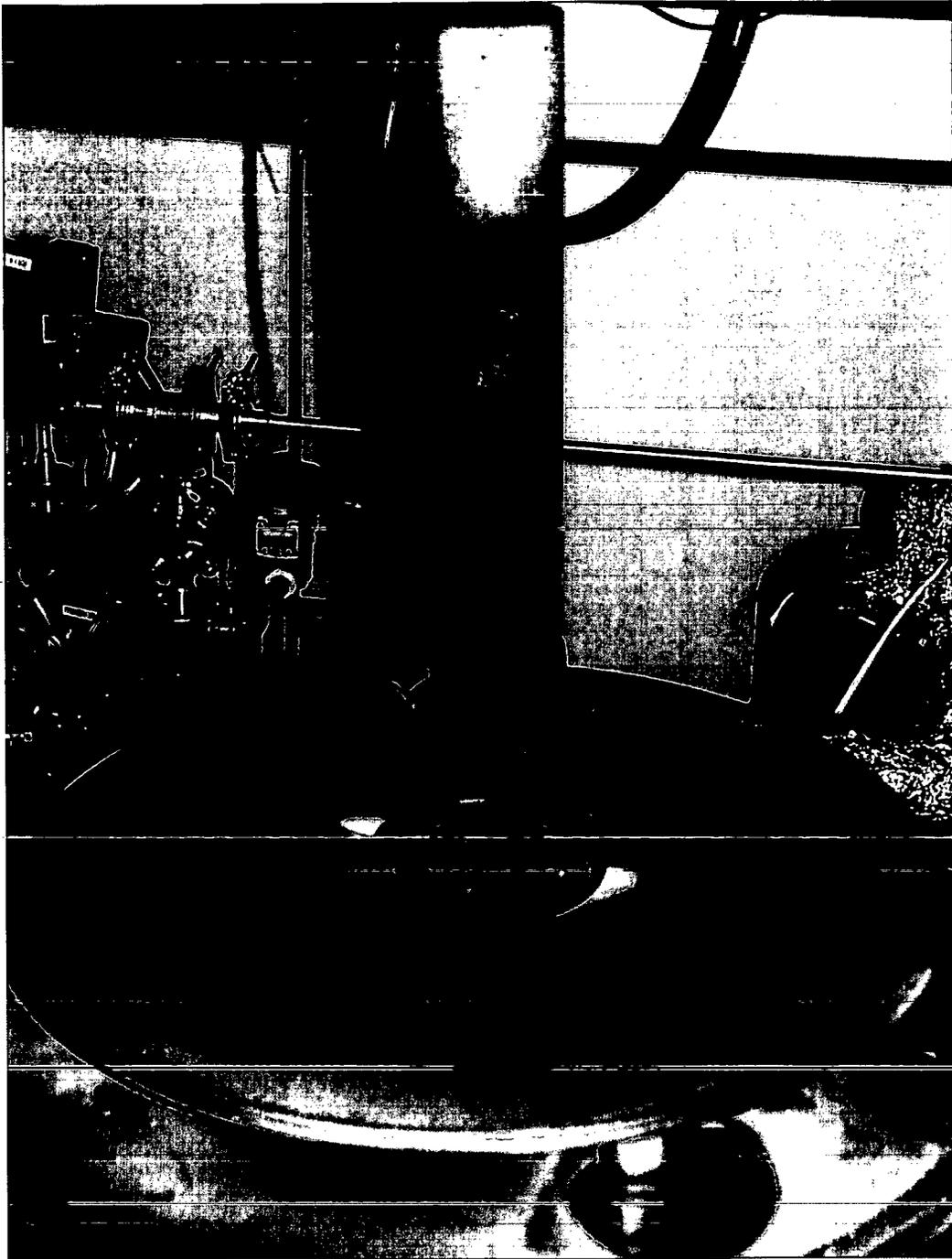


Abb. 4.12: Al_2O_3 – Abscheidung auf TiN mit erster Elektrodenkonfiguration. Auf der Substratplatte und am Testzylinder sind die Spuren des inhomogenen Plasmas zu erkennen. In der Mitte der Substratplatte sind deutliche Spuren des „Schneiens“ von Al_2O_3 zu sehen. Die rechteckigen bzw. dreieckigen dunklen Flecken auf der Substratplatte sind die Stellen, an denen Proben während der Beschichtung platziert waren.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit Beobachtungen überein, die mit der CCD – Kamera gemacht wurden. Anhand der CCD – Bilder sieht man ein „Zündeln“ des Plasmas vor allem rund um die Gasbrause bzw. zwischen Gasbrause und Substratplatte, und das auch nur am Beginn eines jeden negativen Pulses. Sonst lässt sich kein Plasma erkennen. In Abb. 4.13 a ist das Plasma 2,3 μs nach Beginn eines negativen Pulses, in b 2,5 μs und in c 2,7 μs nach Pulsbeginn in Falschfarben gezeigt. Schon 3 μs nach Pulsbeginn war kein Plasma mehr beobachtbar.

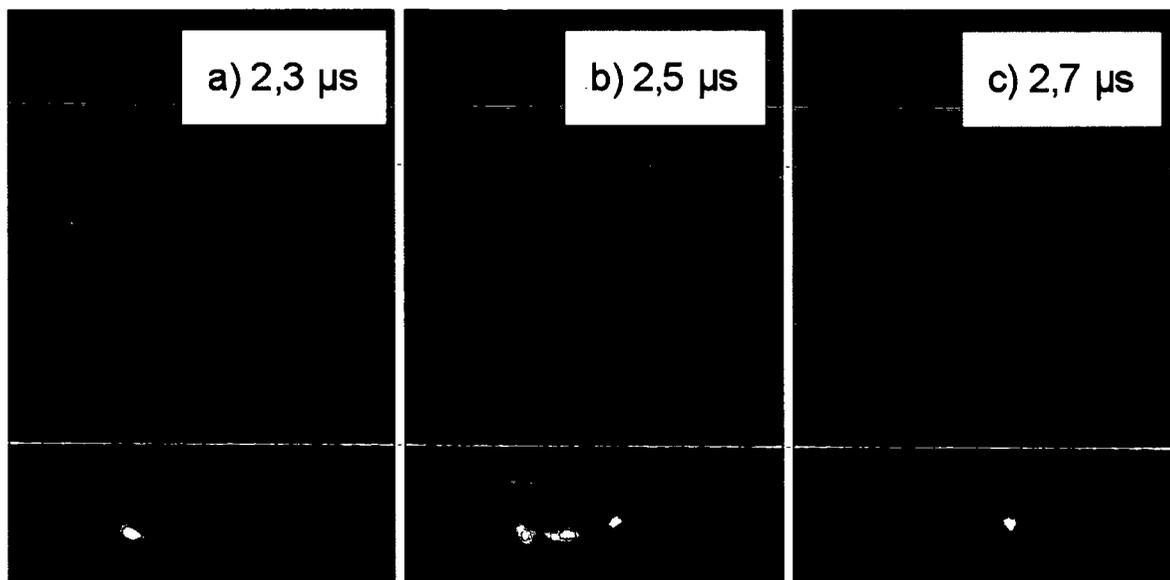


Abb. 4.13: a) zeigt die Entladung 2,3 μs nach Beginn eines negativen Pulses,
b) zeigt es 2,5 μs und
c) 2,7 μs nach Pulsbeginn.
Danach war kein Plasma mehr zu beobachten.

Als ersten Schritt einer Lösung wurde eine Gasbrause mit seitlichem Gasauslass angefertigt, um eine runde Edelstahlplatte (20 cm Durchmesser, 8 mm Dicke) auf die Brause setzen zu können, die als zusätzliche Elektrode diente („**zweite Elektrodenkonfiguration**“). Die Gasbrause mit den seitlichen Öffnungen ist in Abb. 4.14 zu sehen, das Reaktorinnere nach einer Beschichtung mit Al_2O_3 mit Hilfe der zweiten Elektrodenkonfiguration ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass das Plasma im Bereich zwischen Substratplatte, die ja eine Elektrode ist, und Zusatzelektrode recht homogen gezündet hat, wenig außerhalb sind allerdings keine Spuren eines Plasmas zu sehen. Der Plasmarand hat wieder deutliche Interferenzstreifen hinterlassen.

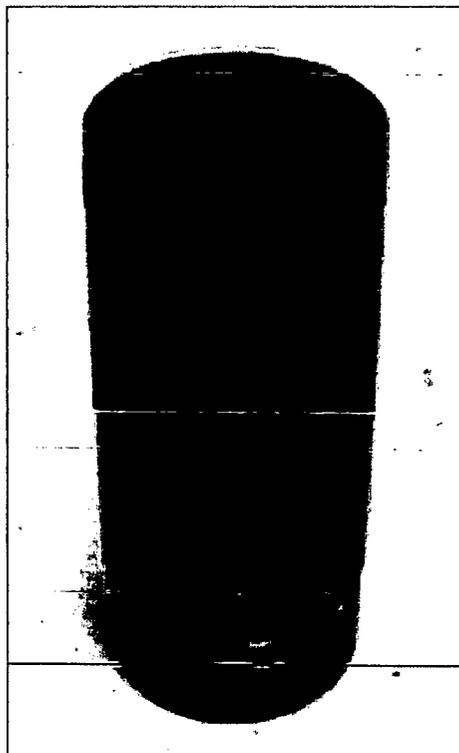


Abb. 4.14: Zweite Gasbrause. Die Gasauslässe sind im Gegensatz zur ersten Gasbrause seitlich.



Abb. 4.15: Ergebnis einer Al_2O_3 – Beschichtung mit Hilfe der zweiten Elektrodenkonfiguration. Im Hintergrund ist wieder der auf der Substratplatte platzierte Testzylinder für die Plasmauntersuchungen zu sehen. Davor sieht man die zusätzliche Edelstahlplatte. Diese ist auf die Gasbrause platziert, deren Gasauslässe seitlich sind. Umgeben ist die Gasbrause von der auf anderem Potential befindlichen Substratplatte. Darunter ist noch der schon ziemlich deformierte untere Teil des Strahlenschildes zu sehen.

Ein weiteres Problem der zweiten Elektrodenkonfiguration war der sehr hohe Gasverbrauch der zusätzlichen Elektrodenplatte.

Daher wurde eine weitere, die **dritte Elektrodenkonfiguration** entwickelt: die Elektrodenplatte wurde gegen eine aus Edelstahlstäben (Durchmesser 4 mm) angefertigte Konstruktion ersetzt (Abb. 4.16). Der Testzylinder hatte somit auf der Substratplatte allerdings keinen Platz mehr.

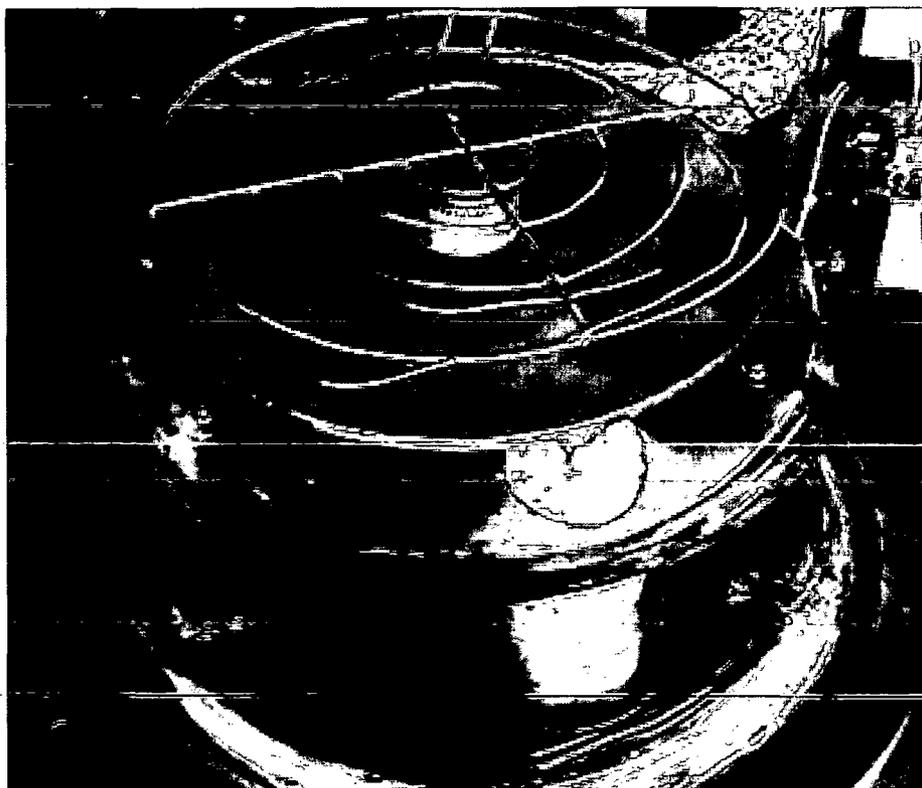


Abb. 4.16: Dritte Elektrodenkonfiguration in eingebautem Zustand. Zu sehen ist die ringförmige Konstruktion auf der Gasbrause, darunter befindet sich die Substratplatte. Speziell die Stromdurchführung musste mit feinem Drahtgitter sowie Kaolinwolle (weiß, im unteren Bereich) vor allem gegen die Bodenplatte des Strahlenschildes abisoliert werden.

Mit der dritten Elektrodenkonfiguration wurde ein stabiles und auch über den größten Teil der Substratplatte gleichmäßiges Plasma beobachtet. Abb. 4.17 zeigt das Plasma 21, 36 und 51 μs nach Beginn eines negativen Pulses. Verglichen mit Abb. 4.13 ist das Plasma hier deutlich homogener. Der Gasverbrauch war im Gegensatz zur zweiten Konfiguration deutlich geringer. Nichtsdestotrotz mussten die ringförmige Konstruktion, die Gasbrause und die Substratplatte regelmäßig sandgestrahlt werden, um das abgeschiedene isolierend wirkende Al_2O_3 wieder zu entfernen und reproduzierbare Bedingungen im Reaktorinneren zu erhalten.

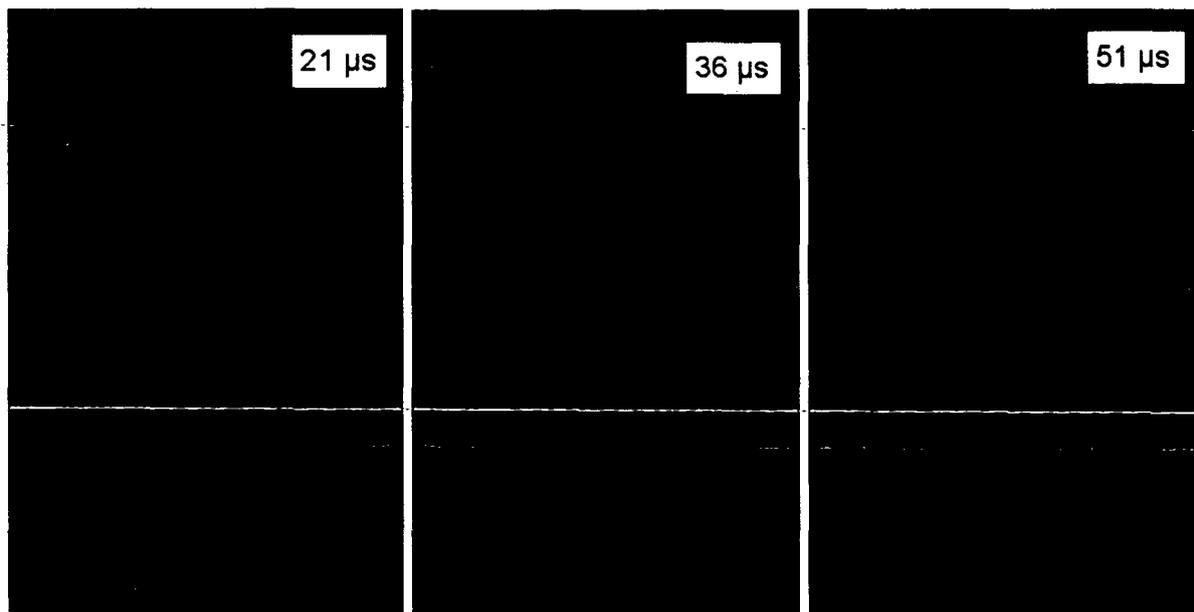


Abb. 4.17: CCD – Bilder, die das Plasma 21, 36 und 51 μs nach Beginn eines negativen Pulses zeigen.

4.2 Steuerung der PACVD – Anlage

Das Prozessleitsystem besteht aus einem handelsüblichen Personal Computer (PC) und dem PC3000 – System der Firma Eurotherm. Während eines automatischen Beschichtungsrezepts steuert der PC3000 die PACVD – Anlage. Die Kommunikation zwischen PC3000 und PC erfolgt mit dem Softwarepaket Wizcon. Mit dem PC können Rezepte geschrieben und aufgerufen werden. Ebenso kann jederzeit in einen Rezeptschritt eingegriffen und dessen Ablauf geändert werden. Die einzelnen Rezeptschritte sind detailliert in [2] beschrieben.

Bei der Regelung wird stets versucht, die Messwerte (Istwerte) bestimmter Größen mit den Vorgaben (Sollwerte) zur Übereinstimmung zu bringen. Beim PC3000 - System wird ein PID - Regelalgorithmus verwendet. Dabei wird die Stellgröße und deren Änderung im wesentlichen durch die Parameter P, I und D bestimmt. P ist die Konstante des Proportionalanteils, I die des Integral- und D die des Differentialanteils.

Mit Hilfe des PC's werden dem PC3000 die Sollwerte beispielsweise für Temperatur, Druck, Gasflüsse, Spannung mitgeteilt. In Abb. 4.18 ist die Oberfläche des PC's gezeigt. Die rot dargestellten Zahlenwerte sind die Ist-, die blau eingekreisen die Sollwerte.

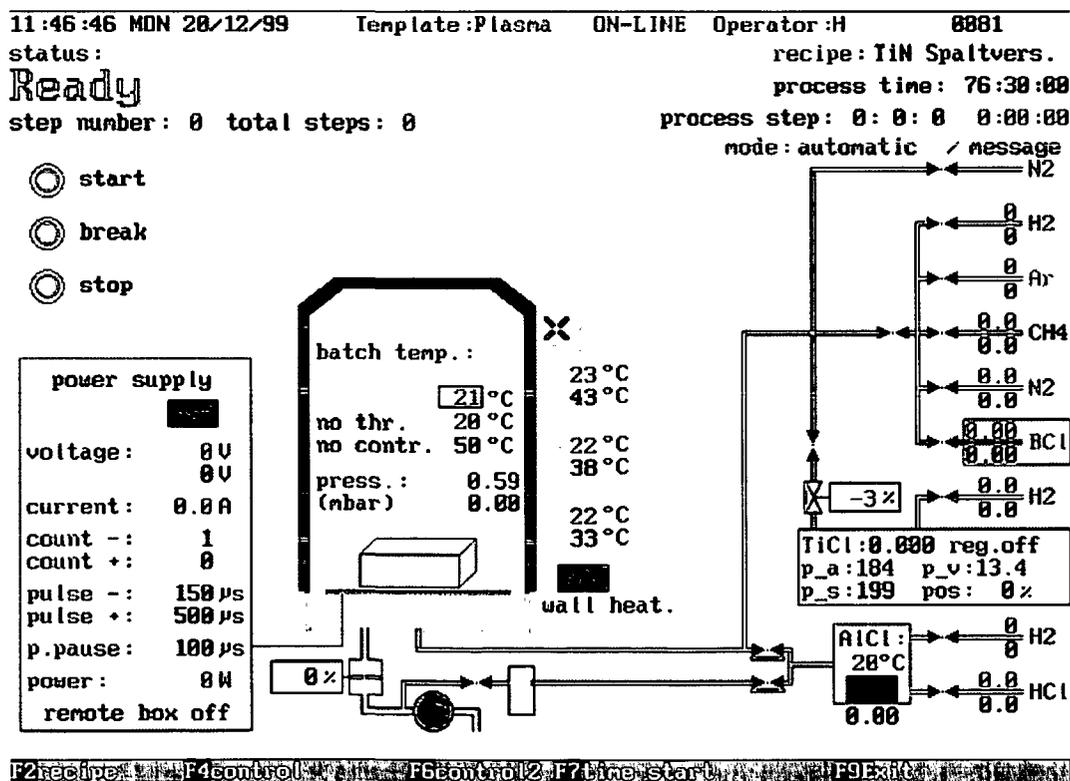


Abb. 4.18: Oberfläche des PC's zur Kommunikation mit dem PC3000 – System.

4.3 Spannungsversorgung

Zur Aufrechterhaltung einer anomalen Glimmentladung auf der Kathode wird eine gepulste Gleichspannung verwendet. Der wassergekühlte Pulsgenerator hat eine Nennleistung von 50 kW. Die maximale Scheitelspannung beträgt 1000 V. Das Gerät kann unipolar (nur negative Pulse) und bipolar (negative und positive Pulse) betrieben werden (siehe Abb. 4.19).

Laut Konvention ist der negative Puls nach oben, der positive Puls nach unten dargestellt.

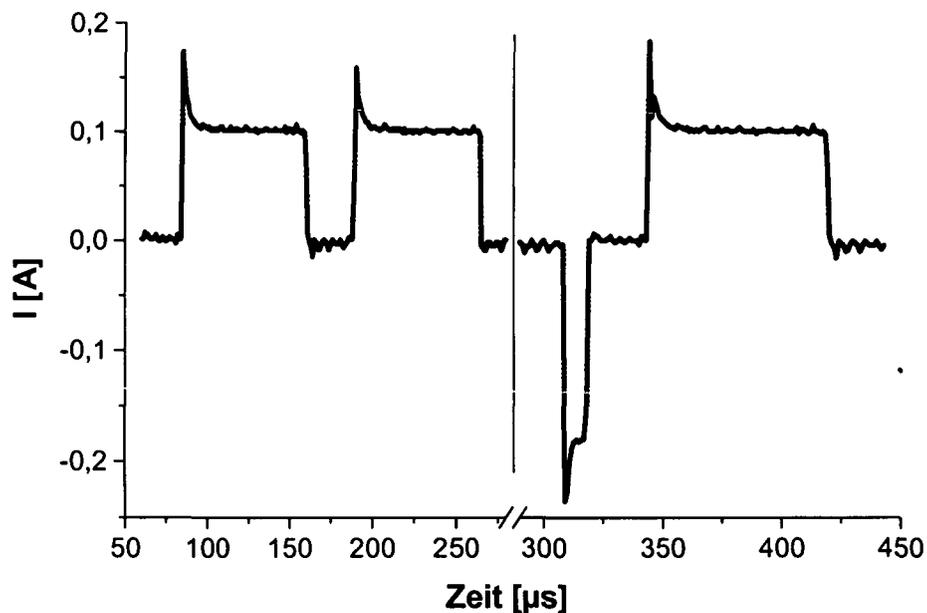


Abb. 4.19: Aufzeichnung der Pulse im unipolaren (links) und im bipolaren Betrieb (rechts) des Pulsgenerators.

Die Pulsdauer des negativen und positiven Pulses sowie die Pulspause können getrennt voneinander eingestellt werden. Um Aufladungen der Elektroden während der Abscheidung des isolierenden Al_2O_3 zu vermeiden, ist der Prozess im bipolaren Betrieb des Pulsgenerators zu fahren. Dazu wurde das Zündverhalten bei Verwendung von positiven Pulsen zu Beginn der Arbeit genau untersucht (siehe Kapitel 5.2). Entstehen Lichtbögen, erkennt dies die Spannungsversorgung und die Spannung wird automatisch abgesenkt.

Während des zusätzlichen positiven Pulses war das Plasma so anfällig auf Lichtbögen, dass es sehr labil war und immer wieder zusammenbrach.

Als Abhilfe gegen den zu hohen Strom während des positiven Pulses wurde ein regelbarer Widerstand in Serie zwischen Spannungsversorgung und Substratplatte geschaltet. Versuche haben gezeigt, dass mit einem Widerstand von 5 Ohm ein stabiles Plasma aufrecht erhalten wird. Bei einem geringeren Widerstand von beispielsweise 3 Ohm wird der gezogene Strom sehr hoch (Abb. 4.20).

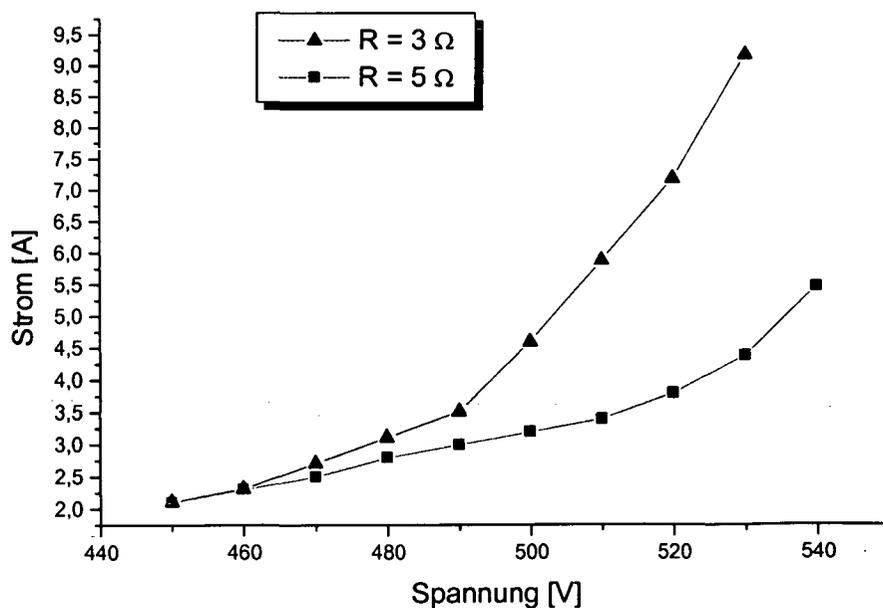


Abb. 4.20: Vergleich der Strom – Spannungskennlinie eines positiven Pulses für einen Widerstand von 3 und 5

Damit der negative Puls unverändert bleibt, wurde eine Leistungsdiode der Type 70HF60 der Firma International Rectifier parallel zum Widerstand geschaltet (Abb. 4.21).

Somit bleibt der negative Puls unverändert während der positive abgeschwächt wird. Für die Beschichtungsversuche wurde ein Widerstand von 5 Ohm gewählt.

Eine weitere Möglichkeit, die der Pulsgenerator bietet, ist der Betrieb mit Makropulsen. Dabei wird die Stromversorgung ein- und ausgeschaltet. Die Intervalle sind frei wählbar. Während des Makropulses wird die maximale Leistung vom PC3000 – System ermittelt. Nach Ende des Pulses erfolgt gegebenenfalls eine Änderung der Pulspause.

4.3.1 Strommessung

Für Strommessungen wurde eine Strommesszange der Firma Tektronix des Typs P6302 verwendet. Der Tastkopf wurde zwischen Diode und der Durchführung zur Substratplatte angebracht (siehe Abb. 4.21). Er leitet das Signal über einen Verstärker der Firma Tektronix (Typ AM503) zu einem digitalen Speicheroszilloskop ScopeMeter 99B der Firma Fluke.

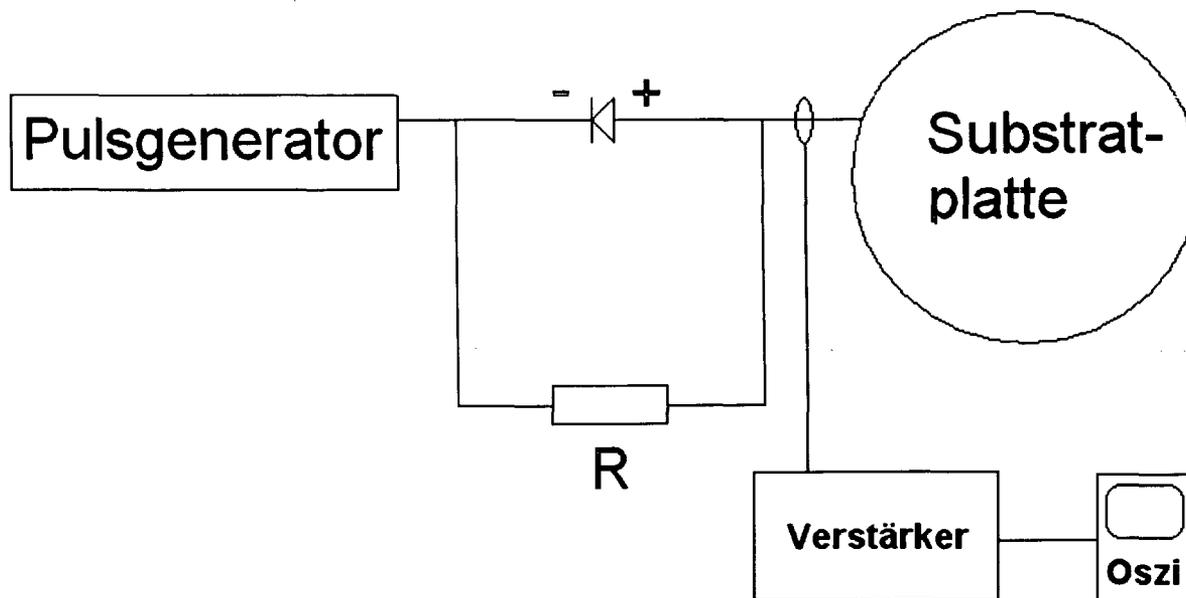


Abb. 4.21: Schematische Darstellung der Diode und des Widerstandes zur Verminderung des gezogenen Stromes während des positiven Pulses. Außerdem sind der Tastkopf, der Verstärker und das Oszilloskop zur Aufnahme der Stromkurven skizziert.

4.4 Gasversorgung

Abb. 4.22 und 4.23 zeigen schematisch die Gasversorgung der Anlage (siehe dazu auch Abb. 4.1). Die Prozessgase H_2 , N_2 und Ar werden in der Qualität 5.0, CH_4 in der Qualität 4.0 durch Flaschen bereitgestellt. Die Dosierung der Gase erfolgt durch Massendurchflussregler (Fa. Tylan General, FC2901) bei einem Vordruck von 2 bar. Dem H_2 - Gasstrom wird in einem Verdampfer $TiCl_4$ und in einem Reaktor $AlCl_3$ beigefügt. Nach den Gasflussreglern ("mass flow controller") werden die Gase in einem Gasmischer vermischt und schließlich in den PACVD - Reaktor geleitet.

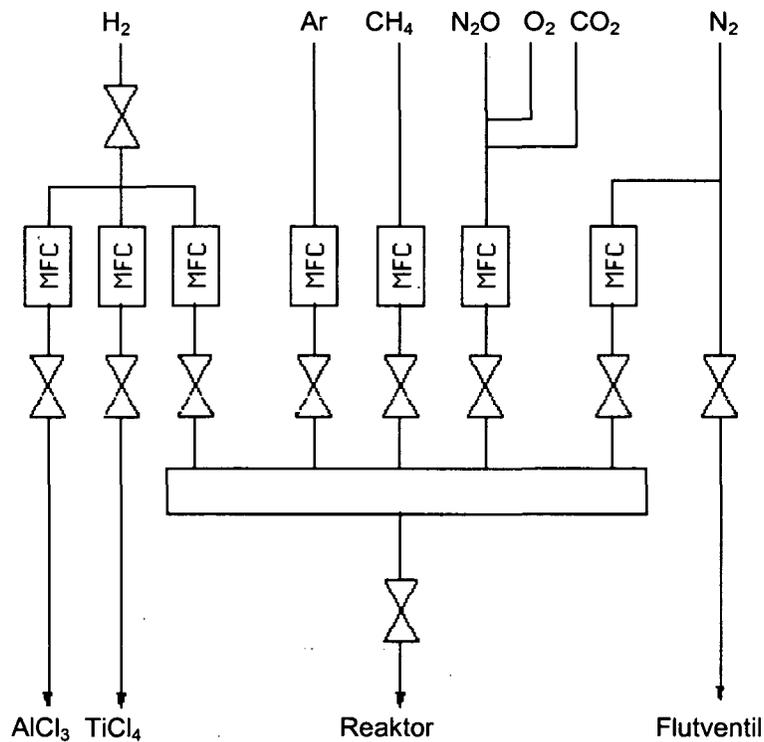


Abb. 4.22: Schematische Darstellung der Verrohrung im Gasverteilerkasten (MFC: mass flow controller).

Die Flaschen mit den gefährlichen Gasen HCl und H₂S sind in einem Gassicherheitsschrank untergebracht. Dieser wird ständig abgesaugt, sodass in seinem Inneren immer ein leichter Unterdruck herrscht. Die Armaturen der hier eingestellten Flaschen müssen nach Gebrauch mit Argon gespült werden, um Korrosion zu vermeiden.

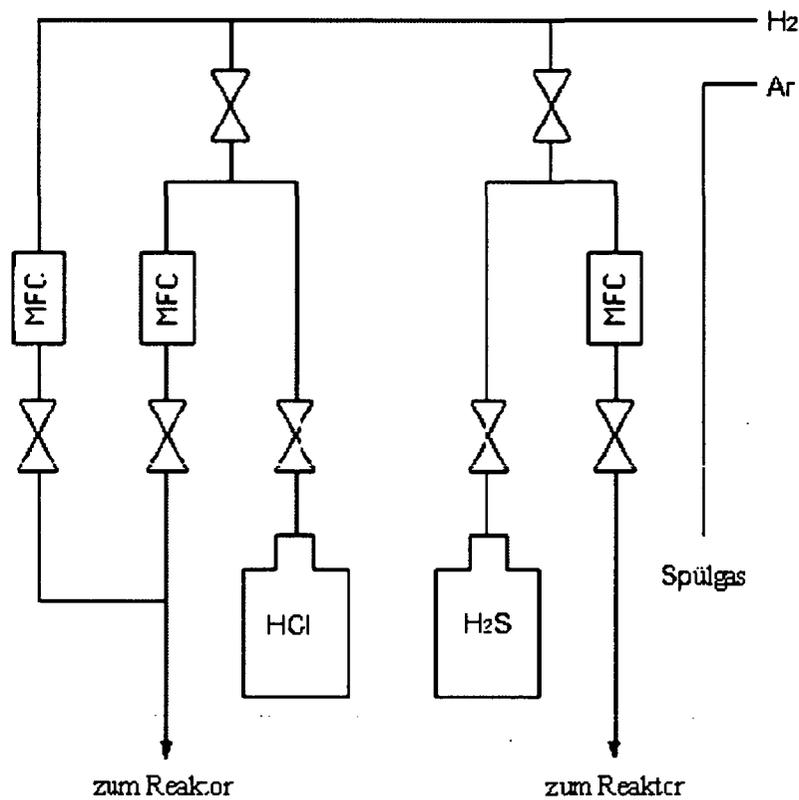


Abb. 4.23: Schematische Darstellung der Verrohrung im Gassicherheitsschrank (MFC: mass flow controller).

4.4.1 AlCl₃ – Versorgung

Zum Abscheiden von Al₂O₃ wird der Al – Anteil in Form von AlCl₃ in den Rezipient geleitet. Zur Bildung von AlCl₃ wird in einem Reaktor durch Al – Späne HCl sowie als Trägergas H₂ geleitet. HCl steht in der Qualität 4.5 zur Verfügung. Bei Raumtemperatur greift HCl Aluminium nur oberflächlich an. Ab einer Temperatur von 250 bis 300 °C beginnen die Aluminiumspäne nach Gleichung 3.1 zu reagieren:



Um sicherzugehen, vollständig gasförmiges AlCl₃ zu erhalten, ist auf ausreichende Temperatur im AlCl₃ – Reaktor und in dessen Leitungen zu achten. Daher wird der AlCl₃ – Reaktor auf 330 °C und die Leitungen auf 150 °C geheizt (siehe Dampfdruckkurve AlCl₃, Abb. 4.24). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zunächst gering, sie steigt dann langsam und regelmäßig auf einen konstanten Wert an. Die Dauer der Induktionsperiode ist abhängig von der Vorbehandlung des Metalls, der Konzentration und der Temperatur des HCl [52].

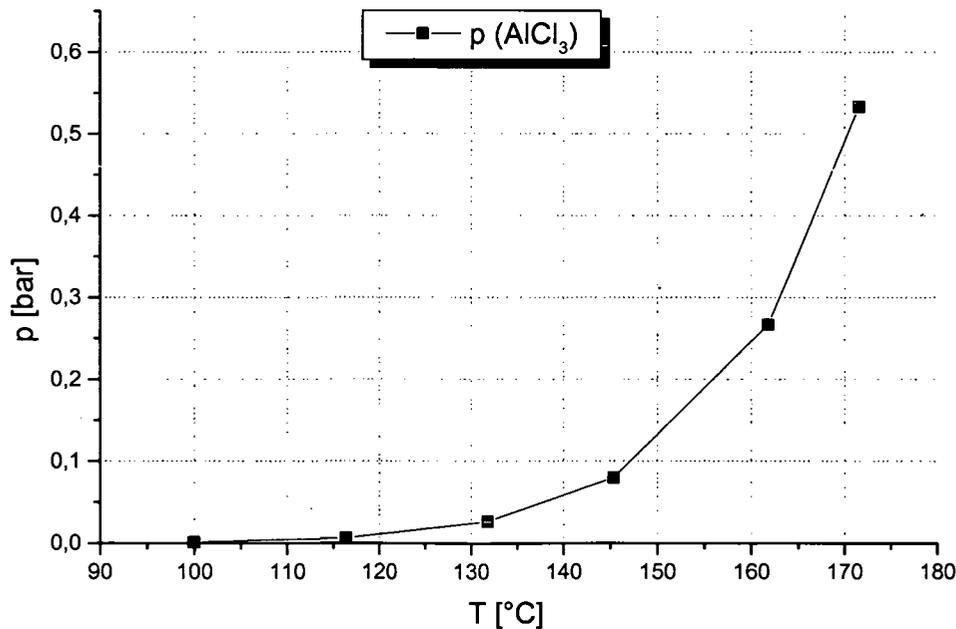


Abb. 4.24: Dampfdruckkurve von AlCl₃. Bei einer Temperatur von 150 °C schlagen sich keine AlCl₃ – Rückstände in den Leitungen nieder.

Da es mehrere Stunden dauert bis ein konstanter, reproduzierbarer AlCl_3 – Fluss gewährleistet ist, läuft ein AlCl_3 – Prozess meist mehrere Wochen durch. Währenddessen gibt es mehrere Phasen:

1. *Aufheizphase*: der AlCl_3 – Reaktor und seine Leitungen werden auf 330 bzw. 150 °C aufgeheizt. Das System wird währenddessen mit Wasserstoff gespült.
2. *Aktivierung*: sind die Solltemperaturen erreicht, folgt die Aktivierung: Dabei wird AlCl_3 bei einem erhöhten HCl - und Wasserstofffluss für mindestens 5 Stunden produziert und über den Abscheider abgepumpt.
3. *Standby Betrieb*: nach der Aktivierung geht das System in den standby - Betrieb über. Die entstehenden Gase werden über den Abscheider abgepumpt. Nur in Rezeptschritten in denen AlCl_3 benötigt wird, wird Wasserstoff und das entstandene AlCl_3 über das Ventil 1 in den Reaktor geleitet. Wird kein AlCl_3 benötigt, strömt es über das Ventil 2 in den Abscheider und resublimiert. Das restliche Gas wird über das Ventil 3 abgepumpt (Abb. 4.25).
4. *Abkühlphase*: Die HCl – Zuführung und somit die AlCl_3 – Produktion wird beendet. Der AlCl_3 – Reaktor wird anschließend wieder zumindest über Nacht mit einem erhöhten Wasserstofffluss gespült.

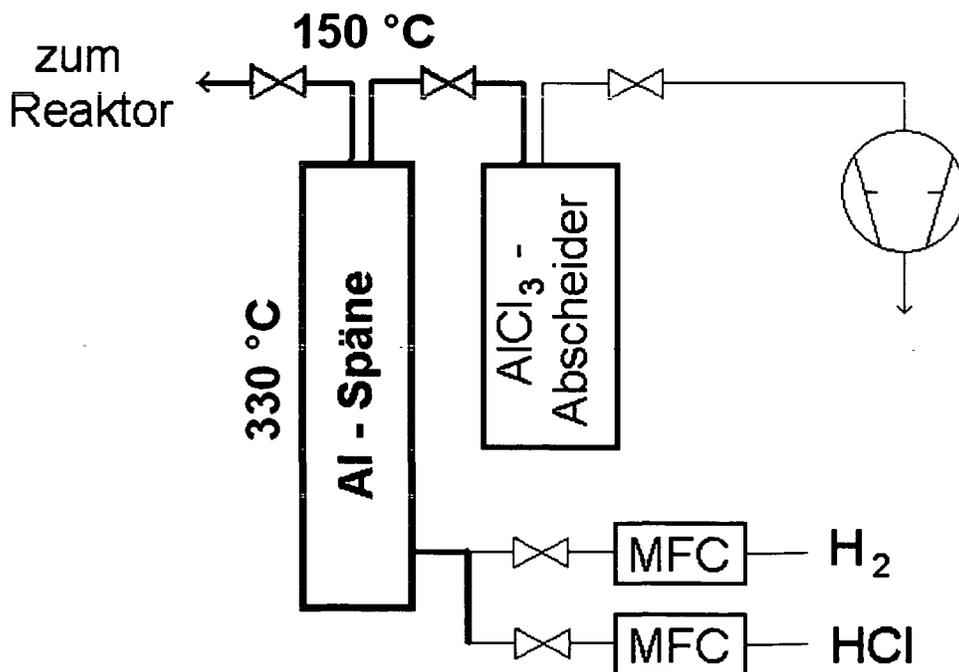


Abb. 4.25: Schema der AlCl_3 - Erzeugung (MFC: mass flow controller).

In den meisten Experimenten wurde ein AlCl_3 – Fluss von 0,5 slh, das entspricht 1,5 slh HCl, benötigt.

4.4.2 O_2 – Versorgung

Es kann alternativ zwischen Distickstoffoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff gewählt werden. Je nachdem welches manuell betriebene Kugelventil geöffnet und welche beiden geschlossen sind. N_2O , O_2 (jeweils Qualität 5.0) und CO_2 (Qualität 4.5) werden ebenfalls durch Flaschen bereitgestellt. Da der vorhandene Gasflussmesser auf O_2 kalibriert ist, muss bei Verwendung von N_2O bzw. CO_2 entsprechend folgender Tabelle der Firma Tylan General umgerechnet werden.

Sauerstoffspezies	Testgas	rel. Testgas	rel. N_2
O_2	N_2	0,99	0,99
CO_2	N_2O	1,04	0,74
N_2O	N_2O	1	0,71

Tabelle 4.1: Zur Umrechnung der Gasflüsse für N_2O und CO_2 beim auf O_2 kalibrierten Gasflussmesser der Firma Tylan General.

Aus Tabelle 4.1 folgt, dass ein eingestellter Gasfluss von 1 slh N_2O einem tatsächlichen Gasfluss von 1,4 slh N_2O entspricht. Ein eingestellter Gasfluss von 1 slh CO_2 entspricht einem tatsächlichen Gasfluss von 1,35 slh CO_2 .

4.4.3 H_2S – Versorgung

H_2S wird auch mittels einer Flasche in der Qualität 2.5 (= 99,5 %) bereitgestellt. Die Flasche ist immer im Gassicherheitsschrank untergebracht (siehe oben).

4.4.4 TiCl₄ – Versorgung

Zur Erzeugung von titanhaltigen Schichten wie z. B. TiN, TiAlN, usw. muss Titan in einer gasförmigen Verbindung zugeführt werden.

Das in einem Behälter vorhandene Titan-tetrachlorid ist bei Raumtemperatur flüssig. Es wird verdampft und mit H₂ in den Reaktor transportiert (Abb. 4.26).

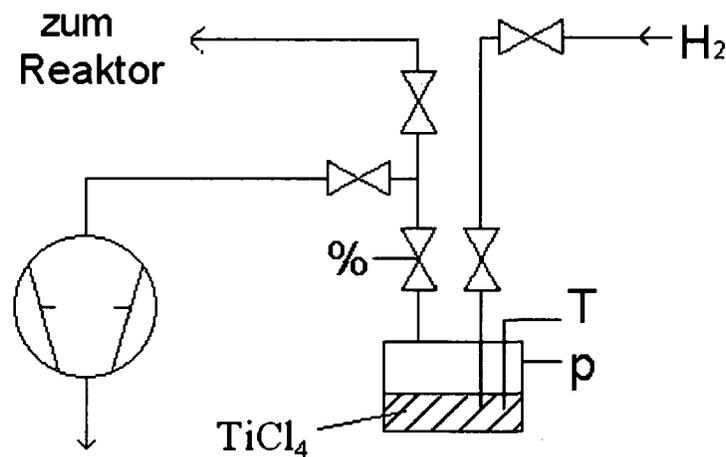


Abb. 4.26: Schema der TiCl₄ - Zuführung.

Wie auch in Diss. Beer beschrieben, funktioniert der Verdampfer ohne Heizung und Kühlung.

Über der Flüssigkeit befindet sich dampfförmiges TiCl₄ und Wasserstoff. Im Behälter werden der Gesamtdruck p_{ges} und die Temperatur gemessen. Der Prozessrechner ermittelt aus einer Tabelle den Dampfdruck p_{TiCl_4} bei dieser Temperatur. Damit ist die Gaszusammensetzung im Behälter bekannt. Der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} beträgt dann $p_{ges} - p_{TiCl_4}$. Da das Verhältnis der Partialdrücke gleich dem Verhältnis der Gasflüsse ist errechnet sich der TiCl₄ – Fluss zu

$$\Phi_{H_2} = \Phi_{TiCl_4} \frac{p_{ges} - p_{TiCl_4}}{p_{TiCl_4}} \quad (3.2)$$

4.5 Pumpenstand und Abgasreinigung

Der Rezipient wird über ein System evakuiert, das aus 2 Pumpen besteht: aus einer Drehschieberpumpe (Leybold D65BCS) mit einem Saugvermögen von 65 m³/h und einer Wälzkolbenpumpe (Leybold WAU 251) mit einem Saugvermögen von 253 m³/h. Zum Schutz der Pumpen vor Staub und chemischen Rückständen befindet sich vor dem Pumpenstand ein mechanischer Filter. Durch den Filter ist das effektive Saugvermögen der Pumpen natürlich etwas herabgesetzt. Trotzdem liegt der erreichbare Enddruck ohne zusätzliches Spülen und Aufheizen bei 0,03 mbar. Im Bereich von 1 bar bis 10 mbar erfolgt die Druckmessung über einen piezoresistiven Druckmessumformer (Juno, 4AP-30), von 10 bis 0 mbar über einen kapazitiven Druckaufnehmer (Tylan General, CDHS12). Mittels einer Leitwertregelklappe, die über einen elektropneumatischen Stellungsregler angetrieben wird, erfolgt die Druckregelung. Hinter den Pumpen befindet sich ein Säurewäscher, der mit 30 l Natronlauge gefüllt ist, um das entstandene HCl zu neutralisieren (Abb. 4.27).

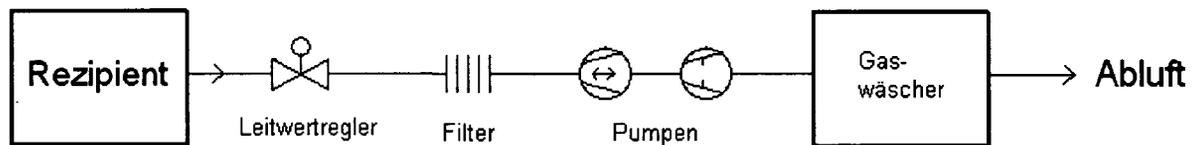


Abb. 4.27: Schematische Darstellung des Pumpenstandes der PACVD – Anlage.

5 Ergebnisse

5.1 Unterlagsschichten für Al₂O₃

Aluminiumoxid weist überwiegend heteropolare und kovalente Bindungsanteile auf. Daher ist die Schichthaftung beispielsweise auf WC Co Hartmetall nicht besonders gut. Außerdem kommt es bei direkter Abscheidung von Al₂O₃ auf Hartmetall zur Oxidation des WC sowie der Mischkarbide. Durch die dabei stattfindende Porenbildung wird die Haftung ebenfalls verringert. Daher werden Zwischenschichten (wie z. B. TiN, TiC, Ti(C,N)) zwischen Hartmetall und Oxidschicht aufgetragen.

TiC konnte nach einigen Versuchen mit der PACVD – Anlage abgeschieden werden, das Verhältnis von C:Ti betrug laut AES – Analyse 45:55. Die Schicht war allerdings äußerst inhomogen über die Substratplatte verteilt.

Da mit der PACVD – Anlage vor dem in Kapitel 4 beschriebenen Umbau TiN abgeschieden wurde, war dies die naheliegendste Variante als Zwischenschicht. Die üblichen Prozessparameter für die Abscheidung von TiN sind in Tabelle 5.1 angeführt. Die Abscheiderate betrug 1 µm/h. Die Zwischenschicht TiN wurde 15 Minuten lang unmittelbar vor dem Beschichten mit Al₂O₃ abgeschieden.

Plasmaparameter	
Druck	2 mbar
Substrattemperatur	600 - 800 °C
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	200 µs
Dauer des positiven Pulses	10 µs
Pulspause	150 µs
H ₂	200 slh
N ₂	2 – 20 slh, gepulst
Ar	8 slh
TiCl ₄	0,6 slh

Tabelle 5.1: Typische Prozessparameter für die Abscheidung von TiN mit PACVD.

5.2 Untersuchungen zur Plasmadynamik

Um isolierende Schichten wie Al_2O_3 abzuscheiden, ist der Prozess im bipolaren Betrieb der Spannungsversorgung zu fahren. Das verhindert eine Aufladung der Elektroden wenn diese schon mit isolierendem Material überzogen sind (siehe Kapitel 4.3). Nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Umbau der PACVD – Anlage waren die Flächen der Elektroden anders als bei der Arbeit von Beer. Deshalb war nun nicht mehr mit den gleichen Verhältnissen im Rezipienten zu rechnen. Daher wurde das Zündverhalten bei Verwendung positiver Pulse im Vergleich zum unipolaren Betrieb nach dem Umbau nochmals detailliert untersucht.

Im unipolaren Betrieb des Pulsgenerators zündet das Plasma in Anwesenheit einer elektronegativen Spezies wie z. B. TiCl_4 nur mit großer Verzögerung durch. Ohne elektronegative Spezies ist ein sofortiges Durchzünden der Entladung zu beobachten (Abb. 5.1). Die Begründung liegt in der niedrigen Leitfähigkeit des Plasmas am Beginn eines Pulses, da das Plasmapotential zu diesem Zeitpunkt stark negativ und die Elektronendichte gering ist [53, 54].

Die Folge ist eine inhomogene Plasmaleistungsdichte an den Substraten. An Stellen, an denen die Entladung brennt, werden freie Elektronen gebildet. Wegen der hohen Elektronenaffinität des Chlors und der Chloride wird die Verbreitung der gebildeten Elektronen zu entfernteren Stellen behindert und somit verzögert. Die Dichte der negativen Ionen steigt mit Verlauf des Pulses. Diese Zunahme ist allerdings nur die Nettobilanz aus gleichzeitig auftretendem Attachment und Detachment (siehe Kapitel 3.2.5).

Das Plasma wird leitfähiger, die Elektronendichte steigt und das Plasmapotential wird weniger negativ bis die ganze Kathode mit einem Glimmsaum überzogen ist.

Im bipolaren Betrieb wurden Messungen der Entladungen mit verschiedenen Längen der positiven Pulse bei konstanter Dauer der negativen Pulse und verschiedener Pulspausen bei konstanter Dauer der negativen und positiven Pulse durchgeführt.

Im ersten Fall wurden die Längen der positiven Pulse von 10 bis 200 μs variiert. Die Erhöhung der Dauer der positiven Pulse ging auf Kosten der Pulspausen, die somit verkürzt wurden.

Im zweiten Fall wurde die Dauer der Pulspause von 100 auf 400 μs variiert. Es wurden optische Messungen und Strommessungen mit typischen Parametern wie in Tabelle 5.1 angegeben, durchgeführt.

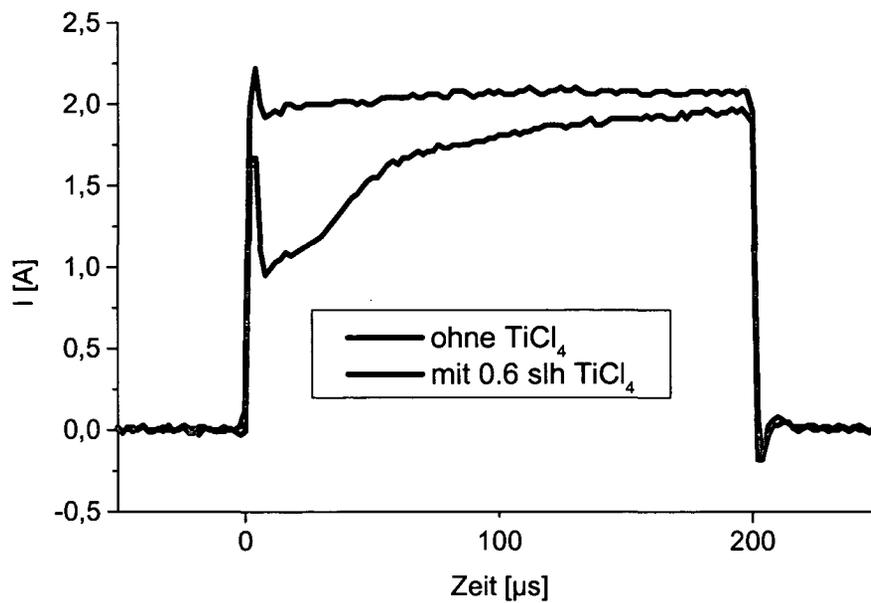


Abb. 5.1: Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes in einem Plasma in Anwesenheit von TiCl_4 verglichen mit einem Plasma ohne elektronegative Spezies.

Die optischen Messungen entsprachen weitgehend jenen von Beer [53]. Mit TiCl_4 war im Gegensatz zum Fall ohne elektronegative Spezies eine deutliche Verzögerung des Zündvorganges zu beobachten. Dies entspricht den in Abb. 5.1 dargestellten Kurven des Entladungsstromes.

5.2.1 Einfluss einer unterschiedlichen Dauer der positiven Pulse

Abb. 5.2 zeigt die Zeitentwicklung des Entladungsstromes des negativen Pulses bei verschiedenen Längen des vorangegangenen positiven Pulses. Aus Darstellungsgründen ist jeweils nur der negative Puls gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt zum Vergleich die Entwicklung des Entladungsstromes bei unipolarem Betrieb des Spannungsgenerators (Dauer des positiven Pulses = $0 \mu\text{s}$). Mit längerer Dauer der positiven Pulse steigt die Stromkurve nach dem Zünden rascher an. Das entspricht einer Verbesserung des Zündverhaltens mit längeren positiven Pulsen.

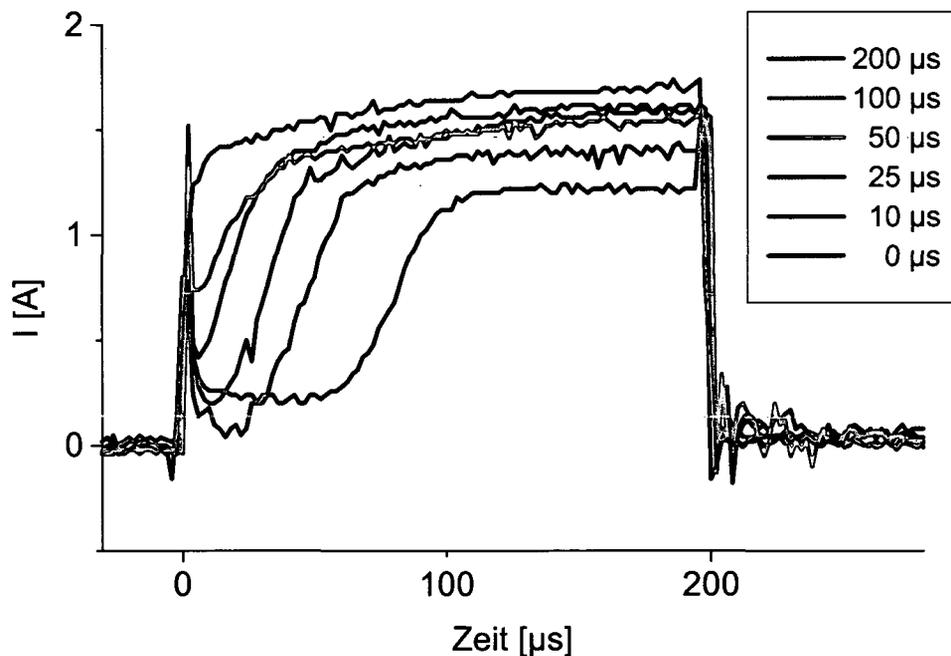
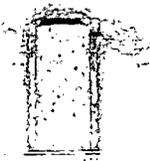
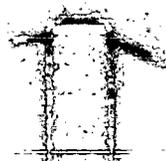


Abb. 5.2: Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes während der negativen Pulse ohne und mit positiven Pulsen verschiedener Länge dazwischen.

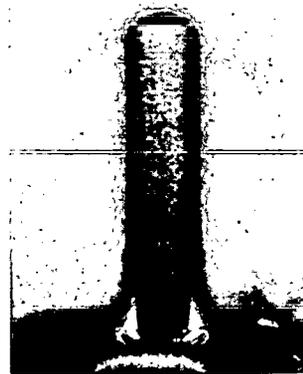
a) Unipolar



10 μ s

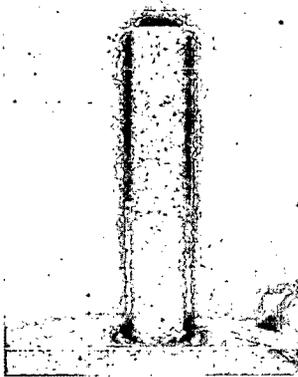


25 μ s

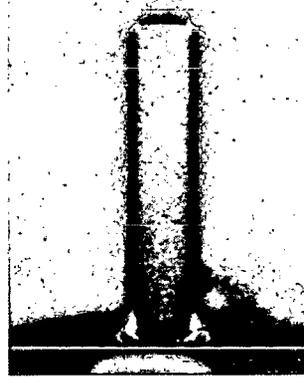


100 μ s

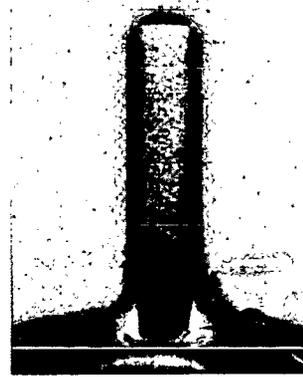
b) Dauer des positiven Pulses = 50 μ s



10 μ s

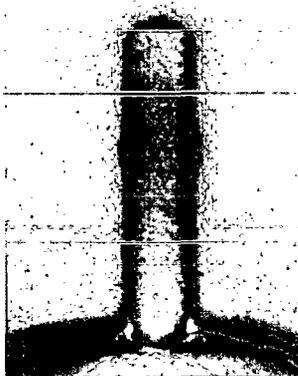


25 μ s

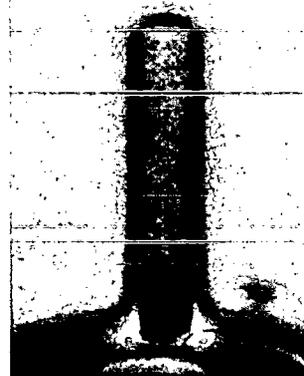


100 μ s

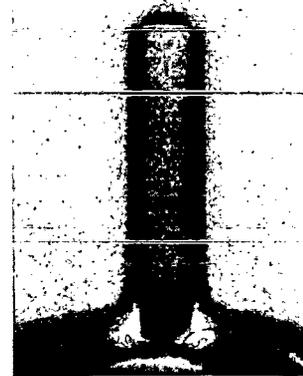
c) Dauer des positiven Pulses = 200 μ s



3 μ s



25 μ s



100 μ s

Abb. 5.3: CCD – Aufnahmen in Falschfarben im unipolaren (a) und im bipolaren Betrieb (positive Pulse: 50 (b) bzw. 200 μ s (c)). Die gezeigten Bilder wurden 10, 25 und 100 μ s (a und b) bzw. 3, 25 und 100 μ s (c) nach Beginn des negativen Pulses aufgenommen.

Mit Hilfe der CCD – Kamera, deren genaue Funktion in [2] beschrieben ist, wurde die zeitliche Entwicklung der Entladung während eines Pulses optisch beobachtet. In Abb. 5.3 sind CCD – Aufnahmen in Falschfarben gezeigt. Gelb markiert einen Bereich in dem das Plasma am hellsten leuchtet. Ein wenig dunkler bedeutet in der Falschfarbendarstellung rot, gefolgt von dunkel- und hellgrau.

Die optischen Messungen zeigen bei Verlängerung der positiven Pulse ebenfalls eine deutliche Beschleunigung des Zündvorganges beim darauffolgenden negativen Puls. Im unipolaren Betrieb (Abb. 5.3 a) ist die Substratoberfläche in Anwesenheit einer elektronegativen Spezies erst nach etwa 100 μs vollkommen bedeckt (siehe auch schwarze Kurve in Abb. 5.2). Bei Verwendung positiver Pulse mit einer Dauer von 50 μs (Abb. 5.3 b) ist dies bereits nach 25 μs der Fall (siehe auch blaue Kurve in Abb. 5.2). Beträgt die Dauer der positiven Pulse 200 μs (Abb. 5.3 c) ist das Durchzünden praktisch so schnell wie ohne elektronegative Spezies (siehe auch rosa Kurve in Abb. 5.2 verglichen mit roter Kurve in Abb. 5.1). Zum Verdeutlichen dieser Tatsache ist in Abb. 5.3 c als erste CCD – Aufnahme jene, die schon 3 μs nach Beginn des negativen Pulses aufgenommen wurde, dargestellt.

5.2.2 Einfluss einer unterschiedlichen Dauer der Pulspausen

Um die Auswirkung verschiedener Pulspausen zu untersuchen wurde deren Dauer von 100 bis 400 μs variiert und die zugehörigen Stromkurven miteinander verglichen. Abb. 5.4 zeigt, dass der Einfluss verschiedener Längen der Pulspausen, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering ist.

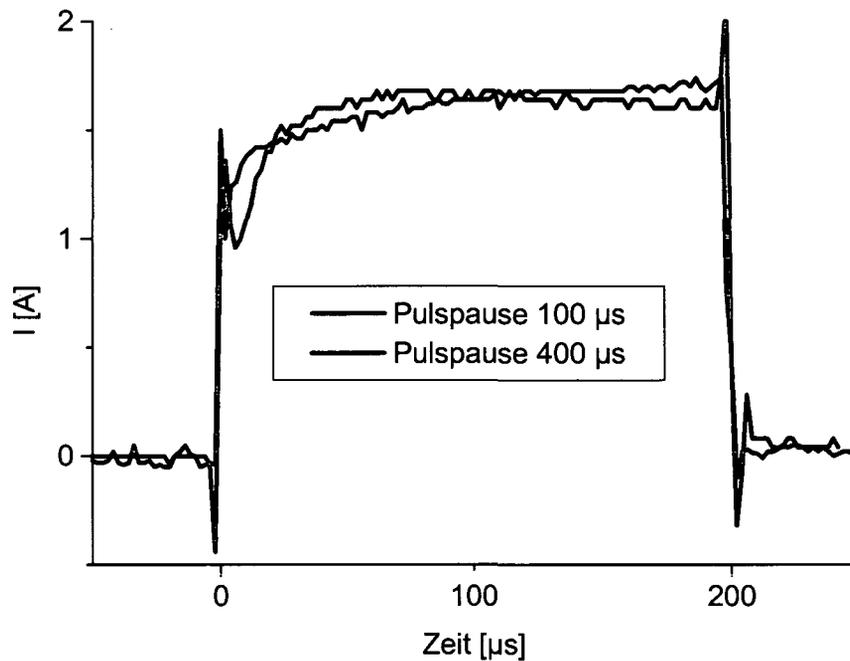


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes für verschiedene Längen der Pulspause in einem Plasma das TiCl_4 enthält.

Die Verbesserung des Zündverhaltens des Plasmas mit steigender Dauer der positiven Pulse wie in Abb. 5.2 gezeigt ist also nicht die Folge einer kürzeren Pulspause sondern einer längeren Dauer der positiven Pulse.

Der positive Effekt auf das Zündverhalten der Entladung bei Verwendung positiver Pulse kann folgendermaßen erklärt werden.

Während der positiven Spannungspulse ist das Flächenverhältnis zwischen Kathode und Anode umgekehrt als während der negativen Pulse. Aufgrund der großen Fläche der Kathode (= Reaktorwand) während eines positiven Spannungspulses ist der Entladungsstrom und folglich auch die Plasmaleistungsdichte deutlich höher. Daher ist die Dichte der Ladungsträger am Ende einer Pulspause höher. Sie ist somit groß genug für ein schnelleres Durchzünden des Plasmas am Beginn des folgenden negativen Pulses.

Die Zeitdauer einer teilweisen Bedeckung der Substrate ist somit kürzer und man erhält ein gleichmäßigeres Plasma während des negativen Pulses.

5.3 Abscheidung von Al₂O₃ – Schichten

Die Schichten wurden auf Si – Wafer der Fa. Wacker Siltronic AG abgeschieden. Die Si – Wafer waren mit Bor p – dotiert, ihre Orientierung war 1-0-0, sie hatten eine Dicke von $525 \pm 15 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von 10 cm. Daher mussten sie zuerst mit einem Diamantschneider auf handliche Formen, wie z. B. Rechtecke mit Seitenkanten der Länge 1 bis 2 cm, zugeschnitten werden. Unmittelbar vor dem Beschichten wurden sie in einem Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Aufgrund der schlechten Haftungseigenschaften von Al₂O₃ wird auf die Si – Wafer zuerst eine TiN – Zwischenschicht abgeschieden (siehe Kapitel 2.6.3.3 und 5.1). TiN wurde mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Parametern abgeschieden. Unmittelbar danach erfolgte die Abscheidung von Al₂O₃.

5.3.1 Durchgeführte Versuche

Zu Beginn der Arbeit wurde nach Parametern gesucht, mit denen gut haftendes und zumindest über einige cm homogenes Al₂O₃ mit PACVD bei 800 °C abgeschieden werden kann. Ausgegangen wurde von Parametern, die Täschner zum Abscheiden von Al₂O₃ mit PACVD verwendet hat [55, 56]. Die Verhältnisse der Gasflüsse H₂/Ar sowie N₂O/AlCl₃ wurden variiert. Der Druck im Reaktor betrug 2 mbar, die Spannung des bipolar betriebenen Pulsgenerators war 450 V. Weiters wurde der Einfluss der Sollleistung sowie der Platzierung der Substrate im Reaktor und die Auswirkung einer Beigabe von H₂S in die Prozessgasatmosphäre untersucht. Die Prozessparameter, mit denen die Versuche begonnen wurden, sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Plasmaparameter	
Druck	2 mbar
Substrattemperatur	800 °C
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	200 μs
Dauer des positiven Pulses	10 μs
Pulspause	150 μs
H ₂	150 slh
Ar	5 slh
N ₂ O	7 slh
AlCl ₃	0,8 slh

Tabelle 5.2: Prozessparameter mit denen die Abscheidung von Al₂O₃ mit PACVD zu Beginn versucht wurde.

Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C konnten nur mit der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen dritten Elektrodenkonfiguration brauchbare Al₂O₃ – Schichten abgeschieden werden. Bei Substrattemperaturen von 700 bzw. 600 °C ist die Auswirkung einer geringen Menge H₂S im Gasgemisch interessant.

In Kapitel 5.3.3 bzw. im Anhang sind die Gasflüsse, die Platzierung der Proben, die Substrattemperatur und die Sollleistung bei den durchgeführten Experimenten aufgelistet (siehe Tabelle A1). Die Experimente wurden jeweils mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Pulsdauern und –pausen begonnen. Bei labilem Plasma wurde das Tastverhältnis entsprechend variiert. In den Tabellen im Anhang ist weiters beschrieben, mit welcher Elektrodenkonfiguration die Schichten abgeschieden wurden. Der Zeitpunkt des Einbaus des Widerstandes von 5 Ohm und der Leistungsdiode (siehe Kapitel 4.3) ist ebenfalls in den Tabellen im Anhang angeführt.

5.3.2 Analytik der Schichten

Die Schichtdicke wurde mit Kugelschliff und später auch mit Hilfe von REM – Bruchflächenaufnahmen ermittelt. AES- und XPS – Untersuchungen gaben Aufschluss über die chemischen Zusammensetzungen der abgeschiedenen Schichten. Die plastische Universalhärte wurde mit einem Fischerscope H100C gemessen, XRD – Spektren gaben Aufschluss über die Phase der vorliegenden Schicht. Aufnahmen mit REM wurden von Bruch- und Oberflächen gemacht.

Die Oberfläche der abgeschiedenen Al₂O₃ – Schicht war meist grau, mit CO₂ als Sauerstoffspezies war sie farblos. Einzelne waren gelbbraun bis gelbschwarz. Die Farbe der Schichten ist in Tabelle A1-im Anhang angegeben.

5.3.2.1 Schichtdickenbestimmung mit Kugelschleifer

Es ist wichtig, gut haftende und nicht allzu ungleichmäßige Schichten zu erhalten. Ein Kugelschliff gibt einen schnellen Aufschluss über die Dicke und die Hafteigenschaften der Schicht.

Mittels einer Kugel mit bekanntem Durchmesser wird ein kleiner Krater in die Schicht geschliffen. Unter einem Mikroskop lässt sich dann ein kegelförmiger Querschnitt der Schicht beobachten. Aus den Abmessungen des Kraters kann man folgendermaßen auf die Schichtdicke schließen:

Schichtdicke $d = \frac{y(x+y)}{D}$, wobei x und y den Querschnitt der Schicht charakterisieren (siehe Abb. 5.5) und D der Durchmesser der verwendeten Kugel ist.

Die Untersuchung des Kraters gibt außerdem über die Schichthaftung Aufschluss.

Dividiert man die so erhaltenen Schichtdicken durch die Zeitdauer der Beschichtung, erhält man Abscheideraten. Diese sind im Anhang in Tabelle A1 angeführt.

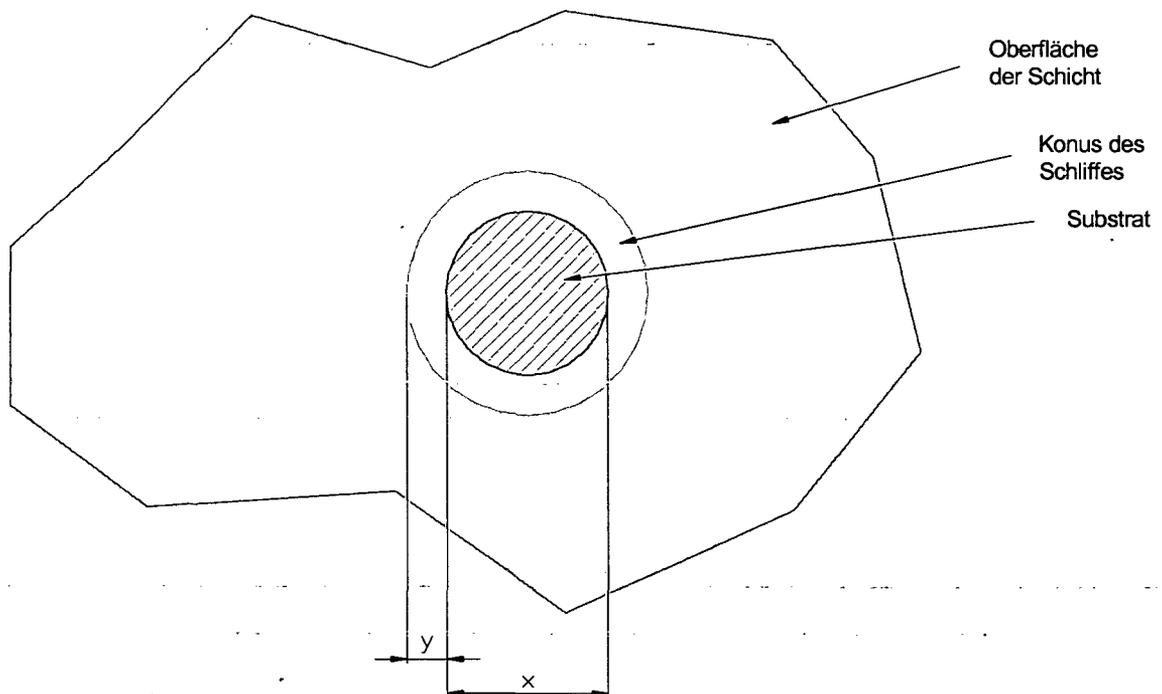


Abb. 5.5: Skizze eines Kugelschliffes.

5.3.2.2 Messungen mit Auger – Elektronen Spektroskopie (AES)

Um einen schnellen Eindruck zu gewinnen, ob das Verhältnis Al:O in der abgeschiedenen Schicht annähernd dem gewünschten Faktor 2:3 entspricht, wurden mit der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Augeranlage Spektren aufgenommen. Des Weiteren wurden Abbildungen der Oberfläche gemacht.

Die Grundlage der Auger – Elektronen Spektroskopie (AES) ist der Auger – Prozess, der erstmalig 1925 von Pierre Auger beschrieben wurde und detailliert in [57, 58] beschrieben ist.

Das Hauptproblem bei diesen Messungen besteht jedoch darin, dass AES für isolierende Schichten nicht besonders gut geeignet ist.

Die Proben laden sich auf und ein konservatives Feld wird gebildet. Durch dieses werden die Elektronen so stark abgelenkt, dass sie den Detektor nicht mehr erreichen. Da die Probe mit Elektronen der kinetischen Energie von 10 keV beschossen wurde, können diese Aufladungen einige kV erreichen.

Bei stärker isolierenden Schichten ist es aus diesem Grunde nicht möglich, AES – Spektren aufzunehmen.

Um auf das Verhältnis von Al:O zu schließen, wurden die Flächen unter den O- bzw. Al – Peaks berechnet, mit Sensitivityfaktoren gewichtet und aufeinander bezogen.

Die Proben, die mit AES untersucht wurden und die zugehörigen Gasflüsse sowie das Ergebnis, die Al:O – Rate, sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Probe Nr.	Gasflüsse [slh]				chem. Zusammensetzung der Schicht	
	H ₂	Ar	N ₂ O	AlCl ₃	Al	O
109	250	5	2,8	0,2	46	54
113	180	5	2,8	0,2	41	59
119	200	10	4,2	0,8	46	54
120	200	5	7	0,5	nicht messbar	
121	190	5	2,8	0,5	47	53

Tabelle 5.3: Mit AES untersuchte Proben und zugehörige Gasflüsse sowie das Ergebnis, die chemische Zusammensetzung der Schicht (Al:O – Rate), sofern messbar.

Von Probe 109 ($H_2/Ar = 50$) konnte an manchen Stellen ein Spektrum aufgenommen werden. Bei Probe 113 ($H_2/Ar = 36$) war dies nicht möglich. Spektren konnten außerdem von Proben 119 und 121 ($N_2O/AlCl_3 = 5,25$ bzw. $5,6$) aufgenommen werden. Probe 120 ($N_2O/AlCl_3 = 14$) ließ das Aufnehmen eines Spektrums nicht zu. Die Aufladungen hervorgerufen durch die isolierende Schicht waren bei dieser Probe zu stark.

Ein typisches Spektrum sowie das zugehörige Bild ist in Abb. 5.6 dargestellt. Außer den zu erwartenden TiN-, O- und Al – Peaks sind meistens Spuren von C an der Oberfläche zu beobachten. Diese stammen von Verunreinigungen an Luft. Im Bild der Probenoberfläche sind die bei Al_2O_3 – Abscheidungen oft entstehenden Rissbildungen zu sehen. Die Schicht ist oft aufgrund von Spannungen brüchig. Diese können entstehen, wenn es zu Volumensprüngen aufgrund einer Umwandlung von einer metastabilen in eine stabile Modifikation während der Al_2O_3 – Abscheidung kommt (siehe auch Kapitel 2.5.1.1).

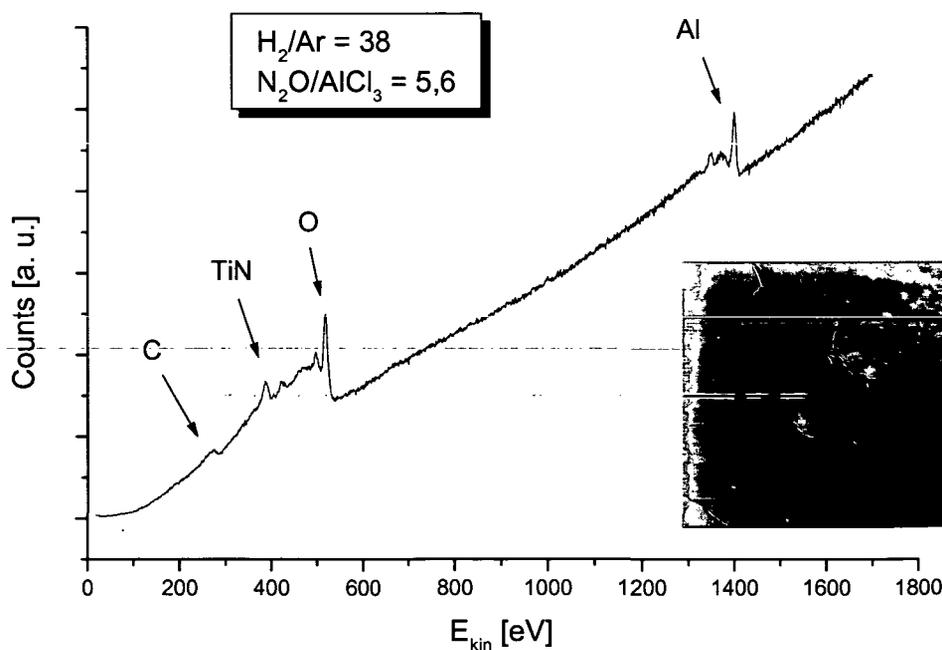


Abb. 5.6: Auger – Spektrum und Bild der Oberfläche von Probe 121.

5.3.2.3 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

} =

Anhand von XPS – Spektren wurde der Einfluss verschiedener Temperaturen und Beigaben von H_2S auf die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Al_2O_3 – Schicht untersucht.

Bei dieser Methode werden Röntgenstrahlen einer bestimmten Energie $E = h \nu$ auf die Probe eingestrahlt. Elektronen werden aus dem Festkörper herausgeschlagen, deren kinetische Energie analysiert wird.

Da jedes Atom eine charakteristische Bindungsenergie aufweist, kann aus der Bestimmung der kinetischen Energie auf die vorhandenen chemischen Elemente geschlossen werden. Die XPS – Anlage ist in [59] detailliert beschrieben.

Im Falle von elektrisch nicht leitfähigen Proben wie es bei Al_2O_3 der Fall ist, kommt es wie bei AES zu Aufladungen, die zu einer Verschiebung der Peaks führt. Diese erschwert die Auswertung, bzw. macht sie unmöglich. Daher wurden über die Proben Kupferbleche montiert, die nur einen kleinen Bereich der Probenfläche freigeben. Dadurch werden lokale Aufladungen ausgeglichen.

Die übliche Darstellung eines XPS – Spektrums erfolgt Anzahl der detektierten Elektronen gegen Bindungsenergie. Diese Spektren weisen neben einem zu niedrigen Bindungsenergien hin abfallenden Untergrund deutliche Peaks auf, die den jeweiligen Elementen zugeordnet werden können.

Ein typisches XPS – Spektrum für Al_2O_3 ist in Abb. 5.7 dargestellt.

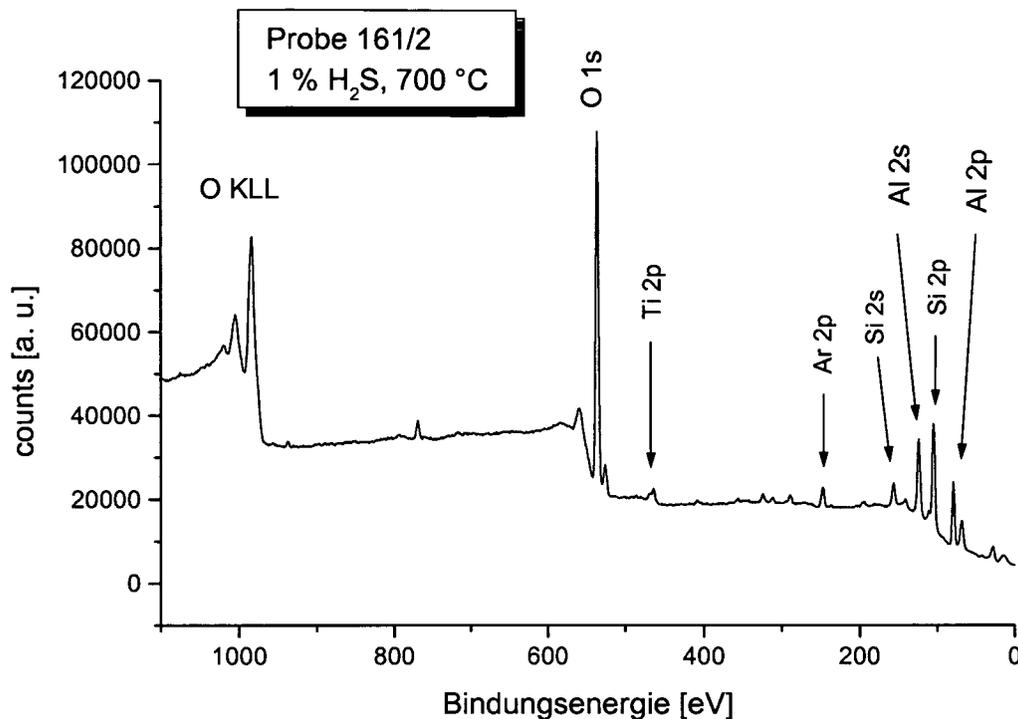


Abb. 5.7: Typisches XPS – Spektrum eines mit Al_2O_3 beschichteten Si – Wafers.

Obwohl der Prozessgasatmosphäre im Falle der Probe 161/2 1 % H_2S zugesetzt wurde, sind im Spektrum keine Störungen in Form eines Schwefelpeaks zu erkennen (siehe Abb. 5.7). Das Spektrum entspricht bis auf die vom Wafer herrührenden Si – Peaks und den Spuren von Ar (vom Sputtern) und Ti (von der TiN – Zwischenschicht) dem Al_2O_3 – Standard aus [60].

Eine Quantifizierung der gemessenen Spektren beruht wie bei AES auf der Bestimmung der Flächen unter den Peaks. Da nicht alle Elemente gleich stark auf die Röntgenstrahlung reagieren, müssen die Flächen mit entsprechenden Sensitivityfaktoren (aus der Literatur [60]) gewichtet werden.

Die Al:O – Zusammensetzung wurde aus der Fläche unter dem Al 2p- sowie dem O 1s – Peak, die mit den Sensitivityfaktoren gewichtet wurden, ermittelt.

Einige der Proben, die mit XPS untersucht wurden, die zugehörigen Parameter und die jeweilige Al:O – Zusammensetzung sind in Tabelle 5.4 angeführt. Die Proben wurden in einer Gasatmosphäre aus 180 slh H₂, 10 slh Ar, 1,5 slh O₂ und 0,5 slh AlCl₃ sowie einer etwaigen Beigabe von H₂S beschichtet.

Probe Nr.	Substrat-temperatur [°C]	H ₂ S [%]	Al ₂ O _x
158/2	800	0,1	3,8137
139/2	800	0	3,4788
148/1a	700	0	3,5646
155/2b	700	0,1	3,7254
161/2	700	1	3,5898

Tabelle 5.4: Probe mit zugehöriger Substrattemperatur und dem Anteil an H₂S in der Prozessgasatmosphäre sowie die ermittelte Al/O – Zusammensetzung.

Vergleich von Probe 139/2 mit Probe 148/1a könnte mit steigender Substrattemperatur eine Tendenz zum richtigen Al/O – Zusammensetzung von Al₂O₃ erkennen lassen. Unter Beigabe von 0,1 % H₂S ist es scheinbar genau umgekehrt. Bei höheren Substrattemperaturen (800 °C) ist das schlechteste Al:O – Verhältnis zu beobachten (Probe 158/2). Behält man die Menge H₂S bei und verringert die Substrattemperatur auf 700 °C, erhält man Al₂O_{3,7} (Probe 155/2b). Erhöht man den H₂S – Fluss auf 1 %, beobachtet man eine weitere Annäherung an das richtige Al:O – Verhältnis von 2:3. Da allerdings nur wenige Proben mit ESCA untersucht wurden, lassen sich solche Aussagen nur vage machen.

5.3.2.4 Messung der plastischen Universalhärte HU

Die Mikrohärtemessung erfolgte mittels Eindruck einer Diamantpyramide mit Fischerscope H100C an der MU Leoben. Das Fischerscope ist ein computergesteuertes Meßsystem zur automatisierten Mikrohärtbestimmung.

Mit dem verwendeten Fischerscope wird ein sogenanntes Weg – Last – Diagramm aufgenommen. In einem solchen ist die Eindringtiefe h gegen die Prüfkraft F aufgetragen.

Der Messzyklus beinhaltet folgende in Abb. 5.8 dargestellte Zeitabschnitte:

- $t_0 - t_1$: Prüfkraftaufbringung von minimaler bis maximaler Prüfkraft F . Plastische und elastische Verformung ergeben den gesamten Härteeindruck. Nur in diesem Zeitabschnitt erfolgt eine Härteberechnung.
- $t_1 - t_2$: Die maximale Prüfkraft wird während einer einstellbaren Zeitdauer konstant gehalten. Die gemessene Eindringtiefenänderung Δh gibt Aufschluss über das Kriechverhalten des Materials.
- $t_2 - t_3$: Rücknahme der Prüfkraft. Aus der Steigung der sich ergebenden Kurve bei der maximalen Prüfkraft wird der „Elastische Eindringmodul“ berechnet.
- $t_3 - t_4$: Die minimale Prüfkraft wird konstant gehalten. Über die sich ergebende Relaxation kann beispielsweise auf das Verhalten nach einer Beschädigung geschlossen werden.

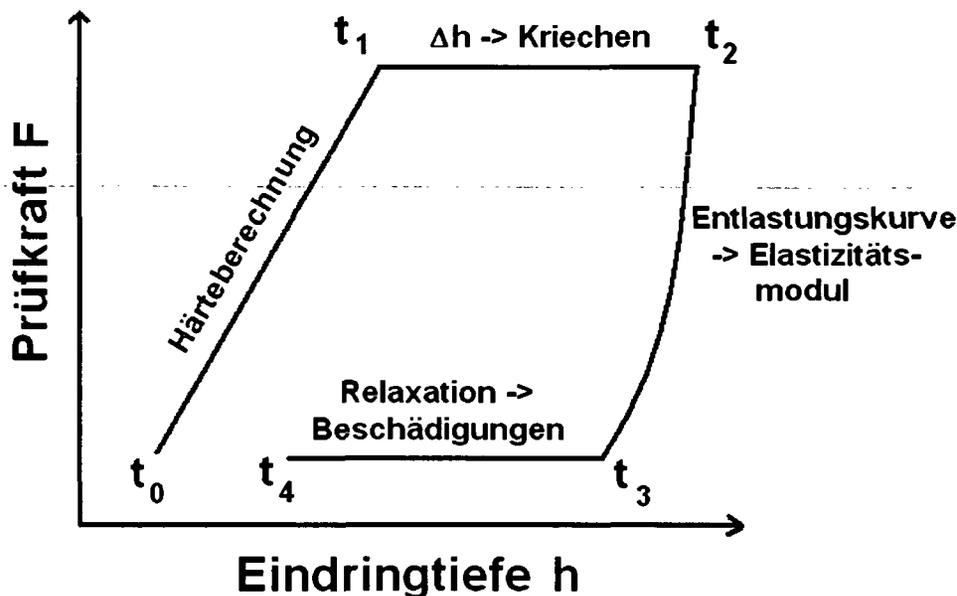


Abb. 5.8: Darstellung eines typischen Weg – Last – Diagramms.

So erhält man mit einem einzigen Messvorgang Informationen über die Härte an der Oberfläche und den Härteverlauf innerhalb oberflächennaher Grenzschichten, über die elastischen und plastischen Eigenschaften und über das Kriechverhalten des Werkstoffes.

Bei den Messungen betrug die maximale Prüflast 20 mN, die Eindringtiefe lag bei ca. 200 nm.

Die plastische Universalhärte HU wird in N/mm^2 angegeben. Die Vickershärte HV berechnet sich zu $\text{HU}/\text{HV} = 1/9,81$. Der Richtwert für $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ liegt bei HV 2000 [55], das entspricht also einer Universalhärte HU von 19620 N/mm^2 .

Die gemessenen plastischen Universalhärten betragen von einigen hundert bis weit über 20000 N/mm^2 .

Im Anhang sind die mit dem Fischerscope gemessenen Werte angeführt (siehe Tabelle A2). Dies sind

HU plastische Härte,

EIT der reduzierte Elastizitätsmodul wobei $\text{EIT} = E/(1-\nu^2)$, ν ist die Poisson'sche Querkontraktionszahl,

Hmax maximale Eindringtiefe

Wt gesamte Verformungsarbeit der Schicht

We elastische Rückfederung der Schicht

Wr bleibende Verformung der Schicht.

5.3.2.5 Analysen mit dem Röntgendiffraktometer (XRD)

Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben tritt Al_2O_3 in Form verschiedenster Modifikationen auf, wovon nur zwei, die α - und die κ -Phase, als Hartstoffschicht geeignet sind.

Zum Ermitteln der Modifikation einer vorliegenden Al_2O_3 -Schicht wurden röntgenographische Beugungsuntersuchungen mit einem Diffraktometer des Typs D500/501 der Firma Siemens an der MU Leoben durchgeführt. Solche Messungen geben i. a. Aufschlüsse über die vorhandenen Phasen, deren Gittertyp und -parameter sowie Textur.

Die zu charakterisierenden Oberflächen müssen möglichst eben sein, da vorhandene Krümmungen die Ergebnisse verfälschen. Die Abmessungen der Proben sind auf ca. $20 \times 15 \text{ mm}^2$ beschränkt. Substrate sollen im Hinblick auf eindeutige Auswertung der Peaks möglichst einphasig sein, wobei es zusätzlich zu keiner Überlappung von Peaks des Substrates mit denen der Schicht kommen soll. Dies war nur teilweise gewährleistet, da der von den Substraten hervorgerufene Si-peak mit Peaks der κ - sowie der α -Phase des Al_2O_3 zusammenfällt. Außerdem wurden oft Mischungen aus α - und κ - Al_2O_3 beobachtet.

Die Textur ließ sich nicht eindeutig ermitteln, da nur wenige Peaks der α - wie auch der κ -Phase eindeutig zugeordnet werden können, und diese oft im Rauschen untergehen oder im Spektrum gar nicht auftreten.

Die von der Röntgenröhre ausgehende Strahlung wird an der Probe gebeugt und vom Detektor registriert. Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, wird der Primärstrahl von der Probe zum Detektor reflektiert. Dieser registriert dann einen Peak. Die Probe wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht, während der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt wird. Der Beugungswinkel ist daher 2Θ .

Im folgenden sind typische XRD-Spektren von α - und κ - Al_2O_3 (Abb. 5.9 und 5.10) sowie Al_2O_3 mit nanokristalliner Struktur (Abb. 5.11) dargestellt. Abb. 5.12 zeigt ein Spektrum, in dem nur der vom Wafer stammende Si-peak (bei $2\Theta \approx 69^\circ$) und der von der Zwischenschicht stammende TiN-peak zu sehen sind.

Die wichtigsten Peaks der aufgenommenen XRD-Spektren und deren Halbwertsbreite sind in Tabelle A3 im Anhang aufgelistet.

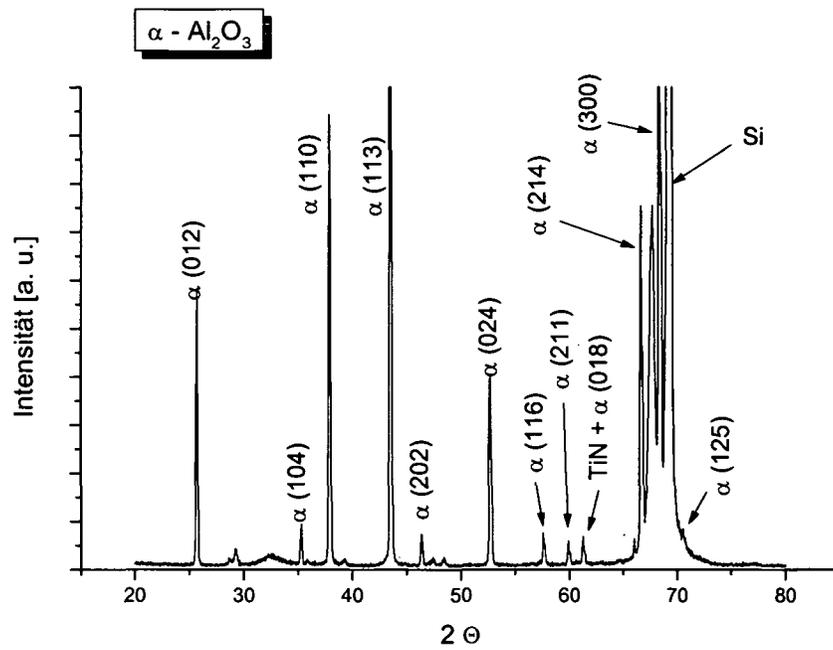


Abb. 5.9: XRD – Spektrum von $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht (Probe 64/0).

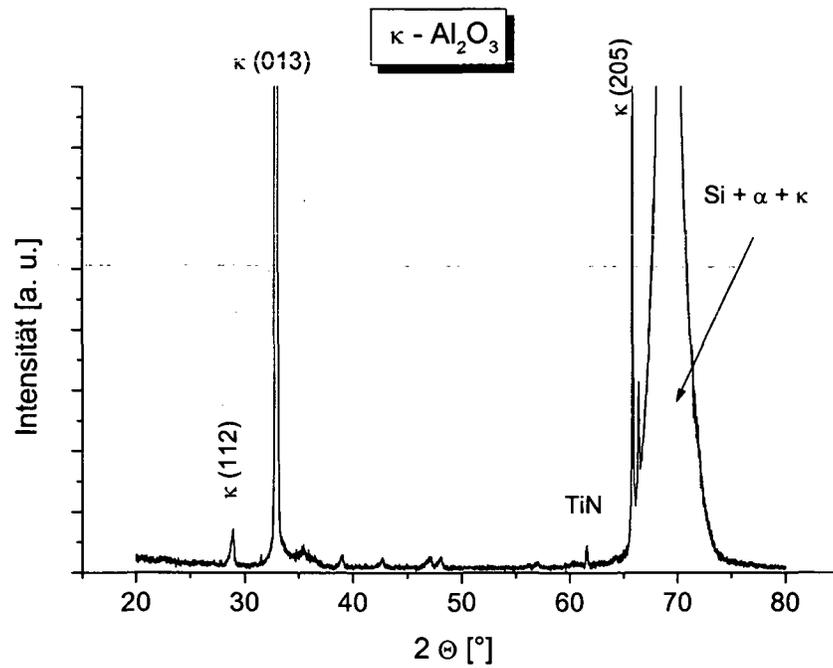


Abb. 5.10: XRD – Spektrum von $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht (Probe 145/1).

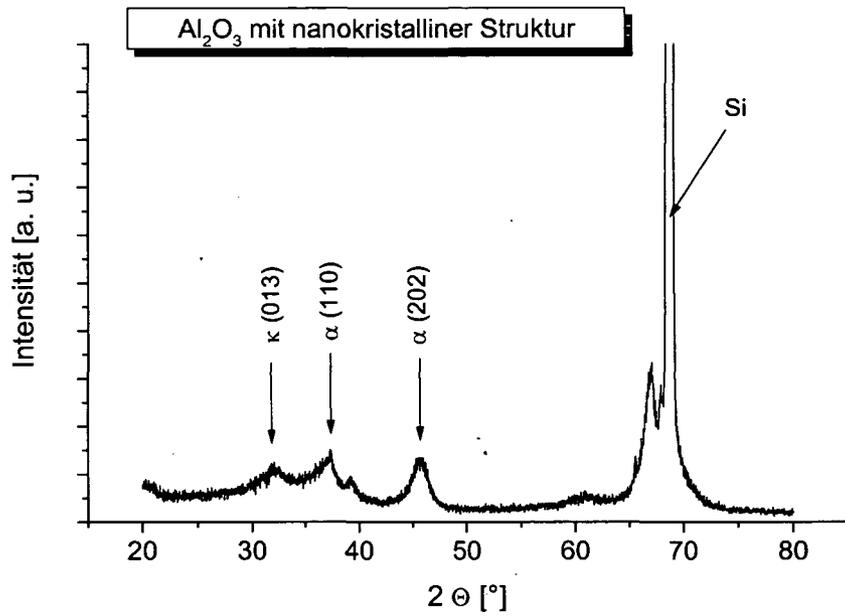


Abb. 5.11: XRD – Spektrum von nanokristallinem Al₂O₃ auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht (Probe 160/1).

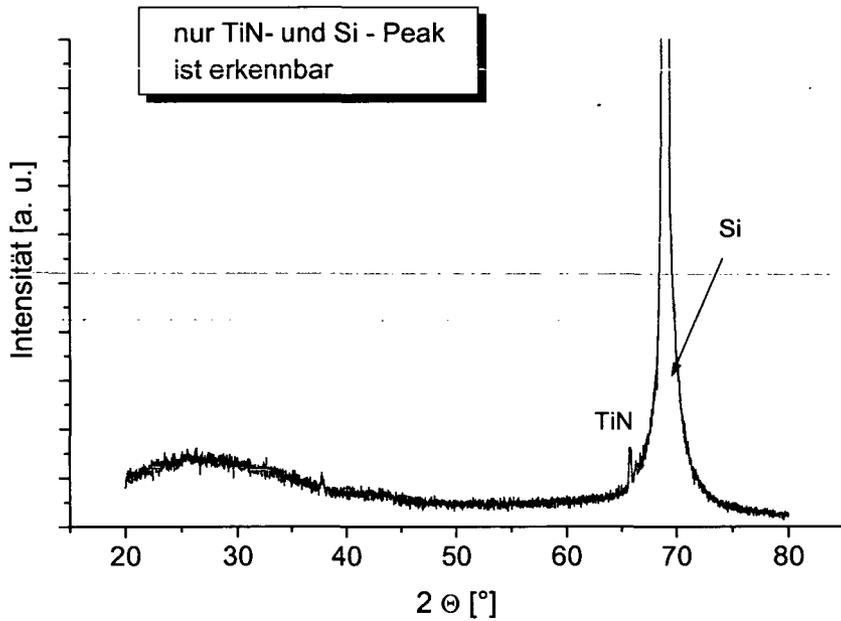


Abb. 5.12: XRD – Spektrum einer Al₂O₃ – Schicht auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht, bei dem nur der TiN- und der Si – Peak zu erkennen sind (Probe 152/1).

5.3.2.6 Untersuchungen mit REM

Mit einem Rasterelektronenmikroskop wurden Aufnahmen der Oberfläche von Proben sowie von Bruchflächen der Proben gemacht. Aus den Bruchflächenaufnahmen lässt sich auch die Schichtdicke bestimmen. Die Struktur und die Dicke der Schicht ist im Anhang in Tabelle A1 nachzulesen.

In Abb. 5.13 ist eine typische REM – Bruchflächenaufnahme einer säulenartigen Al_2O_3 – Schicht auf einem Si – Wafer zu sehen. Abb. 5.14 zeigt eine Al_2O_3 – Schicht mit stängeliger, Abb. 5.15 mit faseriger Struktur. In Abb. 5.16 ist eine feinkörnige, in Abb. 5.17 eine amorphe Al_2O_3 – Schicht gezeigt.



Abb. 5.13: Al_2O_3 – Schicht säulenartiger Struktur auf Si – Wafer.



Abb. 5.14: Al₂O₃ – Schicht stängeliger Struktur auf Si – Wafer.

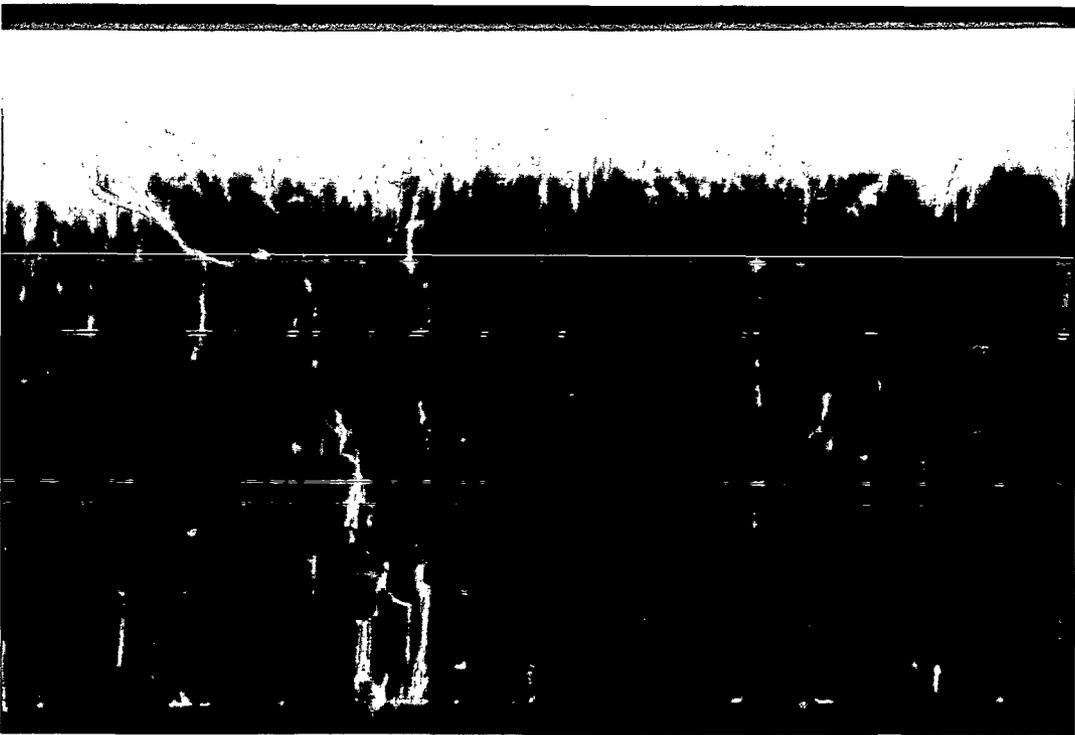


Abb. 5.15: Al₂O₃ – Schicht faseriger Struktur auf Si – Wafer.

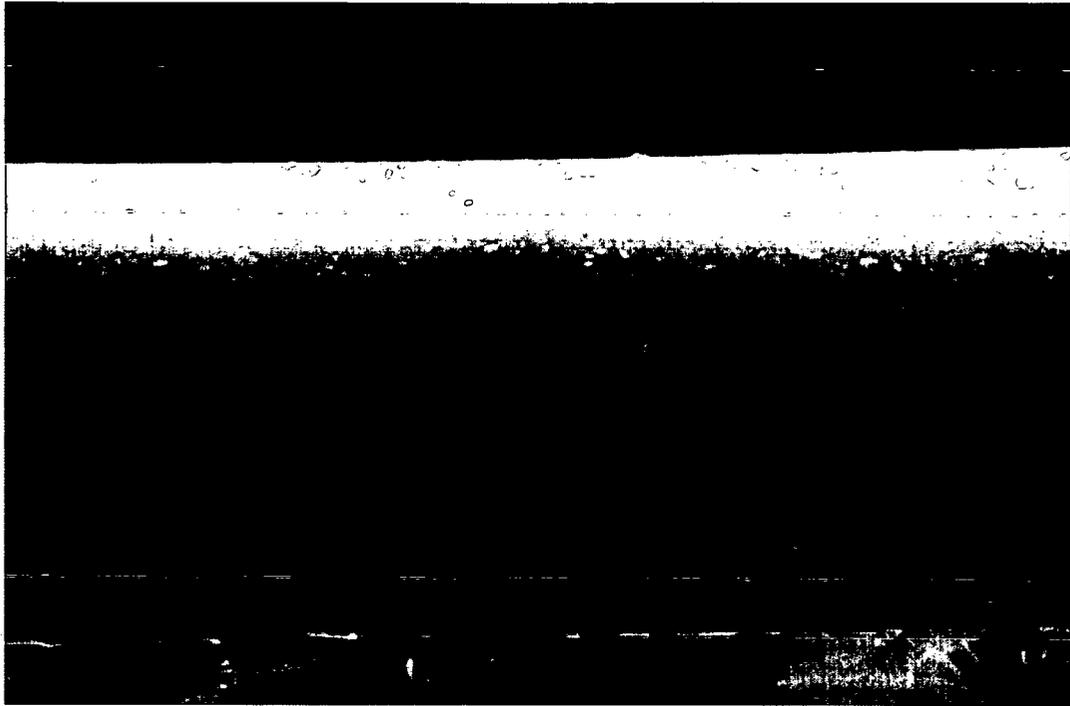


Abb. 5.16: Feinkörnige Al₂O₃ – Schicht auf Si – Wafer.

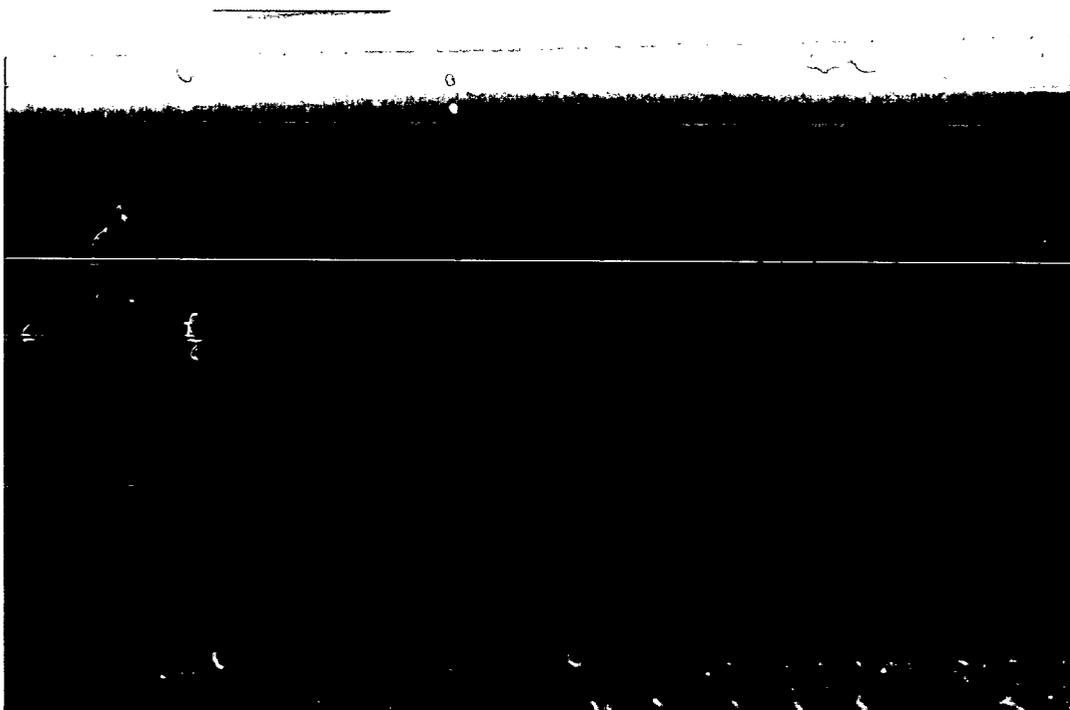


Abb. 5.17: Amorphe Al₂O₃ – Schicht auf Si – Wafer.

Auf den REM – Aufnahmen wurde auch eine Reihe von Defekten in der Schicht festgestellt. Mögliche Erklärungen finden sich in [61].

In Abb. 5.18 ist die typische Oberfläche mit den oben erwähnten Rissen zu sehen. Diese oft beobachteten Defekte sind aller Wahrscheinlichkeit nach Folgen einer Phasenumwandlung von einer metastabilen in eine stabile Phase, die mit einem Volumensprung einherging.

Die kreisförmigen Defekte könnten von Instabilitäten des Plasmas (Bogenentladungen) herrühren.

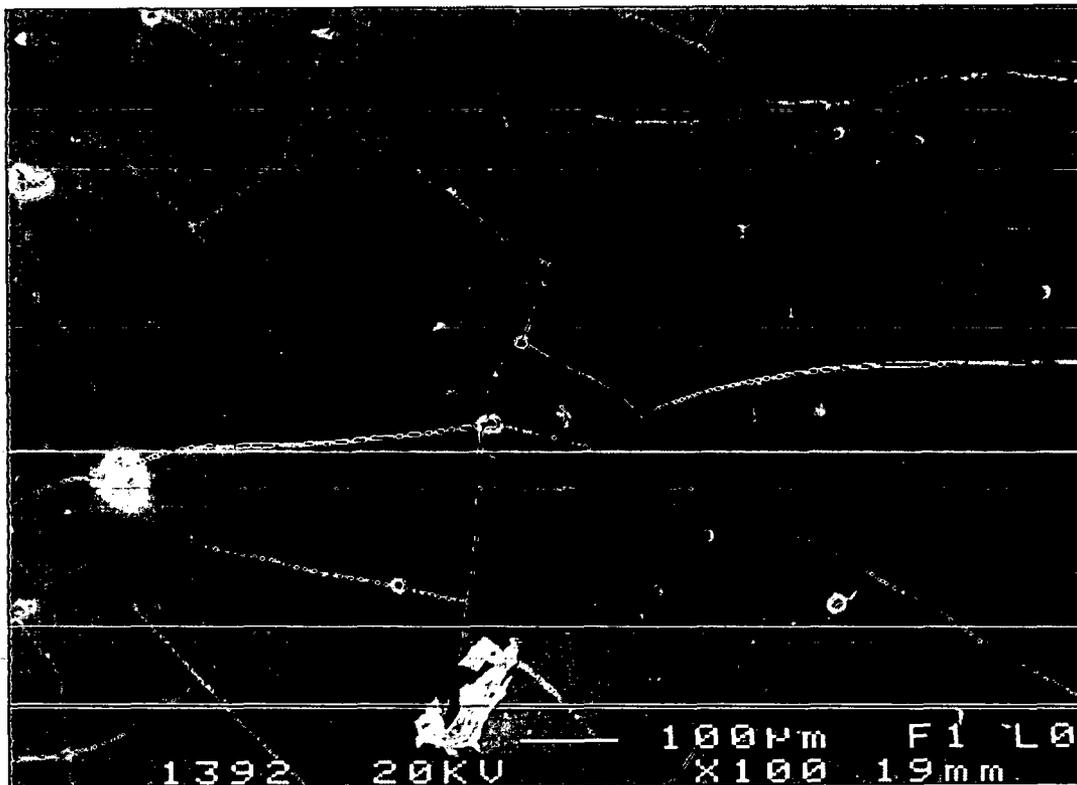


Abb. 5.18: Oberfläche einer abgeschiedenen Al₂O₃ – Schicht mit Rissen und kreisförmigen Defekten.

In der Bruchflächenaufnahme von Abb. 5.19 sind keilförmige Defekte in der Schicht zu erkennen. Diese könnten mit den kreisförmigen Defekten in Abb. 5.18 assoziiert werden und von Instabilitäten im Plasma kommen.



Abb. 5.19: Al_2O_3 – Schicht mit keilförmigen Defekten.

In Abb. 5.20 und 5.21 sind knospen- bzw. blumenkohlartige Defekte zu erkennen. Abb. 5.22 zeigt eine Al_2O_3 – Schicht mit großen Kristallen. Diese drei Defekte haben womöglich die selbe Ursache: Verschmutzung zu oder vor Beginn der Beschichtung. Sie kann durchaus von der verwendeten Kaolinwolle kommen. Die Al_2O_3 – Schicht der Abb. 5.20 ist amorph, jene von 5.21 ist faserig, die Schicht in 5.22 ist stängelig. Der selbe Defekt hat womöglich verschiedene Erscheinungsformen. Je nachdem, welche Struktur sich entwickelt hat.

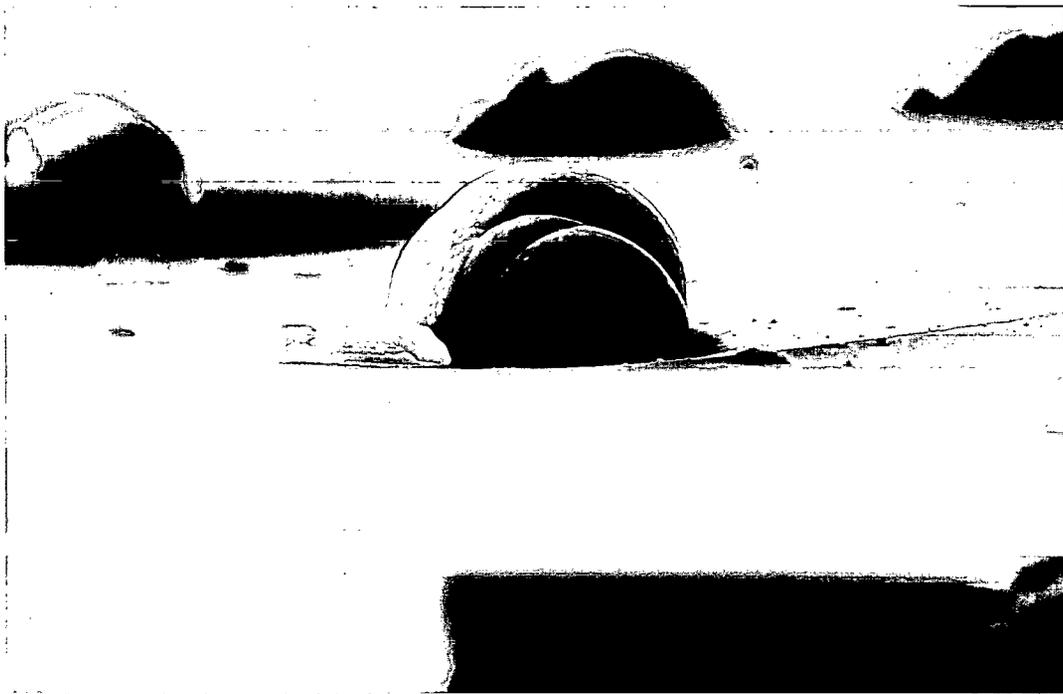


Abb. 5.20: Al_2O_3 – Schicht mit knospenartigen Defekten.



Abb. 5.21: Al₂O₃ – Schicht mit blumenkohlartigem Defekt.



Abb. 5.22: Al₂O₃ – Schicht mit großen Kristallen.

Abb. 5.23 zeigt eine Schicht mit Defekten, deren Interpretation unklar ist. Wo die Schicht unterbrochen ist, sind nur Hügel auf dem Si – Wafer zu erkennen. Die Unterbrechung der Schicht kann beim Wachstum oder auch beim Brechen des Si – Wafers entstanden sein.

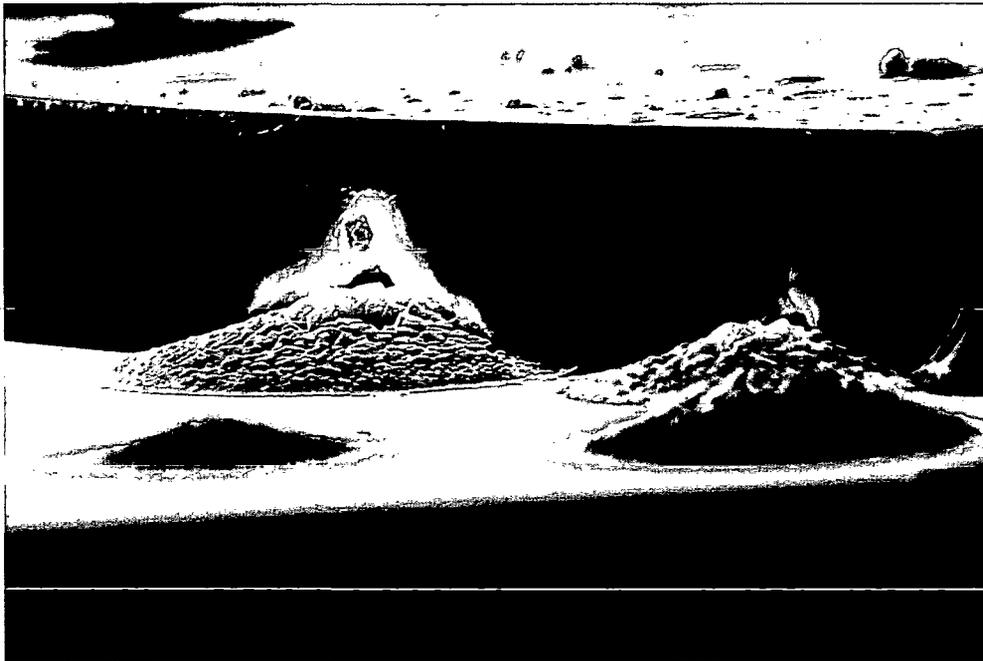


Abb. 5.23: Si – Wafer mit Al₂O₃ – Schicht, die abrupt unterbrochen ist.

5.3.3 Abhängigkeiten der Schicht

Um eine räumlich gleichmäßige Al_2O_3 – Schicht mit PACVD abzuscheiden ist ein räumlich homogenes Plasma unumgänglich (siehe Kapitel 4.1.3). Weiters ist Keimbildung von Al_2O_3 in der Gasphase zu vermeiden (siehe Kapitel 2.6.3.3). Außerdem ist eine möglichst gleichmäßige Einbringung des Gasgemisches in den Reaktor von wesentlicher Bedeutung. Daraus lässt sich die Komplexität der räumlichen Verteilung einer abgeschiedenen Al_2O_3 – Schicht erkennen. Auf diese soll nun detaillierter eingegangen werden.

5.3.3.1 Ortsabhängigkeit

Wie in Kapitel 4 erläutert ist die Substratplatte des verwendeten PACVD – Reaktors eine kreisringförmige Elektrode mit einem äußeren Durchmesser von 36 cm und einem Loch mit Durchmesser 10 cm. Durch dieses Loch ragt die Gasbrause in den Rezipienten. In Abb. 5.24 ist die Lage einer 10 cm langen Probe (Nr. 122/2) auf der Substratplatte von oben betrachtet dargestellt. Für REM – Aufnahmen wurde die Probe in der Mitte und jeweils 5 mm vom Rand entfernt gebrochen. Die Bruchstellen sind in Abb. 5.24 eingezeichnet. Bei der am nächsten zur Gasbrause gelegenen Bruchstelle („innen“) ist eine 15 μm dicke säulige Schicht zu erkennen. In der Mitte der Probe ist die Schicht 9 μm dick und eher stängelig, am anderen Ende der Probe („außen“) lässt sich auf den REM – Bildern eine nur noch ca. 0,4 μm dünne Schicht mit fraglicher Struktur erkennen.

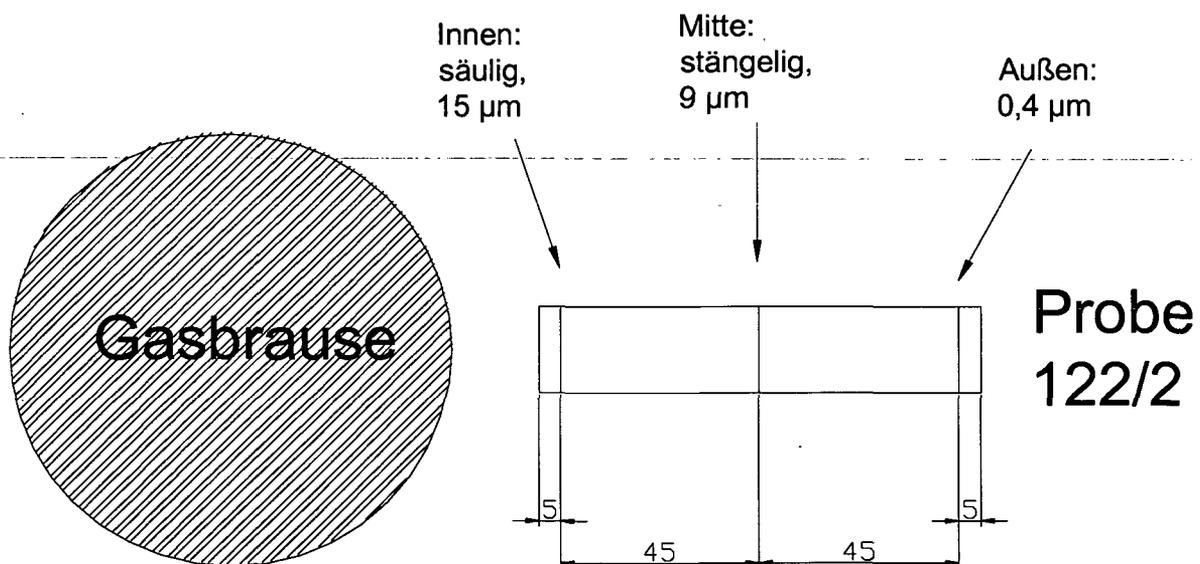


Abb. 5.24: Lage von Probe 122/2 und Bruchstellen in mm relativ zum Gaseinlass von oben betrachtet.

Die in der Nähe der Gasbrause, also am Innenrand der Substratplatte, abgeschiedenen Al_2O_3 – Schichten waren meist dunkelgrau, über 10 μm dick und säulig. Einige cm radial nach außen war die Schicht in der Regel mittel- bis hellgrau, stängelig bis faserig, und schon deutlich dünner. Noch weiter von der Gasbrause entfernt bröckelte die oft amorphe Schicht häufig ab. In der Nähe des Außenrandes der Substratplatte waren die Substrate meist kaum beschichtet.

Eine Möglichkeit, die radiale Homogenität der Schichten zu verbessern, ist das Makropulsen des Pulsgenerators (siehe Kapitel 4.3). Mit zusätzlicher Optimierung der Elektrodenkonfiguration sowie der Gasflüsse sollte dieses Problem zu bewältigen sein.

5.3.3.2 Variation der Sauerstoffspezies

Es wurden verschiedene Sauerstoffspezies relativ zu AlCl_3 bei konstantem H_2/Ar – Verhältnis von 18 variiert. Die übrigen Parameter sind bei allen nun folgenden Variationen der Sauerstoffspezies Tabelle 5.5 zu entnehmen.

Substrattemperatur	800 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 μs
Dauer des positiven Pulses	10 μs
Pulspause	150 μs
Sollleistung	3 kW
H_2	180 slh
Ar	10 slh
AlCl_3	0,5 slh

Tabelle 5.5: Parameter zur Abscheidung von Al_2O_3 mit PACVD bei 800 °C.

In Abb. 5.25 sind XRD – Spektren bei Variation von N_2O dargestellt. Die plastische Universalhärte steigt mit höherer N_2O – Konzentration. Zu viel N_2O wirkt sich eher destruktiv auf die Kristallinität der Al_2O_3 – Schicht, aber konstruktiv auf die plastische Universalhärte aus.

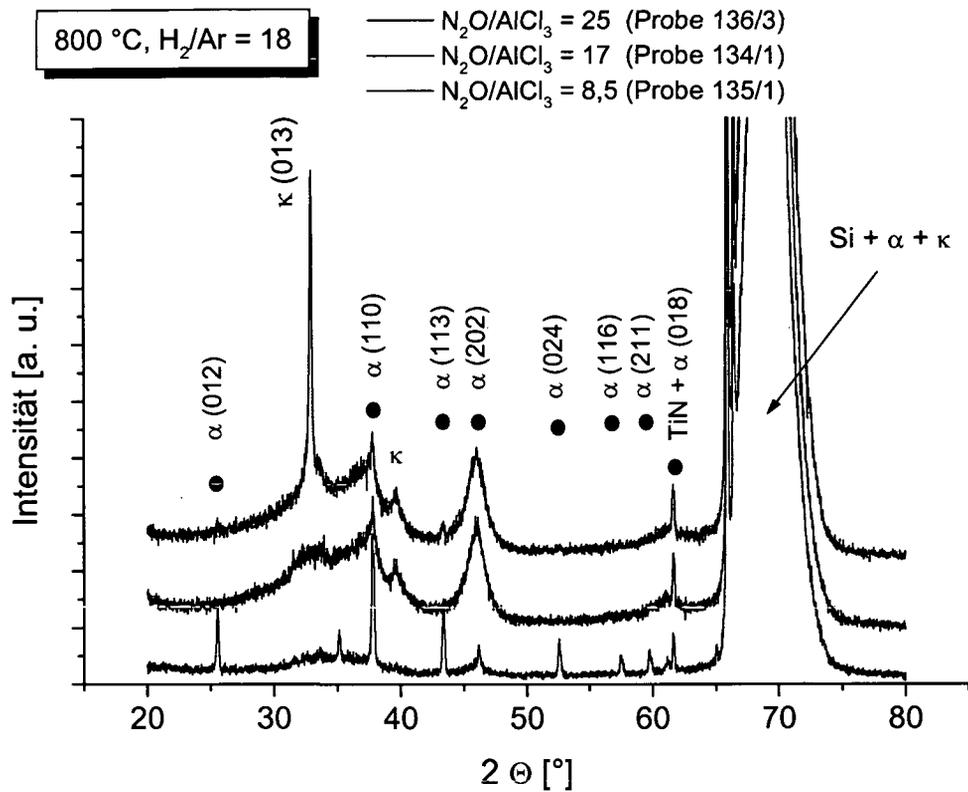


Abb. 5.25: XRD – Spektren bei Variation von N_2O bezogen auf $AlCl_3$ bei konstantem H_2/Ar – Verhältnis.

Variation von O_2 zeigt bei geringem O_2 – Fluss eine Mischung von α - und κ - Phase ($O_2/AlCl_3 = 3$), die bei Erhöhen des Sauerstoffflusses in nanokristallines Al_2O_3 ($O_2/AlCl_3 = 6$) und bei weiterem Erhöhen des O_2 – Anteils in reines $\kappa - Al_2O_3$ ($O_2/AlCl_3 = 12$) übergeht (siehe Abb. 5.26).

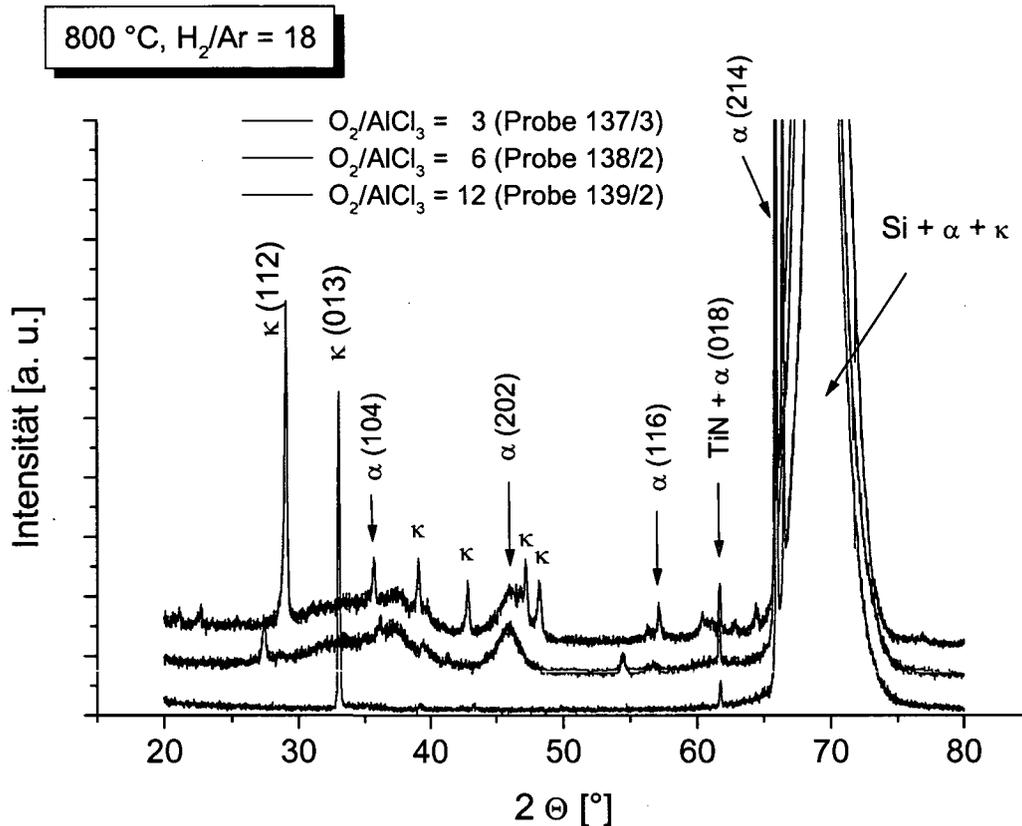


Abb. 5.26: XRD – Spektren bei Variation von O_2 bezogen auf $AlCl_3$ bei konstantem H_2/Ar – Verhältnis.

Die plastische Universalhärte zeigt ein dazu passendes Verhalten: mit der geringsten O_2 – Konzentration ist sie am höchsten (14419 N/mm²), bei einem etwas höheren O_2 – Fluss ist sie am geringsten (4042 N/mm²) und beim höchsten $O_2/AlCl_3$ – Verhältnis liegt der Wert von HU ziemlich genau dazwischen (9234 N/mm²).

Mit O_2 als Sauerstoffspezies war die Abscheiderate tendenziell wenig geringer als mit N_2O (siehe Anhang, Tabelle A1).

Wurde N_2O verwendet, erhielt man eher Schichten mit säuliger Struktur. Einsatz von O_2 hatte eine eher feinere Schichtstruktur zur Folge (fein säulig bis amorph).

Mit der Sauerstoffspezies CO_2 konnte nur bei hohen Konzentrationen Al_2O_3 abgeschieden werden. Die Farbe war transparent. Bei deutlich niedrigeren Konzentrationen von $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3 \leq 10$ war keine Schicht vorhanden. Mit einem höheren $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$ Verhältnis existiert nur eine einzige Beschichtung. Diese wurde mit einem Verhältnis von $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3 = 40$ abgeschieden. Das XRD - Spektrum des mit CO_2 abgeschiedenen κ - Al_2O_3 ist in Abb. 5.27 dargestellt. Auf dem REM - Bild ist eine ca. 8 μm dicke, eher amorphe Schicht zu erkennen.

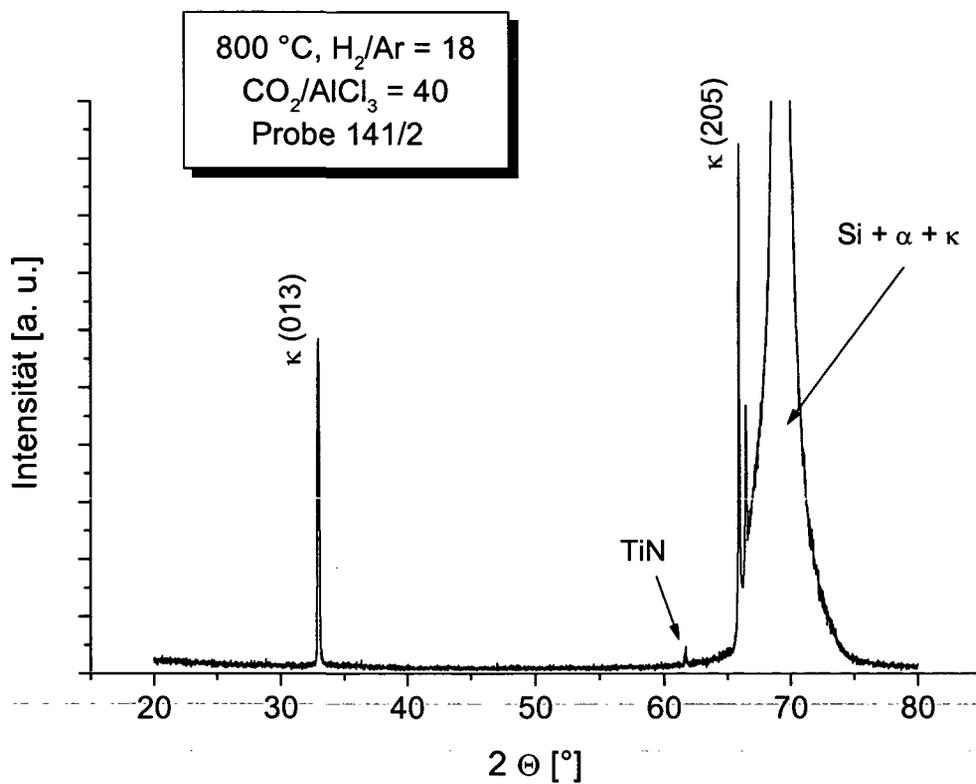


Abb. 5.27: XRD - Spektrum bei Verwendung von CO_2 als Sauerstoffspezies.

5.3.3.3 Variation des H_2/Ar – Verhältnisses

Als nächstes wurde das Verhältnis H_2/Ar mit gleicher $N_2O/AlCl_3$ – Rate von jeweils 17 variiert. Die übrigen Parameter sind jene von Tabelle 5.5. In Abb. 5.28 weist die schwarze Kurve ($H_2/Ar = 18$) kaum Peaks auf, wogegen die blaue ($H_2/Ar = 2$) und die rote Kurve ($H_2/Ar = 1$) deutliche α - bzw. κ - Peaks zeigen.

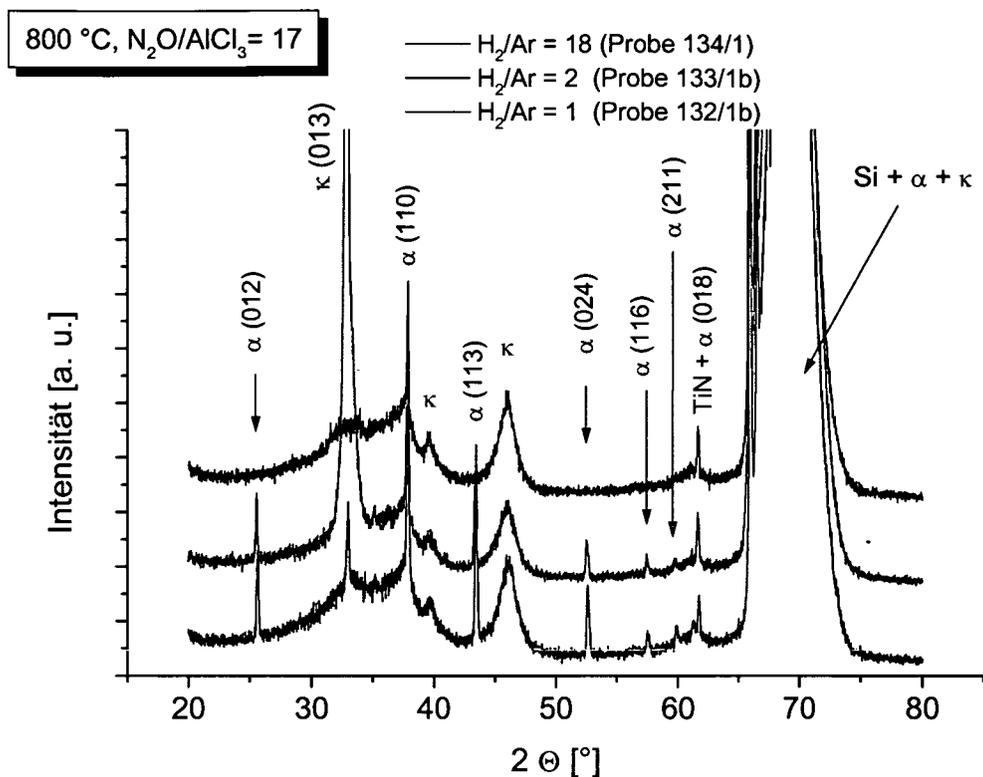


Abb. 5.28: XRD – Spektren bei Variation des H_2/Ar – Verhältnisses.

Die plastische Universalhärte ist bei einem H_2/Ar – Verhältnis von 18 am niedrigsten (6886 N/mm^2). Erhöht man den Ar – Fluss deutlich, steigt der Wert der Universalhärte ($HU = 10534 \text{ N/mm}^2$ bei $H_2/Ar = 2$). Je mehr Ar ein Plasma beinhaltet, desto höher wird seine Leitfähigkeit. Es fließt ein höherer Strom und somit wird die Leistungsdichte erhöht. Eine hohe Leistungsdichte ist Voraussetzung für die Abscheidung von kristallinem Al_2O_3 bei typischen PACVD – Temperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und darunter. Ein zu hoher Strom hat jedoch ein instabiles Plasma zur Folge (siehe Kapitel 2.3.3.2). Ein solches bewirkt verschiedene Defekte in der Schicht (siehe Kapitel 5.3.2.6) bzw. führt dazu, dass gar keine Abscheidung stattfindet. Bei einem Verhältnis von $H_2/Ar = 1$ war die Leitfähigkeit des Plasmas wahrscheinlich schon so hoch, dass das Plasma Instabilitäten zeigte und die Al_2O_3 – Schicht somit eine geringere Härte aufweist ($HU = 7683 \text{ N/mm}^2$).

5.3.3.4 Einfluss der Leistungsdichte

Bei Versuchen, die Schichthomogenität relativ zur Gasbrause zu verbessern, wurden Versuche mit Makropulsen des Pulsgenerators durchgeführt. Die daraus resultierenden Schichten sind zwar räumlich homogener, wegen der geringen Leistungsdichte beim Makropulsen aber unbrauchbar.

Um den überaus wichtigen Status der Leistungsdichte bei der Al_2O_3 – Abscheidung mit PACVD genauer zu untersuchen, wurde die Sollleistung der PACVD – Anlage von 1,5 - 3 kW bei Parametern der Tabelle 5.6 variiert.

Substrattemperatur	800 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 μs
Dauer des positiven Pulses	10 μs
Pulspause	150 μs
H_2	200 slh
Ar	5 slh
N_2O	7 slh
AlCl_3	0,5 slh

Tabelle 5.6: Parameter bei Experimenten zur Variation der Sollleistung.

Die XRD – Spektren bei Variation der Sollleistung der PACVD – Anlage sind in Abb. 5.29 gezeigt. Bei einer Sollleistung von 1,5 kW (blaue Kurve) ist außer dem Si – Peak im XRD – Spektrum nicht viel zu erkennen. Die plastische Universalhärte ist aber trotzdem mit 21156 N/mm² am höchsten. Bei 2 kW verhält sich die XRD – Kurve ähnlich (in Abb. 5.29 schwarz eingezeichnet). Die plastische Universalhärte ist allerdings mit 14778 N/mm² deutlich geringer. Erst bei einer Sollleistung von 3 kW sind deutliche Peaks der α - bzw. κ - Phase zu erkennen (rote Kurve in Abb. 5.29). Die plastische Universalhärte ist mit 14843 N/mm² von ähnlicher Größe wie jene bei mittlerer Sollleistung. Bei den höheren beiden Sollleistungen war das Plasma jedoch recht instabil, daher kommen wohl auch die geringeren HU – Werte.

Variation der Solleistung

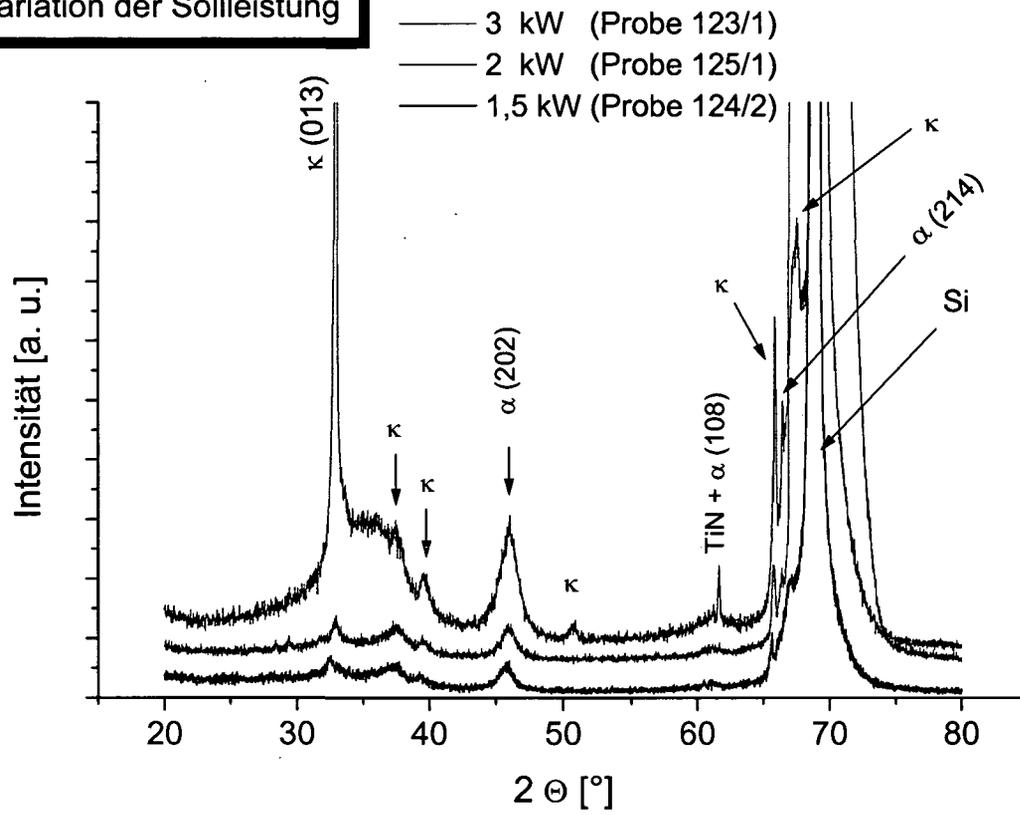


Abb. 5.29: XRD – Spektren bei Variation der Solleistung.

5.3.3.5 Platzierung der Proben auf die Gegenelektrode

Wurde die Probe auf die Gegenelektrode platziert und die in Tabelle 5.7 angeführten Parameter verwendet, erhielt man α - Al_2O_3 , dessen XRD – Spektrum in Abb. 5.30 dargestellt ist. Auch die plastische Universalhärte ist mit 15907 N/mm² recht akzeptabel.

Substrattemperatur	800 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 μs
Dauer des positiven Pulses	10 μs
Pulspause	150 μs
Sollleistung	3 kW
H ₂	50 slh
Ar	50 slh
N ₂ O	8,4 slh
AlCl ₃	0,5 slh

Tabelle 5.7: Parameter zur Abscheidung von α - Al_2O_3 mit PACVD bei 800 °C.

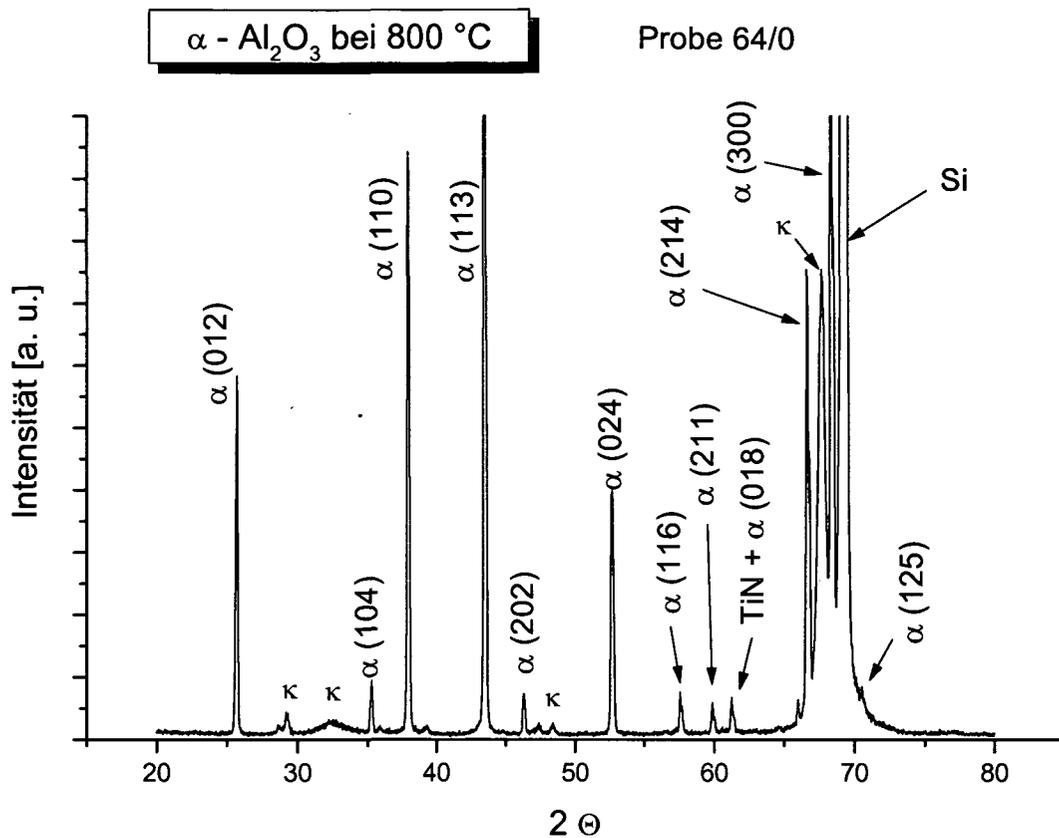


Abb. 5.30: XRD – Spektrum von α - Al_2O_3 , das bei 800 °C auf der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.

Die REM – Aufnahmen zeigen eine stängelige Schicht zwischen bis zu ca. 50 μm großen Kristallen.

Mit einem derart hohen Ar – Fluss konnten allerdings nur selten stabile Plasmabedingungen eingestellt werden.

Um die Auswirkung der Platzierung der Proben auf der Gegenelektrode bei niedrigeren Temperaturen zu untersuchen, wurde bei einer Substrattemperatur von 700 °C eine auf der Substratplatte und eine auf der Gegenelektrode platzierte Probe mit Al₂O₃ beschichtet. Die Parameter sind in Tabelle 5.8 angeführt.

Substrattemperatur	700 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 µs
Dauer des positiven Pulses	10 µs
Pulspause	150 µs
Sollleistung	3 kW
H ₂	180 slh
Ar	10 slh
O ₂	3 slh
AlCl ₃	0,5 slh

Tabelle 5.8: Parameter zur versuchten Abscheidung von Al₂O₃ mit PACVD bei 700 °C.

In Abb. 5.31 sind die XRD – Spektren der so behandelten Proben dargestellt. Die auf der Substratplatte platzierte Probe weist eine sehr geringe plastische Universalhärte (3449 N/mm²) und ein XRD – Spektrum mit kaum Peaks auf (blaue Kurve). Die auf der Gegenelektrode platzierte Probe hat eine deutlich höhere Härte (9761 N/mm²) und es sind im XRD – Spektrum einige Peaks vor allem von der κ - Phase von Al₂O₃ zu erkennen.

Al₂O₃ bei 700 °C

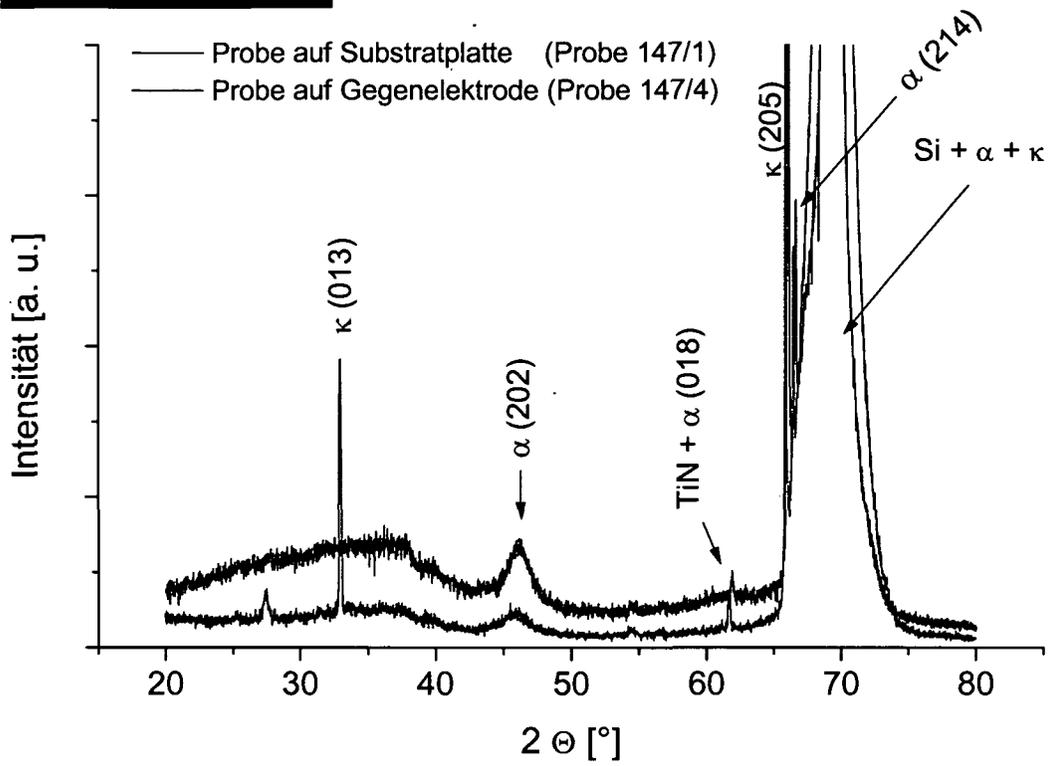


Abb. 5.31: Vergleich von XRD – Kurven von Al₂O₃, das bei 700 °C auf der Elektrode und der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.

Um eine äquivalente Untersuchung bei einer Substrattemperatur von 600 °C durchzuführen, wurden Proben mit Hilfe der in Tabelle 5.9 angegebenen Parametern mit Al₂O₃ beschichtet.

Substrattemperatur	600 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 µs
Dauer des positiven Pulses	10 µs
Pulspause	150 µs
Sollleistung	3 kW
H ₂	180 slh
Ar	10 slh
O ₂	0,6 slh
AlCl ₃	0,2 slh

Tabelle 5.9: Parameter zur versuchten Abscheidung von Al₂O₃ mit PACVD bei 600 °C.

Eine Probe wurde wieder auf der Substratplatte und eine auf der Gegenelektrode platziert und die XRD – Spektren miteinander verglichen (Abb. 5.32). Es zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei den Versuchen mit 700 °C Substrattemperatur. Die auf der Substratplatte platzierte Probe hat eine geringe plastische Universalhärte (5762 N/mm²) und ein XRD – Spektrum in dem nur der Si – Peak (vom Wafer) deutlich erkennbar ist (blaue Kurve). Die Probe, die auf der Gegenelektrode platziert war, weist eine Härte von 9374 N/mm² und ein XRD – Spektrum mit deutlichen Peaks vor allem der κ - Phase von Al₂O₃ auf (rote Kurve).

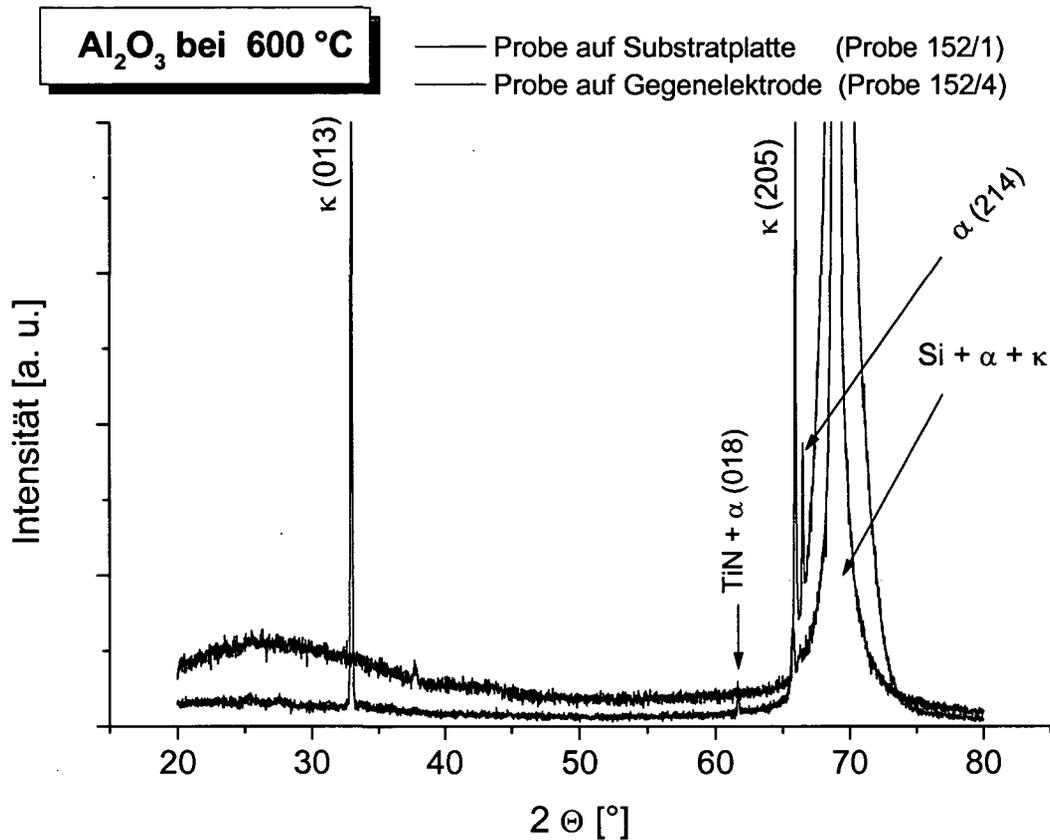


Abb. 5.32: Vergleich von XRD – Kurven von Al₂O₃, das bei 600 °C auf der Elektrode und der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.

Vergleicht man die REM – Bruchflächenaufnahmen von Schichten, die auf der Substratplatte abgeschieden wurden mit jenen, während der gleichen Beschichtungsfahrt auf der Gegenelektrode abgeschieden wurden, ist eine eindeutige Tendenz von groben (säuligen) zu feineren (stängeligen bis faserigen) Schichtstrukturen festzustellen.

Der mögliche Grund für den sehr positiven Effekt der Platzierung von Proben auf der Gegenelektrode könnte in der dort deutlich höheren Leistungsdichte zu suchen sein.

Somit konnte mit der Suche nach Bedingungen begonnen werden, bei denen brauchbare Al₂O₃ – Schichten bei geringeren Substrattemperaturen auf Proben, die auf der Substratplatte platziert sind, abgeschieden werden können.

5.3.3.6 Variation der Substrattemperatur

Experimente haben gezeigt, dass mit den in Tabelle 5.10 angegebenen Parametern eine gut haftende α - Al_2O_3 -Schicht mit PACVD abgeschieden werden kann, deren XRD-Spektrum in Abb. 5.33 dargestellt ist. Die plastische Universalhärte ist bei dieser Probe allerdings mit 5926 N/mm^2 für eine Al_2O_3 -Hartstoffschicht zu gering.

Substrattemperatur	800 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 μs
Dauer des positiven Pulses	10 μs
Pulspause	150 μs
Sollleistung	3 kW
H_2	180 slh
Ar	20 slh
N_2O	4,2 slh
AlCl_3	0,5 slh

Tabelle 5.10: Parameter zur Abscheidung von α - Al_2O_3 mit PACVD bei 800 °C.

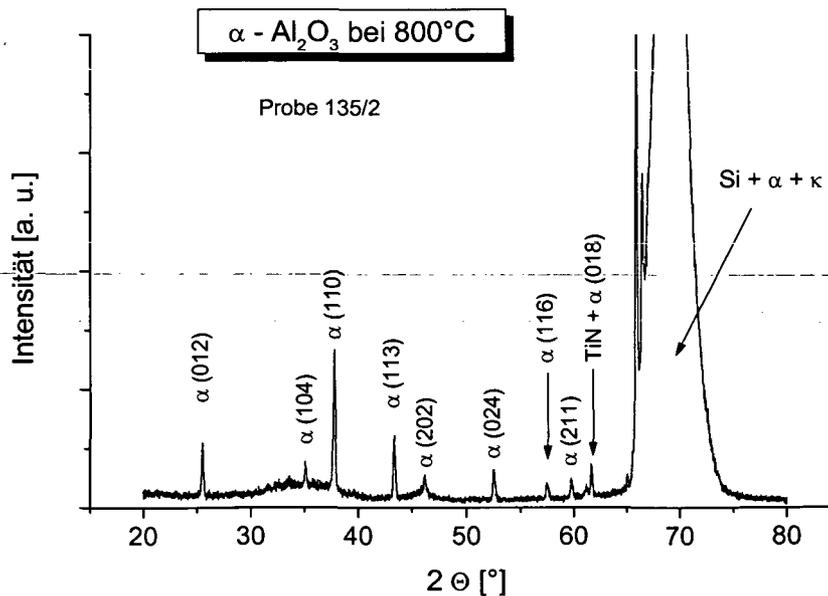


Abb. 5.33: XRD-Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.

Um Parameter zu finden, mit denen α - oder κ - Al_2O_3 womöglich bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden werden kann, wurde das Gasmisch wie schon für die AES – Untersuchungen variiert.

Bei einer Substrattemperatur von 700 °C wurde mit den in Tabelle 5.11 angeführten Parametern κ - Al_2O_3 abgeschieden. Die restlichen Parameter entsprechen jenen in Tabelle 5.10. Das XRD – Spektrum ist in Abb. 5.34 gezeigt. Die plastische Universalhärte betrug 11020 N/mm².

Substrattemperatur	700 °C
H ₂	180 slh
Ar	10 slh
N ₂ O	12,6 slh
AlCl ₃	0,5 slh

Tabelle 5.11: Parameter zur Abscheidung von κ - Al_2O_3 mit PACVD bei 700 °C.

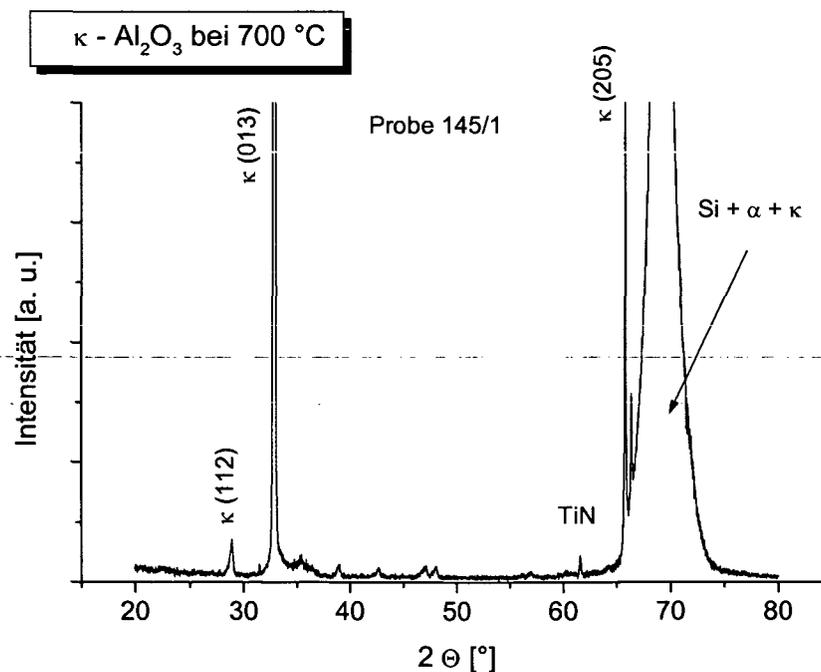


Abb. 5.34: XRD – Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.11 bzw. 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.

Wurde die Substrattemperatur auf **600 °C** abgesenkt, konnte mit den in Tabelle 5.12 angeführten Parametern noch halbwegs kristallines Al_2O_3 abgeschieden werden, das sowohl α - als auch κ - Phasen enthält. Die restlichen Parameter sind wieder Tabelle 5.10 zu entnehmen. Abb. 5.35 zeigt das XRD - Spektrum. Die plastische Universalhärte betrug 10222 N/mm^2 .

Substrattemperatur	600 °C
H ₂	180 slh
Ar	10 slh
O ₂	5 slh
AlCl ₃	0,5 slh

Tabelle 5.12: Parameter zur Abscheidung von Al_2O_3 mit PACVD bei 600 °C.

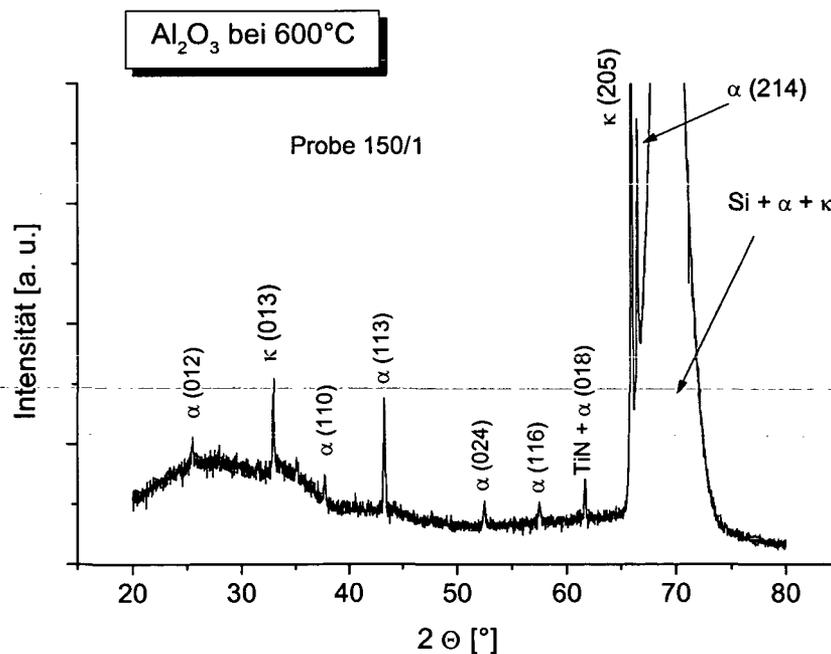


Abb. 5.35: XRD - Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.12 bzw. 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.

5.3.3.7 Einfluss von H₂S

Mit Prozessparametern wie in Tabelle 5.10 angegeben betragen die Schichtdicken bis zu 30 µm und darüber. Bei einer dreistündigen Beschichtungsphase sind die Abscheideraten von über 10 µm/h. Diese hohen Werte wurden allerdings nur in der Nähe des Gaseinlasses erzielt. Wenige Zentimeter entfernt war die Abscheiderate oft nahe 0. Die Folge war eine sehr ungleichmäßige radiale Schichtdickenverteilung (siehe Kapitel 5.3.3.1).

Aus der Literatur ist bekannt, dass geringe Mengen H₂S in der Gasatmosphäre eine Verbesserung dieser Sachlage zur Folge haben.

Um die Auswirkung einer Beigabe von H₂S in die Gasatmosphäre zu untersuchen, wurde der Prozessgasatmosphäre bei Substrattemperaturen von 800, 700 und 600 °C verschiedene Mengen an H₂S zugesetzt und die Ortsabhängigkeit der Schichtdicke, XRD – Spektren sowie plastischen Universalhärten verglichen. Die Plasmaparameter sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

Substrattemperatur	600 - 800 °C
Druck	2 mbar
Spannung	450 V
Dauer des negativen Pulses	150 µs
Dauer des positiven Pulses	10 µs
Pulspause	150 µs
Sollleistung	3 kW
H ₂	180 slh
Ar	10 slh
O ₂	3 slh
AlCl ₃	0,5 slh
H ₂ S	0,1 – 1 %

Tabelle 5.13: Parameter zur Abscheidung von Al₂O₃ mit PACVD mit verschiedener H₂S - Konzentration.

Setzt man der Gasatmosphäre H_2S zu und vergleicht die Schichtdickenverteilung des Al_2O_3 mit jener Schicht, die ohne H_2S abgeschieden wurde, beobachtet man eine deutlich geringere radiale Abhängigkeit der Schichtdicke (Abb. 5.36).

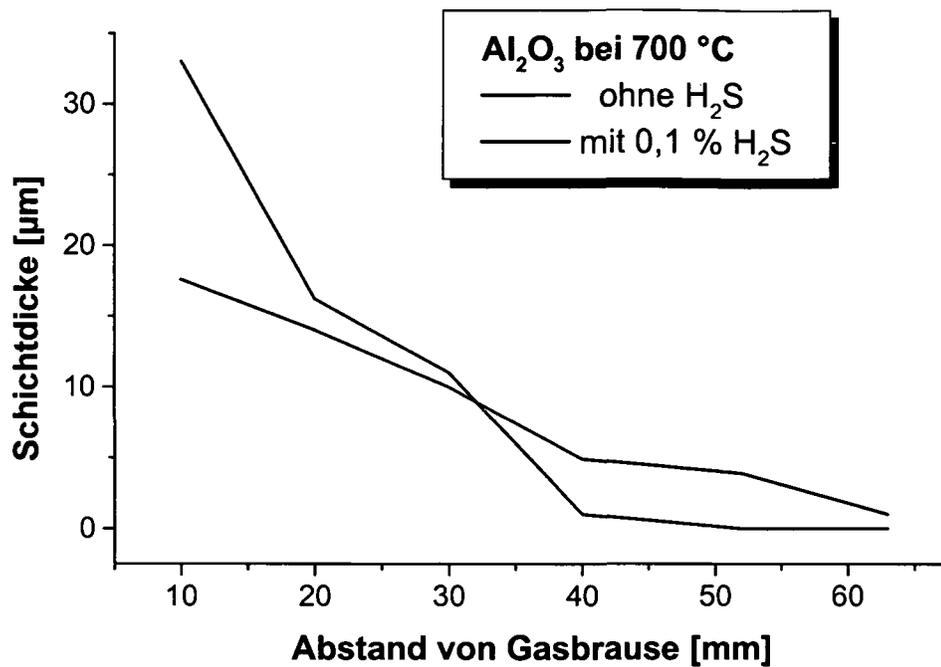


Abb. 5.36: Vergleich der Schichtdickenverteilung von Al_2O_3 , das bei 700 °C Substrattemperatur mit und ohne H_2S in der Atmosphäre abgeschieden wurde.

Bei einer **Substrattemperatur von 800 °C** wirkt sich vor allem zu viel H₂S eher destruktiv auf die Kristallinität sowie die plastische Universalhärte aus. Ohne H₂S erhält man ein recht reines κ - Al₂O₃ (blaue Kurve in Abb. 5.37) mit einer HU von 14419 N/mm². Mit 0,25 % H₂S in der Gasatmosphäre beträgt die Universalhärte 10537 N/mm². Die zugehörige rote Kurve in Abb. 5.37 zeigt eine Mischung aus κ - und α - Phase. Wurde der Atmosphäre 1 % H₂S zugesetzt, waren die Peaks im XRD - Spektrum schon sehr breit bzw. fast verschwunden (schwarze Kurve in Abb. 5.37). Die plastische Universalhärte dieser Schicht wurde nicht gemessen.

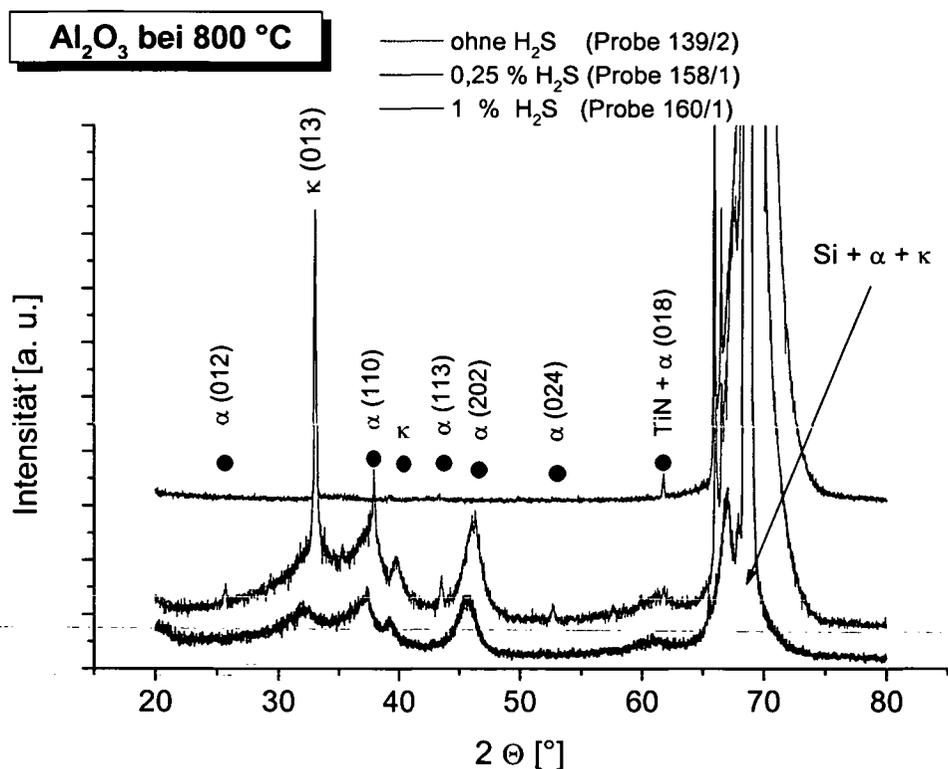


Abb. 5.37: Vergleich von XRD - Kurven von Al₂O₃, das bei 800 °C ohne und mit verschiedenen H₂S - Konzentrationen abgeschieden wurde.

Bei einer **Substrattemperatur von 700 °C** wurden mit geringeren O₂ – Mengen bessere Ergebnisse erzielt. Der O₂ – Fluss betrug 1,5 slh. Die sonstigen Plasmamparameter sind in Tabelle 5.13 enthalten. In Abb. 5.38 sind die XRD – Kurven miteinander verglichen. Ohne H₂S ist kein wirklicher Peak zu erkennen (blaue Kurve). Mit 1 % H₂S in der Gasatmosphäre sind deutliche α - und κ - Peaks zu sehen. Bei Platzierung der Probe auf die Gegenelektrode ist eine deutliche Tendenz in Richtung κ - Al₂O₃ zu erkennen (grüne Kurve).

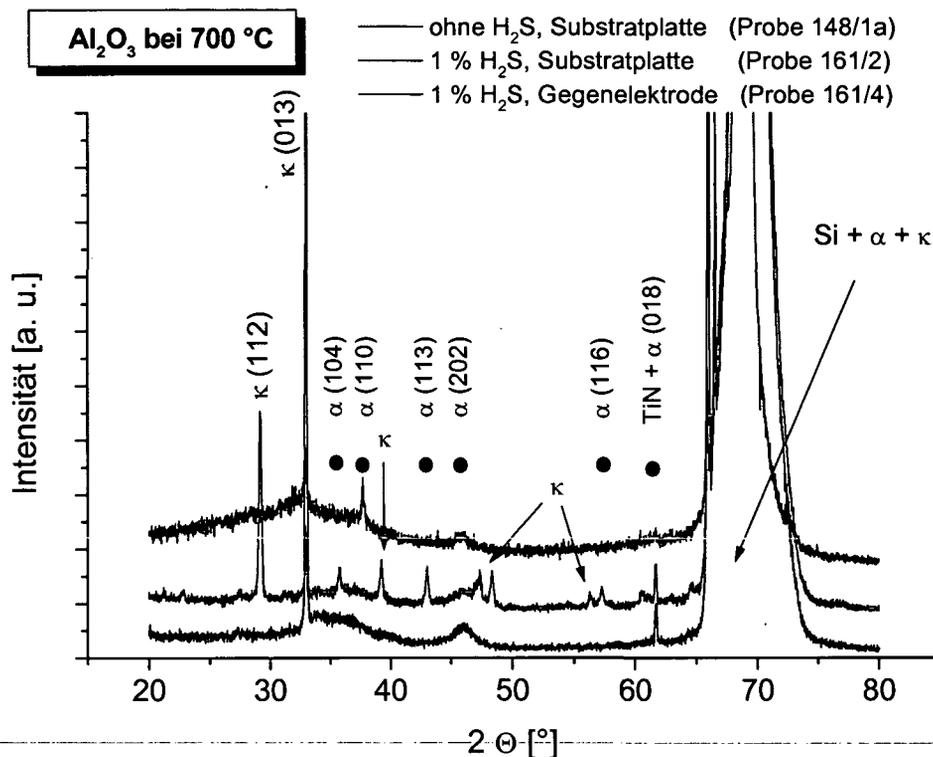


Abb. 5.38: Vergleich von XRD – Kurven von Al₂O₃, das bei 700 °C mit und ohne H₂S abgeschieden wurde.

Die ohne H₂S abgeschiedene Al₂O₃ – Schicht weist eine eher amorphe Struktur auf. Jene Schicht, die mit 1 % H₂S abgeschieden wurde, hat eine säulige Struktur, während die auf der Gegenelektrode abgeschiedene Schicht eine stängelige Struktur aufweist.

Mit einer **Substrattemperatur von 600 °C** wurde mit den in Tabelle 5.13 angeführten Plasmaparametern ohne bzw. mit 1 % H₂S in der Gasatmosphäre Al₂O₃ abgeschieden. Die XRD – Kurven (Abb. 5.39) zeigen ein ähnliches Bild wie bei den 700 ° - Versuchen. Ohne H₂S ist praktisch kein Peak zu erkennen (blaue Kurve). Mit 1 % H₂S sind α - und κ - Peaks im Spektrum enthalten (rote Kurve). Platzierung auf der Gegenelektrode hat auch hier eine Tendenz zu κ - Al₂O₃ zur Folge (grüne Kurve).

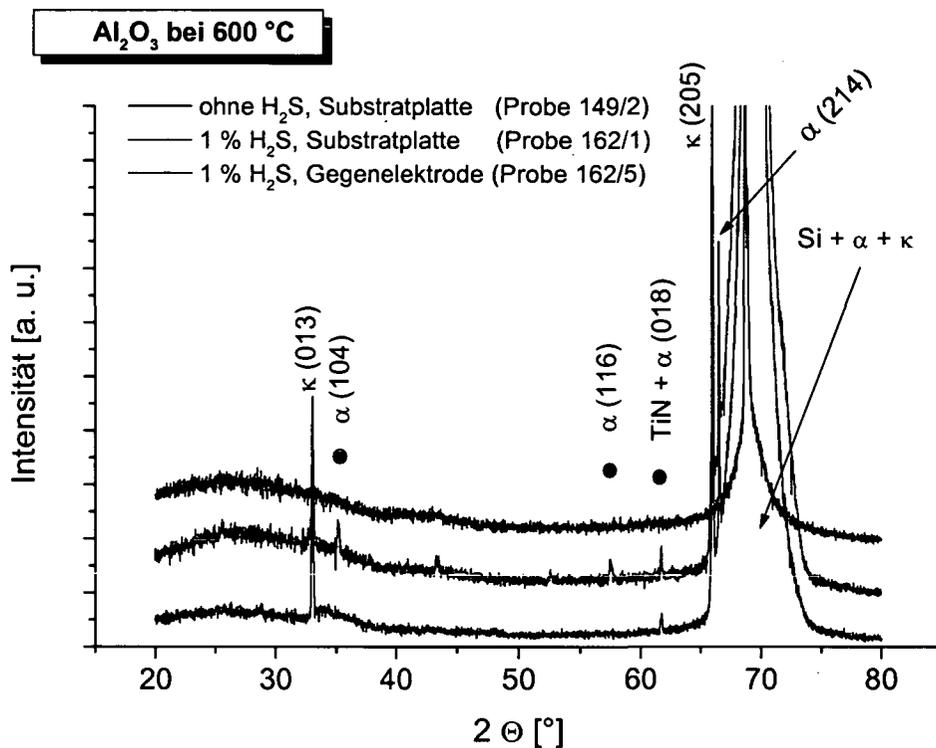


Abb. 5.39: Vergleich von XRD – Kurven von Al₂O₃, das bei 600 °C ohne und mit 1 % H₂S in der Atmosphäre abgeschieden wurde.

Die Schichtstruktur ist hier bei beiden auf der Substratplatte platzierten Proben amorph, die auf der Gegenelektrode platzierte Probe weist eine stängelige Struktur auf.

Je höher die Substrattemperatur und je mehr H₂S der Gasatmosphäre beigegeben wurde, desto säuliger und grober wird die abgeschiedene Al₂O₃ – Schicht. Bei viel H₂S mit zu hohen Temperaturen wird die Schichtstruktur zu grob, während zu niedrige Temperaturen vor allem ohne H₂S ein völlig amorphes Gefüge zur Folge haben.

6 Diskussion

Die vorliegende Arbeit untersucht die Abscheidung von Al_2O_3 mit Plasma CVD in einem kommerziell erhältlichen Reaktor der Firma Rübiger [1], der zum Erreichen höherer Substrattemperaturen mit einer zusätzlichen Heizung ausgestattet wurde. Der Gaseinlass (eine Elektrode) wurde verändert, um homogenere Schichten zu erzeugen.

Ähnliche Versuche zur Abscheidung von harten, kristallinen Al_2O_3 – Schichten wurden von Täschner et al. [55, 56] und Kyrilov et al. [62] allerdings mit deutlich kleineren Reaktoren unternommen. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse durchaus miteinander vergleichbar.

Variiert wurden die Sauerstoffspezies im Prozessgasgemisch, das Verhältnis der Sauerstoffspezies bezogen auf AlCl_3 , das Verhältnis H_2/Ar , die Sollleistung des Plasmagenerators, die Positionierung der Proben im Rezipienten sowie eine geringe Beigabe von H_2S in die Prozessgasatmosphäre. Als Sauerstoffspezies diente optional N_2O , O_2 und CO_2 .

Mit einem $\text{N}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ – Verhältnis von 25 erhält man ein Gemisch aus α - und κ – Al_2O_3 . Wird es auf 10 herabgesenkt, geht die Schicht nach und nach in Richtung reines α - Al_2O_3 . Die plastische Universalhärte bei $\text{N}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 = 25$ am höchsten, mit geringerem N_2O – Anteil nimmt sie ab.

Bei einem Verhältnis von $\text{O}_2/\text{AlCl}_3 = 3$ erhält man eine Mischung aus α - und κ – Al_2O_3 . Verdoppelung des O_2 – Anteils hat eine eher nanokristalline Schicht zur Folge, weitere Erhöhung auf $\text{O}_2/\text{AlCl}_3 = 12$ bringt reines κ – Al_2O_3 . Die plastische Universalhärte verhält sich entsprechend: mit geringer O_2 – Konzentration ist sie am höchsten, bei etwas höherer O_2 – Konzentration am geringsten und bei höchstem O_2 – Anteil liegt ihr Wert dazwischen.

Bei Verringerung des O – Anteils ist somit folgende Tendenz erkennbar: von reinem κ – $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ nanokristallines $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Gemisch aus α - und κ – $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ nanokristallines $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ reines α – Al_2O_3 .

Dies deckt sich mit den Erfahrungen von Täschner nur teilweise. Täschner beobachtete bei Verringerung des O – Anteils anstatt amorphem Al_2O_3 die Bildung der γ – Phase des Al_2O_3 (bei Substrattemperaturen von 500 bis 600 °C) bzw. anstatt γ – Al_2O_3 die Bildung des harten α – Al_2O_3 (bei 650 bis 700 °C). Laut Täschner wird α – Al_2O_3 also auch bevorzugt bei geringem O – Anteil gebildet.

Die Schichtstruktur ist bei Verwendung von O_2 tendenziell feiner als bei Verwendung von N_2O als Sauerstoffspezies.

Variation des H_2/Ar – Verhältnisses hatte bei hohem Ar – Anteil die Förderung von harten und kristallinen Al_2O_3 – Schichten zur Folge. Bei hohem Ar – Anteil ist der Entladungsstrom und somit die Plasmaleistungsdichte höher. Die gleiche Tendenz ist bei Erhöhung der Sollleistung des Plasmagenerators und der Platzierung der Proben auf die Gegenelektrode festzustellen. Die Aktivierung der Gasphase für die Beschichtung an der Gegenelektrode findet während des positiven Pulses statt. Die in diesem Fall große Fläche der Kathode (= Reaktorwand) führt zu einem hohen Entladungsstrom der Glimmentladung und somit zu einer höheren Plasmaleistungsdichte. Die Leistungsdichte sollte so hoch wie möglich sein. Bei zu hoher Leistungsdichte bilden sich allerdings Instabilitäten im Plasma. Die Folge sind Defekte in der Schicht. Weitere Defekte in der Schicht, die mit REM beobachtet wurden, sind aller Wahrscheinlichkeit nach Folgen von Verunreinigungen an der Probenoberfläche.

Wie bei Täschner und Kyrylov hat eine Erhöhung der Leistungsdichte eine Tendenz von weichen, amorphen in Richtung harte, kristalline Al_2O_3 – Schichten zur Folge.

Das größte Problem liegt in der radialen Abhängigkeit der Schichtdicke relativ zur Gasbrause. In der Nähe der Gasbrause wurden säulige Schichten hoher Dicke abgeschieden, einige cm weiter vom Gaseinlass entfernt war die Schichtdicke oft um einen Faktor 10 geringer und die Struktur deutlich feiner. Am Rand der Substratplatte war meist keine oder nur sehr dünne Schichten feststellbar. Eine sehr ähnliche Abhängigkeit der Schichtdicke stellten auch Hacksteiner [27] und Kyrylov [62] fest.

Eine Möglichkeit, die Homogenität der Schichtdicken zu verbessern, ist das Makropulsen des Pulsgenerators. Dabei wird die Spannungsversorgung für einige Sekunden abgedreht. Während dieser Zeit kann sich das in den Reaktor strömende Gas ausbreiten, ohne sofort abzureagieren. Allerdings ist die Leistungsdichte bei Verwendung von Makropulsen so gering, dass mit dieser Methode keine brauchbaren Al_2O_3 – Schichten abgeschieden werden konnten.

Bei einer Substrattemperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ konnten bei geeigneter Wahl der Plasmaparameter α - und κ – Al_2O_3 abgeschieden werden, bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ war die Abscheidung der κ – Phase des Al_2O_3 möglich. Tendenziell wurde die Abscheidung von α – Al_2O_3 mit Erhöhen der Substrattemperatur begünstigt. Zusatz von geringen Mengen H_2S in der Prozessgasatmosphäre fördert die Abscheidung von kristallinen Modifikationen des Al_2O_3 bei niedrigen Temperaturen.

Bei höherer Leistungsdichte und höherer Temperatur konnten auch Täschner und Kyrylov eine deutliche Tendenz zu harten, kristallinen Al_2O_3 – Schichten feststellen.

Der größte Unterschied zu deren Arbeiten ist, dass die Bildung von $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurde.

Es ist also das Problem zu lösen, mit hoher Leistungsdichte zu beschichten, und trotzdem eine zu rasche Reaktion des Gasgemisches allerdings zu verhindern. Dies sollte mit geeigneten Elektroden- bzw. Gaseinlasskonfigurationen und einer weiteren Optimierung der Gasflüsse möglich sein.

Weiters wurde mit Hilfe des Programmpakets CHEMKIN der Sandia Laboratories ein einfaches Modell zur Abscheidung von Al_2O_3 mit PACVD erstellt. Das Glimmentladungsplasma wurde nur mit der dort vorherrschenden Reaktion, der Elektronenstoßdissoziation des H_2 - Moleküls, berücksichtigt. Auf die Geometrie des Reaktors wurde nicht eingegangen. Trotzdem stimmen die wichtigsten Aussagen des Modells mit den experimentellen Ergebnissen tendenziell überein.

Bei Variation der Sauerstoffspezies zeigt sich im Modell unter Verwendung von O_2 deutlich geringere Bildung von Al_2O_3 als bei Verwendung von N_2O . Experimentell war die Abscheiderate bei Verwendung von O_2 wenig geringer als bei Verwendung von N_2O . Bei erhöhtem Anteil der Sauerstoffspezies nimmt die Al_2O_3 - Bildung im Modell wie auch experimentell deutlich zu. Dies entspricht auch den Erfahrungen von Täschner.

Variiert man die Temperatur, ist die Bildung von Al_2O_3 im Modell ohne Plasma erst über $800\text{ }^\circ\text{C}$ möglich, mit Plasma setzt sie bereits knapp über $600\text{ }^\circ\text{C}$ ein. Mit steigender Temperatur steigt auch die Bildung von Al_2O_3 . Diese Tendenz deckt sich ebenfalls mit den experimentellen Erfahrungen.

7 Zusammenfassung

Die Hartstoffschicht Al_2O_3 wird industriell mit thermischem CVD bei über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden. Daher können nur Materialien mit hoher thermischer Beständigkeit mit hartem Al_2O_3 beschichtet werden. Bei geringeren Temperaturen bilden sich Modifikationen des Al_2O_3 , die als Hartstoffschicht nicht geeignet sind.

Mit Plasma CVD ist es prinzipiell möglich, Schichten bei niedrigeren als für thermisches CVD nötige Temperaturen abzuscheiden. Die vorliegende Arbeit untersucht die Abscheidung von Al_2O_3 aus einem $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{AlCl}_3/\text{Sauerstoffspezies}$ – Gasgemisch mit PACVD. Der Sauerstoffträger wurde in Form von N_2O , O_2 bzw. CO_2 in den Reaktor eingebracht. Dazu musste der zur Verfügung stehende kommerziell erhältliche PACVD – Reaktor massiv umgebaut werden. Die Gasversorgung war zu ergänzen. Weiters musste eine Substrattemperatur von mindestens $800\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden, um an die bei thermischem CVD verwendeten Temperaturen annähernd anzuschließen.

Nach dem Umbau war eine andere Geometrie als bei der Dissertation von T. Beer im Reaktor vorhanden. Zum Abscheiden von isolierenden Schichten wie Al_2O_3 ist der Pulsgenerator bipolar zu betreiben. Daher wurde das Zündverhalten bei bipolarem Betrieb der Spannungsversorgung detailliert untersucht. Mit steigender Dauer der positiven Pulse wurde ein schnelleres Durchzünden des Plasmas am Beginn der negativen Pulse optisch und anhand von Stromkurven, die mit einem Oszilloskop aufgenommen wurden, beobachtet.

Da Al_2O_3 als heteropolarer Hartstoff keine guten Haftseigenschaften hat, wurde auf die als Substrat dienenden Si – Wafer TiN als Zwischenschicht abgeschieden.

Nur die α - und κ - Modifikation des Al_2O_3 sind als Hartstoffschicht geeignet. Die Mikrohärtigkeit wurde mit einem Fischerscope H100 C und die Modifikation mit Hilfe von XRD – Spektren an der MU Leoben ermittelt. Kugelschliffe gaben einen schnellen Aufschluss über die Schichthaftung und –dicke. Die Schichtdicke wurde außerdem mit Hilfe von REM – Bruchflächenaufnahmen ermittelt. Die REM – Aufnahmen zeigten amorphe, stängelige und säulige Strukturen sowie eine Reihe an Defekten der Schichten. Zur Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Al_2O_3 – Schichten wurden AES- und XPS – Untersuchungen durchgeführt. Es zeigten sich jeweils für Al_2O_3 typische Spektren.

Variation der Sauerstoffspezies zeigt bei Erhöhung des Sauerstoffträger – Anteils generell eine Tendenz von reinem α - über Mischungen aus α - und κ - Al_2O_3 in Richtung reines κ - Al_2O_3 . Dazwischen hat die Schicht jeweils nanokristallinen Charakter.

Die Versuche haben gezeigt, dass zum Abscheiden kristalliner Al_2O_3 – Schichten eine hohe Leistungsdichte Bedingung ist. Je höher die Ar – Konzentration in der Gasatmosphäre ist, desto höherer Strom fließt und desto höher ist die Leistungsdichte. Über den Pulsgenerator kann außerdem ein Sollwert für die in den Reaktor eingebrachte Leistung vorgegeben werden. Die Steuerung der PACVD – Anlage versucht dann über Einstellung des Tastverhältnisses diese Sollleistung konstant bzw. aufrecht zu halten. Zu viel Ar respektive zu hohe Ströme führen zu Instabilitäten im Plasma. Dieses Arcen hat Defekte in Form von keilförmigen Löchern in den Schichten zur Folge. Vor allem am Beginn der Beschichtungsphase wurden solche Arcs beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit, mit einer hohen Leistungsdichte zu beschichten, ist die Platzierung der Substrate auf die Gegenelektrode. Der Grund liegt darin, dass während der positiven Pulse ein deutlich höherer Strom fließt und damit die Leistungsdichte deutlich höher ist als während der negativen Pulse. Die Aktivierung der Gasphase für die Beschichtung an der Gegenelektrode findet während des positiven Pulses statt.

Eines der Hauptprobleme liegt in der räumlichen Inhomogenität der abgeschiedenen Al_2O_3 – Schichten. In der Nähe des Gaseinlasses platzierte Proben weisen häufig dicke, säulige Schichten auf. Einige cm davon entfernt sind die Schichten oft stängelig und deutlich dünner. Noch einige cm weiter entfernt sind die Schichten meist amorph und sehr dünn. Die für brauchbare Al_2O_3 – Schichten nötige Plasmaleistungsdichte hat eine sehr starke Aktivierung der Aluminiumspezies AlCl_3 zur Folge. Dieses reagiert sofort, also in der Nähe der Gasbrause, ab. Um dem Gas mehr Zeit für eine gleichmäßigere Ausbreitung im Reaktor zu geben, wurde der Pulsgenerator auch mit Makropulsen betrieben. Dabei wird die Spannungsversorgung für einige Sekunden abgedreht. Während dieser Zeit kann sich das in den Reaktor strömende Gas ausbreiten, ohne sofort abzureagieren. Die Leistungsdichte ist bei Verwendung von Makropulsen aber so gering, dass mit dieser Methode keine brauchbaren Al_2O_3 – Schichten abgeschieden werden konnten.

Ein weiterer Grund für die räumliche Schichtdickenverteilung lag in der nicht optimalen Homogenität des Plasmas. Zum Abscheiden von homogenen Al_2O_3 – Schichten mit Plasma CVD ist aber ein über die gesamte Substratplatte homogenes Plasma Voraussetzung. Dafür wurde eine spezielle Elektrodenkonfiguration entwickelt.

Die Beigabe von geringen Mengen H_2S in die Gasatmosphäre bringt eine weitere Verbesserung der radialen Schichtdickenverteilung relativ zur Gasbrause mit sich. Ein anderer Vorteil eines Zusatzes an H_2S liegt darin, dass die Abscheidung von kristallinen Al_2O_3 – Schichten bei geringen Temperaturen begünstigt wird.

Bei Substrattemperaturen von 700 °C ist Abscheidung der α - und κ - Modifikation des Al_2O_3 mit PACVD möglich, bei 600 °C konnte κ - Al_2O_3 abgeschieden werden.

Das größte noch bleibende Problem liegt in der Inhomogenität der Schichtdickenverteilung relativ zur Gasbrause. Für brauchbare Al_2O_3 - Abscheidung mit PACVD muss mit hoher Leistungsdichte beschichtet, und trotzdem eine zu rasche Reaktion des Gasgemisches verhindert werden. Es könnte durch geeignete Kathoden - Anodenkonfigurationen in Kombination mit weiterer Optimierung der Gasverteilung zu lösen sein.

Tendenziell passen die Ergebnisse mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten CHEMKIN - Modell überein:

- Wird die Konzentration der Sauerstoffspezies erhöht, steigt auch die Abscheiderate.
- Je geringer die Temperatur desto geringer war auch die Abscheiderate.

Anhang

A 1.1 Der Gasphasenmechanismus „chem.inp“

ELEMENTS

E H AL CL O C N SI

END

SPECIES

E AL ALH ALCL ALCL2 ALCL3 ALO ALOH ALHO2 AL2O3 AL2CL6

CH2O CLO CL CL2 CO2 CO CH3 CH4

HO2 H2O2 HOCL HCO H2O H H2 HCL

N N2 N2O

O O2 OH

SI

END

THERMO

```
AL          62987AL  1          G  0300.00  5000.00  0600.00  1
  0.02559589E+02-0.01063224E-02 0.07202828E-06-0.02121105E-09 0.02289429E-13 2
  0.03890214E+06 0.05234522E+02 0.02736825E+02-0.05912374E-02-0.04033938E-05 3
  0.02322343E-07-0.01705599E-10 0.03886795E+06 0.04363880E+02 4
ALCL        OAL  1CL  1  0  OG  300.000  4000.000  1000.000  1
  0.43626945E+01 0.20589874E-03-0.56064420E-07 0.53560529E-11 0.61498169E-15 2
-0.78394461E+04 0.24116383E+01 0.31603559E+01 0.56364662E-02-0.96336353E-05 3
  0.76781501E-08-0.23228370E-11-0.76133757E+04 0.80985824E+01 4
ALCL2       OAL  1CL  2  0  OG  300.000  4000.000  1000.000  1
  0.66784865E+01 0.40195062E-03-0.20050259E-06 0.45154316E-10-0.38033926E-14 2
-0.28153782E+05-0.33372076E+01 0.41911454E+01 0.11681927E-01-0.20119738E-04 3
  0.15993060E-07-0.48251088E-11-0.27689399E+05 0.84137346E+01 4
ALCL3       OAL  1CL  3  0  OG  300.000  4000.000  1000.000  1
  0.93940226E+01 0.76067238E-03-0.38091226E-06 0.86025387E-10-0.72588158E-14 2
-0.73284824E+05-0.16160430E+02 0.51462212E+01 0.19819301E-01-0.33756488E-04 3
  0.26652496E-07-0.80089814E-11-0.72482419E+05 0.39564422E+01 4
ALH         OAL  1H  1  0  OG  300.000  4000.000  1000.000  1
  0.31682690E+01 0.16481792E-02-0.75763103E-06 0.16759656E-09-0.13970318E-13 2
  0.27989942E+05 0.40094925E+01 0.36922773E+01-0.21715257E-02 0.72239357E-05 3
-0.64324557E-08 0.19002118E-11 0.27982440E+05 0.19401643E+01 4
CL          42189CL  1          G  0300.00  5000.00  1000.00  1
  0.02920237E+02-0.03597985E-02 0.01294294E-05-0.02162776E-09 0.01376517E-13 2
  0.01371338E+06 0.03262690E+02 0.02381577E+02 0.08891079E-02 0.04070476E-05 3
-0.02168943E-07 0.01160827E-10 0.01383999E+06 0.06021818E+02 4
CL2         42189CL  2          G  0300.00  5000.00  1000.00  1
  0.04274587E+02 0.03717337E-02-0.01893490E-05 0.05337465E-09-0.05057602E-13 2
-0.01331149E+05 0.02256947E+02 0.03439587E+02 0.02870774E-01-0.02385871E-04 3
  0.02892918E-08 0.02915057E-11-0.01131787E+05 0.06471359E+02 4
HCL         42189CL  1H  1          G  0300.00  5000.00  1000.00  1
  0.02755335E+02 0.01473581E-01-0.04971254E-05 0.08108658E-09-0.05072063E-13 2
-0.01191806E+06 0.06515116E+02 0.03338534E+02 0.01268207E-01-0.03666917E-04 3
  0.04703992E-07-0.01836011E-10-0.01213151E+06 0.03193555E+02 4
H           120186H  1          G  0300.00  5000.00  1000.00  1
  0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
  0.02547162E+06-0.04601176E+01 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
```

```

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.02547162E+06-0.04601176E+01 4
H2 121286H 2 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.02991423E+02 0.07000644E-02-0.05633829E-06-0.09231578E-10 0.01582752E-13 2
-0.08350340E+04-0.01355110E+02 0.03298124E+02 0.08249442E-02-0.08143015E-05 3
-0.09475434E-09 0.04134872E-11-0.01012521E+05-0.03294094E+02 4
AL2O3 OAL 2O 3 0 OG 300.000 4000.000 1000.000 1
0.11142254E+02 0.29443457E-02-0.14773152E-05 0.33513999E-09-0.28433341E-13 2
-0.63307423E+05-0.25448102E+02 0.62009947E+01 0.20708957E-01-0.27177405E-04 3
0.18206521E-07-0.50230771E-11-0.62150690E+05-0.93812822E+00 4
ALO OAL 1O 1 0 OG 300.000 4000.000 1000.000 1
0.41683949E+01-0.85450897E-03 0.16938480E-05-0.60688423E-09 0.64655635E-13 2
0.82223831E+04 0.26290484E+01 0.30806945E+01 0.19404492E-02 0.19227539E-05 3
-0.50987691E-08 0.26203768E-11 0.84481294E+04 0.80915699E+01 4
AL2 OAL 2 0 0 OG 300.000 4000.000 1000.000 1
0.58911811E+01-0.14913003E-02 0.73099463E-06-0.14392294E-09 0.10904806E-13 2
0.56766858E+05-0.53577100E+01 0.18264649E+01 0.15813169E-01-0.26928147E-04 3
0.19519817E-07-0.52334469E-11 0.57531989E+05 0.14001965E+02 4
AL2CL6 OAL 2CL 6 0 OG 300.000 4000.000 1000.000 1
0.20728888E+02 0.15861837E-02-0.79045262E-06 0.17784812E-09-0.14965665E-13 2
-0.16240604E+06-0.62142880E+02 0.10853390E+02 0.46453163E-01-0.80169159E-04 3
0.63836313E-07-0.19286206E-10-0.16056483E+06-0.15504662E+02 4
ALOH AL 1O 1 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
3.68606740E+00 3.36368220E-03-1.24662440E-06 2.13822050E-10-1.38983190E-14 2
-2.30461050E+04 3.69015562E+00 2.61322110E+00 2.77168940E-03 7.41578300E-06 3
-1.13546020E-08 4.55695590E-12-2.25867970E+04 1.00753303E+01 4
ALHO2 AL 1H 1O 2 G 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.76975424E+01 0.26863336E-02-0.12872868E-05 0.28263840E-09-0.23406361E-13 2
-0.45656151E+05-0.10139138E+02 0.33723560E+01 0.21614101E-01-0.34597202E-04 3
0.27419914E-07-0.84533470E-11-0.44789874E+05 0.10527110E+02 4

```

END

REACTIONS

```

E + H2 => E + H + H 6.2716E-9 0.048569 -1.1675E05
H2 + M => 2H + M 6.407E11 -1 0
CO2 + H => CO + OH 8.269E11 0 101
H2 + OH => H2O + H 1.0E8 .6 13.8
H + OH + M => H2O + M 1.403E17 -2 0
OH + OH => O + H2O 1.504E6 1.14 0.42
H2 + O => OH + H 1.87E11 0 56.98
O + O + M => O2 + M 1.001E11 -1 0
H2 + O2 => OH + OH 1.9E11 0 181.99
H2 + O2 => HO2 + H 4.1E13 0 284.98
H + O2 + M => HO2 + M 7.009E11 -0.8 0
H + O2 => OH + O 1.77E11 0 69.663
HO2 + H2 => H2O + OH 9.63E7 0 96
H + CO + M => HCO + M 6.9E8 0 7
HCO + H2 => CH2O + H 1.802E3 2 74.59
CH2O + H => CH3 + O 8.43E10 0 0
CH3 + H2 => CH4 + H 7.71E4 1.97 55.5
CH4 + M => CH3 + H + M 2.298E21 -2.98 5.28
CH3 + HCL => CH4 + CL 3.16E8 0 3.89
CH2O + H2 => CH3 + OH 3.195E9 -0.53 45.23
H2 + CL => H + HCL 1.363E5 1.63 13.24
O + HCL => OH + CL 3.06E9 0 26.3
ALCL3 + M => ALCL2 + CL + M 4.8E8 0 38

```

ALCL2 + H => ALCL + HCL	6.62E9	0	109
ALCL2 + CL => ALCL + CL2	5.75E10	0	5.1
ALCL + H => ALH + CL	2.7E8	0	5.85
ALH + O2 => ALO + OH	9.51E8	0	0
ALO + H2 => ALOH + H	3.0E7	0	0
ALH + H2O => ALOH + H2	1.86E10	0	0
ALH + O2 => ALHO2	9.51E8	0	0
ALOH + OH => ALHO2 + H	4.63E11	0	83.2
2ALCL3 => AL2CL6	1.0E15	0	127

END

A 1.2 Der heterogene Mechanismus „surf.inp“

```

SITE/alumina/          SDEN/1.805E-9/  !1,805E-9 mol/cm2
AL2O3(S) /2/
OH(S) /2/
CL2(S) /2/
ALCL(S)
ALCL2(S)
ALCLO(S)
ALOH(S)
ALHO2(S)
SI(S) /2/              !statt empty site
END
BULK SI(B)/2.33/      !2,33 g/cm3
!                      Siwafer dotiert mit Bor (im ppm-Bereich)
END
THERMO ALL
300 500 1000
AL2O3(S)              0AL 20 3          S 0300.00 4000.00 1000.00 1
  0.10958948E+02 0.25648485E-02-0.12909160E-05 0.29330830E-09-0.24901934E-13 2
 -0.50984226E+05-0.23683616E+02 0.40649370E+01 0.30229574E-01-0.45564476E-04 3
  0.33422294E-07-0.96510423E-11-0.49521743E+05 0.97741163E+01 4
OH(S)                 1212860 1H 1          S 0300.00 5000.00 1000.00 1
  0.02882730E+02 0.10139743E-02-0.02276877E-05 0.02174683E-09-0.05126305E-14 2
  0.03886888E+05 0.05595712E+02 0.03637266E+02 0.01850910E-02-0.16761646E-05 3
  0.02387202E-07-0.08431442E-11 0.03606781E+05 0.13588605E+01 4
CL2(S)                1CL 2          S 0300.00 4000.00 1000.00 1
  0.66784865E+01 0.40195062E-03-0.20050259E-06 0.45154316E-10-0.38033926E-14 2
 -0.28153782E+05-0.33372076E+01 0.41911454E+01 0.11681927E-01-0.20119738E-04 3
  0.15993060E-07-0.48251088E-11-0.27689399E+05 0.84137346E+01 4
ALCL(S)              0AL 1CL 1          S 0300.00 4000.00 1000.00 1
  0.43626945E+01 0.20589874E-03-0.56064420E-07 0.53560529E-11 0.61498169E-15 2
 -0.78394461E+04 0.24116383E+01 0.31603559E+01 0.56364662E-02-0.96336353E-05 3
  0.76781501E-08-0.23228370E-11-0.76133757E+04 0.80985824E+01 4
ALCL2(S)             0AL 1CL 2 0 0G 300.000 4000.000 1000.000 1
  0.66784865E+01 0.40195062E-03-0.20050259E-06 0.45154316E-10-0.38033926E-14 2
 -0.28153782E+05-0.33372076E+01 0.41911454E+01 0.11681927E-01-0.20119738E-04 3
  0.15993060E-07-0.48251088E-11-0.27689399E+05 0.84137346E+01 4
ALCLO(S)             AL 10 1CL 1          S 0300.00 4000.00 1000.00 1

```

```

0.69395852E+01 0.43525035E-03-0.72110488E-07-0.16712791E-10 0.40743411E-14 2
-0.44130434E+05-0.10138606E+02 0.44522915E+01 0.61625154E-02-0.14791511E-05 3
-0.44352562E-08 0.25896856E-11-0.43450242E+05 0.28457084E+01 4
ALOH(S) AL 10 1H 1 S 0300.00 5000.00 1000.00 1
3.68606740E+00 3.36368220E-03-1.24662440E-06 2.13822050E-10-1.38983190E-14 2
-2.30461050E+04 3.69015562E+00 2.61322110E+00 2.77168940E-03 7.41578300E-06 3
-1.13546020E-08 4.55695590E-12-2.25867970E+04 1.00753303E+01 4
ALHO2(S) AL 1H 1O 2 S 0300.00 5000.00 1000.00 1
0.76975424E+01 0.26863336E-02-0.12872868E-05 0.28263840E-09-0.23406361E-13 2
-0.45656151E+05-0.10139138E+02 0.33723560E+01 0.21614101E-01-0.34597202E-04 3
0.27419914E-07-0.84533470E-11-0.44789874E+05 0.10527110E+02 4
SI(S) 32989SI 1 S 0300.00 4000.00 1000.00 1
0.02775845E+02-0.06213257E-02 0.04843696E-05-0.12756146E-09 0.11344818E-13 2
0.05339790E+06 0.04543298E+02 0.03113515E+02-0.02330991E-01 0.03518530E-04 3
-0.02417573E-07 0.06391902E-11 0.05335061E+06 0.03009718E+02 4
SI(B) 90589SI 1 B 0300.00 4500.00 1000.00 1
0.03271263E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
0.04855057E+05-0.13290542E+02 0.03271263E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.04855058E+05-0.13290542E+02 4

```

END

REACTIONS NONCON

```

H2O+SI(S) => H+OH(S)+SI(B) 8.57E-2 0.5 0.0
OH+SI(S) => OH(S)+SI(B) 8.82 0.5 0.0
ALCL3+SI(S) => ALCL2(S)+CL+SI(B) 0.63 0.5 47
ALCL2(S)+H => ALCL(S)+HCL 1.82 0.5 0.0
ALCL2+SI(S) => ALCL2(S)+SI(B) 0.74 0.5 0.0
ALCL+SI(S) => ALCL(S)+SI(B) 0.23 0.5 0.0
ALCL(S)+OH(S)+SI(B) => ALCLO(S)+SI(S)+H 1.0E-2 0.0 69
ALOH+SI(S) => ALOH(S)+SI(B) 5.48 0.5 0.0
ALHO2+SI(S) => ALHO2(S)+SI(B) 4.7 0.5 0.0
ALCL(S)+OH(S)+SI(B) => ALOH(S)+SI(S)+CL 1.0E-2 0.0 69
ALOH(S)+OH(S)+SI(B) => ALHO2(S)+SI(S)+H 3.64 0.0 69
ALCLO(S)+ALHO2(S)+2SI(B) => AL2O3+2SI(S)+HCL 9.2E2 0.0 81

```

END

Tabelle A1

Probe Nr.	Lage	Gasflüsse [slh]							Substrat-temp. [°C]	Soll-leistung [kW]	Kugelschl. Abscheide-rate [µm/h]	REM			Farbe
		H ₂	Ar	N ₂ O	O ₂	CO ₂	AlCl ₃	H ₂ S				Schichtd. [µm]	Bruch-struktur	Defekte	
1. Elektrodenkonfiguration															
62/2	SP	150	5	8,4				1	800	1,5	0,7				hellgrau
64/0	GE	50	50	8,4				0,5	800	1,5	1,4	> 30	stängelig	große Kristalle	grau
109/1a	SP	250	10	2,8				0,2	800	1,5	1,6				goldgelb
2. Elektrodenkonfiguration															
113/1	SP	180	5	2,8				0,2	800	1,5	1,3				goldgelb
114/1	SP	180	5	2,8				0,2	800	1,5	1,5				goldgelb
118	SP	200	10	4,2				0,8	800	1,5	3,3				goldgelb
119/a	SP	200	10	4,2				0,8	800	1,5	3,2				goldgelb
120/1	SP	200	5	7				0,5	800	1,5	9				grau
121/1	SP	190	5	2,8				0,5	800	1,5	5,3				grau
122/1	SP	180	10	2,8				0,5	800	1,5	5,3				grau
3. Elektrodenkonfiguration															
123/1	SP	200	5	7				0,5	800	2	3				grau
124/2	SP	200	5	7				0,5	800	1	bröckelt ab				grau
125/1	SP	200	5	7				0,5	800	1,5	2				grau
126/3	SP	200	5	7				0,4	800	2	bröckelt ab				grau
127/1	SP	200	3	7				0,4	800	2	1,1				grau
Diode mit Rx = 5 Ohm															
130/3	SP	200	3	7				0,4	800	3	3				grau
132/1b	SP	50	50	8,4				0,5	800	2	6	18	säulig	Blumenkohl	grau

Tabelle A1

Probe Nr.	Lage	Gasflüsse [slh]							Substrat-temp. [°C]	Soll-leistung [kW]	Kugelschl. Abscheide-rate [µm/h]	REM			Farbe
		H ₂	Ar	N ₂ O	O ₂	CO ₂	AlCl ₃	H ₂ S				Schichtd. [µm]	Bruch-struktur	Defekte	
133/1b	SP	100	50	8,4			0,5		800	2	4	14,8	stängelig		grau
134/1	SP	180	10	8,4			0,5		800	2	7,2	21	stängelig	keilförm. Löcher	grau
134/3	SP	180	10	8,4			0,5		800	2					grau
135/2	SP	180	10	4,2			0,5		800	2	7,3	13,5	stängelig		grau
136/3	SP	180	10	12,6			0,5		800	2	7,3	16,7	stängelig		blaugrau
137/3	SP	180	10		6		0,5		800	2	6,7	12,2	faserig		dunkelgrau
138/2	SP	180	10		3		0,5		800	2	3,3	10,5	säulig		hellgrau
139/2	SP	180	10		1,5		0,5		800	2	6,7	21	faserig	Blumenkohl	blaugrau
141/2	SP	180	10			20	0,5		800	2	1,7	8,2	amorph		blaugrau
143/2	SP	180	10	8,4			0,5		700	2	5				goldbraun
143/3	GE	180	10	8,4			0,5		700	2	1,7				dunkelgrau
144/1	SP	180	10	4,2			0,5		700	2	9,2				goldbraun
144/3a	GE	180	10	4,2			0,5		700	2	10				goldbraun
145/1	SP	180	10	12,6			0,5		700	2	12,8	22	feinkörnig		gelbbraun
145/4	GE	180	10	12,6			0,5		700	2	2,7				braun
146/4	GE	180	10		6		0,5		700	2	1,7				blaugrau
147/1	SP	180	10		3		0,5		700	2	5	20	stängelig		grau
147/4	GE	180	10		3		0,5		700	2	1,6	6,7	faserig	Risse	grau
148/1a	SP	180	10		1,5		0,5		700	2	5,8	25	faserig		blaugrau
149/2	SP	180	10	8,4			0,5		600	2	4,5	15,5	feinkörnig		gelbbraun
149/3	GE	180	10	8,4			0,5		600	2	1,8				dunkelbraun
150/1	SP	180			1,5		0,5		600	2	9	21,6	amorph	keilförm. Löcher + Knospen + ungeklärter Defekt	dunkelgrau
150/3	GE	180	10		1,5		0,5		600	2	4,9				goldbraun

Tabelle A1

Probe Nr.	Lage	Gasflüsse [slh]							Substrat-temp. [°C]	Soll-leistung [kW]	Kugelschl. Abscheide-rate [µm/h]	REM			Farbe
		H ₂	Ar	N ₂ O	O ₂	CO ₂	AlCl ₃	H ₂ S				Schichtd. [µm]	Bruch-struktur	Defekte	
151/1	SP	180	10	4,2			0,5		600	2	2,7				goldbraun
151/3	GE	180	10	4,2			0,5		600	2	1,2				goldbraun
152/1	SP	180	10		0,6		0,2		600	2	2,7	10	amorph		blaugrau
152/4	GE	180	10		0,6		0,2		600	2	1	1,3	faserig		blaugrau
154/1	SP	180	10	4,2			0,25	1	600	2	4,8				goldbraun
154/5	GE	180	10	4,2			0,25	1	600	2	0,9				goldbraun
155/2b	SP	180	10		1,5		0,5	0,5	700	2	2				grau
155/3	GE	180	10		1,5		0,5	0,5	700	2	1				blaugrau
156/1	SP	180	10		1,5		0,5	1	700	2	8,3				blaugrau
156/4	GE	180	10		1,5		0,5	1	700	2	1,3				blaugrau
157/1	SP	180	10		1,5		0,5	2	700	2	6,9				braun
157/4	GE	180	10		1,5		0,5	2	700	2	1,1				blaugrau
158/1	SP	180	10		1,5		0,5	0,5	800	2	7,5	21,5	stängelig		grau
158/4	GE	180	10		1,5		0,5	0,5	800	2		4	stängelig		blaugrau
159/1	SP	180	10		1,5		0,5	1	800	2	7,8				goldbraun
159/5	GE	180	10		1,5		0,5	1	800	2					blaugrau
160/1	SP	180	10		1,5		0,5	2	800	2	7,4	21	faserig		blaugrau
160/5	GE	180	10		1,5		0,5	2	800	2	0,9				blaugrau
161/2	SP	180	10		1,5		0,5	2	700	2	0,9	3	stängelig		blaugrau
161/4	GE	180	10		1,5		0,5	2	700	2	0,9	5,2	faserig		blaugrau
162/1	SP	180	15	4,2			0,25	1	600	2	4	11	amorph		gelbbraun
162/5	GE	180	15	4,2			0,25	1	600	2	2	4	stängelig		gelbbraun

Tabelle A2

Probe Nr.	HU [N/mm ²]	EIT [GPa]	Hmax [nm]	Wt [nJ]	We [nJ]	Wr [nJ]
1. Elektrodenkonfiguration						
62/2	218,8	29,3	1989,7	2,6	0,2	2,4
64/0	15907,3	266,2	306,8	2,2	1,2	1
109/1a	6197,5	138,5	429,9	2,7	0,9	1,9
2. Elektrodenkonfiguration						
113/1	19133	227,6	293,7	1,9	1	0,9
114/1	23104,7	265,6	221,2	1,7	1	0,8
118	19251,4	227,7	300,5	1,9	1,1	0,8
119/a	24877,7	290,4	263,4	1,6	1	0,6
120/1	24322,1	226	286,4	1,9	1,2	0,8
121/1	23119	344,1	262,7	1,5	0,9	0,6
122/1	21563,8	220,4	296,6	1,9	1,2	0,8
3. Elektrodenkonfiguration						
123/1	14843,8	169,6	333,9	2,2	1,2	1,1
124/2	21156,4	257,8	277,7	1,8	1	0,9
125/1	14777,7	215,2	312,3	2,1	0,9	1,1
126/3	15387,9	220,8	309,6	1,9	0,9	1
127/1	13522,3	209,4	321,2	2,1	0,9	1,1
Diode mit Rx = 5 Ohm						
130/3	7590,7	197	381,1	2,1	0,8	1,3
132/1b	7682,6	145,7	413,2	2,4	1,2	1,2
133/1b	10533,9	169,9	284,1	2,2	1	1,2
134/1	6886	187,8	328,2	2,3	1	1,4
134/3	14650,6	214,7	242	2	1	1
135/2	5926,4	131,4	404,1	2,9	1,2	1,8
136/3	10273,6	161	292,9	2,5	1	1,5
137/3	9234	163,9	295,8	2,5	0,9	1,6
138/2	4042,3	112,1	442,6	3,6	1	2,6

Tabelle A2

Probe Nr.	HU [N/mm ²]	EIT [GPa]	Hmax [nm]	Wt [nJ]	We [nJ]	Wr [nJ]
139/2	14418,9	162,8	292,7	2,5	1,4	1,1
143/2	8537,3	136,4	425,6	2,7	1,2	1,5
143/3	5280	112,7	420,4	3,4	1,2	2,3
144/1	9872,8	207,4	285,7	1,9	0,9	1,1
144/3a	11773,2	205,4	280	2,1	0,9	1,1
145/1	11020,3	136	376,3	2,6	1,2	1,4
145/4	4200,4	105,6	508,4	3,2	0,9	2,3
146/4	2389,7	90,4	633,7	3,8	0,8	3
147/1	9761,2	118,5	411,8	2,9	1,4	1,5
147/4	3449,2	94,7	552,1	3,5	0,9	2,6
148/1a	5781,8	136,4	448,3	2,5	0,9	1,7
149/2	11227,3	158,4	355,3	2,4	1	1,4
149/3	6155,3	127,3	436,4	2,8	0,9	1,9
150/1	10221,7	155,9	376,6	2,5	1,1	1,4
150/3	8854,7	152,8	380,4	2,5	1	1,5
151/1	11175,4	165,7	352,3	2,3	1	1,4
151/3	8311	150,5	387,1	2,5	0,9	1,6
152/1	11052	186,7	355,7	2,3	1	1,3
152/4	9373,6	161,5	369,7	2,4	0,9	1,5
155/2b	11444,2	170,2	349,8	2,3	1	1,3
155/3	9636,2	170,9	365,5	2,3	0,9	1,4
158/1	10537,4	207,8	355,1	2	0,9	1,1
161/2	5872,9	125,7	444,5	2,9	0,9	1,9
161/4	4739,4	122,4	479,6	3	0,9	2,1
162/1	13753,3	183	329	2,2	1	1,2
162/5	8576,2	153,1	383	2,5	0,9	1,6

Tabelle A3

Miller- indizes	α (012)		α (110)		α (113)		α (024)		α (214)		κ (112)		κ (013)		κ (205)		Kommentar
	Int. [a. u.]	Hwbr [°]															
1. Elektrodenkonfiguration																	
62/2																	keine Peaks
64/0	2332	0,15	3771	0,2	5817	0,2	1571	0,25	3013	2,2							
109/1a					7090	0,32			886	0,4					2723	0,1	
2. Elektrodenkonfiguration																	
113/1					2548	0,39			2570	0,34			608	3,48	5566	0,14	
114/1																	
118	301	0,25			2542	0,64			1907	0,36			1811	0,96	2876	0,18	
119/a	319	0,28	347	0,3	2196	0,4	164	0,38			184	0,66	1417	0,74	759	0,28	
120/1			482	2					1645	1,04	359	5					
121/1	1658	0,16	2609	0,2	2033	0,2	681	0,24	2713	0,26			1511	0,4	2556	0,18	
122/1	170	0,25	764	0,22	194	0,28			2126	0,25			4371	0,24	3197	0,15	
3. Elektrodenkonfiguration																	
123/1									1160	0,24			2807	0,27			
124/2																	keine Peaks
125/1																	keine Peaks
126/3									535	0,96							
127/1	274	0,28	372	0,54	305	0,3	137	0,38					342	0,55	530	0,28	
Diode mit Rx = 5 Ohm																	
130/3	239	0,25	615	0,29	235	0,34	111	0,38	3130	0,28			760	0,32	6042	0,15	
132/1b	461	0,24	1445	0,24	847	0,21	330	0,29	1852	0,35			637	0,6	3284	0,17	

Tabelle A3

Miller- indizes	α (012)		α (110)		α (113)		α (024)		α (214)		κ (112)		κ (013)		κ (205)		Kommentar
	Probe Nr.	Int. [a. u.]	Hwbr [°]	Int. [a. u.]													
133/1b	369	0,18	711	0,32	397	0,27	197	0,3	2106	0,36			4353	0,3	4762	0,16	
134/1		478	1,52						2046	0,3					3169	0,18	
135/2	271	0,23	666	0,22	304	0,24	161	0,24	1413	0,44					2169	0,21	
136/3			492	1,2					2136	0,4			1416	0,26	4479	0,15	
137/3									1336	0,32	1193	0,23			1648	0,15	
138/2									2559	0,2					4386	0,11	
139/2									1096	0,16			1088	0,18	2191	0,1	
141/2									939	0,16			1171	0,17	1851	0,09	
143/2																	keine Peaks
143/3									2154	0,21			102310	0,17	5701	0,12	
144/1									2255	0,66			418	5,24	2712	0,22	
144/3a											479	0,42			1976	0,28	
145/1									785	0,24	180	0,44	16983	0,16	2114	0,1	
145/4									872	0,16					2331	0,12	
147/1									1487	0,36					3254	0,14	
147/4									1332	0,2			958	0,18	2418	0,1	
148/1a			361	0,64									482	0,6	768	0,28	
149/2																	keine Peaks
149/3									636	0,34			410	0,08	1404	0,1	
150/1					691	0,28	263	0,32	1853	0,3			774	0,5	4454	0,12	
151/1																	keine Peaks
151/3									1028	0,18					2663	0,1	

Tabelle A3

Miller- indizes	α (012)		α (110)		α (113)		α (024)		α (214)		κ (112)		κ (013)		κ (205)		Kommentar
	Int. [a. u.]	Hwbr [°]															
152/1																	keine Peaks
152/4									939	0,24			2310	0,14	2803	0,1	
154/5									814	0,2					2057	0,1	
155/2b											1952	0,23			4891	0,12	
155/3																	keine Peaks
156/1									1403	0,32					2307	0,18	
156/4															796	0,3	
157/1													1494	0,48	3485	0,14	
157/4													263	1	372	0,6	
158/1			634	0,9	244	0,97	140	0,64					1373	0,33	1228	0,22	
158/4			212	0,38					1545	0,24			471	0,24	3310	0,13	
159/1			499	1,16									1155	0,74	2479	0,18	
159/5	175	0,46	310	0,48	154	0,36			2742	0,32			13591	0,21	5426	0,14	
160/1																	keine Peaks
161/2									1957	0,25	756	0,25	335	0,16	5825	0,1	
161/4									1964	0,2			2703	0,18	5659	0,1	
162/1									1348	0,26			747	0,22	3594	0,1	
162/5									986	0,2			703	0,2	2088	0,1	

Tabelle A4

11-661 DELETED JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database Rad.= 1.54056 Quality:

	2-theta	Int.	h k l
alpha-Al O 2 3			
Aluminum Oxide	25.502	75	0 1 2
	35.107	100	1 0 4
	37.718	45	1 1 0
	41.663	2	0 0 6
	43.297	100	1 1 3
Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp: Diff.			
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:	46.133	2	2 0 2
Ref: Langston, R., Private Communication	52.519	50	0 2 4
	57.439	90	1 1 6
	59.682	2	2 1 1
	61.254	11	0 1 8
Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167)			
a: 4.759 b: c: 12.991 A: C: 2.7298			
A: B: C: I: 6 mp:	66.466	38	2 1 4
Ref: Ibid.	68.162	50	3 0 0
	70.363	2	1 2 5
	74.252	2	2 0 8
	76.836	18	1 0 10
Dx: 3.987 Dn: 3.850 SS/POW: F30=15(.050,40)			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:	80.383	1	2 1 7
Ref:	80.668	7	2 2 0
	84.303	5	2 2 3
	86.280	4	3 1 2
	86.461	2	1 2 8
Analysis (wt.%): Al ₂ O ₃ 99.72, H ₂ O 0.04, SiO ₂ 0.05, Fe ₂ O ₃ 0.04, TiO ₂ 0.002, H ₂ O 0.15. Particle size 2-3 micron. Sample temperature 27-30 C. PSC: hR10. Deleted by Post Parcel of August 8, 1961. Wgt: 101.96. Volume[CD]: 254.80.			
	88.936	9	0 2 10
	90.662	2	0 0 12
	91.147	9	1 3 4
	95.200	16	2 2 6
	98.341	2	0 4 2

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
101.050	13	2 1 10	116.528	10	0 1 14			
103.257	2	4 0 4	117.417	2	4 1 0			
110.904	4	2 3 2	117.796	6				
114.030	2	2 2 9	121.954	5	4 1 3			
116.020	12	3 2 4						

4- 878 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database Rad.= 1.54056 Quality:

	2-theta	Int.	h k l
kappa-Al O 2 3			
Aluminum Oxide	14.274	30	
	19.712	20	
	21.136	10	
	29.355	40	
	32.053	60	
Rad: CuK α Lambda: 1.54056 Filter: d-sp:			
Cutoff: Int: Visual I/Icor:	33.152	20	
Ref: Stumpf et al., Ind. Eng. Chem., 42 1398 (1950)	34.882	80	
	37.280	30	
	38.783	40	
	39.855	10	
Sys: S.G.:			
a: b: c: A: C:			
A: B: C: I: mp:	41.784	10	
Ref:	42.823	80	
	43.915	30	
	45.545	40	
	46.534	20	
Dx: Dn: SS/POW:			
ea: nwB: ey: Sign: 2V:	48.650	60	
Ref:	50.077	30	
	52.551	20	
	56.027	60	
	60.024	10	
CAS no.: 1344-28-1. alpha alumina trihydrate heated 1 hour at 1000 C in room air. d and I values revised by Stumpf in 1960, using corundum as standard. Also called: alumina. To replace 1-1305. Wgt: 101.96.			
	62.258	30	
	64.177	30	
	65.185	80	
	67.306	100	
	70.176	30	

Abbildung A1

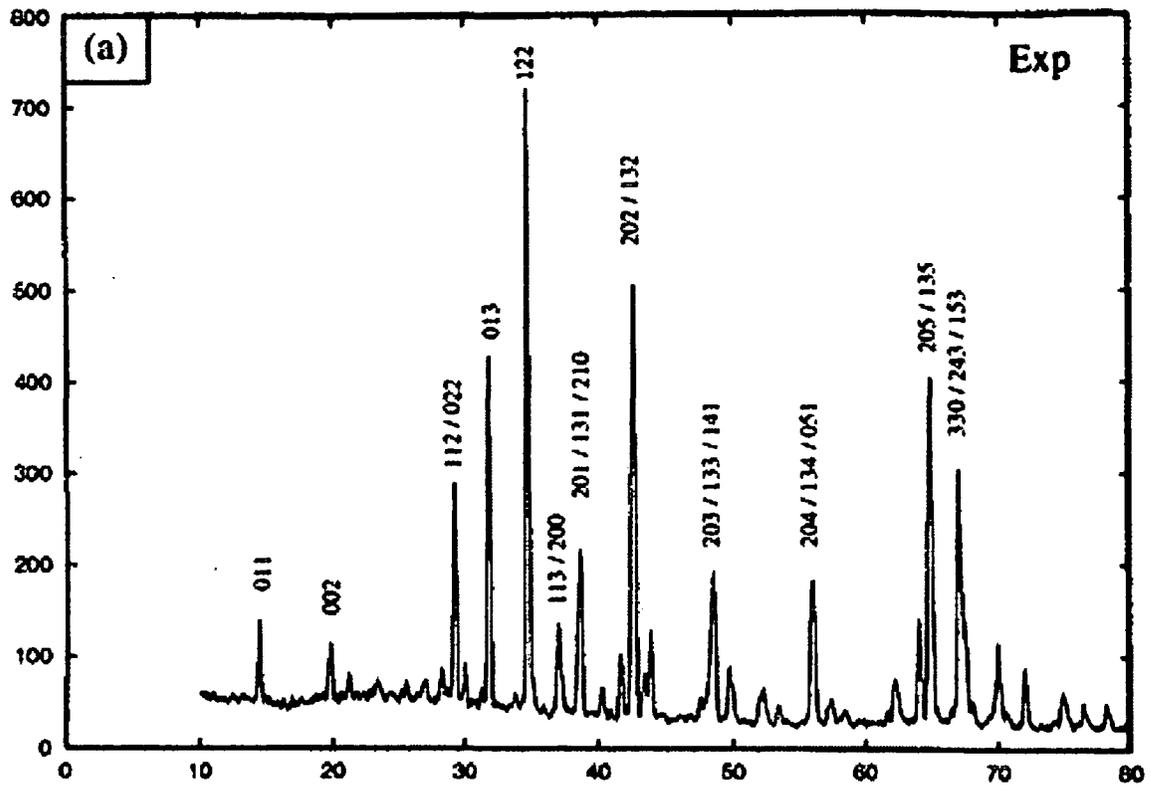


Abb. A1 zeigt ein typisches XRD – Spektrum von κ – Al_2O_3 mit den Millerindizes [63]. Die restlichen Informationen zur Erstellung der Tabelle A3 wurden aus den JCPDS – Dateien der Tabelle A4 bezogen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Qualitatives Verhalten der Plasmarandschicht.....	7
2.2	Strom – Spannungs – Charakteristik einer Gasentladung.....	8
2.3	Paschenkurven für den Durchschlag zwischen planparallelen Elektroden.....	11
2.4	Qualitativer örtlicher Verlauf der Lichtintensität, Potentialdifferenz, Feldstärke, Raumladungsdichte und Stromdichte in einer normalen Glimmentladung.....	14
2.5	Zylindrische Hohlkathode und plane Hohlkathode mit negativem Glimmlicht und positiver Säule.....	17
2.6	Stadien beim Schichtwachstum.....	19
2.7	Darstellung der Kristallwachstumstypen.....	20
2.8	Schematische Darstellung von Keimbildung und –wachstum.....	22
2.9	Strukturzonenmodell nach Thornton.....	24
2.10	Strukturzonenmodell nach Messier.....	25
2.11	Einteilung der Hartstoffe entsprechend unterschiedlicher Bindungsarten und Einfluss der Bindungsarten auf schutzspezifische Eigenschaften bei Hartstoffen.....	28
2.12	Struktur des $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund) und Spinellstruktur des $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	30
2.13	Wechselwirkung freier Teilchen mit der Festkörperoberfläche.....	33
2.14	Schematischer Aufbau einer PACVD – Anlage.....	36
3.1	Effekt des elektrischen Feldes und von inelastischen Stößen auf die Energieverteilung der Elektronen.....	42
3.2	Vergleich der Druyvesteyn– mit der Maxwellverteilung.....	43
3.3	Definition des Stoßwirkungsquerschnittes in der klassischen kinetischen Gastheorie.....	44

3.4 Termschema des Wasserstoffatoms.....	47
3.5 Zum Franck – Condon – Prinzip bei gleicher Lage der Minima zweier Potentialkurven.....	49
3.6 Zum Franck – Condon Prinzip bei verschiedener Lage der Potentialminima.....	49
3.7 Darstellung der Ionisation von Atomen durch Elektronenstoß.....	50
3.8 Zusammenstellung verschiedener Wirkungsquerschnitte für molekularen Wasserstoff.....	51
3.9 Ambipolare Diffusion.....	59
3.10 Schematische Darstellung der Kommunikation zwischen Vermittlungssystemen, Unterprogrammibliotheken, Anwendungsmodelle und Datenbanken für ein typisches Anwendungsmodell.....	62
3.11 Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls und seiner Ionen H_2^+ und H_2^-	70
3.12 Logarithmische Auftragung des mittleren Wirkungsquerschnittes $\langle\sigma v\rangle$ und des Wirkungsquerschnittes σ gegen kT_e	71
3.13 Fitkurve des Ratenkoeffizienten k für die Dissoziation durch Elektronenstoß....	72
3.14 Einfluss eines Plasmas auf die zeitliche Entwicklung der Konzentration von H und H_2	74
3.15 Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen der Sauerstoffspezies.....	75
3.16 Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen von N_2O und $AlCl_3$, aber gleichem Verhältnis von N_2O zu $AlCl_3$	76
3.17 Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen von CO_2 und $AlCl_3$, aber gleichem Verhältnis von CO_2 zu $AlCl_3$	77
3.18 Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Gasflüssen von O_2 und $AlCl_3$, aber gleichem Verhältnis von O_2 zu $AlCl_3$	77
3.19 Bildung von Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen im Reaktor mit und ohne Plasma.....	78
3.20 Bildung von Al_2O_3 bei hohen Temperaturen im Reaktor ohne Plasma.....	79

4.1 Schematische Darstellung des Gasversorgungssystems sowie des Pumpenstandes der PACVD – Anlage.....	81
4.2 Schematische Darstellung der elektrischen Systems der PACVD – Anlage.....	82
4.3 Die PACVD - Anlage.....	83
4.4 Entladungen im Drahtgitter.....	86
4.5 Oberer Teil des Strahlenschildes.....	87
4.6 Flansch mit den 12 Durchführungen in eingebautem Zustand.....	88
4.7 Regeltransformatoren für die 7 Thermocoax – Heizleiter.....	88
4.8 Charakterisierung des vierlagigen Strahlenschildes.....	89
4.9 Skizze des PACVD – Reaktors mit eingebautem Strahlenschild.....	90
4.10 TiN – Beschichtung mit Quarzglasrohr als Gaszuführung.....	92
4.11 Erste Gasbrause.....	93
4.12 Al ₂ O ₃ – Abscheidung auf TiN mit erster Elektrodenkonfiguration.....	94
4.13 Entladung 2,3, 2,5 und 2,7 µs nach Beginn eines negativen Pulses.....	95
4.14 Zweite Gasbrause.....	96
4.15 Ergebnis einer Al ₂ O ₃ – Beschichtung mit der zweiten Elektrodenkonfiguration.....	97
4.16 Dritte Elektrodenkonfiguration in eingebautem Zustand.....	98
4.17 CCD – Bilder, die die Entladung 21, 36 und 51 µs nach Beginn eines negativen Pulses zeigen.....	99
4.18 Oberfläche des PC's zur Kommunikation mit dem PC3000 – System.....	100
4.19 Aufzeichnung der Pulse im unipolaren und im bipolaren Betrieb des Pulsgenerators.....	101
4.20 Vergleich der Strom – Spannungskennlinie eines positiven Pulses für einen Widerstand von 3 und 5 Ohm.....	102

4.21 Schematische Darstellung der Diode und des Widerstandes zur Verminderung des gezogenen Stromes während des positiven Pulses.....	103
4.22 Schematische Darstellung der Verrohrung im Gasverteilerkasten.....	104
4.23 Schematische Darstellung der Verrohrung im Gassicherheitsschrank.....	105
4.24 Dampfdruckkurve von AlCl_3	106
4.25 Schema der AlCl_3 – Erzeugung.....	107
4.26 Schema der TiCl_4 - Zuführung.....	109
4.27 Schematische Darstellung des Pumpenstandes der PACVD – Anlage.....	110
5.1 Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes in einem Plasma in Anwesenheit von TiCl_4 verglichen mit einem Plasma ohne elektronegative Spezies.....	113
5.2 Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes während der negativen Pulse ohne und mit positiven Pulsen verschiedener Länge dazwischen.....	114
5.3 CCD – Aufnahmen in Falschfarben im unipolaren und im bipolaren Betrieb.....	115
5.4 Zeitliche Entwicklung des Entladungsstromes für verschiedene Längen der Pulspause in einem Plasma das TiCl_4 enthält.....	117
5.5 Skizze eines Kugelschliffes.....	121
5.6 Auger – Spektrum und Bild der Oberfläche von Probe Nr. 121.....	123
5.7 Typisches XPS – Spektrum eines mit Al_2O_3 beschichteten Si – Wafers.....	125
5.8 Darstellung eines typischen Weg – Last – Diagramms.....	127
5.9 XRD – Spektrum von α – Al_2O_3 auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht.....	130
5.10 XRD – Spektrum von κ – Al_2O_3 auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht...	130
5.11 XRD – Spektrum von nanokristallinem Al_2O_3 auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht.....	131
5.12 XRD – Spektrum einer Al_2O_3 – Schicht auf Si – Wafer mit TiN als Zwischenschicht, bei dem nur der TiN- und der Si – Peak zu erkennen sind.....	131

5.13 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht säulenartiger Struktur auf Si – Wafer.....	132
5.14 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht stängeliger Struktur auf Si – Wafer.....	133
5.15 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht faseriger Struktur auf Si – Wafer.....	133
5.16 REM – Bild einer feinkörnigen Al ₂ O ₃ – Schicht auf Si – Wafer.....	134
5.17 REM – Bild einer amorphen Al ₂ O ₃ – Schicht auf Si – Wafer.....	134
5.18 REM – Bild einer Oberfläche einer abgeschiedenen Al ₂ O ₃ – Schicht mit Rissen und kreisförmigen Defekten.....	135
5.19 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht mit keilförmigen Defekten.....	136
5.20: REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht mit knospenartigen Defekten.....	137
5.21 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht mit blumenkohlartigem Defekt.....	138
5.22 REM – Bild einer Al ₂ O ₃ – Schicht mit großen Kristallen.....	138
5.23 Si – Wafer mit Al ₂ O ₃ – Schicht, die abrupt unterbrochen ist.....	139
5.24 Lage von Probe 122/2 und Bruchstellen in mm relativ zum Gaseinlass von oben betrachtet.....	140
5.25 XRD – Spektren bei Variation von N ₂ O bezogen auf AlCl ₃ bei konstantem H ₂ /Ar – Verhältnis.....	142
5.26 XRD – Spektren bei Variation von O ₂ bezogen auf AlCl ₃ bei konstantem H ₂ /Ar – Verhältnis.....	143
5.27 XRD – Spektrum bei Verwendung von CO ₂ als Sauerstoffspezies.....	144
5.28 XRD – Spektren bei Variation des H ₂ /Ar – Verhältnisses.....	145
5.29 XRD – Spektren bei Variation der Sollleistung.....	147
5.30 XRD – Spektrum von α - Al ₂ O ₃ , das bei 800 °C auf der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.....	149
5.31 Vergleich von XRD – Kurven von Al ₂ O ₃ , das bei 700 °C auf der Elektrode und der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.....	151

5.32 Vergleich von XRD – Kurven von Al_2O_3 , das bei 600 °C auf der Elektrode und der Gegenelektrode platziert abgeschieden wurde.....	153
5.33 XRD – Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.....	154
5.34 XRD – Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.11 bzw. 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.....	155
5.35 XRD – Spektrum von Al_2O_3 , das mit den in Tabelle 5.12 bzw. 5.10 angeführten Parametern abgeschieden wurde.....	156
5.36 Vergleich der Schichtdickenverteilung von Al_2O_3 , das bei 700 °C Substrattemperatur mit und ohne H_2S in der Atmosphäre abgeschieden wurde....	158
5.37 Vergleich von XRD – Kurven von Al_2O_3 , das bei 800 °C ohne und mit verschiedenen H_2S – Konzentrationen abgeschieden wurde.....	159
5.38 Vergleich von XRD – Kurven von Al_2O_3 , das bei 700 °C mit und ohne H_2S abgeschieden wurde.....	160
5.39 Vergleich von XRD – Kurven von Al_2O_3 , das bei 600 °C ohne und mit 1 % H_2S in der Atmosphäre abgeschieden wurde.....	161
A1 Typisches XRD – Spektrum von κ – Al_2O_3 mit den Millerindizes [63].....	182

Literaturverzeichnis

[1] Rübige GmbH, Wels, www.rubig.com.

[2] T. Beer, „Die Dynamik gepulster Gleichstrom – Entladungen bei der plasmaunterstützten Abscheidung aus der Gasphase“. *Dissertation*, TU Wien (1999).

[3] J. Laimer, „Plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase dünner harter TiN – Schichten“. *Dissertation*, TU Wien (1987).

[4] A. Rutscher, „Wissensspeicher Plasmatechnik“. *VEB Fachbuchverlag*, Leipzig (1983).

[5] A. Engel, „Electric Plasmas: Their Nature and Uses“. *Taylor and Francis Inc.*, New York (1983).

[6] M. Liebermann and A. Lichtenberg, „Principles of Plasma Discharges and Materials Processing“. *John Wiley*, London, (1994).

[7] W. Rieder, editor. „Plasma und Lichtbogen“. *Vieweg Verlag*, Berlin, (1967).

[8] A. v. Engel, M. Steenbeck, „Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik“, 2. Band, *Springer – Verlag*, Berlin, (1934).

[9] A. Richard, „Reactive Plasmas“, *Societe Francaise du Vide*, First edition, (1996).

[10] J. A. Thornton, „Deposition Technologies for Films and Coatings“. *Noyes Publications*, USA, (1982).

[11] B. Rother and J. Vetter, editors, „Plasma – Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten“. *VDI Verlag*, Düsseldorf, (1995).

[12] F. Holler, „Herstellung von Hartstoffschichten im System TiN – TiC durch Plasma – CVD und Charakterisierung des Schichtaufbaus und der –eigenschaften“, *Diplomarbeit*, Montanuniversität Leoben, (1996).

[13] G. Gottstein, „Physikalische Grundlagen der Materialkunde“, 2. Auflage, *Springer Verlag*, (2001).

[14] W. Waldhauser, „Abscheidung und Charakterisierung aufgestäubter Hexabornitridschichten“, *Dissertation*, Montanuniversität Leoben, (1996).

- [15] P. B. Barna, L. Eckertova, T. Rudzicka, Eds., „Diagnostics and Applications of Thin Films“, *Inst. of Physics Publishing*, Bristol (1992).
- [16] P. B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* **317** (1998).
- [17] Thornton, „High Rate Thick Film Growth“, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 239(1977).
- [18] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr.* **28**, 4(1969).
- [19] L. Hultman, *Vacuum* **57**, (2000).
- [20] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 2(1984).
- [21] C. Suryanarayana, *Intern. Mat. Rev.* **40**, 2(1995).
- [22] C. Löcker, „Thermische Stabilität von Hartstoffschichten“, *Diplomarbeit*, Montanuniversität Leoben, (2003).
- [23] R. Kiefer, F. Benesovxky, „Hartstoffe“, *Springer Verlag*, Wien, (1968).
- [24] H. Holleck, „Neue Entwicklungen bei PVD – Hartstoffbeschichtungen“, *Metall* **43**, 7, 614 (1989).
- [25] S. Vourinen, J. Skogsmo, „Characterisation of α - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 and α - κ - Multioxide Coatings on Cemented Carbides“, *Thin Solid films*, **536**, 193-194, (1990).
- [26] S. Vourinen, L. Karlson, „Phase Transformation in chemically Vapour Deposited κ - Alumina“, *Thin Solid Films*, **132**, 214, (1992).
- [27] M. Hacksteiner, „Plasmachemische Abscheidung von TiN-, TiAlN- und Al_2O_3 – Schichten“, *Diplomarbeit*, Montanuniversität Leoben, (1997).
- [28] A. Petzold, J. Ulbricht, „Aluminiumoxid, Rohstoff – Werkstoff – Werkstoffkomponente“, *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, 1. Auflage, Leipzig, (1991).
- [29] K. – T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, „Studies on Synthesis of Aluminium Containing Layer Systems on Steel and Cermet Substrates by PACVD“, *Paper presented at the Plasma – Surface – Engineering (PSE) – Conference*, Garmisch – Partenkirchen (1996).
- [30] A. Münster and W. Ruppert, *Z. Elektrochem.* **57**, 564-571, (1953).
- [31] M. L. Hitchmann and W. Ahmed, *Vacuum* **34**, 979, (1984).

- [32] K. Nitsche, „Schichtmesstechnik“, *Vogel Fachbuch*, Würzburg, (1997).
- [33] K. P. Müller, „Praktische Oberflächentechnik“, 2. Auflage, *Viehweg – Verlag*, Braunschweig, (1996).
- [34] G. Betz, H. Wehner, L. Behrisch (Ed.), „Sputtering by Particle Bombardment II“, *Springer Verlag*, (1983).
- [35] P. K. Bachmann, G. Gärtner, and H. Lydtin, „Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition Processes“. *MRS – Bull.*, (1988).
- [36] S. Eskildsen, C. Mathiasen, F. Foss, *Surf. Coat. Technol.*, 116 – 119, (1999).
- [37] H. Frey, editor, „Vakuumbeschichtungen“, 1. *VDI Verlag*, Düsseldorf, (1995).
- [38] www.ReactionDesign.com, Sandia Laboratories.
- [39] M. M. Abbott, Hendrik C. Van Ness, „Thermodynamik“, *Schaum*, (1976).
- [40] A. Grill, „Cold Plasma in Materials Fabrication“, *IEEE Press*, New York, (1994).
- [41] K. Bethge, G. Gruber, „Physik der Atome und Moleküle“, *VCH*, (1990).
- [42] M. Konuma, „Film Deposition by Plasma Techniques“. *Springer Verlag*, Berlin, Heidelberg, (1992).
- [43] J. B. Hasted, „Atomic and Molecular Collisions“. *Butterworth*, New York, second edition, (1972).
- [44] W. Bergmann, „Werkstofftechnik 1, Grundlagen“, 4. Auflage, *Carl Hanser Verlag*, München, Wien, (2002).
- [45] CHEMKIN Collection Release 3.6, „Manuals“, *Reaction Design*, (2000).
- [46] S. F. Nitodas, S. V. Sotirchos, „Development and Validation of a Mathematical Model for the Chemical Vapor Deposition of Alumina from Mixtures of Aluminum Trichloride, Carbon Dioxide, and Hydrogen“, *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2) C130 – C141, (2002).
- [47] D. Hershey, „Transport Analysis“. *Plenum Press*, New York, (1973).
- [48] Gordon und McBride, „Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman – Jouguet Detonations“. *NASA SP – 273*, (1971).

- [49] P. W. Atkins, „Physical Chemistry, 3rd ed.“, *W. H. Freeman & Co*, New York, (1986).
- [50] Bergmann – Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 4, Teil 1, „Aufbau der Materie“, *Walter de Gruyter*, Berlin, New York, (1981).
- [51] R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans Jr., D. E. Post Jr., *Elementary Processes in Hydrogen – Helium Plasmas*, *Springer – Verlag*, (1987).
- [52] Gmelin, „Handbuch der anorganischen Chemie“, Nr. 35/A, 8. Auflage, *Verlag Chemie*, Berlin, 387ff, (1941), und Nr. 35/B, 8. Auflage, Berlin, 164ff, (1941).
- [53] T. Beer, J. Laimer, H. Störi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**, 423 – 34, (2000).
- [54] M. Fink, J. Laimer, H. Störi, „On the dynamics of unipolar and bipolar pulsed d.c. discharges used for plasma CVD“, *Vacuum*, **71**, 219 – 223, (2002).
- [55] Ch. Täschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt, „Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD“, *Surf. Coat. Technol.*, 108 – 109, 257 – 264, (1998).
- [56] Ch. Täschner, B. Ljungberg, I. Endler, A. Leonhardt, „Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by pulsed d.c. PACVD“, *Surf. Coat. Technol.*, 116 – 119, 891 – 897, (1999).
- [57] J. Brenner, „Quantitative Augerelektronenspektroskopie an TiN, TiCN und TiAlN“, *Diplomarbeit*, TU Wien, (2003).
- [58] C. Tomastik, *Diplomarbeit*, TU Wien, in Arbeit.
- [59] C. Jogl, *Dissertation*, TU Wien, in Arbeit.
- [60] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“, *Physical Electronics Inc*. 6509.
- [61] C. Mitterer, O. Heuzè, V.-H. Derflinger, „Substrate and coating damage by arcing during sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, **89**, 233 – 238, (1997).
- [62] O. Korylov, R. Cremer, D. Neuschütz, „Deposition of alumina hard coatings by bipolar pulsed PECVD“, *Surf. Coat. Technol.*, 163 – 164, 203 – 207, (2003).
- [63] C. Ruberto, <http://fy.chalmers.se/~ruberto>, Kappa alumina data sheet, *Chalmers University of Technology and Göteborgs University*, (2003).

Danksagung

Herrn Prof. Johann Laimer, meinem Betreuer, danke ich ganz besonders für die wissenschaftliche Betreuung und die beratende Unterstützung sowie für die überaus prompte Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Herbert Störi, dem Leiter der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Plasmaphysik, danken.

Herr Prof. Johann Laimer und Herr Prof. Herbert Störi gaben meiner Arbeit mit ihrem tiefen physikalischen Verständnis und der großen Breite ihres technischen Wissens äußerst wichtige Impulse.

Sehr dankbar bin ich auch Herrn Prof. Christian Mitterer der es ermöglichte, Proben an der MU Leoben mit dem dort vorhandenen Fischerscope und dem XRD – Spektrometer zu analysieren.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF möchte ich für die Finanzierung des Projekts danken. Ebenso gilt mein Dank der Firma Rübiger für die intensive, sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts.

Herzlich danken möchte ich Herrn Ing. Paul Berlinger, dem Elektroniker sowie den Angehörigen der Werkstatt des Instituts für Allgemeine Physik für ihren pausenlosen großen Einsatz und ihre Hilfsbereitschaft vor allem bei den Umbauarbeiten an der PACVD – Anlage.

Schließlich bleibt noch zu erwähnen, dass das überaus angenehme Arbeitsklima in unserer Gruppe wesentlich zum Fortschritt der Arbeit beigetragen hat.

Lebenslauf

Mag. Markus Fink

- | | |
|-----------------------|---|
| 18. Mai. 1972 | geboren in Wien |
| 1978 - 1982 | Besuch der Volksschule in Engelhartstetten. |
| 1982 - 1986 | Besuch der Hauptschule in Lassee |
| 1986 - 1991 | Besuch der Handelsakademie in Gänserndorf |
| Juni 1991 | Ablegung der Reifeprüfung |
| Okt. 91 - März 99 | Physikstudium an der Universität Wien |
| Sept. 97 - Dez. 98 | Diplomarbeit
am Institut für Experimentalphysik der Universität Wien |
| 26. 3. 99 | Sponson zum Magister der Naturwissenschaften
an der Universität Wien |
| Juni 99 – Mai 2000 | Zivildienst beim Roten Kreuz |
| Juli 2000 – Juli 2003 | Doktoratstudium der Technischen Wissenschaften
am Institut für Allgemeine Physik der TU Wien |
| Juli 2000 – Juni 2003 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Allgemeine Physik der TU Wien |
| Seit Juli 2003 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am ARC Seibersdorf |