

**Schichtwachstum,
optische und elektrische Eigenschaften
von Silber auf PET-Folie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von: Dipl.-Phys. J. Christoph Charton
geb. am: 24. 11. 1969
in: Berlin

Gutachter: Prof. i. R. Dr. rer. nat. habil. Christian Edelmann
Prof. Dr. rer. nat. Günter Bräuer
Privatdozent Dr. rer. nat. habil. Tilo P. Drüsedau

Eingereicht am: 19. 12. 2001

Verteidigt am: 30. 05. 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Gegenstand der Arbeit	7
1.2	Literaturdiskussion	9
1.2.1	Wachstum und Struktur von Ag-Schichten	9
1.2.2	Optische Eigenschaften von Ag-Schichten	11
1.2.3	Elektrische Eigenschaften von Ag-Schichten	12
1.2.4	Einflüsse von Adsorbaten, Substratmaterial, Unter- und Deckschichten auf die Schichteigenschaften von Ag	13
1.3	Aufgabenstellung	14
2	Optik dünner Schichten	17
2.1	Optische Eigenschaften homogener Schichten	17
2.2	Fresnel'sche Formeln	18
2.3	Modellierung optischer Schichteigenschaften	19
2.3.1	Dielektrika	19
2.3.2	Metalle	21
2.3.3	Optische Eigenschaften von Mischschichten	22
3	Elektrische Leitfähigkeit dünner metallischer Schichten	25
3.1	Elektrische Leitfähigkeit im Festkörper	25
3.2	Modelle für die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten	26
4	Schichtabscheidung mittels Magnetronputtern	31
4.1	Kenngößen von Plasmen	31
4.1.1	Maxwell'sche Verteilungsfunktion	32
4.1.2	Debye-Länge	32
4.1.3	Plasmarandschicht	33
4.1.4	Plasmaschwingungen	35
4.1.5	Stoßprozesse	35
4.1.6	Elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas	35
4.1.7	Ambipolare Diffusion	36
4.2	Sputtern	36

4.2.1	Wechselwirkung zwischen einfallenden Ionen und Targetoberfläche	36
4.2.2	Magnetronspütern	39
4.2.3	Schichtwachstum	42
5	Methodische Grundlagen	47
5.1	Experimenteller Aufbau	47
5.2	Ex-situ Analyseverfahren	50
5.2.1	UV/VIS/NIR Spektroskopie	50
5.2.2	Ellipsometrie	51
5.2.3	Elektrische Leitfähigkeit	52
5.2.4	Rastersondenverfahren	53
5.2.5	Permeationsmessungen	55
5.2.6	XRD-Analyse	56
5.2.7	Analyse und Berechnung von Transmissions- und Reflexionsdaten	56
6	Schichtwachstum von Ag auf PET-Folie	57
6.1	REM-Untersuchungen zum Schichtwachstum	57
6.2	Einfluss der Oberflächendiffusion auf das Schichtwachstum	61
6.3	AFM-Untersuchungen zum Schichtwachstum	66
6.4	XRD-Analyse	70
7	Voruntersuchungen zur Analyse optischer und elektrischer Eigenschaften	73
7.1	Gasabgabe des Substrates	73
7.2	Alterung von Ag-Schichten an Luft	76
8	Optische Eigenschaften von Ag-Schichten auf PET-Folie	77
8.1	Ellipsometrische Untersuchungen	77
8.2	Optische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke	79
8.3	Modellierung der Dispersionsdaten	82
8.4	Einfluss von Prozessparametern auf die optischen Eigenschaften	84
9	Elektrische Eigenschaften von Ag-Schichten auf PET-Folie	91
9.1	Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke	91
9.2	Modellierung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke	92
9.3	Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessparametern	95
10	Eigenschaften von Ag-Schichten auf verschiedenen Substraten	99
10.1	Charakterisierung von Innen- und Außenseite des PET-Substrates	99

10.2 Schichteigenschaften von Ag auf Unterschichten aus TiO ₂ und ZnO	101
10.3 Schichteigenschaften von Ag bei Variation der Abscheidparameter der Unterschicht	106
11 Zusammenfassung und Ausblick	113
A Fresnel'sche Formeln und Ellipsometrie	117
B Modelle zur Beschreibung optischer Dispersionsdaten	119
B.1 Cauchy-Formel	119
B.2 Exponentielle Cauchy-Formel	119
B.3 Sellmeier Formel	120
B.4 Lorentz'sches Oszillator-Modell	120
B.5 Drude-Modell	120
C Dispersionsrelationen für Ag, ZnO, TiO₂ und PET	121
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	125
Abbildungsverzeichnis	131
Tabellenverzeichnis	135
Literaturverzeichnis	137

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Gegenstand der Arbeit

Dünne Schichten mit ihren vielfältigen Anwendungen sind heute im täglichen Leben nahezu unentbehrlich geworden. Beispiele hierfür sind Entspiegelungsschichten auf Brillengläsern oder Bildschirmen, Schichten auf Bauteilen und Werkzeugen, die Verschleiß oder Reibung vermindern oder transparente Elektroden für die Solartechnik. Silber¹ gehört dabei zu den Materialien, die schon sehr lange in Form von dünnen Schichten untersucht werden. Erste Untersuchungen zum Widerstand dünner Ag-Schichten sind beispielsweise bereits aus dem Jahr 1891 bekannt [1]. Daneben wurden auch die optischen und strukturellen Eigenschaften von dünnen Ag-Schichten eingehend untersucht. Aufgrund der hohen Anforderungen an solche Schichten, beispielsweise in der Elektronik, gibt es etliche Untersuchungen an aufgedampften Schichten mittels Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung. Eine Übersicht darüber wird in den Abschnitten 1.2.1 bis 1.2.4 gegeben. Solche Schichten wurden zunächst auf vergleichsweise kleinen Substraten von einigen Quadratzentimetern für Anwendungen in der Optik und Elektronik abgeschieden [2, 3].

Erst seit den letzten zwei Jahrzehnten hat die großflächige Beschichtung von Flachglas und Folien stark an Bedeutung zugenommen. Dadurch bestand bei vielen Anwendungen die Notwendigkeit, von den bei kleinen Substraten üblichen Beschichtungsverfahren, wie Verdampfen oder Ionenstrahlputtern, zu einem Beschichtungsverfahren mit einer flächigen Beschichtungsquelle wie dem Magnetronputtern überzugehen. Dieses Verfahren verbindet eine hohe Beschichtungsrate mit einer sehr guten Schichtgleichmäßigkeit über die gesamte Beschichtungsbreite. Zusätzlich ist die thermische Substratbelastung relativ gering, was für Kunststoff-Folien von großer Bedeutung ist.

Bedingt durch diese historische Entwicklung beschäftigt sich eine Viel-

¹Im Folgenden wird Silber immer mit dem chemischen Formelzeichen Ag abgekürzt.

zahl der bisherigen Arbeiten mit optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften von Ag-Schichten, die auf Modellsubstraten wie Glas oder Si-Wafern aufgedampft wurden [4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33]. Andere Verfahren, mit denen Ag-Schichten abgeschieden wurden, sind beispielsweise Sputterverfahren mittels Ionenstrahlen, RF- oder Glimmentladungsplasmen [34,35,36,37]. Es sind nur sehr wenige Untersuchungen an Ag-Schichten, die mittels Magnetronspattern [38,39,40,41,42,43] oder mit einem davon abgeleiteten Verfahren [44,45] abgeschieden wurden, bekannt.

Die Beschichtung von Flachglas und dünnen Kunststoff-Folien mittels Magnetronspattern bildet aber heute ein interessantes und wirtschaftlich bedeutendes Einsatzgebiet dieser Beschichtungstechnik. In modernen Vakuumbeschichtungsanlagen für Folien, die mit Magnetrons ausgerüstet sind, können Substrate bis zu einer Breite von 2 m und einer Länge von mehreren km eingebracht und kontinuierlich ohne Prozessunterbrechung beschichtet werden. Dies macht die Folienbeschichtung sehr effektiv, was sich in günstigen Beschichtungskosten ausdrückt.

Materialien, die in Form von Folien großtechnisch beschichtet werden, sind beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polyimid (PI), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE) und Polyethylenaphthalat (PEN). Hierbei ist das PET mit Abstand am weitesten verbreitet, da es kostengünstig hergestellt werden kann und eine Beschichtung, im Gegensatz zu anderen Substraten, im Allgemeinen ohne eine besondere Vorbehandlung erfolgen kann. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde daher das PET als Substratmaterial gewählt.

Bei den auf Folie abgeschiedenen optischen und elektrischen Funktionsschichten nimmt das Ag eine zentrale Stellung ein. Ag wird beispielsweise verwendet für Schichtsysteme mit sehr hoher Transparenz und guter Leitfähigkeit, wie sie als Deckschichtelektroden für Solarzellen zum Einsatz kommen. Sowohl die Leitfähigkeit als auch die Transparenz bestimmen maßgeblich deren Wirkungsgrad. Aufgrund des geringen Gewichts und der Flexibilität bietet sich die Verwendung von Folien als Substratmaterial für Dünnschicht solarzellen an, gerade wenn es um großflächige Anwendungen geht. Ebenso für elektrochrome Schichten und für so genannte Plasmabildschirme werden transparente Elektroden verwendet. Daneben ist Ag ein zentraler Bestandteil in transparenten Wärmeschutzschichten, die im sichtbaren Spektralbereich transparent sind und im infraroten einen hohen Reflexionsgrad besitzen.

Bei der Vielfalt der genannten Anwendungen, in denen auf Ag basierende Schichtsysteme, die auf Kunststoff-Folien abgeschieden werden, eine Schlüsselrolle haben, muss ein weiter Bereich von optischen und elektrischen Eigenschaften abgedeckt werden.

Die Schichtbildung von Ag und die optischen und elektrischen Eigenschaften mittels Verdampfen abgeschiedener dünner Schichten werden bei

kleinen Substratflächen zwar relativ gut verstanden. Da aber das Beschichtungsverfahren und das Substrat sowohl die Schichtbildung als auch die Schichteigenschaften wesentlich beeinflussen, ist daher ein grundlegendes Verständnis der optischen und elektrischen Eigenschaften von Ag-Schichten, die mittels Magnetronspütern auf Folie abgeschieden werden, notwendig.

1.2 Literaturdiskussion

Da, wie schon erwähnt, die überwiegende Zahl der bisher vorliegenden Untersuchungen von dünnen Ag-Schichten an aufgedampften Schichten vorgenommen wurde, sollen in den Abschnitten 1.2.1 bis 1.2.4 die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst werden. Wenn in den folgenden Abschnitten von Ag-Schichten gesprochen wird, so sind damit also immer aufgedampfte Schichten gemeint, wenn es nicht explizit anders angegeben wird.

1.2.1 Wachstum und Struktur von Ag-Schichten

Bei dem Wachstum dünner Schichten unterscheidet man drei verschiedene Modelle [3]:

- Das lagenweise Wachstum. (van der Merwe Wachstum)
- Die dreidimensionale Keimbildung mit nachfolgendem Inselwachstum und dem Zusammenwachsen der einzelnen Inseln. (Volmer-Weber Wachstum)
- Ausbildung einer Monolage und nachfolgende Keimbildung auf der ersten Lage. (Stranski-Krastanov Wachstum)

Abhängig vom Substrat, der Substrattemperatur, der Beschichtungsrate, dem Schichtmaterial und anderen relevanten Prozessparametern können Schichten amorph, polykristallin, texturiert oder auch einkristallin aufwachsen. Bei dem Wachstum von einkristallinen Schichten auf einkristallinen Substraten beobachtet man häufig eine Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Schicht. Dieses Phänomen wird als Epitaxie bezeichnet.

Für den Fall des Inselwachstums kann man die Größe der einzelnen Inseln mit der so genannten Perkulationslänge ξ beschreiben. Diese divergiert, wenn sich die Bedeckung des Substrates dem kritischen Wert p_c , der so genannten Perkulationsschwelle, nähert [46, 47]. Die Perkulationsschwelle ist also der Grad der Substratbedeckung, bei dem die einzelnen Inseln zu einem Netzwerk zusammenwachsen, dessen Ausdehnung der Größenordnung der Substratoberfläche entspricht.

Sennett et al. [13] untersuchten die Struktur von Ag-Schichten auf Formvar^{®2} und Glas für Schichtdicken zwischen 3 nm und 50 nm mit einem Elektronenmikroskop. Hierbei wurde ein Volmer-Weber Wachstum festgestellt. Die Struktur der erhaltenen Schichten war unabhängig vom Einfallswinkel der Ag-Teilchen auf das Substrat, wurde aber von der Beschichtungsrate beeinflusst. Bei geringer Beschichtungsrate scheinen die Inseln mehr in die Höhe zu wachsen, das heißt, sie werden dicker, als das bei hoher Beschichtungsrate der Fall ist, bevor sie mit benachbarten Inseln zusammenwachsen. Die Beschichtungsrate wurde über einen Bereich von 20 nm/s bis zu 0,033 nm/s variiert. Die Inseln wachsen dabei ab einer Schichtdicke von 12 nm bzw. 43 nm zusammen.

Das Wachstum von Ag auf Glimmer und auf NaCl wurde von Chopra et al. [6, 8] ebenfalls mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Dabei wurde im Anfangsstadium des Schichtwachstums, bei einer nominellen Schichtdicke von 2 nm, eine maximale Flächendichte der Inseln von 10^{11} cm^{-2} gefunden. Im Widerspruch zu Sennett et al. [13] wurde festgestellt, dass bei einer Erhöhung der Beschichtungsrate und bei einer Vergrößerung des Einfallswinkels der Ag-Teilchen die Agglomeration zunimmt, was bedeutet, dass die Zahl der Inseln geringer wird, dafür aber ihre Größe zunimmt.

AFM-Untersuchungen an 5 nm dicken Ag-Schichten auf Glas und Formvar[®] ergaben eine mittlere Inselhöhe zwischen 5,8 nm und 7,6 nm je nach Substrat. Die Beschichtungsrate betrug dabei 0,02 nm/s [17].

Von Rao et al. wurde das Wachstum von Ag-Schichten mittels STM untersucht [18]. Die Schichten wurden auf Glimmer, der mit Gold vorbeschichtet war, mit einer Rate von 0,35 nm/s abgeschieden. Ein Zusammenwachsen der Inseln wurde ab einer Schichtdicke von 30 nm festgestellt. Die Rautiefe wird bei einer Schichtdicke von 50 nm maximal und erreicht hier einen Wert von 18 nm.

Bei dem Zusammenwachsen der Inseln von aufgedampften Schichten bildet sich ein mehr oder weniger verbundenes Netzwerk, das zahlreiche leere Kanäle enthält [3]. Im Gegensatz dazu bilden gesputterte Schichten aufgrund der höheren Energie der schichtbildenden Teilchen im Allgemeinen eine dichtere Mikrostruktur aus. Ein Vergleich zwischen aufgedampften Ag-Schichten und solchen, die durch Sputtern in einer Glimmentladung mit einer Rate von 0,17 nm/s abgeschieden wurden, zeigte, dass die gesputterten Schichten im Anfangsstadium des Wachstums eine höhere Flächendichte der Inseln aufweisen. Die Mobilität der Inseln bei gesputterten Schichten ist gleichzeitig höher als bei aufgedampften, so dass sich die Flächendichte der Inseln bei gesputterten Schichten mit zunehmender Schichtdicke stärker verringert [6]. Von Hurt et al. wurden ebenfalls aufgedampfte und gesputterte Schichten mittels REM- und TEM-Untersuchungen verglichen. Die Schichtdicke betrug dabei 100 nm und es zeigte sich bei gesputterten Schichten eine

²Polyvinylformal

wesentlich geringere Korngröße als bei aufgedampften Schichten [19].

Ag-Schichten mit einer Dicke von 100 nm, die mittels Magnetronspattern bei niedrigem Druck des Arbeitsgases und einer Rate von 6,67 nm/s abgeschieden und mittels Röntgenbeugung untersucht wurden, zeigen eine (111)-Vorzugsorientierung. Bei höheren Sputterdrücken überwiegt dagegen die (200)-Orientierung [43]. Die Korngröße und Textur der aufwachsenden Schicht kann durch ein zusätzliches Ionenbombardement gezielt beeinflusst werden [45].

Die Ausführungen dieses Abschnitts zeigen, dass die Struktur und das Wachstum von Ag-Schichten neben dem Substrat und dem Beschichtungsverfahren insbesondere von Prozessparametern wie zum Beispiel der Beschichtungsrate abhängt.

1.2.2 Optische Eigenschaften von Ag-Schichten

Optische Eigenschaften, wie Reflexions- und Transmissionsvermögen dünner Ag-Schichten, werden durch die wellenlängenabhängigen Größen Brechungsindex $n(\lambda)$ und Extinktionskoeffizient $k(\lambda)$ beschrieben, die zum komplexen Brechungsindex $N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ verknüpft werden.

Eine Analyse des Brechungsindex N bei einer Wellenlänge von 633 nm hat gezeigt, dass dieser erst ab einer Mindestschichtdicke von 20 nm Ag von der Schichtdicke unabhängig ist. Die Untersuchungen wurden mittels Ellipsometrie an ionenstrahlgesputterten Ag-Schichten durchgeführt [34]. Auch für aufgedampfte [15], RF-gesputterte [36] und magnetrongesputterte [15] Ag-Schichten wurden ähnliche Untersuchungen durchgeführt, wobei die oben erwähnte Mindestschichtdicke 15 nm, 16 nm bzw. 10 nm beträgt. Es gibt allerdings keine spektrale Analyse für diese Mindestschichtdicke, und auch keine Untersuchung, ob und wie diese Mindestschichtdicke von Prozessparametern wie der Beschichtungsrate oder dem Prozessdruck abhängt. Des Weiteren ist unklar, wie die Struktur der Schicht bei der Mindestschichtdicke aussieht, ob die Schicht bereits vollständig geschlossen ist, oder ob sie noch aus mehr oder weniger zusammenhängenden Inseln besteht.

Bei diskontinuierlichen Metallschichten tritt eine so genannte „anomale“ Absorption auf [48, 10]. Dies rührt daher, dass sich die Elektronen nicht wie bei einer geschlossenen Schicht in zwei Dimensionen frei bewegen können, sondern räumlich auf das Volumen der Inseln beschränkt sind. Das elektrische Feld einer einfallenden Lichtwelle kann nun bei entsprechender Frequenz zur Anregung von Oberflächenplasmonen führen, wodurch diese Absorption zustande kommt [11]. Bei der Modellierung der optischen Eigenschaften solcher diskontinuierlicher Metallschichten muss sowohl die Polarisierbarkeit der einzelnen Inseln als auch deren Wechselwirkung untereinander sowie deren Größenverteilung berücksichtigt werden. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von Bruggeman [49], Garnett [50] und Yoshida et al. [51] durchgeführt. Hierbei wurde eine effektive dielektrische Funktion für die

Schicht aus der dielektrischen Funktion der Schichtmaterialien und ihrem jeweiligen Volumenanteil in der Schicht abgeleitet (siehe Kapitel 2.3.3). Die Schicht wird also durch ein effektives Medium genähert. Nach Yagil et al. ist allerdings in der Nähe der Perkolationsschwelle p_c die Verwendung einer Näherung durch ein effektives Medium (EMA)³ nicht zulässig, da die Voraussetzung, dass die Lichtwellenlänge größer als alle relevanten Längen des Systems ist, nicht mehr gilt. Hier muss zur korrekten Beschreibung ein Modell auf Basis der Skalentheorie verwendet werden [46].

1.2.3 Elektrische Eigenschaften von Ag-Schichten

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Ag-Festkörper bei Raumtemperatur beträgt 56 nm [52]. Infolgedessen weicht der Widerstand dünner Ag-Schichten, deren Schichtdicke von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge oder geringer ist, vom Wert für das Volumenmaterial ab und wird mit abnehmender Schichtdicke größer [41]. Die theoretischen Grundlagen hierzu werden in Kapitel 3 behandelt. Wird die Schicht schließlich so dünn, dass die Perkolationsschwelle p_c unterschritten wird, so ist keine metallische Leitfähigkeit mehr vorhanden [53]. Aber auch unterhalb von p_c wurde noch eine Leitfähigkeit gemessen [16], die mit thermisch aktivierten Tunnelprozessen zwischen isolierten Ag-Inseln erklärt wird.

Hwangbo et al. [4] haben thermisch aufgedampfte Ag-Schichten untersucht. Die Schichten wurden mit einer Rate von 0,5 nm/s abgeschieden und bei einer Schichtdicke von 50 nm wurde ein spezifischer Widerstand von $3,2 \mu\Omega \text{ cm}$ bei Raumtemperatur gemessen. Der Wert für das Volumenmaterial ist im Vergleich dazu $1,59 \mu\Omega \text{ cm}$. Ein zusätzliches Ionenbombardement mit Ar-Ionen während des Aufdampfens der Schicht führte zu einem Anstieg des Schichtwiderstands bis zu $8 \mu\Omega \text{ cm}$. Als Ursache dafür wird die Korngröße und der Ar-Gehalt der Ag-Schicht diskutiert. Mit zunehmendem Ionenbombardement nimmt die Korngröße von 34 nm auf 20 nm ab und der Ar-Gehalt der Schicht nimmt auf 1,2 % zu. Als Folge davon nimmt die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen zu, da mehr Korngrenzen und Verunreinigungen durch Ar vorhanden sind.

Für ionenstrahlgesputterte Schichten wurde die Abhängigkeit des Schichtwiderstands vom Bombardement mit Ar-Ionen von Parmigiani et al. untersucht [54]. Die Schichtdicke betrug hierbei ca. 50 nm, und die Schicht wurde mit einer Rate von 0,025 nm/s aufgebracht. Auch hier wurde mit zunehmendem Ionenbombardement eine Erhöhung des spezifischen Widerstands bis zum Vierfachen des Wertes für Schichten ohne Ionenbombardement festgestellt. Dies wird ebenfalls durch Streuung der Elektronen an den Korngrenzen und durch Fehlstellen in der Schicht erklärt.

Die elektrischen Eigenschaften von Ag-Schichten, die mittels Magnet-

³Effektive Medium Approximation

ronsputtern abgeschieden wurden, sind von Szczyrbowski et al. untersucht worden [41]. Bei einer Erhöhung der eingetragenen Sputterleistung wurde eine Erhöhung des spezifischen Widerstands festgestellt. Für eine Schichtdicke von 20 nm steigt der spezifische Widerstand von $4 \mu\Omega \text{ cm}$ bei einer Sputterleistung von $0,41 \text{ W/cm}^2$ auf einen Wert von $4,5 \mu\Omega \text{ cm}$ bei einer Sputterleistung von $3,18 \text{ W/cm}^2$.

Es bleibt offen, ob es neben der Sputterleistung noch andere Prozessparameter, wie den Prozessdruck, gibt, die den spezifischen Widerstand von dünnen Ag-Schichten beeinflussen und wie dieser Einfluss erklärt werden kann.

1.2.4 Einflüsse von Adsorbaten, Substratmaterial, Unter- und Deckschichten auf die Schichteigenschaften von Ag

Von Chopra et al. [7] wurde untersucht wie sich verschiedene Deckschichten aus SiO, Ge, Cr oder Permalloy ($\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$) auf die Leitfähigkeit von Ag-Schichten auswirken. Dabei wurde festgestellt, dass sich der Widerstand sowohl erhöhen als auch erniedrigen kann, wobei schon bei einer Deckschichtdicke von 1 nm der Widerstand seinen stationären Wert erreicht. Dies wird damit erklärt, dass sich durch das Aufbringen der Deckschicht das Potential an der Grenzfläche verändert. Dies kann die Streuung der Elektronen an der Grenzfläche sowohl verstärken als auch reduzieren. Hierbei ändert sich allerdings nur der Betrag und nicht die Art der Streuung. Bei Ag-Schichten, die mittels Magnetronsputtern abgeschieden wurden, ist ein ähnlicher Effekt von Arbab [40] untersucht worden. Hier wurde ein niedrigerer Widerstand für Ag-Schichten auf ZnO im Vergleich zu Ag-Schichten auf Zn_2SnO_4 gefunden. Dies wird damit erklärt, dass ZnO im Gegensatz zu Zn_2SnO_4 kristallin ist. Aufgrund der Textur der ZnO-Schichten bilden sich hier größere Ag-Kristallite.

Bei vielen Untersuchungen von aufgedampften Ag-Schichten werden verschiedene Substratmaterialien, wie Glas, Kohlenstoff oder Formvar[®] verwendet, die dem Zweck der jeweiligen Untersuchung angepasst sind. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei immer auf den Schichteigenschaften selbst, und es wird von den Autoren meist stillschweigend angenommen, dass die verschiedenen Substrate trotzdem vergleichbare Bedingungen für das Schichtwachstum bieten. Eine direkte Untersuchung der Grenzfläche zwischen Ag-Schicht und Substrat ist für Ag-Schichten auf PET bekannt. Mittels XPS⁴ stellte Gerenser [12] fest, dass ca. 7% der PET-Oberfläche für das Ag einen Reaktionspartner in Form des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe (siehe Abbildung 5.2) zur Verfügung stellen.

Von Bliznakow [5] wurde der Einfluss von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf auf eine Ag-Schicht untersucht, die auf Glas abgeschieden wur-

⁴X-ray Photoelectron Spectroscopy

de. Dazu wurde die zeitliche Änderung des Schichtwiderstands bei konstantem Partialdruck des betreffenden Gases gemessen. Während bei Sauerstoff und Wasserstoff eine Widerstandserhöhung durch Chemisorption eintritt, wirkt der Wasserdampf als Elektronendonator, und der Schichtwiderstand nimmt ab, wobei die relative Abnahme größer wird, wenn vorher eine Modifizierung der Oberfläche mit Sauerstoff oder Wasserstoff erfolgte. Schmidt et al. [14] haben Ag-Schichten unter der Einwirkung eines Sauerstoffplasmas untersucht, dabei wurde festgestellt, dass die Oxidation von Ag durch neutrale Sauerstoffradikale hervorgerufen wird.

Bei der Lagerung von dünnen Ag-Schichten an Luft stellte Sennett [13] fest, dass sich Silbersulfid und Silberoxid nach mehreren Tagen durch Elektronenbeugung nachweisen lassen. Bei einer Exposition der Schichten von 30 min an Luft konnten keine Spuren von Silbersulfid und Silberoxid nachgewiesen werden. Einen anderen Hinweis auf die Beständigkeit von Ag-Schichten an Luft geben Hwangbo et al. [4]. Hier wurden die optischen Eigenschaften von dünnen Ag-Schichten mittels Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (SPR) untersucht, die sehr empfindlich auf eine Oxidation der Metall-Luft Grenzfläche reagiert. Bis zu 5 Stunden nach Entnahme der Proben aus der Beschichtungskammer konnten immer noch SPR-Messungen ohne merkliche Beeinflussung durch eine Kontamination der Grenzfläche durchgeführt werden. Ellipsometrische Messungen von Haß [9] zeigen, dass sich die optischen Eigenschaften von dünnen Ag-Schichten an Luft innerhalb von 14 Tagen um 1 % bis 5 % ändern, diese Änderung findet nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich statt.

Die oben aufgeführten Untersuchungen zeigen, dass sowohl das Substratmaterial als auch das Material von zusätzlich vorhandenen Unter- oder Deckschichten die Eigenschaften einer dünnen Ag-Schicht verändern können. Bei der Durchführung von ex-situ Untersuchungen an dünnen Ag-Schichten, die nicht durch Deckschichten geschützt sind, ist darauf zu achten, dass die Untersuchungen innerhalb von wenigen Stunden nach dem Belüften der Beschichtungsanlage durchgeführt werden.

1.3 Aufgabenstellung

Die vorhergehenden Abschnitte in diesem Kapitel haben gezeigt, dass sich der überwiegende Teil der Untersuchungen an dünnen Ag-Schichten mit aufgedampften Schichten beschäftigt, während mittels Magnetronspütern abgeschiedene Ag-Schichten bisher kaum untersucht wurden. Zudem wird von vielen Autoren nur einer der drei wesentlichen Aspekte Schichtwachstum, optische Eigenschaften oder elektrische Leitfähigkeit behandelt, was die Vergleichbarkeit von Ergebnissen erschwert und zum Teil zu widersprüchlichen Aussagen führt. Diese drei Aspekte sollen deshalb in der vorliegenden Arbeit gemeinsam behandelt werden.

Üblicherweise wird bei der Abscheidung von Ag-Schichten mittels Magnetronspütern eine DC-Leistungseinspeisung verwendet. Werden Mehrschichtsysteme bestehend aus Ag und Metalloxidschichten in „in-line“-Anlagen abgeschieden, dann besteht die Notwendigkeit, die dynamische Beschichtungsrate⁵ von Ag zu reduzieren, da die Beschichtungsrate von Ag etwa um eine Größenordnung über der für Metalloxidschichten liegt, die Ag-Schichten aber für viele Anwendungsfälle wesentlich dünner als die Metalloxidschichten sein müssen. Eine Reduzierung der Sputterleistung ist nur beschränkt möglich, da es sonst zu Instabilitäten im Sputterprozess kommt, und es wird deshalb eine Schlitzblende zwischen Ag Target und Substrat eingefügt, welche die dynamische Beschichtungsrate verringert. Dies hat den Nachteil, dass ein großer Teil des zerstäubten Ag auf der Blende abgeschieden wird. Eine Verringerung der Beschichtungsrate kann aber auch mit einer gepulsten statt einer DC-förmigen Energieeinspeisung erreicht werden. Eine Untersuchung von Ag-Schichten, die mit gepulster Energieeinspeisung abgeschieden wurden, ist aber bisher nicht bekannt.

An Ag-Schichten mit einer Dicke zwischen 2 nm und 30 nm, die durch Magnetronspütern auf PET aufgebracht werden, sollen folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Wie verläuft die Schichtbildung von Ag-Schichten auf PET bei der Abscheidung mittels Magnetronspütern? Dabei ist insbesondere interessant, bei welcher nominellen Schichtdicke sich eine geschlossene Schicht bildet.
- Bei welcher nominellen Schichtdicke setzt die metallische Leitfähigkeit ein? Hier ist ebenfalls zu untersuchen, wie die Struktur an diesem Punkt der Schichtbildung aussieht und welche Beziehungen zu den optischen Eigenschaften bei dieser Schichtdicke bestehen.
- Wie groß ist die in Abschnitt 1.2.2 eingeführte Mindestschichtdicke, oberhalb der sich der komplexe Brechungsindex N nicht mehr ändert? Hierzu sollen die Ag-Schichten im Gegensatz zu bisher aus der Literatur bekannten Untersuchungen im gesamten sichtbaren und im nahinfraroten Spektralbereich analysiert werden. Auch die Topographie bei dieser Mindestschichtdicke soll analysiert werden.
- Welchen Einfluss haben die Materialien TiO_2 und ZnO als Unterschichten auf den Schichtwiderstand und die optischen Eigenschaften von Ag?
- Welchen Einfluss hat eine gepulste Energieeinspeisung bei der Abscheidung von Ag auf das Schichtwachstum und die optischen und

⁵Die dynamische Beschichtungsrate ist definiert als Produkt aus der abgeschiedenen Schichtdicke und der Geschwindigkeit, mit der das Substrat an der Beschichtungsquelle vorbeibewegt wird.

elektrischen Eigenschaften?

- Alle Fragestellungen sollen auch unter Variation der Prozessparameter Sputterleistung und Prozessdruck untersucht werden.

In den folgenden Kapiteln 2-4 werden dazu die theoretischen Grundlagen für die notwendigen Untersuchungen behandelt.

Kapitel 2

Optik dünner Schichten

Grundlage der Optik dünner Schichten sind die Theorien zur Reflexion und Brechung von elektromagnetischen Wellen an Grenzflächen und die Absorption und Streuung dieser Wellen im Volumen des Schichtmaterials. Sehr ausführliche Darstellungen hierzu findet man bei Palik [55, 56], bei Anders [57] und bei Mayer [58, 59]. „Dünn“ soll in diesem Zusammenhang heißen, dass die Schichtdicke von der Größenordnung der Lichtwellenlänge oder kleiner ist, während die laterale Ausdehnung der Schicht groß gegen die Lichtwellenlänge ist.

2.1 Optische Eigenschaften homogener Schichten

Die Ausbreitung des Lichtes entlang der z -Achse in einem isotropen Medium lässt sich mit Hilfe einer ebenen Welle beschreiben. Zur Beschreibung wird der Vektor des elektrischen Feldes \vec{E} verwendet:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i[-\frac{N\omega}{c}z + \omega t + \delta]} . \quad (2.1)$$

Hierbei ist $N = N(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ ¹ der komplexe und wellenlängenabhängige Brechungsindex, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und δ eine konstante Phasenverschiebung. \vec{E}_0 ist im Allgemeinen komplex und beschreibt die Amplitude und den Polarisationszustand der ebenen Welle. In der Literatur wird auch n , der Realteil von N , als Brechungsindex bezeichnet. Um eine Mehrdeutigkeit auszuschließen werden deshalb in dieser Arbeit konsequent die Groß- bzw. Kleinbuchstaben verwendet. Setzt man explizit den komplexen Brechungsindex in Gleichung 2.1 ein so erhält man:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{k\omega}{c}z} e^{i[-\frac{n\omega}{c}z + \omega t + \delta]} . \quad (2.2)$$

Die Dämpfung der ebenen Welle in Ausbreitungsrichtung wird durch den Term $\exp(-k\omega z/c)$ beschrieben. Durch Quadrieren der Gleichung 2.2 gelangt man zu den Intensitäten und erhält den Absorptionskoeffizienten

¹Zur Konvention der Vorzeichen, siehe [56]

$\alpha = 2k\omega/c$, k wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_m der ebenen Welle im Medium mit dem Brechungsindex n ergibt sich nach Gleichung 2.2 zu $c_m = c/n$.

Die komplexe dielektrische Funktion ϵ , ist mit dem Brechungsindex N in folgender Weise verknüpft:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - ik)^2 = N^2 . \quad (2.3)$$

2.2 Fresnel'sche Formeln

Die Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an der planaren Grenzfläche zweier Medien lässt sich anhand der Abbildung 2.1 verdeutlichen.

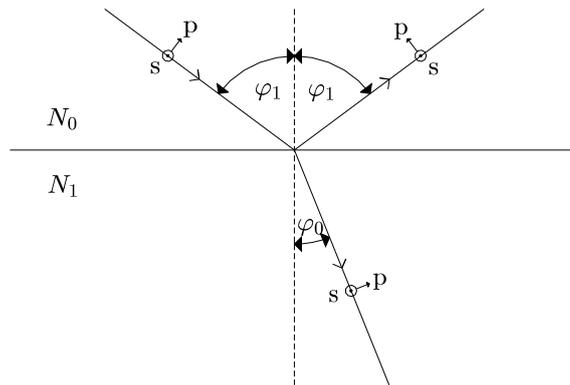


Abbildung 2.1: Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an einer planaren Grenzfläche zweier Medien. p und s bezeichnen die Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene.

Sind die Medien mit den Brechungsindizes N_0 und N_1 absorptionsfrei, dann sind die Brechungsindizes und auch die Winkel φ_0 und φ_1 reell und Reflexion und Brechung an einer Grenzfläche lassen sich entsprechend der Abbildung 2.1 veranschaulichen. Wenn allerdings eines der beiden Medien absorbierend ist, dann werden auch die Winkel komplex. Man kann die Betrachtung dann formal durchführen, aber eine einfache physikalische Anschauung entsprechend Abbildung 2.1 ist dann nicht mehr möglich [60].

Bei gegebener Amplitude und Polarisation der einfallenden Welle, lässt sich mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln, die aus den Randbedingungen für die elektromagnetischen Felder an der Grenzfläche abgeleitet werden, die Amplitude und Polarisation der reflektierten und der gebrochenen Welle

berechnen [56]:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (2.4)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} \quad (2.5)$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_p = \frac{2N_0 \cos \varphi_0}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (2.6)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2N_0 \cos \varphi_0}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} . \quad (2.7)$$

Die Indizes stehen für einfallend (i), reflektiert (r) und transmittiert (t). Mit p und s werden die beiden Polarisationsrichtungen bezeichnet. Aus den Gleichungen 2.4 bis 2.7 lässt sich der Winkel φ_1 mit dem Snellius'schen Brechungsgesetz eliminieren, und man kommt zu einer Form, die nur den Einfallswinkel φ_0 und die Brechungsindizes N_0 und N_1 enthält (siehe Anhang 11).

2.3 Modellierung optischer Schichteigenschaften

2.3.1 Dielektrika

Die optischen Eigenschaften von dielektrischen Materialien hängen von ihrer Polarisierbarkeit ab. Die Elektronen der Gitteratome werden durch ein elektrisches Wechselfeld aus ihrer Gleichgewichtslage in Bezug auf die Atomkerne ausgelenkt und es entsteht ein elektrischer Dipol. Diese elektronische Polarisation lässt sich mit dem Lorentz'schen Oszillatormodell beschreiben [52]. Bei einer Auslenkung x aus seiner Gleichgewichtslage erfährt ein Elektron eine der Auslenkung proportionale rücktreibende Kraft. Durch die Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes mit der Kreisfrequenz ω wird das Elektron zu einer erzwungenen Schwingung angeregt, die durch die Energieabstrahlung des schwingenden Dipols gedämpft wird. Ein Elektron mit der Masse m und der Ladung $-e$ lässt sich dann durch die folgende Bewegungsgleichung beschreiben:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\beta \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE_{\text{lokal}}^0 e^{i\omega t} . \quad (2.8)$$

Hierbei wird mit E_{lokal}^0 die Amplitude des elektrischen Wechselfeldes am Ort des Gitteratoms, mit ω_0 die Eigenfrequenz des Oszillators und mit β die Dämpfungskonstante bezeichnet. Die Amplitude x_0 , die sich nach einer Relaxationszeit von $\tau = 1/\beta$ einstellt, ist dann:

$$x_0 = -\frac{e}{m} \frac{E_{\text{lokal}}^0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\beta\omega} . \quad (2.9)$$

Damit lässt sich das elektrische Dipolmoment und, über die elektronische Polarisierbarkeit, die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ berechnen:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\beta\omega - \frac{1}{3} \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.10)$$

$$= 1 + \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\beta\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{3} \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m} . \quad (2.11)$$

N_v ist die Dichte der Moleküle im Festkörper und ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante. Zerlegt man die dielektrische Funktion in Real- und Imaginärteil, dann erhält man:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2} \quad \text{und} \quad (2.12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m} \frac{\beta\omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \beta^2 \omega^2} . \quad (2.13)$$

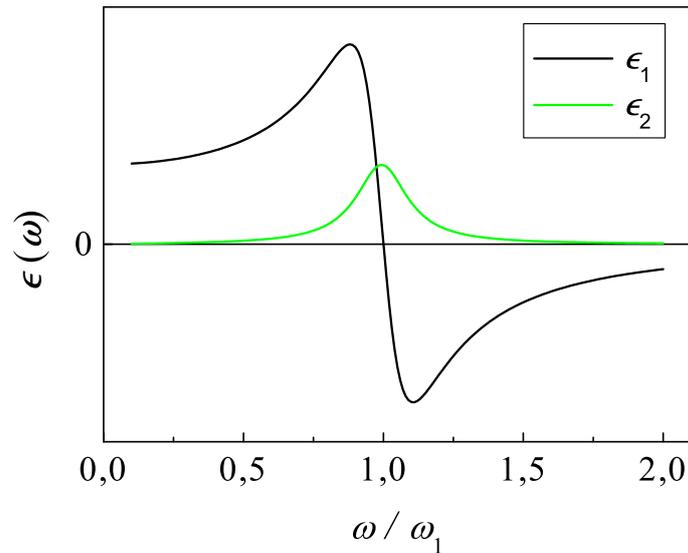


Abbildung 2.2: Schematische Abhängigkeit der dielektrischen Funktion von der Frequenz nach dem Lorentz'schen Oszillator-Modell in der Nähe der Resonanzfrequenz ω_1 .

2.3.2 Metalle

Das elektrische Wechselfeld einer einfallenden elektromagnetischen Welle führt bei Metallen zu elektronischen Übergängen innerhalb des Leitungsbandes. Klassisch kann ein solcher Intradbandübergang durch die Beschleunigung eines Leitungselektrons mit einer entsprechenden Bewegungsgleichung beschrieben werden. Das periodische Potential der Ionenrümpfe wird durch die Einführung einer effektiven Masse m^* für die Elektronen berücksichtigt und die durch Elektron-Phonon-Streuung bedingte Dämpfung durch die Relaxationszeit τ . Die entsprechende Bewegungsgleichung lautet dann:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} = -eE^0 e^{i\omega t} . \quad (2.14)$$

Als stationäre Lösung ergibt sich eine Schwingung mit der Amplitude x_0 :

$$x_0 = \frac{e}{m^*} \frac{E_0}{\omega \left(\omega - i\frac{1}{\tau} \right)} . \quad (2.15)$$

Ist n die Dichte der Leitungselektronen, dann erhält man aus der Polarisierbarkeit die dielektrische Funktion:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \frac{1}{\omega \left(\omega - i\frac{1}{\tau} \right)} \right) . \quad (2.16)$$

Dabei ist ϵ_∞ der Grenzwert der dielektrischen Funktion für hohe Frequenzen. Aufspalten in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} - i \frac{\frac{\omega_p^2}{\tau}}{\omega \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)} \quad (2.17)$$

$$\text{mit } \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} . \quad (2.18)$$

Die Frequenz ω_p wird als Plasmafrequenz² bezeichnet. Dies ist die Eigenfrequenz für eine kollektive Anregung der Leitungselektronen, deren Energiequanten entsprechend als Plasmonen bezeichnet werden.

Bei vielen Metallen wird die Anregung von Elektronen innerhalb des Leitungsbandes überlagert durch Interbandübergänge. Dies hat zur Folge, dass die dielektrische Funktion mancher Metalle nur eingeschränkt mit dem in diesem Abschnitt hergeleiteten so genannten Drude-Modell beschreibbar ist. Man kann dies aber durch einen Zusatzterm aus dem Lorentz'schen Oszillatormodell berücksichtigen.

²Metalle lassen sich als so genannte Quanten- oder Festkörperplasmen beschreiben [61].

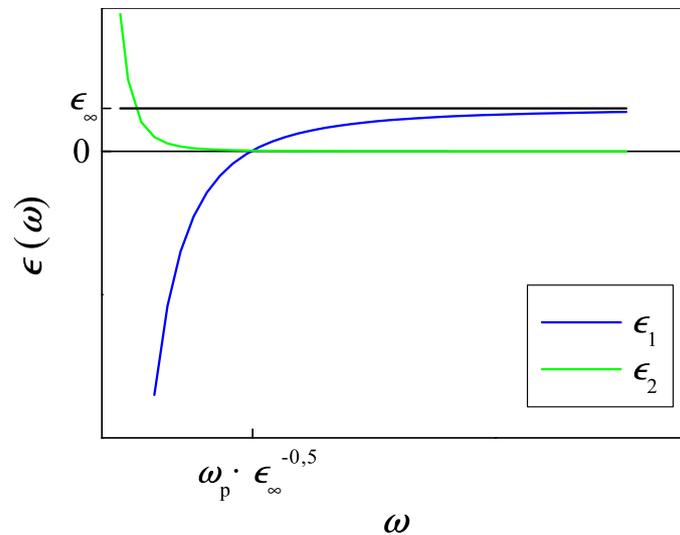


Abbildung 2.3: Schematische Abhängigkeit der dielektrischen Funktion nach dem Drude-Modell in der Nähe der Plasmafrequenz ω_p .

2.3.3 Optische Eigenschaften von Mischschichten

Mischschichten, die sich aus Materialien mit verschiedenen dielektrischen Funktionen zusammensetzen, lassen sich mit dem Modell eines effektiven Mediums (EMA) annähern. Die einfachste denkbare Form für ein Modell eines effektiven Mediums bestehend aus zwei Materialien mit den dielektrischen Funktionen ϵ_a und ϵ_b wäre die lineare Interpolation der effektiven dielektrischen Funktion ϵ_{eff} aus den einzelnen Komponenten der Schicht:

$$\epsilon_{\text{eff}} = f_1 \epsilon_a + f_2 \epsilon_b + \dots \quad \text{mit} \quad \sum f_i = 1. \quad (2.19)$$

Die Koeffizienten f_i sind die Volumenanteile der eingebrachten Materialien. Diese Näherung ist allerdings nicht sehr genau, wird aber wegen der einfachen Form häufig verwendet. Theoretisch fundierte Modelle wurden von Bruggeman [49], Garnett [50], sowie von Lorentz und Lorenz [62, 63] entwickelt. Hierbei wird die Einbringung verschiedener Materialien in ein Wirtsmedium betrachtet. Diese Modelle haben alle die gleiche Form:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{eff}} + Y \epsilon_h} = f_1 \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + Y \epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + Y \epsilon_h} + \dots \quad (2.20)$$

$$\text{mit } Y = \frac{1}{S} - 1.$$

Hierbei sind ϵ_a und ϵ_b die dielektrischen Funktionen der in das Wirtsmedium mit dielektrischer Funktion ϵ_h eingebrachten Materialien. S ist der Depolari-

sationsfaktor [64], der die geometrische Form der in die Schicht eingebetteten Komponenten beschreibt.

Der wesentliche Unterschied zwischen den einzelnen Modellen besteht in der Wahl des Wirtsmediums. Während Garnett den allgemeinen Fall für beliebiges ϵ_h betrachtet, beschränkt sich das Lorentz-Lorenz-Modell auf das Vakuum als Wirtsmedium, das heißt $\epsilon_h = 1$. Diese beiden Modelle ergeben gute Näherungen bei Volumenanteilen der eingebetteten Materialien bis zu 20 %. Bei höheren Volumenanteilen wird oft das Modell von Bruggeman verwendet, in dem das Wirtsmedium gleich dem effektiven Medium gesetzt ist, das heißt $\epsilon_h = \epsilon_{\text{eff}}$.

Kapitel 3

Elektrische Leitfähigkeit dünner metallischer Schichten

Wesentliche Gesichtspunkte der Leitfähigkeit im Festkörper lassen sich auch auf die Leitfähigkeit in dünnen Schichten übertragen. Daher soll zunächst die Leitfähigkeit im Festkörper behandelt werden.

3.1 Elektrische Leitfähigkeit im Festkörper

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen wird bestimmt durch die Stöße der Leitungselektronen mit Phononen und Defekten (Fremdatome, Gitterfehler und Korngrenzen). Ausgangspunkt zur Herleitung eines Ausdrucks für die elektrische Leitfähigkeit σ ist die Boltzmann'sche Transportgleichung, die in der Relaxationszeitnäherung auf

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_{E_F}}{m^*} \quad (3.1)$$

führt [52]. Hierbei ist n die Dichte der Leitungselektronen, τ_{E_F} die Relaxationszeit der Elektronen auf der Fermi-Fläche¹ und m^* die effektive Masse der Leitungselektronen. Die Beiträge der einzelnen Stoßprozesse zwischen Leitungselektronen und Phononen (τ_p) bzw. Defekten (τ_d) sind in guter Näherung voneinander unabhängig und man kann deshalb die effektive Relaxationszeit aus Gleichung 3.1 in ihre Anteile separieren (Matthiesen'sche Regel):

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{E_F}} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_d} . \quad (3.2)$$

¹Die Fermi-Fläche trennt bei $T = 0$ K mit Elektronen besetzte von unbesetzten Niveaus. Die zugehörige Energie wird als Fermi-Energie ϵ_F und die zugehörige Geschwindigkeit als Fermigeschwindigkeit v_F bezeichnet.

Die Stoßprozesse zwischen Leitungselektronen und Phononen sind abhängig von der Zustandsdichte im Phononenspektrum und damit von der Temperatur. Die Relaxationszeit τ_p beschreibt also den temperaturabhängigen Anteil der elektrischen Leitfähigkeit. Nimmt man an, dass Gitterfehler und Fremdatome an den Korngrenzen lokalisiert sind, dann bestimmt die Korngröße D die Relaxationszeit τ_d [54]:

$$\tau_d = \frac{D}{2v_F} . \quad (3.3)$$

Mit v_F ist hier die Fermigeschwindigkeit bezeichnet. In der Tabelle 3.1 sind einige für die Leitfähigkeit von Metallen relevante Daten aufgelistet.

Tabelle 3.1: Leitfähigkeit σ , Elektronenzahldichte n , Relaxationszeit τ und mittlere freie Weglänge λ_i bei $T = 298$ K und Fermigeschwindigkeit v_F für Elektronen in ausgewählten Metallen [52].

	σ [$\frac{1}{\Omega\text{cm}}$]	n [$\frac{1}{\text{cm}^3}$]	τ [s]	v_F [$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$]	λ_i [Å]
Cu	$6,5 \cdot 10^5$	$8,45 \cdot 10^{22}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$	$1,57 \cdot 10^8$	430
Ag	$6,6 \cdot 10^5$	$5,76 \cdot 10^{22}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^8$	560
Au	$4,9 \cdot 10^5$	$5,90 \cdot 10^{22}$	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$1,39 \cdot 10^8$	410

3.2 Modelle für die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten

Bei dünnen Schichten spielt der Einfluss der Grenzflächen für die Leitfähigkeit eine wesentliche Rolle. Der Einfluss der Streuung an den Grenzflächen der Schicht wurde von Thomson [65] und später von Fuchs [66], Sondheimer [67] und L. Sheng et al. [68] theoretisch behandelt. Dabei wird angenommen, dass die Streuung der Leitungselektronen winkelunabhängig ist, und dass an der Grenzfläche ein Teil p der Elektronen elastisch gestreut wird. Für das Verhältnis der Leitfähigkeiten einer dünnen einkristallinen Schicht σ_f und dem Volumenmaterial σ_b erhält Sondheimer den folgenden Ausdruck:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_b} = 1 - \frac{3(1-p)}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa t}}{1 - pe^{-\kappa t}} dt . \quad (3.4)$$

Hierbei ist $\kappa = d/\lambda_i$ das Verhältnis aus Schichtdicke und mittlerer freier Weglänge der Elektronen und p die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung an den Grenzflächen der Schicht. Die Integrationsvariable t ist gleich $1/\cos\vartheta$, wobei der Winkel ϑ in Abbildung 3.1 erläutert ist. Das Integral in

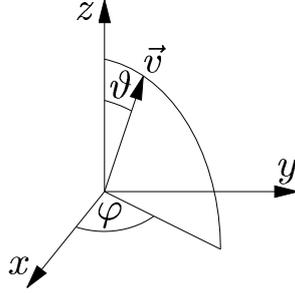


Abbildung 3.1: Koordinatensystem für die Modelle von Fuchs-Sondheimer und Mayadas-Shatzkes. Die Grenzflächen der Schicht sind parallel zur x - y -Ebene, der Vektor \vec{v} beschreibt die Geschwindigkeit des Elektrons.

Gleichung 3.4 wurde numerisch ausgewertet und das entsprechende Ergebnis ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen der Schicht ab und infolgedessen auch die relative Häufigkeit der Streuung von Elektronen an den Grenzflächen der Schicht im Vergleich zur Streuung an Phononen. Die Leitfähigkeit steigt also mit wachsender Schichtdicke an und nähert sich asymptotisch dem Grenzwert des Volumenmaterials. Je höher die Wahrscheinlichkeit p für elastische Streuung an den Grenzflächen der Schicht ist, umso schneller nähert sich die Leitfähigkeit dem Grenzwert σ_b .

Von Mayadas und Shatzkes [69] wurde das Modell von Fuchs-Sondheimer weiterentwickelt, um die Beschränkung auf einkristalline Schichten zu überwinden und auch Streuung an Korngrenzen berücksichtigen zu können. Die Korngrenzen werden in diesem Modell alle als senkrecht zu den Schichtgrenzflächen angenommen. Mit R wird die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass ein Elektron auf der Fermifläche, von der Potentialbarriere an der Korngrenze reflektiert wird. Das Verhältnis zwischen den Leitfähigkeiten des polykristallinen (σ_g) und des einkristallinen Volumenmaterials (σ_b) ist danach:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_b} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\lambda_i}{D} \left(\frac{R}{1-R}\right). \quad (3.5)$$

Hierbei ist D die Korngröße. Die zusätzliche Berücksichtigung der Schichtgrenzflächen liefert folgendes Ergebnis [69]:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_f}{\sigma_b} &= \frac{\sigma_g}{\sigma_b} - \frac{6(1-p)}{\pi \kappa} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_1^\infty dt \frac{\cos^2 \varphi}{H^2(t, \varphi)} \\ &\cdot \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) \frac{1 - e^{-\kappa t H(t, \varphi)}}{1 - p e^{-\kappa t H(t, \varphi)}}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

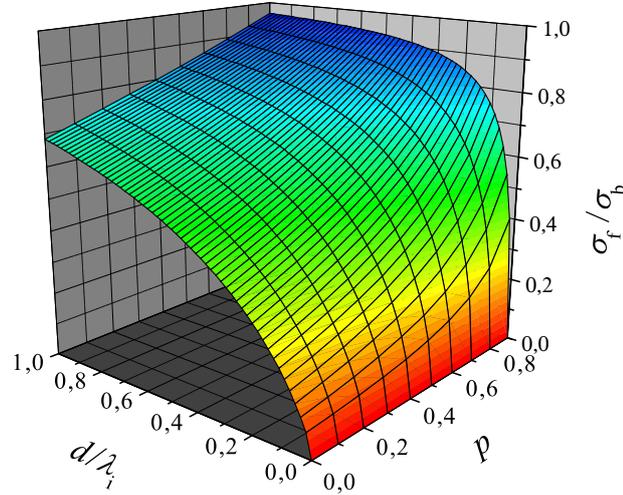


Abbildung 3.2: σ_f/σ_b als Funktion der Parameter p und d/λ_i nach der Theorie von Fuchs-Sondheimer. (Eigene Rechnung)

Hierbei ist:

$$H(t, \varphi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos \varphi \left(1 - \frac{1}{t^2}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.7)$$

Die Integrationsvariable t hat dieselbe Bedeutung wie in Gleichung 3.4. Die Variable φ ist der Azimutwinkel (siehe Abbildung 3.1).

Die numerische Auswertung der Gleichung 3.6 ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Für die Rechnung wurde die Korngröße proportional zur Schichtdicke angesetzt, was entsprechend den eigenen Ergebnissen aus Kapitel 6 als erste Näherung gerechtfertigt ist. Bezüglich der Parameter p und d gelten die analogen Bemerkungen wie bei der einfachen Theorie von Fuchs-Sondheimer (vergleiche die Erläuterungen zu Abbildung 3.2). Mit zunehmender Wahrscheinlichkeit R für die Reflexion von Elektronen an den Korngrenzen sinkt zum einen der Grenzwert der Leitfähigkeit für große Schichtdicken, zum anderen wird aber auch der Einfluss der Streuung an den Grenzflächen der Schicht vernachlässigbar.

Die beiden bisher diskutierten Modelle beziehen sich auf zusammenhängende Schichten. Wie schon erwähnt findet man jedoch auch bei nicht zusammenhängenden Schichten mit inselartigen Strukturen eine messbare Leitfähigkeit [16]. Erklären lässt sich dies durch Tunnelprozesse von einzelnen Elektronen zwischen den Inseln unter Berücksichtigung der elektrostatischen Energie der Inseln. Der Transfer eines Elektrons zwischen zwei anfänglich neutralen Inseln führt zu einer Erhöhung der elektrostatischen Energie des Systems. Neugebauer und Webb [70] führten dazu eine Gleichung

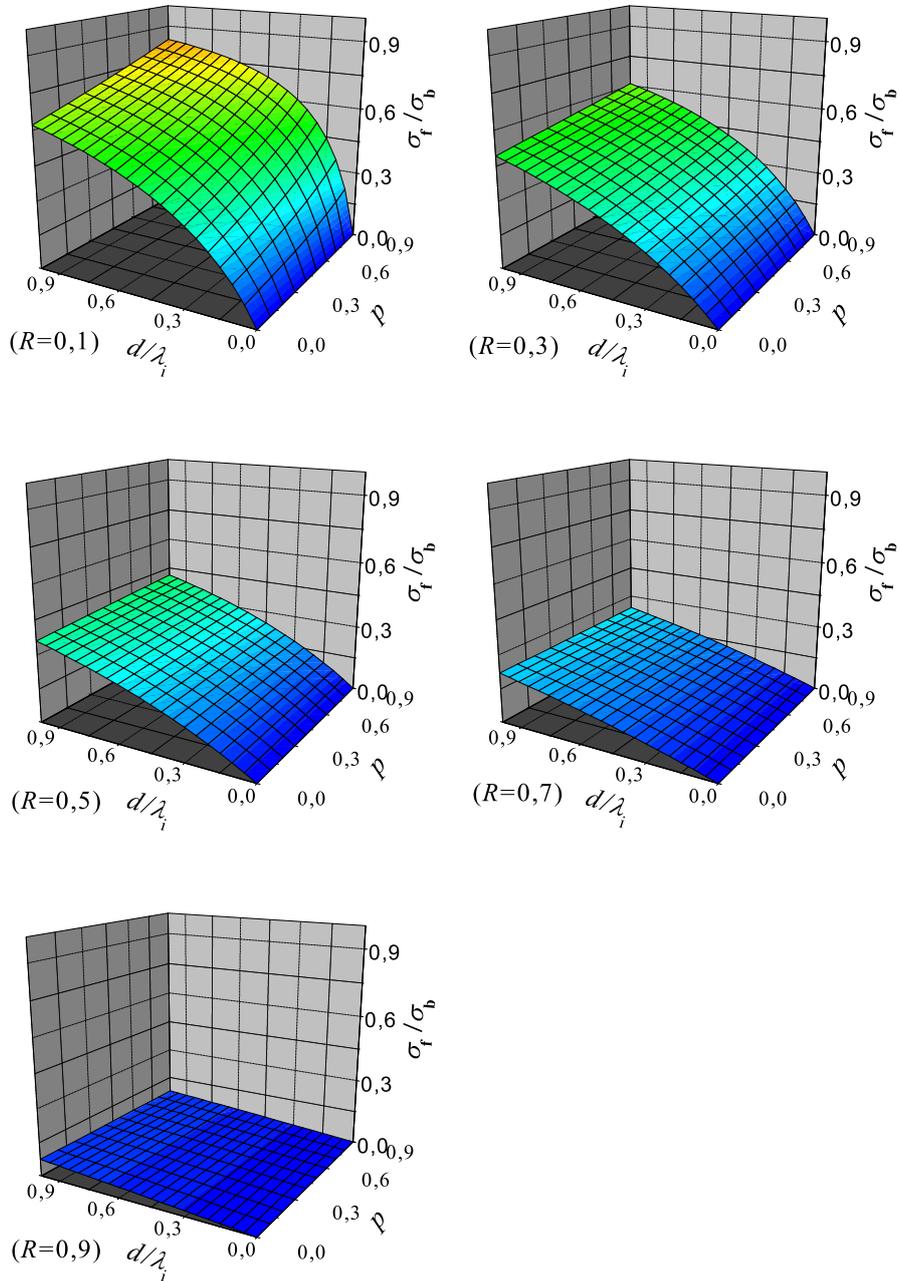


Abbildung 3.3: σ_f/σ_b als Funktion der Parameter p , d/λ_i , und R nach der Theorie von Fuchs-Mayadas. (Eigene Rechnung)

chung vom Boltzmann-Typ ein, die die Dichte der geladenen Inseln n mit der gesamten Inseldichte N verknüpft:

$$n = Ne^{-\frac{\Delta E}{kT}} . \quad (3.8)$$

Eine grundlegende Diskussion der Leitfähigkeit diskontinuierlicher metallischer Schichten, und in diesem Zusammenhang auch der Aktivierungsenergie ΔE , findet man in [71].

Kapitel 4

Schichtabscheidung mittels Magnetronspütern

Bei der Schichtabscheidung mittels Magnetronspütern wird eine Gasentladung in einer edelgashaltigen Atmosphäre gezündet. Aus dem entstehenden Plasma werden Ionen auf die Kathode beschleunigt, so dass diese zerstäubt wird. Die abgestäubten Teilchen schlagen sich dann auf einem geeignet positionierten Substrat nieder. Zum Verständnis der Schichtabscheidung durch Magnetronspütern sollen an dieser Stelle zuerst einige Kenngrößen von Plasmen erläutert werden.

4.1 Kenngrößen von Plasmen

Unter einem Plasma¹ versteht man ein Gemisch aus Elektronen, Ionen und - soweit noch vorhanden - neutralen Atomen und Molekülen [61]. Dies ist zunächst nur eine vorläufige Definition, die erst nach Einführung der Debye-Länge (Gleichung 4.4) präzisiert werden kann. Die Eigenschaften eines Plasmas werden wesentlich bestimmt durch die elektrischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen. Die fundamentalen Kenngrößen zur Beschreibung eines Plasmas sind die Ionendichte n_i , die Elektronendichte n_e und die Neutralgasdichte n_0 sowie die Energieverteilung der entsprechenden Spezies. Die Erzeugung von Ladungsträgern erfolgt im Wesentlichen durch inelastische Stoßprozesse zwischen Elektronen und Atomen. Bei all diesen Prozessen der Erzeugung von Ladungsträgern bleibt die Ladung erhalten, so dass für ein Plasma die Quasineutralität gilt: die Summe aller Ladungen ist gleich null. Der Ionisationsgrad x eines Plasmas wird definiert als das Verhältnis der Anzahl von Ionen zur Summe der Anzahl von Ionen und

¹Der Begriff Plasma stammt von Irving Langmuir, der eine Ähnlichkeit zum biologischen Plasma zu erkennen glaubte.

Neutralteilchen:

$$x = \frac{n_i}{n_i + n_0} . \quad (4.1)$$

4.1.1 Maxwell'sche Verteilungsfunktion

Die innere Energie eines Plasmas ist die Summe aus der kinetischen Energie von Elektronen, Ionen und Neutralteilchen, sowie der Energie, die sich aus der elektrostatischen Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern ergibt. Ein Plasma kann näherungsweise als klassisches ideales Gas betrachtet werden, wenn die Summe der kinetischen Energien sehr viel größer als die elektrostatische Gesamtenergie ist. Dies ist bei Gasentladungen der Fall [61]. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Plasma kann dann mit der Maxwell-Verteilung beschrieben werden:

$$f(v)dv = \frac{4v^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv . \quad (4.2)$$

Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, die sich aus dieser Verteilungsfunktion ergibt, ist:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} . \quad (4.3)$$

Bei den in dieser Arbeit diskutierten Plasmen von Magnetronentladungen handelt es sich um Niederdruckplasmen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die einzelnen Komponenten des Plasmas nicht im thermischen Gleichgewicht miteinander sind. Man betrachtet deshalb die Energieverteilung jeder Komponente einzeln und definiert so für Elektronen (T_e), Ionen (T_i) und Neutralteilchen (T_0) jeweils eine eigene Temperatur. Hierbei ist im Allgemeinen: $T_e \gg T_i \geq T_0$.

4.1.2 Debye-Länge

Das elektrische Feld einer einzelnen Ladung wird durch das Coulomb-Potential beschrieben. In einem Plasma führt die Wechselwirkung der geladenen Teilchen allerdings zu einer Ladungsabschirmung, die durch einen zusätzlichen Exponentialterm beschrieben wird [72]. Für das Potential ergibt sich damit:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \quad \text{mit} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} . \quad (4.4)$$

Die Debye-Länge λ_D wächst mit der Elektronentemperatur T_e und fällt mit der Elektronendichte n_e , sie ist eine wichtige charakteristische Größe zur Beschreibung eines Plasmas:

- Die Quasineutralität gilt nur auf Skalen, die größer sind als λ_D .

- Die Wechselwirkung einer Ladung mit seiner Umgebung im Plasma ist beschränkt auf ein Kugelvolumen mit dem Radius von der Größenordnung λ_D .
- Als Folge davon dringt jede äußere Störung nur bis zu einer Länge, die von der Größenordnung von λ_D ist, ins Plasma ein. Dies wird als Selbstabschirmung des Plasmas bezeichnet.
- Des Weiteren bildet sich an allen Begrenzungen des Plasmas (Wände, Sonden) eine Randschicht in der Größenordnung von λ_D aus.
- Die Bedingung zur Beschreibung eines Plasmas als klassisches ideales Gas führt auf [61]:

$$n_e^{\frac{1}{3}} \lambda_D > 1 . \quad (4.5)$$

Das heißt, dass die Debye-Länge größer sein muss als der mittlere Ladungsträgerabstand.

Nach der Einführung der Debye-Länge kann nun die Definition des Plasmas präzisiert werden. Ein Gemisch aus Elektronen, Ionen und - soweit noch vorhanden - neutralen Atomen und Molekülen wird dann als Plasma bezeichnet, wenn die Debye-Länge klein ist gegen die lineare Ausdehnung des Gebietes, das von den Teilchen eingenommen wird [61].

4.1.3 Plasmarandschicht

Aufgrund der thermischen Bewegung von Elektronen und Ionen im Plasma ist jede Fläche, die das Plasma begrenzt, einem anfänglichen Strom von Elektronen und Ionen ausgesetzt [73]:

$$j_e = \frac{en_e \langle v_e \rangle}{4} \quad \text{und} \quad j_i = \frac{en_i \langle v_i \rangle}{4} . \quad (4.6)$$

Dabei ist die Stromdichte der Elektronen j_e wesentlich größer als die der Ionen j_i , da die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen $\langle v_e \rangle$ wegen ihrer geringeren Masse und höheren Temperatur sehr viel größer als die mittlere Geschwindigkeit $\langle v_i \rangle$ der Ionen ist. Eine elektrisch isolierte Begrenzung des Plasmaräumes wird sich infolgedessen so lange negativ aufladen, bis im stationären Zustand der Elektronenstrom gleich dem Ionenstrom ist. Als Folge davon stellt sich an der Plasmabegrenzung ein Potential ein, das kleiner ist als das Plasmapotential ϕ_p . Dieses wird als Floatingpotential ϕ_f bezeichnet. Eine weitere Folge der negativen Aufladung einer isolierten Begrenzung des Plasmas ist die Bildung einer positiven Raumladung vor der elektrisch isolierten Begrenzung des Plasmas. Zwischen dem Plasma und der Raumladungszone bildet sich ein Übergangsbereich aus, der durch die so genannten Bohm-Kriterien charakterisiert wird [74] (siehe auch Abbildung 4.1):

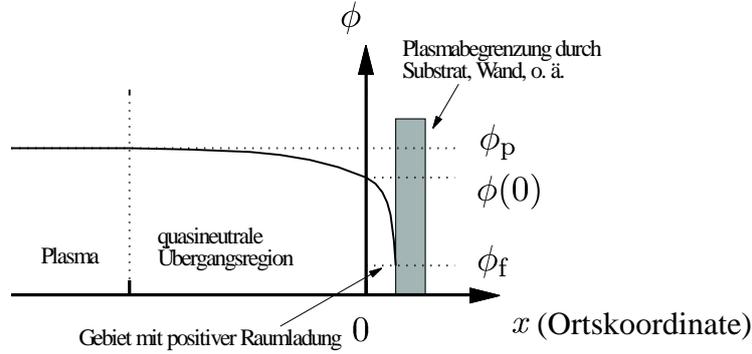


Abbildung 4.1: Schematischer Potentialverlauf in der Plasmarandschicht

- Der Übergangsbereich ist quasineutral. Eine geringe elektrische Feldstärke bewirkt eine, im Vergleich zur thermischen Geschwindigkeit erhöhte Eintrittsgeschwindigkeit in die Raumladungszone.
- An der Grenze zwischen Übergangsbereich und Raumladungszone ($x = 0$) ist die Elektronendichte gleich der Ionendichte ($n_e = n_i$).

Aus der Poissongleichung für die Plasmarandschicht [72]:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_e(x) - n_i(x)) \quad (4.7)$$

lässt sich mit Hilfe der Boltzmann-Relation für die Elektronendichte und der Ionengeschwindigkeit in der Raumladungszone eine Bedingung für das Potential $\phi(0)$ herleiten:

$$\phi_p - \phi(0) \geq \frac{kT_e}{2e} . \quad (4.8)$$

Daraus ergibt sich wiederum mit Hilfe der Boltzmann-Relation für die Elektronendichte eine maximale Ionenstromdichte aus dem Plasma auf die isolierte Plasmabegrenzung:

$$j_i \leq 0,6 n_e e \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} . \quad (4.9)$$

Aus der Bedingung, dass im stationären Zustand der Ionenstrom auf die isolierte Plasmabegrenzung gleich dem Elektronenstrom ist, lässt sich jetzt mit Gleichung 4.9 eine Bedingung für das Floatingpotential herleiten:

$$\phi_p - \phi_f \leq \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2,3 m_e} \right) . \quad (4.10)$$

Für die Plasmarandschicht an der Kathode in einer Magnetronentladung lässt sich die Stromdichte nach der Gleichung von Child-Langmuir

berechnen. Da es sich hier um ein Niederdruckplasma handelt ist die Plasmarandschicht raumladungsbestimmt und es treten hier keine Kollisionen zwischen den Teilchen auf. Die kinetische Energie eines geladenen Teilchens nach Durchlaufen der Plasmarandschicht ergibt sich dann aus dem Spannungsabfall U . Die Poissongleichung 4.7 lässt sich dann integrieren und man erhält die Gleichung von Child-Langmuir für die Stromdichte [75]:

$$j = \frac{4\epsilon_0}{9} \left(\frac{2e}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U^{\frac{3}{2}}}{x^2}. \quad (4.11)$$

4.1.4 Plasmaschwingungen

In einem Plasma können verschiedene Arten von Schwingungen und Wellen angeregt werden. Die einfachste Schwingung entsteht durch lokale Abweichung von der Quasineutralität und ist durch die so genannte Plasmafrequenz ω_P gekennzeichnet, die hier für Elektronen angegeben ist:

$$\omega_{Pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (4.12)$$

Für die Ionenplasmafrequenz ω_{Pi} ist in Gleichung 4.12 die Elektronenmasse durch die Ionenmasse zu ersetzen.

4.1.5 Stoßprozesse

Charakteristische Größe bei Stoßprozessen von Teilchen der Sorte a mit der Sorte b ist der Stoßquerschnitt σ_{ab} , der folgendermaßen mit der mittleren freien Weglänge verknüpft ist [76]:

$$\lambda_{ab} = \frac{1}{n_b \sigma_{ab} \sqrt{1 + m_a/m_b}} = \frac{\langle v_a \rangle}{\nu_{ab}}. \quad (4.13)$$

Hierbei ist n_b die Dichte der Teilchensorte b und ν_{ab} die Stoßfrequenz von Teilchen der Sorte a mit der Sorte b . Mit m_a und m_b werden die entsprechenden Massen der Teilchen bezeichnet. Der Stoßquerschnitt σ ist im Allgemeinen größer als der geometrische Querschnitt des Teilchens, für Ar beispielsweise ist der Stoßquerschnitt bei $T = 300$ K um den Faktor 3,7 größer als aufgrund des atomaren Querschnitts zu erwarten wäre [77].

4.1.6 Elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas

Bei Einwirken eines äußeren elektrischen Feldes auf ein Plasma überlagert sich der ungerichteten thermischen Bewegung eine gerichtete Driftbewegung der geladenen Teilchen des Plasmas. Aufgrund von Stoßprozessen stellt sich

eine konstante Driftgeschwindigkeit ein. Die Proportionalitätskonstante zwischen dem elektrischen Feld E und der sich einstellenden Driftgeschwindigkeit v_D wird als Beweglichkeit μ bezeichnet [73], wobei gilt:

$$v_D = \mu E \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{e}{m\nu_0} . \quad (4.14)$$

Hierbei ist ν_0 die Stoßfrequenz für elastische Stöße des jeweiligen Ladungsträgers [74]. Aufgrund ihrer wesentlich höheren Masse ist die Beweglichkeit der Ionen und damit auch ihre Driftgeschwindigkeit deutlich kleiner als die der Elektronen. Als Folge davon wird nahezu der gesamte Strom im Plasma durch die Elektronen getragen:

$$j_{\text{ges}} \approx j_e = en_e v_{D_e} = en_e \mu_e E . \quad (4.15)$$

Die Leitfähigkeit des Plasmas ist damit:

$$\sigma = en_e \mu_e . \quad (4.16)$$

4.1.7 Ambipolare Diffusion

Beim Auftreten eines Ladungsdichtegradienten im Plasma führt die thermische Bewegung der Teilchen dazu, dass sich dieser Dichtegradient mit der Zeit ausgleicht. Die resultierenden Stromdichten von Elektronen und Ionen bei Anwesenheit eines Dichtegradienten dn/dx sind:

$$j_e = -eD_e \frac{dn_e}{dx} \quad \text{und} \quad j_i = -eD_i \frac{dn_i}{dx} . \quad (4.17)$$

Hierbei sind D_e und D_i die Diffusionskoeffizienten für Elektronen bzw. für Ionen. Über die so genannte Einstein-Beziehung sind Diffusionskoeffizient und Beweglichkeit miteinander verknüpft:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e} . \quad (4.18)$$

Durch die höhere Beweglichkeit der Elektronen können diese wesentlich schneller diffundieren als die Ionen. Infolgedessen baut sich ein elektrisches Feld auf, das die Diffusion der Ionen beschleunigt und die der Elektronen bremst, bis die Stromdichten von Elektronen und Ionen gleich sind [72]:

$$j_i = j_e = \left(\frac{D_e \mu_i + D_i \mu_e}{\mu_i + \mu_e} \right) \frac{dn_e}{dx} . \quad (4.19)$$

4.2 Sputtern

4.2.1 Wechselwirkung zwischen einfallenden Ionen und Targetoberfläche

Als Sputtern bezeichnet man allgemein die Festkörperzerstäubung durch den Beschuss mit Ionen oder neutralen Atomen. Treffen Ionen oder neutrale

Atome mit einer Energie oberhalb von einigen zehn eV auf eine Festkörperoberfläche auf, dann werden verschiedene Prozesse ausgelöst [78]:

- Ein kleiner Teil der auftreffenden Ionen wird bei der Kollision mit Oberflächenatomen zurückgestreut. Bei diesem Rückstreuprozess werden die Ionen zum größten Teil neutralisiert.
- Der größte Teil der auftreffenden Ionen und neutralen Atome wird bei Stößen mit den Atomen und Elektronen des auch als Target bezeichneten Festkörpers abgebremst. Die auf die Targetatome übertragene Energie kann zur Auslösung einer Stoßkaskade führen. Energie und Impuls können so zurück zur Oberfläche transportiert werden und ein Herauslösen von Oberflächenatomen bewirken. Dieser Prozess wird als Zerstäubung bzw. Sputtern bezeichnet. Die herausgelösten Teilchen sind bei der Zerstäubung von Metallen zu über 95 % ungeladene Atome [79].
- Die auftreffenden Ionen und Atome können aber auch im Festkörper eingebaut und angereichert werden. Je nach Temperatur des Targets kann eine Diffusion zur Oberfläche oder in das Volumen des Festkörpers erfolgen.
- Stoßprozesse an der Festkörperoberfläche können auch zur Emission von Photonen und Sekundärelektronen führen. Die Sekundärelektronenemission kann zum einen auf direkte Impulsübertragung und zum anderen auf den Auger-Effekt bei der Neutralisation von rückgestreuten Ionen zurückgeführt werden. Die emittierten Photonen können sowohl von rückgestreuten als auch von gesputterten, angeregten Teilchen herrühren.

Als Sputterausbeute bezeichnet man das Verhältnis der Anzahl von aus der Targetoberfläche herausgelösten Atomen und Ionen zur Anzahl der auftreffenden Initialteilchen. Die Initialteilchen können ebenfalls Ionen oder Atome sein. Unterhalb einer bestimmten Schwellenenergie E_t findet keine Zerstäubung statt. Für größere Energien steigt die Sputterausbeute nach einer Anlaufphase zunächst linear und dann logarithmisch an. Sie durchläuft ein Maximum und fällt dann bei höherer Ionenenergie aufgrund zunehmender Eindringtiefe und Implantation der Ionen wieder ab [79]. Die Schwellenenergie hängt von der Sublimationsenergie E_s ab, und es gilt: $E_t \approx 4 E_s$. Eine Zusammenstellung von Messungen verschiedener Autoren zur Sputterausbeute für verschiedene Targetmaterialien und Arbeitsgase findet man in [79]. Neben der Energie der einfallenden Ionen hängt die Sputterausbeute auch vom Einfallswinkel der Ionen auf der Targetoberfläche ab. Ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Sputterausbeute $Y(E)$ von der Energie E bei senkrecht einfallenden Ionen und polykristallinem Target wurde von

Sigmund hergeleitet [80, 81]. Für den linearen Bereich oberhalb der Schwellenenergie lautet er:

$$Y(E) = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{\gamma E}{U_{sb}} \quad \text{mit} \quad \gamma = 4 \frac{m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} . \quad (4.20)$$

Hierbei ist α ein dimensionsloser Korrekturfaktor und U_{sb} die Oberflächenbindungsenergie eines Targetatoms, für die von Sigmund die Sublimationsenergie angesetzt wurde. Mit m_i und m_t werden die Massen der einfallenden Ionen bzw. der Targetatome bezeichnet. Man erhält also ein Maximum in der Sputterausbeute, wenn $m_i = m_t$ ist.

Für die Energieverteilung der gesputterten Atome wurde von Thompson [82] ein Modell entwickelt, das auf atomaren Stoßkaskaden basiert. Die kinetische Energie der gesputterten Atome wird danach durch folgende Verteilungsfunktion $F(E)$ beschrieben:

$$F(E) = \begin{cases} A \cdot \frac{E [1 - \sqrt{(E_b + E)/\gamma E_i}]}{(E_b + E)^3} & \text{für } 0 \leq E \leq \gamma E_i - E_b \\ 0 & \text{für } E > \gamma E_i - E_b . \end{cases} \quad (4.21)$$

Hierbei ist A ein Normierungsfaktor, E_b die Oberflächenbindungsenergie

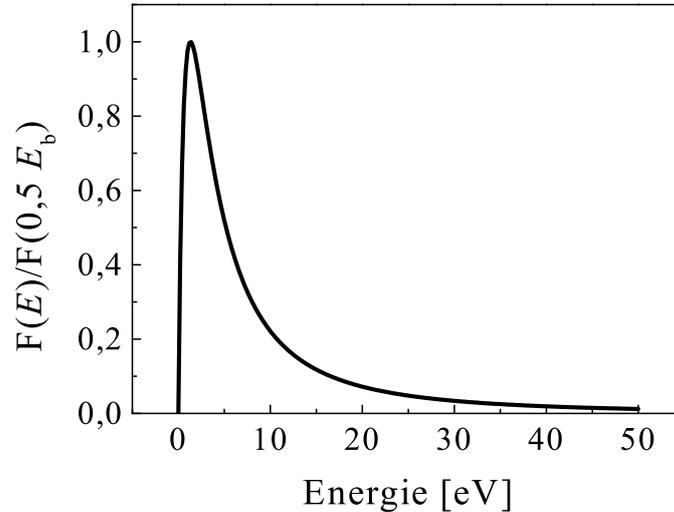


Abbildung 4.2: Thompson-Verteilung für die Energie von gesputterten Atomen, berechnet mit den Parametern $E_i = 500$ eV, $E_b = 2,72$ eV und $\gamma = 0,79$. (Eigene Rechnung)

der Targetatome, E_i die Energie der auf das Target auftreffenden Ionen, und γ hat dieselbe Bedeutung wie in Gleichung 4.20. Ein berechneter Verlauf der Thompson-Verteilung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Das Maximum der Verteilung wird etwa für die Hälfte der Oberflächenbindungsenergie erreicht.

4.2.2 Magnetronspütern

Zur Zerstäubung wird in dieser Arbeit ein Magnetron benutzt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 4.3 im Querschnitt gezeigt ist. Zur Vereinfachung sind die Vakuumdichtungen und die Wasserkühlung nicht dargestellt. Das Magnetsystem ist auf einer Rückschlussplatte aufgebaut und wird durch das Target abgedeckt. Das Magnetrongehäuse, das gleichzeitig als Anode dient, ist gegen die Rückschlussplatte elektrisch isoliert. Durch das Einspeisen von elektrischer Energie wird eine Gasentladung in einer Argonatmosphäre in einem Druckbereich zwischen 0,1 Pa und einigen Pa gezündet. Aufgrund der Überlagerung von elektrischem und magnetischem

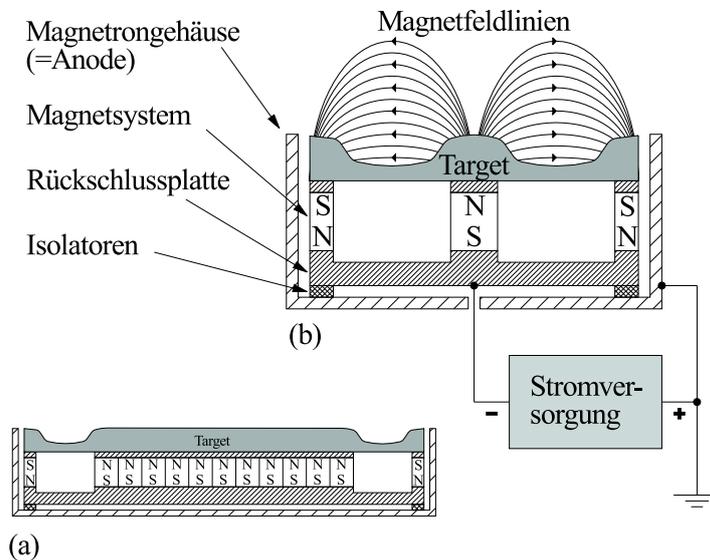


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines Magnetrons. (a) Längsschnitt (verkleinert), (b) Querschnitt

Feld werden die von der Targetoberfläche emittierten Sekundärelektronen auf gekrümmte Bahnen gezwungen. Dies hat eine höhere Verweildauer der Elektronen in der Nähe der Targetoberfläche und damit eine sehr effektive Ionisierung der Argonatmosphäre zur Folge. Die erzeugten Ionen werden in der Plasmarandschicht auf das Target beschleunigt, zerstäuben die Targetoberfläche und lösen Sekundärelektronen aus, die zur Aufrechterhaltung der Entladung dienen. Die Sputterrate, das ist die Anzahl der pro Zeiteinheit von der Targetoberfläche abgestäubten Teilchen, wird deshalb mit einem Magnetfeld wie in Abbildung 4.3 gegenüber dem magnetfeldfreien Fall wesentlich vergrößert. Die Hamiltonfunktion \mathcal{H} für ein geladenes Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld liefert die effektive potentielle Energie

für die Elektronen:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{(\vec{P} + e\vec{A})^2}{2m_e}}_{\text{magnetischer Term}} - \underbrace{e\phi}_{\text{elektrischer Term}} \quad \text{mit} \quad \vec{P} = \vec{p} - e\vec{A}. \quad (4.22)$$

Hierbei ist \vec{P} der kanonische Impuls und \vec{p} der kinematische Impuls. \vec{A} ist das Vektorpotential, ϕ ist das elektrische Potential, e die Elementarladung und m_e die Elektronenmasse. Von Sheridan et al. [83] wurde Gleichung 4.22 auf ein zylindersymmetrisches planares Magnetron angewandt. Das effektive Potential als Funktion des Abstandes von der Targetoberfläche hat dann die in Abbildung 4.4 gezeigte schematische Form.

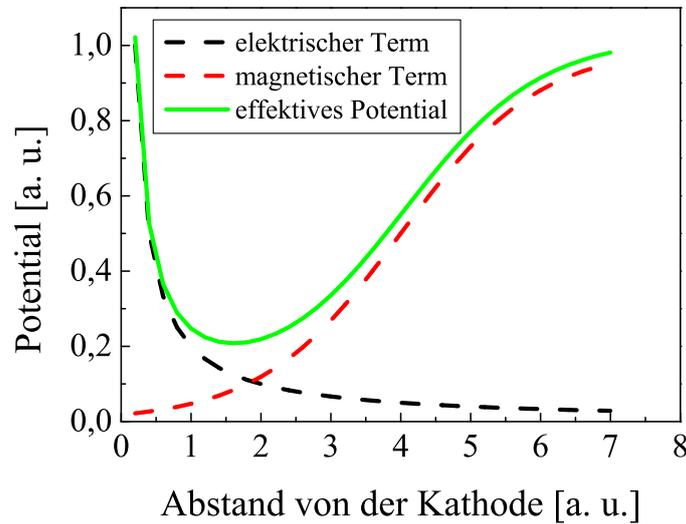


Abbildung 4.4: Effektives Potential eines Elektrons im Bereich des Kathodenfalls als Funktion des Abstandes senkrecht zur Targetoberfläche (schematisch nach [83]).

Bei einer Magnetronentladung tritt zusätzlich zum Strom aufgrund des elektrischen Feldes der Entladung ein geschlossener Ringstrom parallel zur Targetoberfläche entlang des sog. Erosionsgrabens, dem Ort auf der Targetoberfläche mit der höchsten Materialabtragung, auf. Dieser Elektronenstrom wird als „ $\vec{E} \times \vec{B}$ -Driftstrom“ bezeichnet und beträgt ein Vielfaches des Entladungsstroms [84].

Wird der Argonatmosphäre ein bestimmter Anteil von reaktivem Gas (zum Beispiel O_2 , N_2 , ...), das mit dem Targetmaterial eine chemische Verbindung eingehen kann, zugesetzt, dann spricht man von reaktivem Sputtern. Hierbei sind verschiedene Reaktionen möglich:

- Es bilden sich an der Targetoberfläche Moleküle der entsprechenden Verbindung und diese werden abgestäubt.
- Die Verbindung wird in der Gasphase gebildet. Dies ist allerdings unwahrscheinlich, da die Reaktionsenergie durch einen dritten Stoßpartner abgeführt werden muss.
- Das Reaktivgas wird auf der Substratoberfläche adsorbiert und reagiert dort anschließend mit dem auftreffenden Targetmaterial.

Bei der reaktiven Abscheidung von isolierenden Materialien (zum Beispiel SiO_2 , Al_2O_3) treten zwei grundlegende Probleme auf: Zum einen wird durch die Abscheidung nicht nur das Substrat, sondern auch die Anode beschichtet, was zum Driften von elektrischen Potentialen und damit zu einer Veränderung in der Entladungscharakteristik führt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer „verschwindenden Anode“. Zum anderen bilden sich auch auf dem Target isolierende Schichten aus, die sich lokal aufladen können. Ist die Durchschlagsfeldstärke für eine solche Schicht an einer Stelle durch Aufladung erreicht, dann entsteht dort eine Bogenentladung. Hierdurch können sowohl das Target, als auch das zu beschichtende Substrat geschädigt werden.

Das Problem der „verschwindenden Anode“ lässt sich lösen, indem man die Anode „versteckt“, so dass sie nicht beschichtet werden kann [85]. Man kann allerdings auch eine Doppelmagnetronanordnung verwenden, die mit einer Wechselspannung gespeist wird, so dass in jeder Periode jedes Magnetron jeweils einmal als Anode und einmal als Kathode geschaltet ist [86, 87]. Dies bewirkt, dass immer eine leitfähige Anode zur Verfügung steht, da sie ja in der vorigen Halbwelle als Kathode zerstäubt wurde, und dass durch den Wechsel der Polarität eine Entladung von sich aufbauenden isolierenden Schichten auf dem Target begünstigt wird, wodurch das Auftreten von Bogenentladungen deutlich reduziert wird. In [88] wurde anhand einer Abschätzung gezeigt, dass eine effektive Entladung von isolierenden Schichten bei der Verwendung einer Wechselspannung mit einer Frequenz oberhalb von 10 kHz erreicht wird.

Bei vielen reaktiven Sputterprozessen zeigt die Sputterrate als Funktion des Reaktivgasflusses ein Hystereseverhalten wie es in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt ist [89]. Man kann drei Bereiche bei solchen Sputterprozessen unterscheiden, einen „metallischen Modus“, einen „Übergangsmodus“ und einen „reaktiven Modus“. Liegt zu Beginn des Prozesses eine metallische Targetoberfläche vor, dann erreicht die Entladung bei zunehmendem Reaktivgasfluss einen Zustand, an dem die Bildungsrate der Verbindung auf der Targetoberfläche größer ist als deren Sputterrate. Die Entladung durchläuft nichtstationäre Zustände im Übergangsmodus bis die Targetoberfläche vollständig mit Reaktionsprodukten bedeckt ist und die Entladung sich im reaktiven Modus befindet. Verringert man, ausgehend von

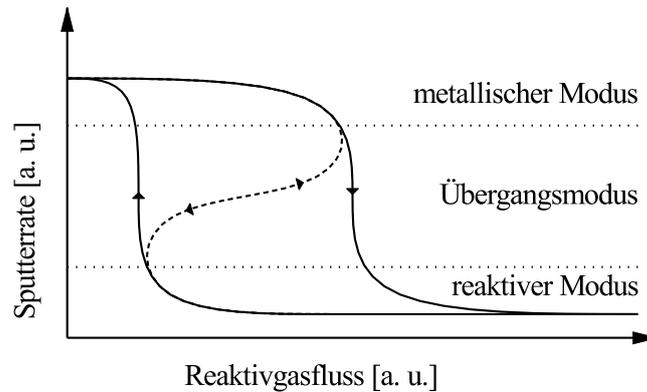


Abbildung 4.5: Hystereseverhalten der Sputterraten beim reaktiven Sputtern

der völlig bedeckten Targetoberfläche, den Reaktivgasfluss, dann findet der Übergang zwischen reaktivem Modus und metallischem Modus bei einem deutlich geringeren Reaktivgasfluss statt. Für die Stabilisierung der Entladung im Übergangsmodus (gestrichelte Linie in Abbildung 4.5) wird eine geschlossene Regelschleife benötigt mit dem Reaktivgasfluss als Stellgröße S und einer Regelgröße R , die mit der Stellgröße einen funktionalen Zusammenhang hat: $S = f(R)$. Als Regelgröße kann zum Beispiel die Plasmaimpedanz oder die Intensität einer Emissionslinie des Metalls oder des Reaktivgases dienen (siehe Seite 49).

Ein Modell für dieses Verhalten von reaktiven Sputterprozessen wurde von Berg et al. [90] entwickelt. Hier wurden die Teilchenflussdichten am Target und an der zu beschichtenden Fläche unter Berücksichtigung des jeweiligen Bedeckungsgrades mit Reaktionsprodukten im stationären Zustand analysiert. Dieses Modell liefert eine gute Beschreibung von experimentellen Daten, insbesondere wird die charakteristische Abhängigkeit der Sputterraten vom Reaktivgasfluss wie sie in Abbildung 4.5 gezeigt ist wiedergegeben. Eine Erweiterung dieses Modells wird von Ershov et al. [91] gegeben. Hier werden zusätzlich Ionisations- und Anregungsprozesse im Plasma berücksichtigt.

4.2.3 Schichtwachstum

Damit die vom Target abgestäubten Atome auf dem Substrat eine Schicht bilden können, sind drei Prozesse notwendig. Dies sind: die thermische Akkommodation, die Adsorption und die Kondensation. Unter thermischer Akkommodation versteht man die Abgabe von Energie des ankommenden Teilchens an das Substrat [92]. Diese Energie wird meist in Form von Gitterschwingungen im Substrat verteilt. Dieser Prozess wird mit dem Akkommo-

dationskoeffizienten α beschrieben [3]:

$$\alpha = \frac{T_c - T_v}{T_c - T_s} . \quad (4.23)$$

Hierbei bedeutet T_c die mit der Energie des ankommenden Teilchens korrespondierende Temperatur, T_v ist die Temperatur des reflektierten Teilchens und T_s ist die Substrattemperatur. Der Fall $\alpha = 0$ beschreibt den Fall der elastischen Reflexion, und der Fall $\alpha = 1$ bedeutet vollständige Akkommodation.

Wird das Teilchen nach der Akkommodation als Adatom auf der Substratoberfläche gebunden, dann spricht man von Adsorption. Bis zu einer Bindungsenergie von etwa 0,4 eV wird dies als Physisorption bezeichnet. Dies ist ein Energiebereich, der für van der Waals-Bindungen typisch ist. Ist die Bindungsenergie größer als 1 eV spricht man von Chemisorption [92]. Die Adatome können auf der Substratoberfläche diffundieren, bis sie entweder wieder desorbieren oder als stabiler Keim, bzw. durch Anlagerung an bereits vorhandene Keime kondensieren. Der Kondensationskoeffizient beschreibt das Verhältnis aus der Zahl der kondensierten Teilchen zur Zahl der einfallenden Teilchen. Der Oberflächendiffusionskoeffizient der Adatome ist abhängig von der Substrattemperatur und von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Atomen des Substrats und den Adatomen. Je stärker diese Wechselwirkung ist, umso schneller kondensieren die Adatome bei ihrer Diffusion auf der Substratoberfläche, was eine höhere Keimdichte zur Folge hat. Durch Keimwachstum kommt es zunächst zu einer Inselbildung auf dem Substrat, bis es schließlich bei einem kritischen Grad der Oberflächenbedeckung p_c , der so genannten Perkolationsschwelle [47], zum Zusammenwachsen der Inseln und im weiteren Verlauf zu einer geschlossenen Schicht kommt. Die drei grundlegenden Modelle für das Schichtwachstum wurden bereits in Abschnitt 1.2.1 kurz beschrieben.

Für den Übergang zwischen Schicht und Substrat lassen sich fünf verschiedene Übergangszonen unterscheiden [93]:

- Enthält die Substratoberfläche Poren, so können die Adatome dort hineindiffundieren und die aufwachsende Schicht wird mechanisch im Substrat verankert. In diesem Fall spricht man von einer mechanischen Übergangszone.
- Findet eine chemische Reaktion zwischen Substrat- und Schichtmaterial statt, die im Allgemeinen durch erhöhte Temperatur begünstigt wird, dann spricht man von einem Verbindungsübergang.
- Sind Substrat- und Schichtmaterial ineinander löslich, dann kann bei entsprechender Temperatur eine Interdiffusion der beiden Materialien stattfinden, so dass ein kontinuierlicher Übergang vom Substrat- zum Schichtmaterial stattfindet. Dies wird als Diffusionsübergang bezeichnet.

- Von einem Pseudodiffusionsübergang spricht man, wenn Schicht- und Substratmaterial keine gegenseitige Löslichkeit aufweisen, wenn aber die schichtbildenden Atome das Substrat mit hoher Energie erreichen, so dass sie bis zu einer bestimmten Tiefe implantiert werden.
- Sind Substrat- und Schichtmaterial weder ineinander löslich noch findet eine chemische Reaktion zwischen beiden statt, dann bildet sich ein abrupter Übergang innerhalb weniger Atomlagen, der als Monoschicht-Übergang bezeichnet wird.

Um die Struktur von aufgedampften metallischen Schichten zu beschreiben wurde von Movchan und Demchishin [94] ein so genanntes Strukturzonenmodell entwickelt. Dieses Modell wurde von Thornton [95] modifiziert und auf gesputterte Schichten übertragen. Das Modell beschreibt die sich ausbildende Mikrostruktur der Schicht als Funktion des Inertgasdrucks p_{Ar} und des Verhältnisses T/T_m von Substrattemperatur T und Schmelztemperatur des Schichtmaterials T_m .

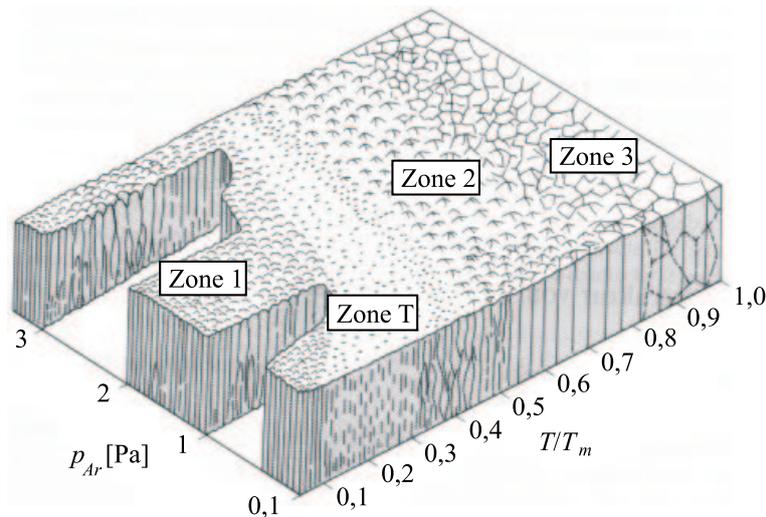


Abbildung 4.6: Strukturzonenmodell nach Thornton (nach [93]).

Für $T/T_m < 0,1$ ist die Mobilität der Adatome gering und die ersten Keime wachsen vorzugsweise in Richtung der einfallenden Schichtatome. Die sich ausbildende Morphologie der Schicht wird bestimmt durch Abschattung zwischen den einzelnen Körnern. Es entstehen Kristallite, deren Durchmesser mit zunehmender Schichtdicke wächst. Die Korngrenzen sind eher Hohlräume als echte Korngrenzen, so dass solche Schichten eine relativ niedrige Dichte haben, auch wenn die einzelnen Kristallite eine Dichte haben, die dem Volumenmaterial entspricht. Bei hohem Inertgasdruck wird die Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen durch Stöße verringert.

Die Mobilität der Adatome des Schichtmaterials sinkt und die beschriebene Mikrostruktur tritt auch noch bei höheren Verhältnissen von T/T_m auf, sie ist in Abbildung 4.6 mit Zone 1 bezeichnet.

In dem mit Zone T bezeichneten Gebiet steigt die Mobilität der Adatome merklich an, so dass Abschattungseffekte durch Oberflächendiffusion ausgeglichen werden können. Es entsteht eine faserförmige dichte Mikrostruktur. In dem mit Zone 2 bezeichneten Bereich ist die Oberflächendiffusion für das Wachstum bestimmend. Bei der sich ausbildenden säulenartigen Mikrostruktur nimmt der Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur zu und die Porosität nimmt entsprechend ab. In der Zone 3 bestimmt die Volumendiffusion das Schichtwachstum. Es entsteht ein rekristallisiertes dichtes Gefüge.

Durch ein zusätzliches Ionenbombardement des Substrates, was in der Arbeit von Thornton [95] nicht untersucht wurde, können zum einen Punktdefekte auf dem Substrat erzeugt werden, so dass sich die Keimdichte erhöht. Zum anderen findet eine Energieübertragung auf die Adatome statt, so dass sich deren Mobilität erhöht. Im Vergleich zur Abscheidung ohne Ionenbombardement entstehen daher größere und dichter gepackte Kristallite. Ein Ionenbombardement verschiebt also die Grenzen zwischen den einzelnen Zonen zu tieferen T/T_m -Werten [93].

Kapitel 5

Methodische Grundlagen

5.1 Experimenteller Aufbau

Zur Abscheidung der optischen Schichtsysteme steht eine Foliensputteranlage (LBA 200) mit einer Beschichtungsbreite von 200 mm zur Verfügung. Der Rezipient einschließlich Bandlaufwerk und Vakuumsteuerung stammt von der Firma FHR ANLAGENBAU. Nachträglich wurden die Magnetrons als Beschichtungsquellen und jeweils ein Sensor für Transmission und Reflexion in die Anlage eingebaut. Zusätzlich wurde ein Regelkreis zur Steuerung der reaktiven Beschichtungsprozesse aufgebaut.

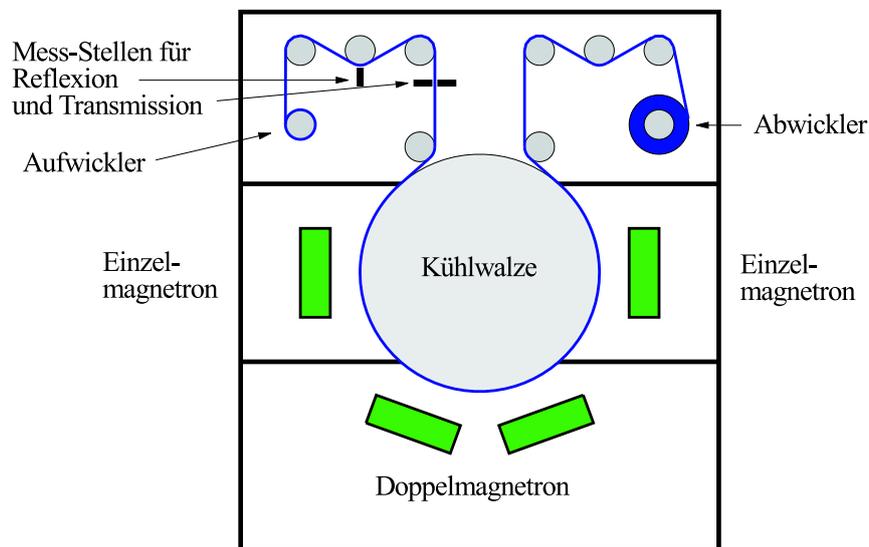


Abbildung 5.1: Schnittzeichnung der Foliensputteranlage LBA 200 (schematisch).

Der Rezipient hat ein Volumen von $0,8\text{ m}^3$ und wird über einen Vorpumpstand der Firma EDWARDS mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe vom Typ E2M 275 und einer Rootspumpe vom Typ EH 1200 mit einem effektiven Saugvermögen von $1020\text{ m}^3/\text{h}$ und mit fünf Turbomolekularpumpen vom Typ Turbovac 1000 der Firma Leybold mit einem Saugvermögen von je 1000 l/s evakuiert. Der Rezipient ist in vier einzelne Kammern unterteilt (siehe Abbildung 5.1). Im oberen Drittel ist das Bandlaufwerk mit Auf- und Abwickler und dem zugehörigen Walzensystem angeordnet. Das Bandlaufwerk erlaubt eine Bewegung des Bandes in beide Richtungen mit einer Geschwindigkeit bis zu 20 m/min . Das zu beschichtende Band wird durch die Anwendung einer regelbaren Kraft von bis zu 400 N vorgespannt. In diesem gespannten Zustand läuft das Band über die Kühlwalze in der Mitte des Rezipienten. Dies gewährleistet einen guten Kontakt zwischen der Folie und der Kühlwalze, wodurch an der entsprechenden Grenzfläche ein möglichst guter Wärmeübergang hergestellt wird. Eine Beschädigung der Folie durch übermäßige Aufheizung während der Beschichtung wird dadurch vermieden. Die Kühlwalze dient gleichzeitig als Leitwalze des Bandlaufwerks, auf ihr ist das Band unter Vakuum durch Reibung fixiert. Um bei hohen Prozessdrücken die Gaslast für die Turbomolekularpumpen zu reduzieren, sind die Pumpen an den drei Prozesskammern mit Schmetterlingsventilen der Firma MEIVAC INC. versehen.

Der Gasdruck im Rezipienten wird mittels Glühkathoden-Ionisations-Messröhren vom Typ IMR 310 und mittels Pirani-Messröhren vom Typ TPR 250 der Firma BALZERS gemessen.

Der Gaseinlass für Ar erfolgt über Gasflussregler (MFC) der Firma MKS. Der Einlass von Reaktivgasen (O_2 , N_2) erfolgt über Gasflussmesser (MFM) und Piezoventil.

In der Mitte des Rezipienten, rechts und links neben der Kühlwalze, ist je eine Prozesskammer mit einem einzelnen Magnetron angeordnet. Die Prozesskammer im unteren Drittel des Rezipienten ist mit einer Doppelmagnetronanordnung ausgerüstet. Die Ag-Schichten werden mit dem Einzelmagnetron auf der rechten Seite der Kühlwalze abgeschieden, dazu wird zwischen dem Magnetron und der Kühlwalze eine Blende angebracht, die die Länge des Beschichtungsfensters in Bandlaufrichtung auf 2 cm reduziert, damit bei der Abscheidung der dünnsten Ag-Schichten die obere Grenze für die Bandgeschwindigkeit nicht erreicht wird. Verbindungsschichten werden entweder mit der Doppelmagnetronanordnung oder auch mit dem Einzelmagnetron auf der linken Seite der Kühlwalze abgeschieden. Alle Magnetrons stammen von der Firma SIERRA APPLIED SCIENCES INC. Die Targets für die einzelnen Magnetrons haben eine Fläche von $349\text{ mm} \times 121\text{ mm}$, der Abstand zum Substrat beträgt $5,5\text{ cm}$. Die Gaszufuhr des Sputtergases erfolgt bei den Magnetrons von der Rückseite her und strömt zwischen Dunkelfeldblende und Target in den Prozessraum. Ein Reaktivgas kann über Düsen, die an der Längsseite des Magnetrons angebracht sind, eingelassen werden.

Als Stromversorgungen für die Magnetrons stehen zur Verfügung: ein DC-Generator DCG 100 der Firma ENI mit einer maximalen Ausgangsleistung von 10 kW sowie ein Sinusgenerator TIG 30/100 P der Firma HÜTTINGER. Zusätzlich steht eine so genannte UFS¹-Box zur Verfügung, die in Kombination mit einer DC-Stromversorgung eine leistungsgepulste Energieeinspeisung ermöglicht, wobei die Pulsfrequenz auf 51,2 kHz festgelegt ist. Die Zeitspanne, in der Leistung in das Plasma eingespeist wird, lässt sich stufenweise zwischen 3,36 μs und 19,52 μs variieren. Das Verhältnis aus dieser Zeitspanne und der Periodendauer wird im Folgenden als Tastverhältnis V_T bezeichnet.

Die Prozesskontrolle bei reaktiven Prozessen erfolgt über eine geschlossene Regelschleife mittels PID²-Regler. Als Regelgröße wird die optische Plasmaemission oder die Plasmaimpedanz verwendet, als Stellgröße dient der Reaktivgasfluss über ein Piezoventil. Die Plasmaemission wird über eine Quarzglasfaser parallel zur Targetoberfläche beobachtet und nach Passieren eines Linienfilters, der dem jeweiligen Prozess angepasst ist, mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) registriert.

Als Substrat wird eine PET-Folie vom Typ Melinex[®] 400 der Firma DUPONT TELJIN FILMS[™] mit einer Stärke von 75 μm verwendet. Die Strukturformel von PET ist in der Abbildung 5.2 gezeigt. Die Glastemperatur

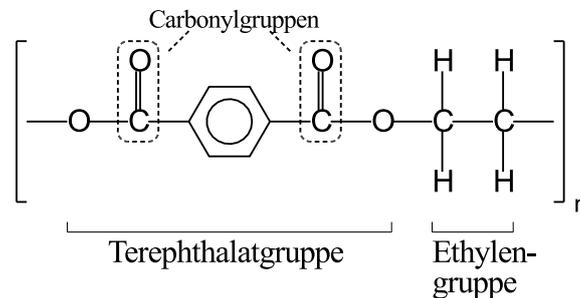


Abbildung 5.2: Strukturformel von PET

für PET liegt zwischen 342 K und 350 K [96] und die Schmelztemperatur zwischen 528 K und 533 K [97].

Zur in-situ Kontrolle der hergestellten Schichten wird ein Spektrometer vom Typ Chromex 250IS der Firma CHROMEX INC. verwendet. Dieses ist mit einer CCD³-Kamera der Firma PRINCETON INSTRUMENTS INC. als Detektor ausgerüstet. Als dispersives Element dient ein Gitter mit einer Strichdichte von 100 mm^{-1} und einer Blazewellenlänge von 450 nm. Damit ist die Aufnahme von Transmissions- und Reflexionsspektren im Wel-

¹Ultra Fast Switch

²Proportional Integral Differential

³Charge-Coupled Device

lenlängenbereich von 400 nm bis 900 nm möglich.

Die Analyse des Sputterplasmas erfolgt mit einem Plasma-Prozess-Monitor PPM 422 der Firma BALZERS. Mit diesem Analysator ist eine Analyse der Masse und Energie sowohl von Ionen als auch Neutralteilchen aus dem Plasma möglich. Die Teilchen werden über eine Eintrittsblende aus dem Plasma extrahiert, die Ionen werden durch eine Ionenoptik auf die Eintrittsblende des Energieanalysators fokussiert. Neutralteilchen werden zum Nachweis durch Elektronenstoß ionisiert. Zur Energieanalyse dient ein Zylinderspiegelanalysator (CMA). Hinter dem CMA ist ein Quadrupolmassenspektrometer (QMA) zur Massenseparation angeordnet (siehe Abbildung 5.3). Als Detektor dient ein Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) der mit einer Ionenzähleinheit gekoppelt ist, die einen Messbereich von 0,1 cps bis $2 \cdot 10^6$ cps hat. Zur Analyse des Sputterplasmas wird der Plasma-

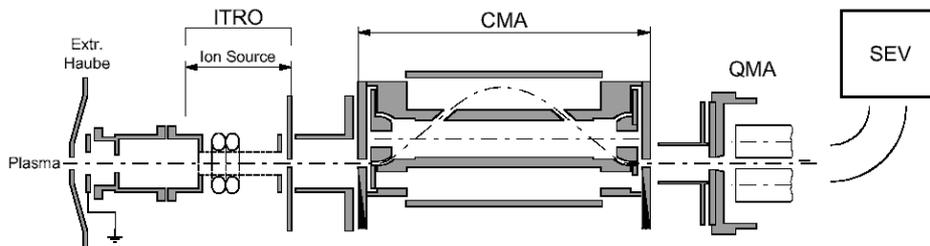


Abbildung 5.3: Prinzipskizze des PPM 422 [98].

Prozess-Monitor am Bodenflansch der unteren Prozesskammer montiert. Die Magnetrons werden zu diesem Zweck gedreht, so dass sich Eintrittsblende und Targetoberfläche direkt gegenüberliegen. Für abstandsabhängige Messungen lässt sich der Plasma-Prozess-Monitor über einen Translator (z -Manipulator) um 100 mm längs seiner Achse verschieben.

5.2 Ex-situ Analyseverfahren

5.2.1 UV/VIS/NIR Spektroskopie

Transmissions- und Reflexionsmessungen werden mit dem UV/VIS/NIR Spektrometer Lambda 900 von PERKIN ELMER durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet nach dem Zweistrahlprinzip und ist mit einem Doppelmonochromator zur Reduzierung des Streulichtanteils ausgestattet. Die an den optischen Elementen des Spektrometers auftretende Polarisation durch Reflexion kann durch einen Depolarisator korrigiert werden, so dass auch Transmissions- und Reflexionsmessungen an polarisierenden Materialien durchgeführt werden können. Als Strahlungsquellen dienen eine Deuterium- und eine Halogenlampe, als Detektoren ein Photomultiplier für den UV/VIS-Bereich und

ein peltier-gekühlter PbS-Detektor für den NIR-Bereich. Transmissionsspektren lassen sich im Wellenlängenbereich von 175 nm bis 3200 nm aufnehmen, Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2500 nm. Die Reflexion wird unter einem Winkel von 8° mit Hilfe einer Integrationskugel, die mit Spectralon[®] beschichtet ist, gemessen. Bei Transmissions- und Reflexionsspektren lassen sich regulärer und diffuser Anteil durch eine so genannte Glanzfalle separieren, die das direkt reflektierte bzw. transmittierte Licht absorbiert. Die Wellenlängenreproduzierbarkeit beträgt $\pm 0,02$ nm im UV/VIS Spektralbereich und $\pm 0,08$ nm im NIR Spektralbereich. Die Messgenauigkeit für Transmissions- und Reflexionsdaten beträgt nach Herstellerangaben $\pm 0,5\%$ absolut.

5.2.2 Ellipsometrie

Die Analyse von Brechungsindex und Schichtdicke wurde mit einem Ellipsometer der Firma J. A. WOOLLAM CO., INC. durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt Messungen bei variablem Einfallswinkel im Wellenlängenbereich zwischen 240 nm und 1700 nm. Gemessen wird die Änderung des Polarisationszustands des von der Probenoberfläche reflektierten Lichtes. Messgrößen sind die Ellipsometerwinkel Ψ und Δ , die über die das Verhältnis ρ der Fresnel-Koeffizienten r_p und r_s für p- und s-polarisiertes Licht definiert sind (Vergleiche auch Anhang 11):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} . \quad (5.1)$$

Innerhalb eines geeigneten Schichtmodells werden dann die unbekanntenen

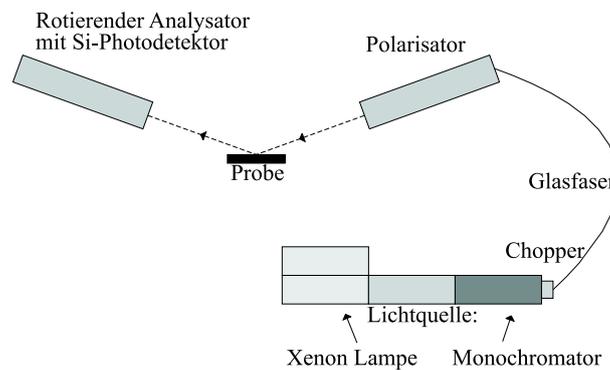


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau des Ellipsometers

physikalischen Parameter wie Dispersionsrelation, Schichtdicke oder Rauheit von Grenzflächen mittels eines Regressionsalgorithmus variiert um die anhand des Modells berechneten Werte mit den Messwerten in Übereinstimmung zu bringen. Die Genauigkeit mit der die Ellipsometerwinkel bestimmt werden können ist abhängig von der Wellenlänge und der Intensität

des Mess-Signals. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beträgt der Messfehler von Ψ $\pm 1,6\%$ und der Fehler von Δ beträgt $\pm 3\%$, absolut jedoch nicht weniger als $\pm 0,1^\circ$ für Ψ und $\pm 0,5^\circ$ für Δ .

Der schematische Aufbau des Ellipsometers ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Als Lichtquelle dient eine Xenon-Lampe, dahinter ist der Monochromator angeordnet. Ein Chopper moduliert die Intensität des einfallenden Lichtstrahls, so dass auch bei normaler Raumbelichtung gemessen werden kann. Vor der Probe befindet sich der Polarisator und hinter der Probe der rotierende Analysator mit einer Si-Photodiode als Detektor.

5.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wird aus einer Messung des Flächenwiderstands R_{\square} bei bekannter Schichtdicke berechnet. Der Flächenwiderstand ist definiert als derjenige Widerstand, den man zwischen zwei Elektroden misst, die an den Stirnseiten der Schicht angebracht sind. Ist die Fläche A quadratisch, dann ist der Flächenwiderstand R_{\square} unabhängig von der Größe der Fläche, denn für den Widerstand eines Quaders mit der Dicke d , Breite b und Länge l gilt:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot \frac{l}{db} . \quad (5.2)$$

Bei quadratischer Oberfläche ist $l = b$ und damit:

$$\rho = R \cdot d . \quad (5.3)$$

Der Flächenwiderstand wurde nach dem Vier-Punkt-Messverfahren mit einem Gerät der Firma VEECO Instruments Inc. (VEECO FFP-5000) bestimmt. Durch die beiden äußeren Elektroden wird ein Stromfluss I erzeugt

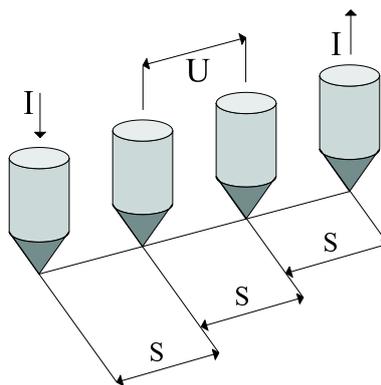


Abbildung 5.5: Skizze zur Vier-Punkt-Messung

und der dabei auftretende Spannungsabfall U in der Schicht zwischen den

beiden mittleren Elektroden gemessen. Der Flächenwiderstand berechnet sich nach Gleichung 5.4 [99]:

$$R_{\square} = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} . \quad (5.4)$$

Der Abstand S der Mess-Spitzen bei diesem Gerät beträgt 1,59 mm.

Die endliche Probengröße spielt bei quadratischen Proben erst unterhalb einer Kantenlänge, die dem 40fachen des Spitzenabstandes entspricht, eine merkbare Rolle, darüber ist die Abweichung kleiner als 0,5 %. Die erforderliche Mindestkantenlänge für einen systematischen Messfehler unterhalb von 0,5 % beträgt dann für diesen Spitzenabstand 63,5 mm. Die Ermittlung des Widerstands erfolgte jeweils durch Mittelwertbildung über 5 Messungen an verschiedenen Stellen der Probe.

5.2.4 Rastersondenverfahren

Rastersondenverfahren zur Analyse der Oberflächentopographie mit sehr hoher Auflösung sind die Rastertunnelmikroskopie (STM) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Da die Rastertunnelmikroskopie auf der Messung eines Tunnelstroms zwischen der Spitze, welche die Probe abtastet, und der Probe selbst beruht, können hiermit nur leitende oder halbleitende Proben untersucht werden. Bei der Rasterkraftmikroskopie können dagegen auch nichtleitende Proben untersucht werden, da hier die Kraft zwischen der Spitze, die zum Abtasten der Probe verwendet wird, und der Probe gemessen wird.

Da in dieser Arbeit auch nichtleitende Proben untersucht werden sollen, wurde zur Analyse der Oberflächentopographie ein Rasterkraftmikroskop (AFM) der Firma TOPOMETRIX verwendet. Hierbei ist der Cantilever mit integrierter Spitze auf einer röhrenförmigen Piezokeramik montiert, die die nötige Bewegung in alle drei Raumrichtungen erlaubt.

Um eine Beschädigung des Polymersubstrates und der darauf abgeschiedenen Schichten zu vermeiden, wurde ausschließlich im berührungslosen Modus gearbeitet. Dazu wird der Cantilever mit der integrierten Spitze mit sei-

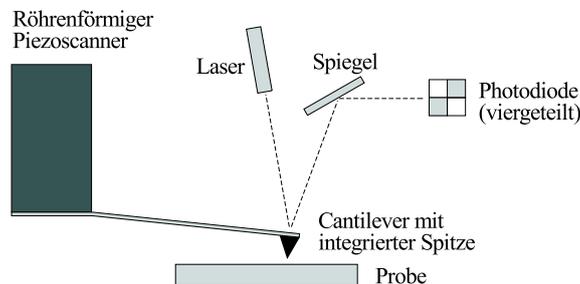


Abbildung 5.6: Funktionsschema des AFM

ner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Bei der Annäherung an die Probenoberfläche wird dann eine Änderung in der Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche registriert, die sich in einer Änderung der Schwingungsamplitude und Phase des Cantilevers äußert. Mittels eines Laserstrahls, der von der Spitze des Cantilevers reflektiert und über einen Spiegel auf einen viergeteilten Photodetektor abgebildet wird, lassen sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der Schwingung registrieren und für eine geschlossene Regelschleife zum Scannen der Probe verwenden. Der Radius der verwendeten Spitzen ist typischerweise kleiner als 10 nm, und der Öffnungswinkel der Spitze beträgt 20° . Die Spitze ist aus einkristallinem Silizium hergestellt.

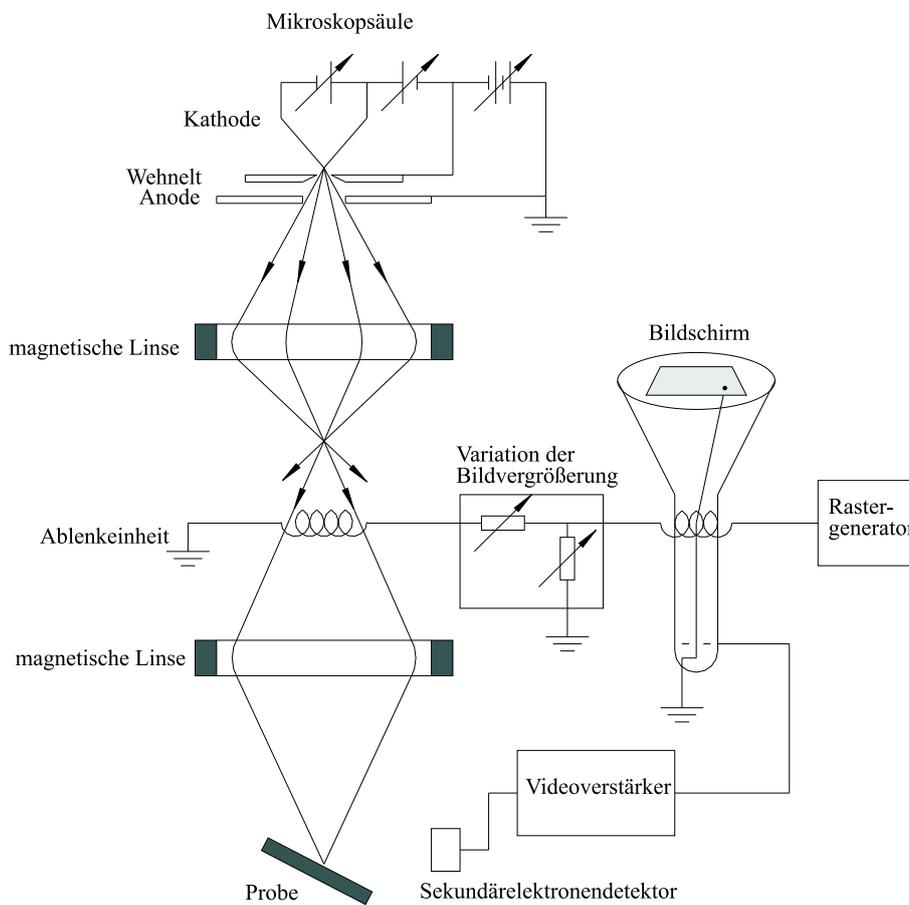


Abbildung 5.7: Funktionsschema eines REM

Um das Anfangsstadium des Schichtwachstums zu untersuchen wurde das Rasterelektronenmikroskop Gemini 982 der Firma LEO verwendet.

Die Elektronen emittierende Fläche auf der Kathode wird mehrfach verkleinert als feiner Fokus auf die zu untersuchende Probenoberfläche abgebildet. Der Durchmesser des dadurch auf der Probenoberfläche erzeugten

Bildpunkts der Kathode bestimmt das Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops. Je kleiner der Bildpunkt ist, umso kleinere Strukturen lassen sich auflösen. Dieser Bildpunkt wird durch elektronenoptische Ablenkelemente zeilenweise über die Probenoberfläche bewegt. Synchron dazu wird der Elektronenstrahl eines Monitors abgelenkt, wobei die Helligkeit durch das von der Probenoberfläche abgegebene elektrische Signal gesteuert wird. Im Allgemeinen können die von der Probenoberfläche emittierten Sekundärelektronen, die eine Energie zwischen 0 eV und 50 eV besitzen, oder die rückgestreuten Elektronen, deren Maximalenergie durch die Energie der auf die Probenoberfläche auftreffenden Primärelektronen vorgegeben ist, als Signal verwendet werden.⁴ Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden nur die Sekundärelektronen zur Signalgewinnung verwendet.

Das in dieser Arbeit verwendete Rasterelektronenmikroskop ist mit einer Feldemissionskathode (FESEM) ausgerüstet. Im Gegensatz zu konventionellen Geräten mit Glühkathode ist hier die Elektronenquelle wesentlich kleiner, so dass der Bildpunkt auf der Probenoberfläche entsprechend kleiner ist und sich folglich eine bessere Auflösung erreichen lässt. Zudem ist auch die Energiebreite des Elektronenstrahls kleiner, so dass eine bessere Abbildung der Elektronenquelle auf die Probenoberfläche möglich ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass Rasterelektronenmikroskope mit Feldemissionskathode mit einer wesentlichen geringeren Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl und auch mit einem geringeren Strahlstrom arbeiten. Als Folge davon wird eine elektrische Aufladung von isolierenden Proben sehr stark reduziert, und es wird so überhaupt erst möglich isolierende Proben zu untersuchen.

5.2.5 Permeationsmessungen

Die Wasserdampfpermeation von beschichteten Folien wurde mit einem Gerät vom Typ WDDG der Firma BRUGGER FEINMECHANIK GMBH ermittelt. Hiermit ist in einem Messbereich von $0,005 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ bis $10 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ die Wasserdampfpermeation bestimmbar. Die Messgenauigkeit beträgt $\pm 2\%$ des angezeigten Wertes, ist jedoch nicht besser als $0,005 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Die zu messende Probe wird dazu in eine zweiteilige Permeationszelle eingespannt. Über einer Probenseite wird eine relative Luftfeuchte von 85% aufrechterhalten. Die Temperatur während der Messung beträgt 300 K. Auf der anderen Probenseite wird der durch die Probe diffundierte Wasserdampf mit getrocknetem Stickstoff als Trägergas in eine Elektrolysezelle gespült. Aus dem Elektrolysestrom bei der Zersetzung des Wasserdampfs in Wasserstoff und Sauerstoff lässt sich die durch die Probe diffundierte Menge an Wasserdampf berechnen.

Die Sauerstoffpermeation wurde mit einem Gerät vom Typ OxTran 2/20

⁴Bei der Untersuchung von Halbleiterbauelementen werden durch den primären Elektronenstrahl Elektronen-Loch-Paare erzeugt, der resultierende Strom (EBIC=Electron Beam Induced Current) kann ebenfalls als Signal verwendet werden [100].

der Firma MODERN CONTROLS, INC. gemessen. Im Messbereich von $0,05 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bis $100 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ lässt sich damit die Sauerstoffpermeation auf $\pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bestimmen. Die Probe wird dazu zwischen die beiden Kammern einer Diffusionszelle eingelegt. Eine Kammer wird mit Formiergas (95 % N_2 und 5 % H_2) gespült und in die andere Kammer wird Sauerstoff eingeleitet. Der durch die Probe diffundierte Sauerstoff wird vom Trägergas zu einem coulometrischen Sensor transportiert, der einen elektrischen Strom erzeugt. Die Stromstärke ist proportional zur Sauerstoffmenge, die den Detektor pro Zeiteinheit erreicht. Die Temperatur während der Messung beträgt 300 K.

5.2.6 XRD-Analyse

Röntgenbeugungsuntersuchungen an dünnen Ag-Schichten auf PET-Folie wurden mit dem Röntgendiffraktometer XRD7 der Firma SEIFERT & CO. durchgeführt. Hierzu wurde Cu-K_α -Strahlung und ein Sekundärmonochromator mit Graphitkristall verwendet. Durch eine Profilanalyse der Röntgenbeugungsreflexe kann dann die mittlere Teilchengröße D in den Ag-Schichten nach der Scherrer-Formel abgeschätzt werden [101]:

$$D = 0,89 \frac{\lambda}{\beta_\tau \cos \vartheta} . \quad (5.5)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und β_τ die Halbwertsbreite des Röntgenreflexes in der Auftragung gegen 2θ , wobei θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, gemessen zur Probenoberfläche, ist. ϑ ist der Braggwinkel aus Gleichung 5.6:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda . \quad (5.6)$$

d_{hkl} ist der Abstand der mit hkl indizierten Netzebenen des Kristalls.

5.2.7 Analyse und Berechnung von Transmissions- und Reflexionsdaten

Die Analyse der experimentell bestimmten Transmissions- und Reflexionsdaten sowie die Berechnung von diesen Daten bei bekannten optischen Schichteigenschaften erfolgte mit den Computerprogrammen Film Star der Firma FTG SOFTWARE ASSOCIATES und Film Wizard der Firma SCIENTIFIC COMPUTING INTERNATIONAL. Bei bekannten Dispersionsrelationen der einzelnen Schichtmaterialien ist es damit möglich die Transmissions- und Reflexionsspektren von Mehrschichtsystemen zu berechnen. Umgekehrt ist es bei der Wahl eines geeigneten Modells möglich, aus den Transmissions- und Reflexionsspektren einer einzelnen Schicht deren Dispersionsrelation zu bestimmen. Die Grundlagen zu der in diesen Programmen verwendeten Matrix-Methode zur Berechnung von Transmissions- und Reflexionsdaten findet man in [60].

Kapitel 6

Schichtwachstum von Ag auf PET-Folie

6.1 REM-Untersuchungen zum Schichtwachstum

Um das Schichtwachstum von Ag auf PET-Folie zu untersuchen, wurden zwei Serien von Schichten mit einer Dicke zwischen 2 nm und 20 nm abgeschieden und mit dem in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die beiden Serien unterscheiden sich im Prozessdruck bei der Schichtabscheidung. Einmal wurden die Schichten bei 0,71 Pa und einmal bei 2,5 Pa abgeschieden. Die entsprechende dynamische Beschichtungsrate betrug $6,8 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ bzw. $5,6 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$. Die Beschichtungsrate wurde auf optischem Wege anhand von Transmissions- und Reflexionsspektren, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, bestimmt. Die Sputterleistung¹ bei der Schichtabscheidung betrug in beiden Fällen $1,18 \text{ W}/\text{cm}^2$ und die Stromversorgung wurde im DC-Modus betrieben. Bei der Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde eine Vergrößerung von 100000:1 gewählt. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 1 kV und 3 kV. Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigt. Die horizontale Kantenlänge der Bilder beträgt $1,1 \mu\text{m}$. Das Substrat ist in den Abbildungen dunkel und die Ag-Schicht hell dargestellt.

Die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen, dass sich das Schichtwachstum von Ag auf PET mit dem in Abschnitt 1.2.1 erläuterten Modell von Volmer-Weber beschreiben lässt. Die Inseln im Anfangsstadium des Schichtwachstums wachsen bei zunehmender Schichtdicke zu lang gestreckten und verzweigten Ketten zusammen. Schließlich bleiben nur einige lang gestreckte Gräben übrig, bevor sich eine vollständig geschlossene Schicht bildet. Die Perkolationschwelle liegt für die bei 0,71 Pa abge-

¹Bei der Berechnung der Leistungsdichte wird die gesamte Targetfläche (siehe Seite 48) zugrunde gelegt.

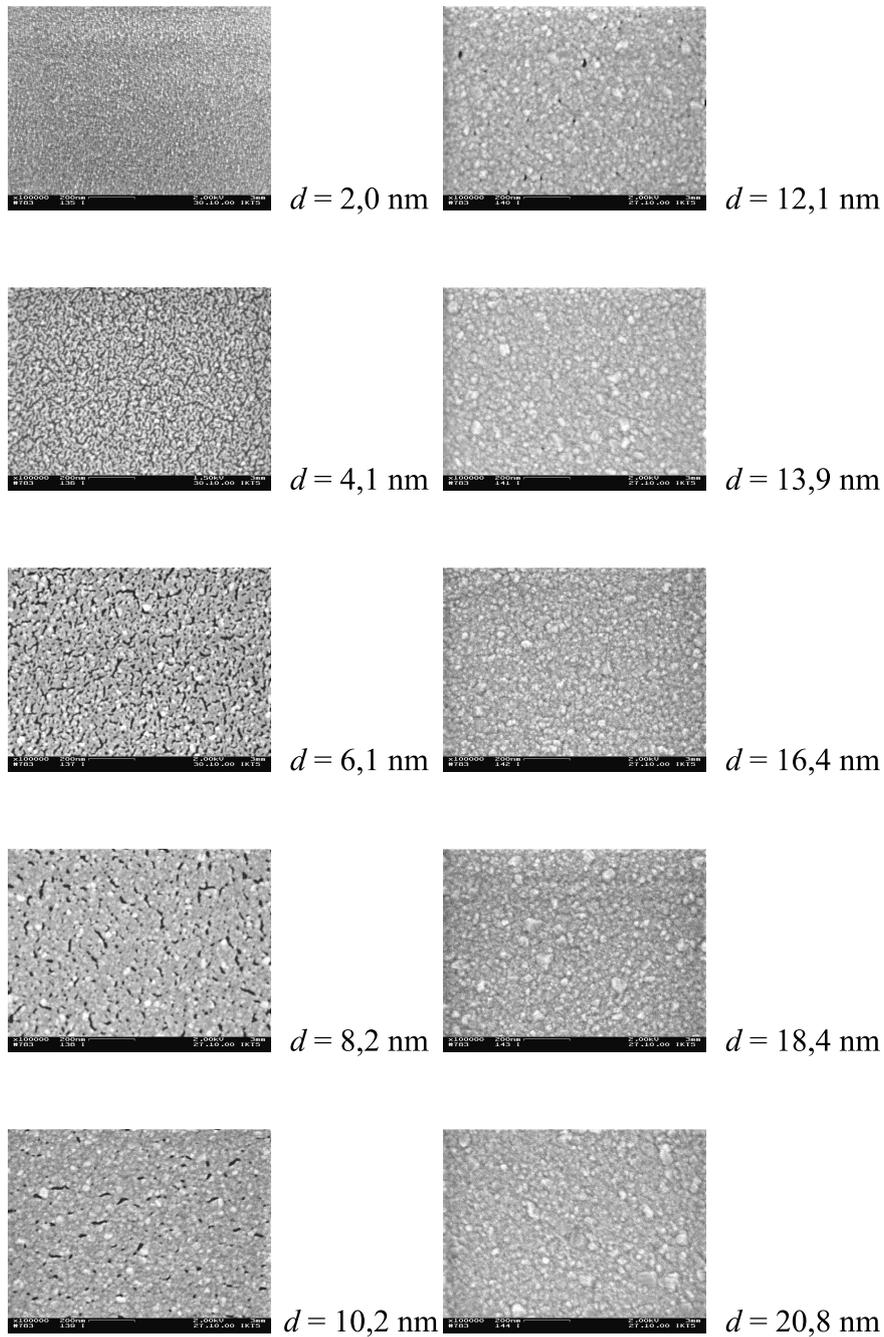


Abbildung 6.1: REM-Aufnahmen von Ag auf PET-Folie mit unterschiedlicher Schichtdicke d . Die horizontale Kantenlänge der Bilder beträgt 1,1 μm . Parameter bei der Schichtabscheidung: $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$, $p = 0,71 \text{ Pa}$, $V_T = 1$

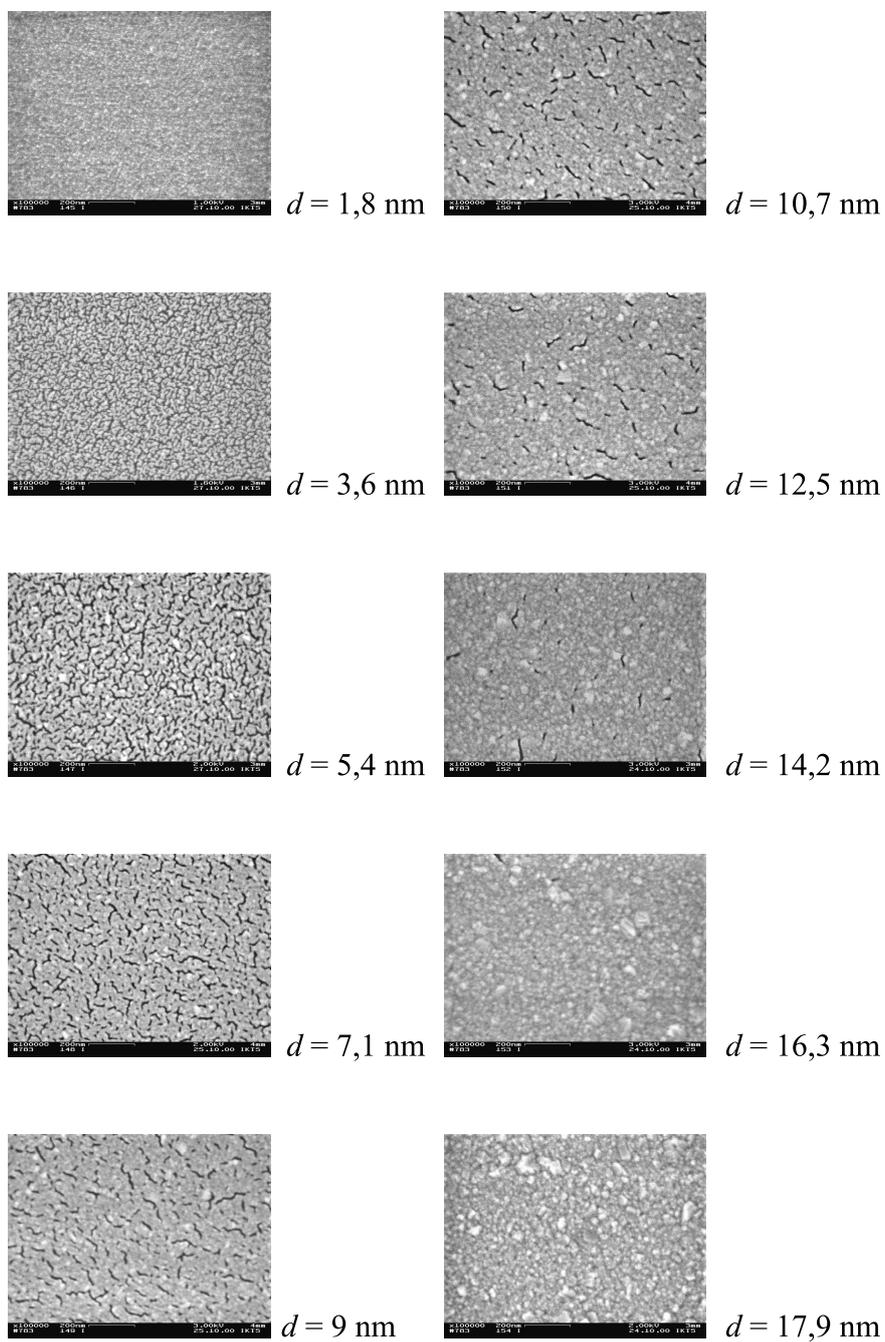


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen von Ag auf PET-Folie mit unterschiedlicher Schichtdicke d . Die horizontale Kantenlänge der Bilder beträgt $1,1\ \mu\text{m}$. Parameter bei der Schichtabscheidung: $P = 1,18\ \text{W}/\text{cm}^2$, $p = 2,5\ \text{Pa}$, $V_T = 1$

schiedenen Schichten zwischen 4,1 nm und 6,1 nm. Bei erhöhtem Prozessdruck von 2,5 Pa liegt die Perkolationsschwelle zwischen 3,6 nm und 5,4 nm, hier ist also innerhalb der Messgenauigkeit kein signifikanter Unterschied zu Schichten, die bei 0,71 Pa abgeschieden wurden, feststellbar. Mit zunehmender Schichtdicke lassen sich immer deutlicher auch einzelne Körner erkennen, wobei die größten einen Durchmesser von etwa 80 nm erreichen.

Berechnet man aus den Bildern der Abbildungen 6.1 und 6.2 den Anteil θ der mit Ag bedeckten Substratoberfläche, dann erhält man das in Abbildung 6.3 dargestellte Ergebnis.² Dieser Anteil wurde nach dem Lini-

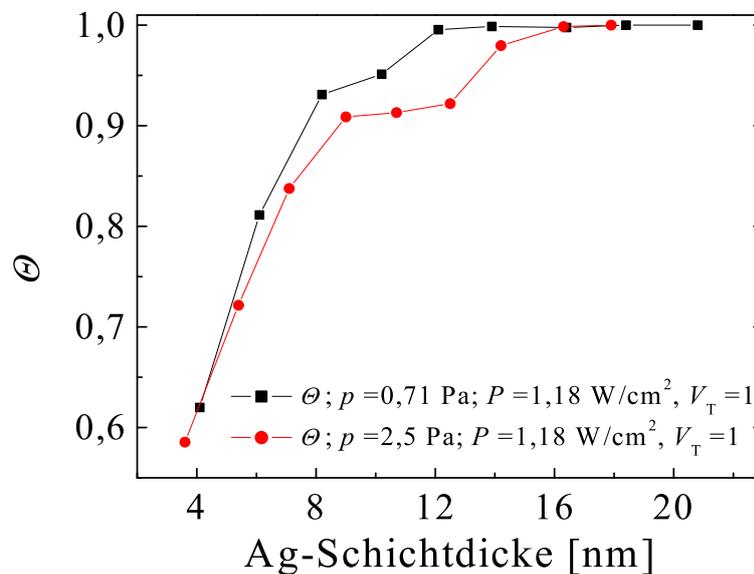


Abbildung 6.3: Anteil θ der mit Ag bedeckten Substratoberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke, bei Variation des Prozessdrucks während der Schichtabscheidung.

enschnittverfahren mit dem Bildanalyseprogramm ImageC der Firma IMTRONIC GMBH berechnet. Dazu wird eine Schar paralleler äquidistanter Strecken über die REM-Aufnahme gelegt und es werden die Schnittpunkte dieser Strecken mit den Rändern der Ag-Inseln bestimmt. Man erhält dadurch eine Teilung in Streckenabschnitte, die entweder vollständig auf den

²Die hier eingeführte Größe θ ist zu unterscheiden vom Bedeckungsgrad wie er für adsorbierte Gase auf Oberflächen definiert wird. Die Größe θ beschreibt das Verhältnis zweier Flächen, nämlich der bedeckten zur gesamten Substratfläche, während der Bedeckungsgrad für adsorbierte Gase auf Oberflächen definiert ist als Verhältnis aus der Zahl der adsorbierten Teilchen zur Zahl der vorhandenen Adsorptionsplätze. Die mit dem Linienschnittverfahren bestimmte Größe θ beträgt 1 für eine geschlossene Schicht und erhöht sich bei weiter wachsender Schichtdicke nicht mehr, während in der Vakuumphysik der Bedeckungsgrad mit der Zahl der adsorbierten Gasteilchen immer weiter ansteigt.

Ag-Inseln liegen oder vollständig auf dem Substrat verlaufen. Die Länge der auf den Ag-Inseln liegenden Streckenabschnitte im Verhältnis zur Summe aller Streckenlängen liefert den Anteil Θ des Substrates, der mit Ag bedeckt ist.

Der Fehler für den Anteil Θ der bedeckten Substratoberfläche ist kleiner als 1%. Mit wachsender Schichtdicke steigt Θ zunächst steil an. Bei einer Bedeckung von etwas mehr als 0,9 schwächt sich dieser Anstieg deutlich ab, bis schließlich nochmals ein steilerer Anstieg von Θ mit der Schichtdicke erfolgt und sich die Schicht schließt. Die Schichtdicke, bei der sich die Schicht schließt, ist stark abhängig vom Prozessdruck und beträgt für $p = 0,71$ Pa ca. 12 nm und für $p = 2,5$ Pa ca. 16 nm.

Wesentlichen Einfluss auf diesen Verlauf der Schichtbildung hat die Oberflächendiffusion von Ag-Atomen auf der Substratoberfläche (PET) und auf den Ag-Inseln. Im Folgenden soll daher die Oberflächendiffusion diskutiert und damit eine Erklärung für das Schichtwachstum, wie es in diesem Abschnitt beschrieben wurde, gegeben werden.

6.2 Einfluss der Oberflächendiffusion auf das Schichtwachstum

Vom Target abgestäubte Ag-Teilchen, die auf das Substrat auftreffen, geben einen Teil ihrer Energie an das Substrat ab. Dieser Energieverlust wird durch den Akkommodationskoeffizienten beschrieben (siehe Abschnitt 4.2.3). Im Allgemeinen ist die Akkommodation nicht vollständig, das heißt, dass die mit der Energie der Ag-Adatome korrespondierende Temperatur oberhalb der Substrattemperatur liegt. Aufgrund dieser Energie und der thermischen Energie des Substrats können die Ag-Adatome auf der Substratoberfläche diffundieren. Für die mittlere quadratische Verschiebung $\langle x^2 \rangle$ eines Ag-Adatoms nach einer bestimmten Zeit t gilt [102]:

$$\langle x^2 \rangle = 2 D_0 t \exp(-E_d/kT) \quad \text{mit} \quad D_0 = a_0^2 \nu_d . \quad (6.1)$$

Hierbei ist a_0 der mittlere Abstand der Potentialmulden auf der Oberfläche. E_d ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion, sie beträgt für Ag auf Ag 0,51 eV [102]. Für Ag auf PET ist aus der Literatur kein Wert bekannt, es ist aber sicherlich eine geringere Aktivierungsenergie anzunehmen, da nur ein sehr geringer Anteil der Oberfläche eine Möglichkeit für eine chemische Bindung mit Ag bietet [12]. T ist die mit der Energie der Ag-Adatome korrespondierende Temperatur [3]. ν_d ist die Schwingungsfrequenz der Ag-Adatome, deren obere Schranke sich aus der Debye Temperatur abschätzen lässt [3]. Für Ag erhält man eine obere Schranke von $\nu_d = 4,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Faktoren, die die mittlere quadratische Verschiebung $\langle x^2 \rangle$ bei der Oberflächendiffusion beeinflussen können, sind:

1. die mittlere Energie $\langle E_{\text{Ag}} \rangle$ mit der die Ag-Teilchen das Substrat erreichen. Diese hat direkten Einfluss auf die kinetische Energie der Ag-Atome auf der Substratoberfläche.
2. die Substrattemperatur. Sie wird wesentlich bestimmt durch die Kondensationswärme U_0 , den Energieeintrag $\langle E_{\text{Ag}} \rangle$ der gesputterten Ag-Atome, die Energie von an der Targetoberfläche reflektierten Ar-Atomen, den Anteil der Strahlung des Plasmas $\langle E_{\text{P}} \rangle$ und durch den mittleren Energieeintrag von Elektronen $\langle E_{\text{e}} \rangle$ und Ionen $\langle E_{\text{ion}} \rangle$ aus dem Plasma.
3. die Beschichtungsrate für die Abscheidung der Ag-Schicht. Wird ein Oberflächenatom von der nächsten Lage überdeckt, dann wird die Oberflächendiffusion unterbunden. Ein weiterer Effekt ist die Aufheizung des Prozessgases mit steigender Beschichtungsrate durch den Energieübertrag von den gesputterten Atomen auf das Prozessgas [103].

Die Adsorption von Ar auf dem Substrat ist vernachlässigbar. In [104] wird eine Obergrenze für die Adsorptionsenergie von Edelgasen auf Metalloberflächen von 0,35 eV angegeben. Bei einer Temperatur von 300 K kann man dann nach der Frenkel'schen Gleichung [77] die Obergrenze für die Bedeckung des Substrates mit Ar abschätzen, diese beträgt 0,1 %.

Die im obigen Abschnitt unter den Punkten 1. und 2. aufgeführten Einflussfaktoren bestimmen den Energieeintrag in die aufwachsende Ag-Schicht. Der, auf die Zahl der kondensierten Ag-Atome normierte, mittlere Energieeintrag $\langle E_{\text{g}} \rangle$ in die Ag-Schicht kann berechnet werden aus [105]:

$$\langle E_{\text{g}} \rangle = U_0 + \langle E_{\text{Ag}} \rangle + \frac{\langle E_{\text{Ar}} \rangle \cdot R_{\text{N}}}{Y} + \langle E_{\text{P}} \rangle + \langle E_{\text{e}} \rangle + \langle E_{\text{ion}} \rangle . \quad (6.2)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben den Beitrag der Kondensationswärme U_0 bzw. die mittlere Energie der kondensierenden Ag-Atome $\langle E_{\text{Ag}} \rangle$. Der dritte Term beschreibt den Beitrag von Ar-Ionen, die nach Durchlaufen der Kathodenfallspannung an der Targetoberfläche neutralisiert werden und so durch Reflexion den Bereich des Kathodenfalls wieder verlassen und auf das Substrat gelangen können. Dieser Anteil berechnet sich wie angegeben aus der mittleren Energie dieser Ar-Atome an der Substratoberfläche $\langle E_{\text{Ar}} \rangle$, dem Bruchteil der reflektierten Ar-Atome R_{N} und der Sputterausbeute Y . Der vierte Term beschreibt den mittleren Beitrag der Plasmastrahlung, der nach Thornton [106] durch $\langle E_{\text{P}} \rangle = 5,33/Y$ abgeschätzt werden kann. Aus dieser Zahlenwertgleichung erhält man $\langle E_{\text{P}} \rangle$ in eV. Die Sputterausbeute wurde aus [79] entnommen. Die letzten beiden Terme beschreiben die mittlere Elektronen- $\langle E_{\text{e}} \rangle$ bzw. die mittlere Ionenenergie $\langle E_{\text{ion}} \rangle$. Diese werden bestimmt durch:

$$\langle E_{\text{e}} \rangle = [kT_{\text{e}} - e(\phi_{\text{p}} - \phi_{\text{f}})] \cdot \frac{J_{\text{e}}}{J_{\text{Ag}}} \quad \text{und} \quad \langle E_{\text{ion}} \rangle = e(\phi_{\text{p}} - \phi_{\text{f}}) \cdot \frac{J_{\text{ion}}}{J_{\text{Ag}}} . \quad (6.3)$$

Hierbei ist T_e die Elektronentemperatur und mit ϕ_p bzw. ϕ_f werden das Plasma- bzw. das Floatingpotential bezeichnet. Mit J werden die Teilchenstromdichten von Elektronen (e), Ag-Atomen (Ag) und Ionen (ion) bezeichnet.

Die mittlere Energie, mit der die Ag-Atome das Substrat erreichen, wird bestimmt durch die mittlere Energie, mit der sie die Targetoberfläche verlassen, und ihren Energieverlust durch Stoßprozesse mit Ar. Zusätzlich wird bei der Adsorption auf der Substratoberfläche Energie an das Gitter abgegeben. Die mittlere Energie, mit der die Ag-Atome die Targetoberfläche verlassen ergibt sich aus der Thompson-Verteilung (Gleichung 4.21). Der Energieverlust auf dem Weg zum Substrat wird bestimmt durch einen energieabhängigen Stoßquerschnitt [107], der zu größeren Energien hin stark abnimmt. Von Somekh [108] wurde unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit des Stoßquerschnittes der Energieverlust von gesputterten Al-, Cr- und W-Atomen berechnet. Anhand einer selbst durchgeführten Interpolation konnten damit Werte für den Energieverlust von gesputterten Ag-Atomen in Ar berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 beispielhaft für einen Anfangswert der mittleren Energie von 13 eV dargestellt. Dieser Wert ergibt sich nach der Thompson-Verteilung (Gleichung 4.21) für eine Entladungsspannung von 500 V.

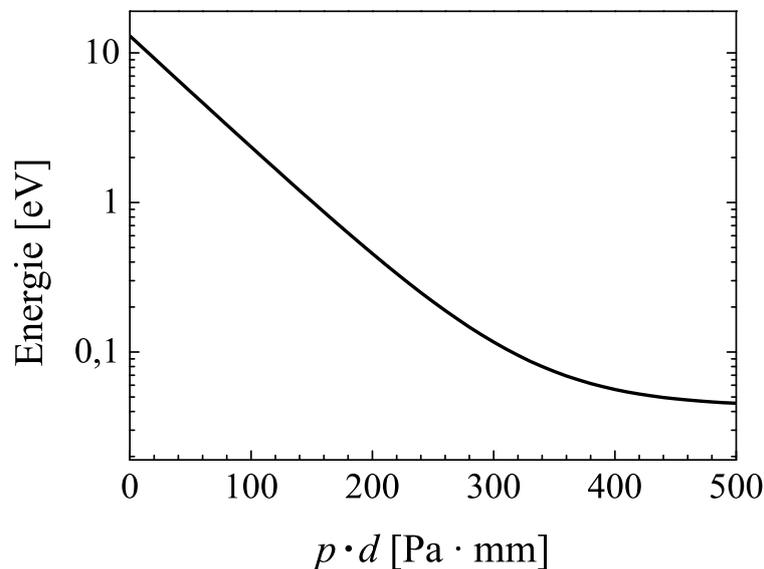


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Energie von gesputterten Ag-Atomen vom Produkt aus Druck und senkrechtem Abstand von der Targetoberfläche. (Eigene Interpolation anhand von Daten aus [108])

Die mittlere Energie der reflektierten Ar-Ionen an der Substratoberfläche pro einfallendes Ag-Atom ergibt sich aus ihrer Anfangsenergie, die durch die Entladungsspannung vorgegeben ist, und dem Bruchteil R_E der Energie, die pro einfallendes Ar-Ion auf ein reflektiertes Ar-Atom im Mittel übertragen wird. Zusätzlich müssen der mittlere Energieverlust im Prozessgas auf dem Weg zum Substrat und die Sputterausbeute berücksichtigt werden. Von Drüsedau et al. [105] wurden die Koeffizienten R_E für den Bruchteil der reflektierten Energie und R_N für den Bruchteil der reflektierten Ar-Teilchen bei verschiedenen Targetmaterialien berechnet. Anhand einer selbst durchgeführten Interpolation wurden Werte für Ag als Targetmaterial berechnet. Der Energieverlust von Ar-Atomen im Prozessgas, die an der Targetoberfläche neutralisiert und reflektiert wurden, ist in [108] berechnet worden. Anhand dieser Ergebnisse konnte die mittlere Energie der reflektierten Ar-Atome am Substrat bestimmt werden.

Die Berechnung der einzelnen Anteile für den mittleren Energieeintrag aus Gleichung 6.2, normiert auf die Zahl der kondensierten Ag-Atome, ist in der Tabelle 6.1 aufgeführt. Dabei wurden die in dieser Arbeit verwendeten Prozessparameter (siehe auch Tabelle 8.2) zugrundegelegt. Von Drüsedau et al. [105] wurde gezeigt, dass die in die Schicht eingetragene Energie pro kondensiertes Atom mit dem Ar-Druck linear zunimmt. Für die Ergebnisse aus Tabelle 6.1 bedeutet dies, dass bei zunehmendem Arbeitsdruck ein erheblicher Anteil der mittleren Gesamtenergie $\langle E_g \rangle$ durch Elektronen und Ionen des Arbeitsgases eingetragen wird.

Wie unter Punkt 3. auf Seite 62 aufgeführt hat auch die Beschichtungsrate einen Einfluss auf die Oberflächendiffusion der Ag-Adatome. Die dynamischen Beschichtungsrate, die zur Herstellung der Ag-Schichten in dieser Arbeit verwendet wurden, lagen zwischen $2,1 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ und $24,3 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ (siehe Tabelle 8.2), dies entspricht einer statischen Beschichtungsrate³ von $8,6 \text{ ML}/\text{s}$ bzw. $99 \text{ ML}/\text{s}$.⁴ Der reziproke Wert der statischen Beschichtungsrate entspricht der charakteristischen Zeit, nach der die Oberflächendiffusion eines bestimmten Atoms durch Überdeckung unterbunden wird. Die mittlere Entfernung, die ein Ag-Atom auf der Substratoberfläche in dieser Zeit zurücklegt ergibt sich aus der Gleichung 6.1 und beträgt 4 nm bzw. $0,4 \text{ nm}$.

Die Energieabgabe bei Stoßprozessen zwischen gesputterten Ag-Teilchen und dem Prozessgas Ar führt dazu, dass sich das Prozessgas aufheizt [103]. Bei konstantem Druck reduziert sich als Folge davon die Teilchendichte und die mittlere freie Weglänge erhöht sich. Die gesputterten Ag-Atome können so die Substratoberfläche mit einer höheren Energie erreichen. Je höher der Arbeitsdruck ist, umso ausgeprägter ist dieser Effekt. Bei deutlich verschiedenen Beschichtungsrate sind daher auch deutliche Unterschiede

³Im Unterschied zur dynamischen Beschichtungsrate beschreibt die statische Beschichtungsrate die pro Zeiteinheit abgeschiedene Schichtdicke.

⁴Die Abkürzung ML steht für Monolagen.

Tabelle 6.1: Energieeintrag auf das Substrat bei Variation der Prozessparameter Leistungsdichte, Prozessdruck und Tastverhältnis. Da die Kondensationsenergie $U_0 = 2,72$ eV konstant ist, wurde sie in der Tabelle nicht explizit aufgeführt.

	$\langle E_{Ag} \rangle$ [eV]	$\frac{\langle E_{Ar} \rangle \cdot R_N}{Y}$ [eV]	$\langle E_P \rangle$ [eV]	$\langle E_g \rangle$ - $(\langle E_e \rangle + \langle E_{ion} \rangle)$ [eV]
P [W/cm ²]	Variation der Leistungsdichte $p = 2,5$ Pa $V_T = 1$			
1,18	1,17	1,38	2,07	7,34
2,34	1,21	1,37	1,91	7,21
4,74	1,24	1,38	1,78	7,12
p [Pa]	Variation des Prozessdrucks $P = 1,18$ W/cm ² $V_T = 1$			
0,35	9,45	5,42	1,70	19,29
0,71	6,55	4,28	1,80	15,36
2,5	1,17	1,38	2,07	7,34
7	0,06	0,08	2,23	5,09
V_T	Variation des Tastverhältnisses $p = 0,71$ Pa $\langle P \rangle = 1,18$ W/cm ²			
1	6,55	4,28	1,80	15,36
0,737	6,61	4,29	1,76	15,39
0,487	6,99	4,38	1,58	15,67

im Schichtwachstum aufgrund der Aufheizung des Prozessgases zu erwarten. Tritt aufgrund der Temperaturerhöhung des Prozessgases auch eine Temperaturerhöhung an der Substratoberfläche ein, dann wird auch die Oberflächendiffusion entsprechend Gleichung 6.1 beschleunigt. Dieser Effekt würde dann der Diffusionshemmung, die durch schnellere Überdeckung der Oberfläche auftritt, entgegenwirken. Eine Steigerung der Beschichtungsrate von $5,6 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ auf $24,3 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ würde bei gleichbleibender Temperatur der Substratoberfläche die Fläche, die ein Atom durch Diffusion erreichen könnte auf etwa 5% reduzieren. Eine Erhöhung der Oberflächentemperatur des Substrates von 300 K auf 353 K würde diesen Effekt jedoch wieder kompensieren. Eine entsprechende Erhöhung für die Gastem-

peratur liegt in dem Bereich, der auch von Rossnagel [103] gefunden wurde.

Die REM-Untersuchungen (siehe die Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3) haben gezeigt, dass sich bei einer Erhöhung des Prozessdrucks die Ag-Schicht erst bei größeren Schichtdicken schließt. Eine Erhöhung des Prozessdrucks bei gleicher Sputterleistung bedeutet nach [105] im Allgemeinen einen erhöhten Energieeintrag pro Atom in die aufwachsende Schicht. Eine damit verbundene Erhöhung der Substrattemperatur begünstigt die Oberflächendiffusion der Ag-Atome. In gleicher Weise wirkt die mit dem höheren Druck verbundene niedrigere Beschichtungsrate begünstigend auf die Oberflächendiffusion. Die Oberflächendiffusion begünstigt also die Ausprägung der Inselstruktur zu Beginn des Schichtwachstums.

Das Auftreten der Stufe im Anteil θ der bedeckten Substratoberfläche könnte darauf zurückzuführen sein, dass ab einem Schwellwert für θ alle Ag-Atome, die auf Zwischenräume zwischen den Ag-Inseln auftreffen, eine benachbarte Insel durch Diffusion erreichen können und so zunächst nicht weiter zur Bedeckung der freien Substratoberfläche beitragen.

6.3 AFM-Untersuchungen zum Schichtwachstum

Zusätzlich zu den REM-Untersuchungen zum Schichtwachstum, die im Abschnitt 6.1 beschrieben sind, wurden an Schichten, die mit $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$, $p = 2,5 \text{ Pa}$ und $V_T = 1$ abgeschieden wurden, AFM-Analysen durchgeführt. Dazu wurde das in Kapitel 5.2.4 beschriebene Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet. Die verwendeten Prozessparameter sind dieselben, mit denen auch Proben für die REM-Untersuchung hergestellt wurden. Die Dicke der analysierten Schichten betrug zwischen 2,9 nm und 17,4 nm. Wie bei den REM-Aufnahmen zeigen auch die AFM-Bilder in den Abbildungen 6.6 und 6.7 bei kleiner Schichtdicke zunächst einzelne Inseln, die bei größer werdender Schichtdicke zusammenwachsen. Es bilden sich lang gestreckte Gräben, die sich bei weiter wachsender Schichtdicke schließen. Bei welcher Dicke sich eine geschlossene Schicht bildet, ist anhand der Topographie nur bedingt ableitbar. Das Verschwinden der lang gestreckten Gräben mit ihren typischen scharfen Rändern zwischen 14,4 nm und 17,4 nm deutet aber an, dass sich in diesem Intervall die Ag-Schicht schließt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der REM-Analyse. In der Abbildung 6.5 sind der Mittenrauheitswert R_a und der mittlere Peakabstand d_p in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt.

Der Mittenrauheitswert R_a ist das arithmetische Mittel aus den Abweichungen der Höhenwerte Z_i von der mittleren Höhe $\langle Z \rangle$:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i - \langle Z \rangle| . \quad (6.4)$$

Der mittlere Peakabstand d_p ist definiert als arithmetisches Mittel der Ab-

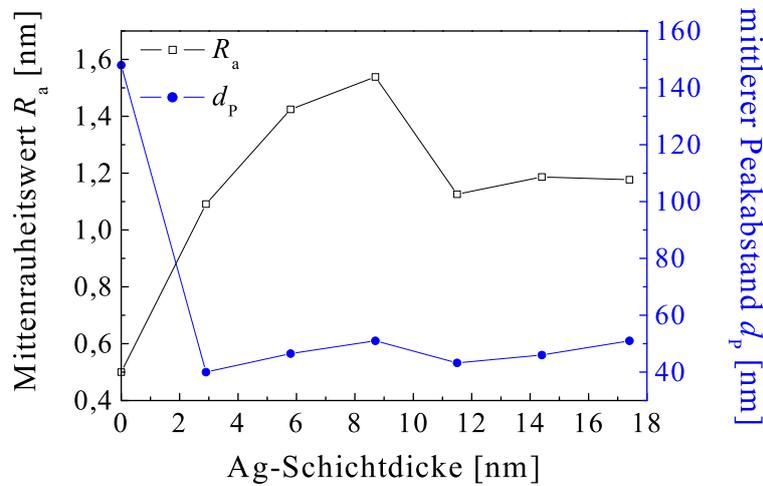


Abbildung 6.5: Mittenrauheitswert R_a und Peakabstand d_p von Ag-Schichten auf PET als Funktion der Ag-Schichtdicke, nach den AFM-Untersuchungen aus Abbildung 6.6 und 6.7.

stände zwischen benachbarten Peaks.

Es gibt zwei Hauptfaktoren, die den Mittenrauheitswert beeinflussen. Dies ist zum einen die Schichtoberfläche selbst. Zum anderen können eventuell vorhandene Gräben zwischen Inseln des Schichtmaterials den Mittenrauheitswert beeinflussen.

Mit steigender Schichtdicke nimmt zunächst auch der Mittenrauheitswert R_a stark zu und erreicht bei einer Schichtdicke von 8,7 nm das Dreifache des Wertes, der für die unbeschichtete Folie gemessen wird. Zwischen einer Dicke von 8,7 nm und 11,5 nm nimmt der Mittenrauheitswert R_a wieder deutlich ab. Dies kann auf die dreidimensionale Keimbildung und die Inselbildung im Anfangsstadium des Schichtwachstums zurückgeführt werden. Die starke Zunahme des Mittenrauheitswertes im Anfangsstadium des Schichtwachstums kann man damit erklären, dass die Inseln zunächst in die Höhe wachsen. Eine Abnahme des Mittenrauheitswertes im weiteren Verlauf ist auf das Einsetzen eines lateralen Inselwachstums zurückzuführen. Da diese Abnahme des Mittenrauheitswertes gerade bei der Schichtdicke liegt, für die in der Substratbedeckung θ (siehe Abbildung 6.3) eine charakteristische Stufe auftritt, findet dieses laterale Inselwachstum offensichtlich zuerst an der Spitze der Inseln statt, bevor es dann dazu kommt, dass sich eine geschlossene Schicht bildet.

Durch die Ag-Beschichtung des Substrates wird auch der mittlere Peakabstand d_p deutlich reduziert auf etwa ein Drittel des Wertes der unbeschichteten Folie, was auf das Inselwachstum zurückzuführen ist. Dieser Wert ändert sich mit wachsender Dicke der Ag-Schicht nicht signifikant.

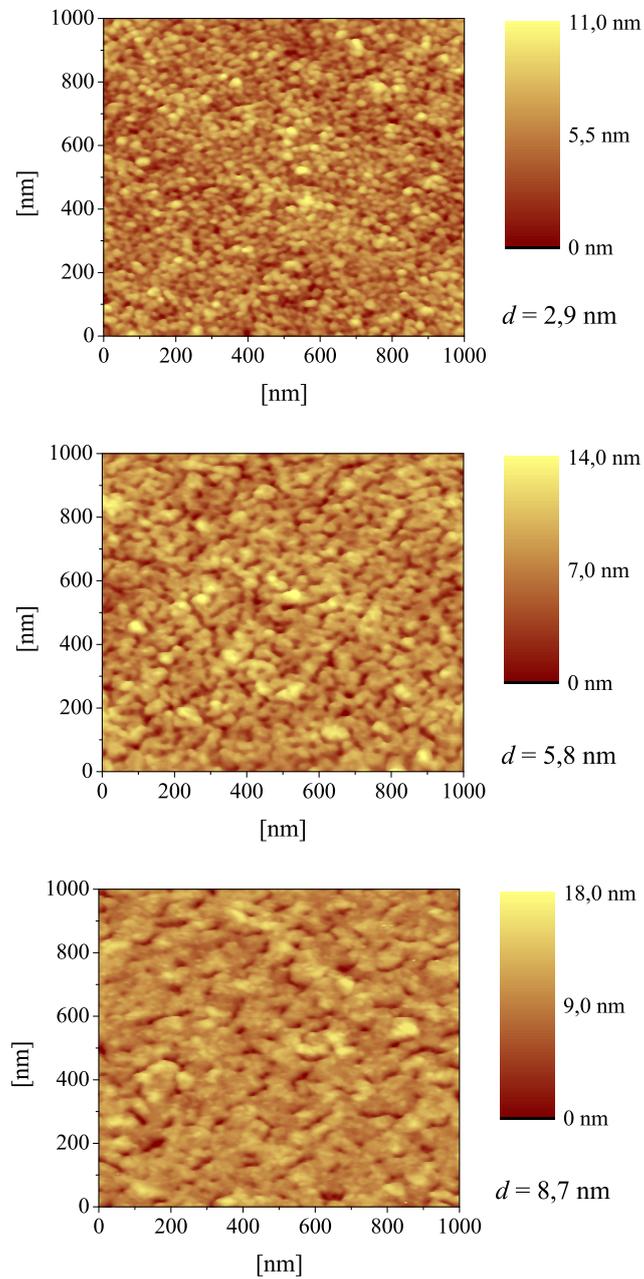


Abbildung 6.6: AFM-Aufnahmen von Ag auf PET-Folie. Prozessparameter bei der Schichtabscheidung: $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$, $p = 2,5 \text{ Pa}$, $V_T = 1$. Die Schichtdicke d ist in der Abbildung angegeben.

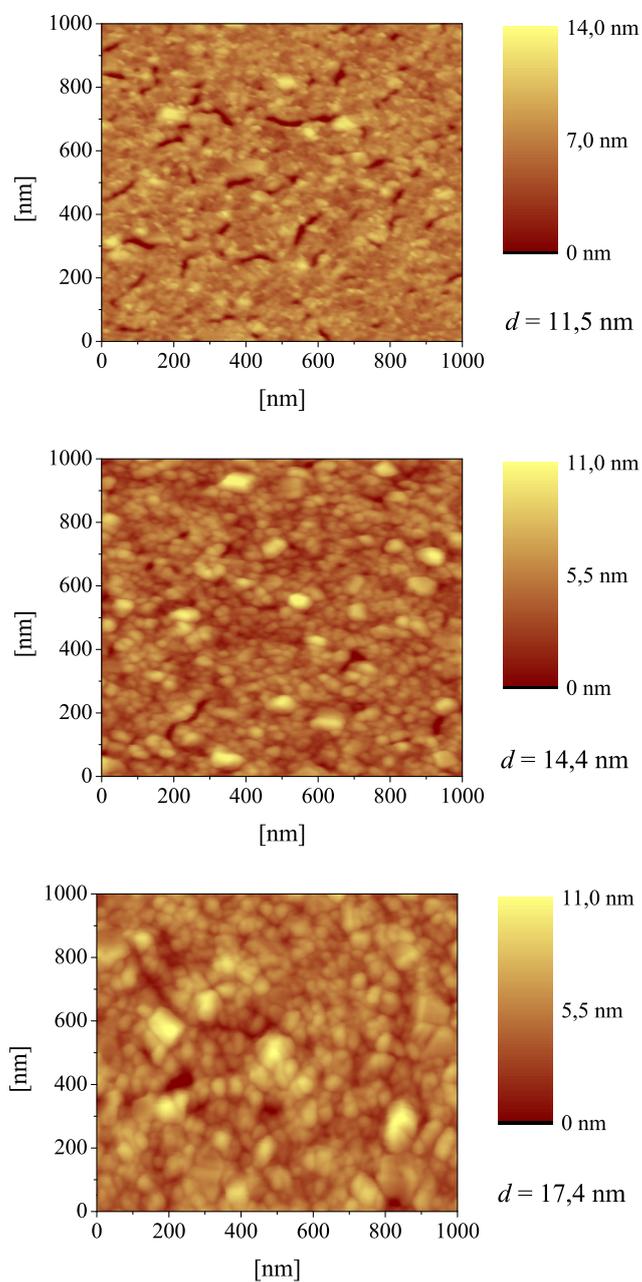


Abbildung 6.7: AFM-Aufnahmen von Ag auf PET-Folie. Prozessparameter bei der Schichtabscheidung: $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$, $p = 2,5 \text{ Pa}$, $V_T = 1$. Die Schichtdicke d ist in der Abbildung angegeben.

Der statistische Fehler für den Mittenrauheitswert R_a und den Peakabstand d_P wurde anhand verschiedener AFM-Aufnahmen derselben Probe ermittelt und beträgt 15 % für R_a und 10 % für d_P .

6.4 XRD-Analyse

Zur Analyse der Teilchengröße in den Ag-Schichten wurde eine Röntgenbeugungsanalyse an Schichten mit einer Dicke zwischen 10 nm und 60 nm durchgeführt. Die Prozessparameter bei der Schichtabscheidung sind in der Legende der Abbildung 6.8 aufgeführt. Neben der DC-förmigen Leistungseinspeisung ($V_T = 1$) wurde auch die gepulste Leistungseinspeisung verwendet. Die (111)-Interferenz wurde im Winkelbereich von $2\theta = 35^\circ$ bis $2\theta = 41^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ gemessen. Für die Korrektur der instrumentellen Verbreiterung wurde ein rekristallisiertes Silberblech verwendet. Anhand der berechneten physikalischen Linienbreite wurde nach der Scherrer-Formel aus Gleichung 5.5 die Teilchengröße abgeschätzt. Im Rah-

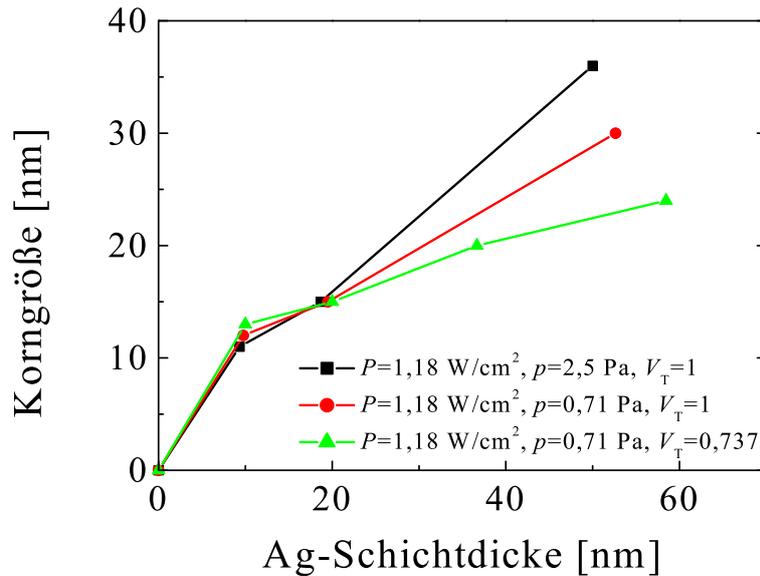


Abbildung 6.8: Korngröße von Ag-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

men der Messgenauigkeit von ± 3 nm ist die Korngröße bis zu einer Schichtdicke von 20 nm unabhängig von den verwendeten Prozessparametern. Erst bei größeren Schichtdicken lassen sich anhand der XRD-Messungen deutliche Unterschiede nachweisen. Durch eine Reduktion des Prozessdrucks von 2,5 Pa auf 0,71 Pa, bzw. des Tastverhältnisses von 1 auf 0,737 bei sonst gleichbleibenden Prozessparametern, wird für die Korngröße bei einer Schichtdicke

von 45 nm nur jeweils ein Wert von 81 % des Vergleichswertes erreicht.

Während bei einer Schichtdicke von etwa 10 nm die Korngröße ungefähr gleich der Schichtdicke ist, reduziert sich das Korngrößenwachstum oberhalb einer Schichtdicke von 10 nm leicht.

Eine Reduzierung des Korngrößenwachstums bei einer Reduzierung des Prozessdrucks lässt sich nach den Ausführungen in Abschnitt 6.1 folgendermaßen erklären: Der reduzierte Prozessdruck führt zu einer erhöhten Beschichtungsrate, was die Oberflächendiffusion hemmt. Gleichzeitig wird durch den reduzierten Prozessdruck auch der Energieeintrag pro Ag-Atom in die aufwachsende Schicht verringert [105], was die Temperatur an der Substratoberfläche verringert und die Oberflächendiffusion weiter einschränkt. Durch die Diffusionshemmung bei vermindertem Prozessdruck, setzt eine vermehrte Keimbildung im Anfangsstadium des Schichtwachstums ein, womit das Auftreten der geringeren Korngröße erklärt werden kann.

Eine Reduzierung des Tastverhältnisses bei gleichbleibender mittlerer Leistung $\langle P \rangle$ bedeutet eine Erhöhung der Leistung während der Einspeisung in das Plasma auf $\langle P \rangle / V_T$. Alle Energiebeiträge aus der Gleichung 6.2, bis auf U_0 sind aber von den momentanen und nicht von den mittleren Entladungsparametern abhängig.

Da die Zahl der Stöße pro Periodendauer zwischen Ar-Atomen aber gering ist, stellt sich eine Gastemperatur ein, die nicht von $\langle P \rangle / V_T$ sondern von $\langle P \rangle$ abhängig ist. Eine Erhöhung der mittleren Sputterleistung führt aber wie bereits oben erwähnt zu einem geringeren Energieeintrag in das Substrat und damit zu einer Diffusionshemmung, die offensichtlich durch die etwas niedrigere Beschichtungsrate nicht ganz ausgeglichen wird.

Für eine genauere Untersuchung im Fall der gepulsten Energieeinspeisung müssten hier insbesondere die zeitlichen Verläufe sowohl der Entladungsparameter als auch des Plasma- und Floatingpotentials eingehend untersucht werden.

Kapitel 7

Voruntersuchungen zur Analyse optischer und elektrischer Eigenschaften

Im Vorfeld der optischen und elektrischen Untersuchungen an Ag-Schichten auf PET-Folie waren zwei grundlegende Fragestellungen zu klären. Zum einen weisen Kunststoff-Folien im Vakuum eine so genannte Gasabgabe auf, wobei sowohl Wasserdampf als auch Lösungsmittel und Weichmacher freigesetzt werden können [109]. Der Wärmeeintrag während des Beschichtungsprozesses kann diesen Vorgang noch beschleunigen, was zum Beispiel zu einer Verschlechterung in der Leitfähigkeit von aufgetragenen Metallschichten wie Cu oder Al führen kann [110]. Daher musste zunächst geklärt werden, in welchem Maß eine Gasabgabe des PET-Substrates die Schichteigenschaften von darauf abgeschiedenen Ag-Schichten beeinflusst. Zum anderen musste geklärt werden, in welchem Zeitraum nach der Entnahme der Schichten aus der Vakuumapparatur die ex-situ Analysen durchgeführt werden müssen, um eine Veränderung insbesondere der optischen und elektrischen Schichteigenschaften durch die umgebende Atmosphäre ausschließen zu können.

7.1 Gasabgabe des Substrates

Die Gasabgabe des Substrates wird bestimmt durch die Desorption von Gasen, die an der Oberfläche adsorbiert sind und durch die Diffusion von Gasen aus dem Volumen des entsprechenden Materials an die Oberfläche mit nachfolgender Desorption. Die Gase können im Volumen des Materials entweder physikalisch gelöst sein oder sich auf Zwischengitterplätzen oder an Korngrenzen befinden [77]. Mit der Verweilzeit des Materials im Vakuum sinkt auch die Gasabgabe. Erhöhte Temperatur beschleunigt im Allgemeinen die Gasabgabe aufgrund der Temperaturabhängigkeit von Diffusions- und Desorptionsprozessen. Die Größe, mit der die Gasabgabe be-

schrieben wird, ist die flächenspezifische Gasabgaberate Q mit der Einheit Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ oder die flächenspezifische Gasabgabestromdichte Q_{pV} mit der Einheit $\text{Pa} \cdot \text{m}/\text{s}$.

Die Umrechnung zwischen beiden Einheiten erfolgt gemäß der Gleichung:

$$N = \frac{pV}{kT} . \quad (7.1)$$

Hier sind N die Teilchenzahl, p der Druck, V das Volumen, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Für $T = 300 \text{ K}$ gilt dann die folgende Entsprechung:

$$1 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}}{\text{s}} \hat{=} 2,415 \cdot 10^{20} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} . \quad (7.2)$$

Die spezifischen Gasabgaberraten liegen für Metalle nach einer Pumpzeit von einer Stunde zwischen $5,49 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ und $1,73 \cdot 10^{17}$ Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ [111]. Für Polymere liegen die spezifischen Gasabgaberraten nach gleicher Pumpzeit zwischen $1,29 \cdot 10^{16}$ Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ und $6,43 \cdot 10^{18}$ Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ [111, 112]. Speziell für PET ist in der Literatur ein Wert für Mylar^{®1} veröffentlicht. Hier wurde nach einer Stunde Pumpzeit eine spezifische Gasabgaberrate von $7,39 \cdot 10^{17}$ Teilchen $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ gemessen [111]. Dieser Wert gilt allerdings für Material, das zuvor 24 Stunden bei einer relativen Luftfeuchte von 95 % gelagert wurde, und stellt somit sicher eine obere Schranke für die Gasabgaberrate dieses Materials dar.

Der Einfluss der Gasabgabe des Substrates auf die Schichtbildung und die Schichteigenschaften einer aufgesputterten Ag-Schicht kann auf zwei Arten erfolgen. Zum einen kann eine Wechselwirkung zwischen den auf das Substrat auftreffenden Ag-Teilchen und dem aus dem Substrat austretenden Gas stattfinden. Zum anderen kann die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ag-Atome durch Stöße mit dem vom Substrat abgegebenen Gas reduziert werden. Durch eine ausreichend hohe Pumpleistung wird der zweite Fall unterdrückt. Der Basisdruck vor Beginn der Experimente lag bei $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ und wurde nach einer Pumpzeit von zwei Stunden erreicht. Die mittlere freie Weglänge des Restgases, das im Wesentlichen aus Wasserdampf besteht, beträgt dann 2 m bei einer Temperatur von 293 K [77]. Da der Abstand zwischen Target und Substrat um den Faktor 36 geringer ist (siehe Abschnitt 5.1), sind damit Stöße zwischen den Ag-Atomen und dem Restgas nahezu ausgeschlossen. Die Möglichkeit der Beeinflussung des Schichtwachstums von Ag durch das vom Substrat abgegebene Gas kann abgeschätzt werden durch einen Vergleich zwischen der spezifischen Gasabgaberrate und der Beschichtungsrate. Die dynamischen Beschichtungsraten beim Aufbringen der Ag-Schicht liegen zwischen $2,1 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ und $24,3 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$ (siehe Tabelle 8.2 auf Seite 85), dies

¹Handelsname für eine PET-Folie der Firma DUPONT TEIJIN FILMSTM.

entspricht einer flächenspezifischen Teilchenrate der Ag-Teilchen zwischen $9,3 \cdot 10^{19} \text{ Teilchen s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und $1,1 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Die Teilchenrate der Ag-Teilchen liegt damit um zwei bis drei Größenordnungen über der im obigen Abschnitt angegebenen oberen Schranke für die Gasabgaberate des Substrates. Eine mittlere Temperaturerhöhung des Substrates während der Beschichtung, welche die Gasabgaberate erhöhen könnte, kann nach [113] auf maximal 15 K abgeschätzt werden, was die Gasabgaberate nicht nennenswert erhöhen sollte. Da sich aufgrund der Kühlung des Substrates ein Temperaturgradient zwischen der zu beschichtenden Oberseite und der Rückseite des Substrates ausbildet, kann die Temperatur an der Substratoberfläche, die für die Oberflächendiffusion verantwortlich ist (siehe Kapitel 6), durch den Beschichtungsprozess durchaus um mehr als 15 K ansteigen, was aber die Gasabgabe des Substrates sicher noch nicht in die Größenordnung der Teilchenrate der Ag-Teilchen bringt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass das Schichtwachstum der Ag-Schichten durch die Gasabgabe des Substrates nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Um diese Abschätzung experimentell zu stützen, wurde der spezifische Widerstand von Ag-Schichten, die direkt auf der PET-Folie abgeschieden wurden, und solchen, bei denen zuerst eine TiO_2 -Unterschicht aufgebracht wurde, verglichen. Die TiO_2 -Schicht wirkt als Diffusionssperre, wodurch die

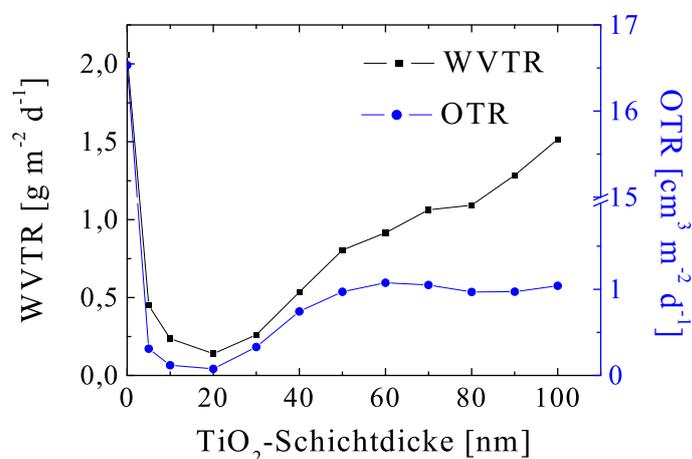


Abbildung 7.1: Barrierewirkung einer TiO_2 -Schicht auf PET-Folie in Abhängigkeit von der Schichtdicke. (Die rechte y -Achse ist aus Gründen der Übersichtlichkeit unterbrochen.)

Gasabgabe der Folie während des Beschichtungsprozesses um Größenordnungen reduziert werden kann. Bei einer Schichtdicke von 20 nm wurde eine optimale Barrierewirkung sowohl für O_2 als auch für H_2O ermittelt.

Die Permeation von O₂ (OTR²) wird um den Faktor 218 und die von H₂O (WVTR³) um den Faktor 15 herabgesetzt (siehe Abbildung 7.1).

Wenn die Gasabgabe des Substrates während des Beschichtungsprozesses eine entscheidende Rolle spielen würde, dann sollte eine Ag-Schicht ohne TiO₂-Unterschicht eine schlechtere Leitfähigkeit aufweisen als mit TiO₂-Unterschicht. Für eine 20 nm dicke Ag-Schicht wird allerdings bei reiner PET-Folie als Substrat eine spezifische Leitfähigkeit von $1,73 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen, während bei einer mit 20 nm TiO₂ vorbeschichteten Folie eine spezifische Leitfähigkeit von $1,04 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen wird. Durch die TiO₂-Unterschicht wird also die spezifische Leitfähigkeit um 40 % reduziert. Bei der Beschichtung von PET-Folie mit Ag spielt also die mögliche Gasabgabe der Folie während der Beschichtung keine entscheidende Rolle. Einen wesentlich größeren Einfluss auf das Schichtwachstum hat aber offensichtlich das Material der Unterschicht. Als Einflussfaktoren kommen hier die Oberflächenrauheit der Unterschicht und die Möglichkeiten für chemische Bindungen an der Oberfläche der Unterschicht oder des Substrates in Frage. Dies wird in Kapitel 10 untersucht bzw. diskutiert.

7.2 Alterung von Ag-Schichten an Luft

Um den Einfluss der Atmosphäre bei ex-situ Analysen auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurde eine 20 nm dicke Ag-Schicht abgeschieden und ein in-situ Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 440 nm bis 820 nm aufgenommen. Anschließend wurde der Rezipient belüftet und währenddessen wurden weiterhin Transmissionsspektren mit dem in-situ Spektrometer über einen Zeitraum von 193 Minuten aufgenommen. Die Schwankungen der integralen Transmission im Wellenlängenbereich von 440 nm bis 820 nm lagen dabei unter 0,5 %, die der Transmission bei 550 nm unter 0,1 %. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist also über einen Zeitraum von drei Stunden keine Änderung der optischen Schichteigenschaften von Ag-Schichten auf PET-Folie feststellbar. Alle optischen und elektrischen Messungen an den Ag-Schichten wurden daher innerhalb eines Zeitraums von drei Stunden nach der Belüftung durchgeführt.

Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Untersuchungen aus [9] und [4], wo eine sehr geringe Änderung der optischen Eigenschaften erst über einen Zeitraum von 14 Tagen festgestellt werden konnte und bei Untersuchungen mittels Oberflächen-Plasmonen-Resonanz, die sehr sensitiv auf die Oxidation der Grenzfläche zwischen Ag und Luft sind, über einen Zeitraum von 5 Stunden keine Veränderung festgestellt wurde.

²Oxygen Transmission Rate

³Water Vapor Transmission Rate

Kapitel 8

Optische Eigenschaften von Ag-Schichten auf PET-Folie

8.1 Ellipsometrische Untersuchungen

Für die ellipsometrischen Untersuchungen wurden zuerst Ag-Schichten mit einer Dicke von ca. 30 nm abgeschieden und bei Winkeln von 65°, 70° und 75° im Wellenlängenbereich von 340 nm bis 1050 nm vermessen. Für die Abscheidung der Ag-Schichten wurde die Leistungsdichte P bei konstantem Prozessdruck p und der Prozessdruck bei konstanter Leistungsdichte variiert. Die entsprechenden Prozessparameter dazu sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1: Prozessparameter für die ellipsometrisch untersuchten Proben. Die in der Tabelle angegebene dynamische Beschichtungsrate ϱ wurde aus der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke berechnet.

P [$\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$]	p [Pa]	ϱ [$\frac{\text{nm}\cdot\text{m}}{\text{min}}$]
1,18	2,5	5,6
1,18	0,35	6,1
1,18	0,71	6,8
2,34	0,71	11,3
4,74	0,71	24,3

In der Abbildung 8.1 sind die Messergebnisse für zwei ausgewählte Sätze von Prozessparametern gezeigt, zusätzlich sind die mit den Literaturwerten für Ag berechneten Daten eingetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Messungen für einen Winkel von 70° dargestellt. Bei allen drei Winkeln ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, sowohl zwischen

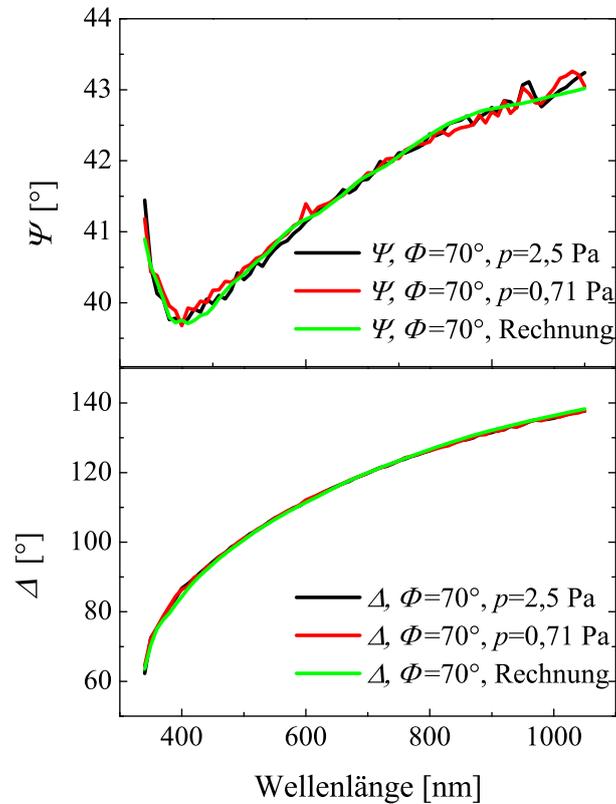


Abbildung 8.1: Vergleich von ellipsometrischen Messungen an 30 nm dicken Ag-Schichten auf PET-Folie, die bei verschiedenen Prozessdrücken abgeschieden wurden.

den Messkurven der bei unterschiedlichen Prozessdrücken abgeschiedenen Schichten, als auch zwischen den Messkurven und den aus den Literaturdaten berechneten Werten. Die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Ψ -Werten ist kleiner als $\pm 1,4\%$ und für die Δ -Werte kleiner als $\pm 2,9\%$. Für die hier aus Platzgründen nicht graphisch dargestellten Messungen an Proben, die mit anderen Prozessparametern abgeschieden wurden, sind ebenfalls entsprechend gute Übereinstimmungen gefunden worden.

Als wesentliches Resultat der ellipsometrischen Messungen bleibt also festzuhalten,

- dass die optischen Eigenschaften der Ag-Schichten mit einer Dicke von 30 nm nicht von den Abscheidebedingungen abhängen, wenn diese im Rahmen der in Tabelle 8.1 aufgeführten Parameter variiert werden, und

- dass die optischen Eigenschaften mit den Dispersionsdaten aus [56] (siehe Anhang C) beschrieben werden können.

Im Folgenden war es daher möglich, die Beschichtungsrate bei der Verwendung von anderen Prozessparametern als in Tabelle 8.1 aus den Transmissions- und Reflexionsspektren von Ag-Schichten mit einer Dicke von etwa 30 nm unter Verwendung der Dispersionsdaten aus [56] zu bestimmen. Dazu wurden mit Hilfe des in Abschnitt 5.2.7 erläuterten Programms Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet, wobei die Schichtdicke der Ag-Schicht bei der Rechnung so lange variiert wurde, bis berechnete und gemessene Spektren in Übereinstimmung waren.

8.2 Optische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Um die optischen Eigenschaften von Ag in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu untersuchen, wurden Schichten zwischen 2 nm und 20 nm in einer Schrittweite von 2 nm abgeschieden. Die Leistungsdichte betrug dabei $1,18 \text{ W/cm}^2$ und der Prozessdruck 2,5 Pa. Die Beschichtungsrate wurde dabei an Schichten mit einer Dicke von etwa 30 nm bestimmt. Die dünneren Schichten wurden dann durch entsprechend schnellere Bandlaufgeschwindigkeiten hergestellt. Der Fehler in der Schichtdicke, der sich durch die Einstellgenauigkeit der Bandlaufgeschwindigkeit ergibt, ist kleiner als 1 %. Alle zehn Schichten wurden in einer „Serie“ hergestellt, das heißt, ohne Zwischenbelüftung und ohne den Sputterprozess zu unterbrechen, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die zugehörigen Transmissions- und Reflexionsspektren wurden mit dem in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Spektrometer aufgenommen und sind in der Abbildung 8.2 gezeigt.

Das unbeschichtete Substrat hat eine für PET charakteristische Absorptionskante im UV bei einer Wellenlänge von 320 nm. Zusätzlich tritt im NIR eine leichte Absorption bei 1650 nm auf. Mit zunehmender Ag-Schichtdicke nimmt die Reflexion zu und die Transmission ab. Die dünnste Schicht von 2 nm Dicke hat auf die Transmission und Reflexion im IR keinen Einfluss. Das Reflexionsmaximum bei einer Wellenlänge von 550 nm verschiebt sich mit wachsender Ag-Schichtdicke durch den starken Anstieg der Reflexion im IR zu größeren Wellenlängen, die Reflexionskurve bildet schließlich bei einer Schichtdicke von 10 nm und einer Wellenlänge von 700 nm ein „Knie“, das bei großen Schichtdicken ganz verschwindet. Bei einer Schichtdicke von 4 nm sind sowohl die Transmission als auch die Reflexion im IR nahezu unabhängig von der Wellenlänge. Von Yagil et al. [53] wurde gezeigt, dass dies gerade an der Perkolationsschwelle der Fall ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den REM Untersuchungen (siehe Abschnitt 6.1), die gezeigt haben, dass bei den verwendeten Prozessparametern die Perkolationsschwelle zwischen 3,6 nm und 5,4 nm liegt.

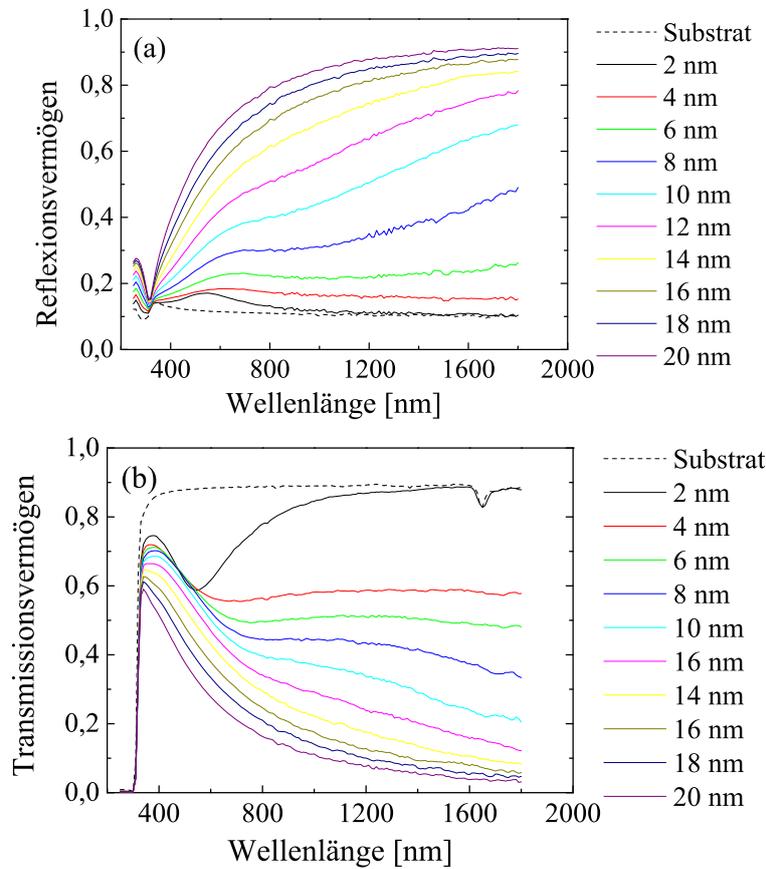


Abbildung 8.2: Reflexions- (a) und Transmissionsvermögen (b) von Ag-Schichten unterschiedlicher Dicke auf PET in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Vergleicht man die gemessenen Spektren aus Abbildung 8.2 mit Spektren, die anhand der Dispersionsdaten aus [56] berechnet wurden, dann findet man bei großen Schichtdicken nur eine sehr geringe Abweichung, die kleiner als 1% ist, entsprechend den Ergebnissen aus Abschnitt 8.1. Bei Verringerung der Schichtdicke ergibt sich allerdings eine zunehmende Abweichung. Die mittlere quadratische Abweichung (MSD^1) zwischen gemessenen und berechneten Spektren ist in Abbildung 8.3 (a) dargestellt. Die mittlere quadratische Abweichung durchläuft für kleine Ag-Schichtdicken ein Maximum und fällt für Schichtdicken, die größer als 18 nm sind, auf einen Wert von 0,008. Dass ein Wert von 0 nicht erreicht wird, liegt am Rauschen des Mess-Signals vom Spektrometer im IR-Spektralbereich.

Ursache für die Abweichung der gemessenen von den berechneten Spek-

¹mean square deviation

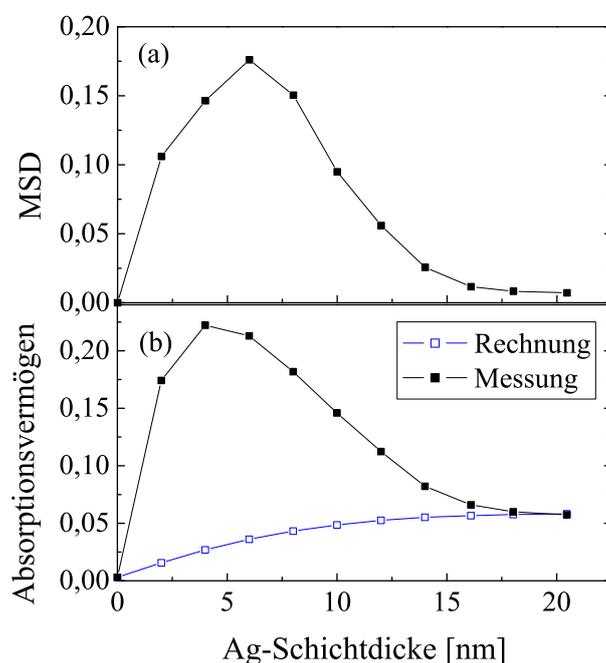


Abbildung 8.3: Mittlere quadratische Abweichung (MSD) der gemessenen von den berechneten Spektren (a) und Vergleich zwischen gemessener und berechneter Absorption (b).

tren ist eine starke Absorption der dünnen Ag-Schichten im sichtbaren Spektralbereich, die in der Abbildung 8.3 (b) gezeigt ist. Der prinzipielle Kurvenverlauf des gemessenen Absorptionsvermögens gleicht dem für die mittlere quadratische Abweichung. Bei kleinen Schichtdicken wird ein Maximum in der Absorption durchlaufen, und bei Schichtdicken ab 18 nm stimmen gemessene und berechnete Absorption sehr gut überein.

Das Maximum der Absorption liegt im Intervall der Schichtdicke, das aus den REM Untersuchungen für die Perkolationsschwelle ermittelt wurde (siehe Abschnitt 6.1). Die Ursache dafür ist, dass die Elektronen auf das Volumen der Inseln beschränkt sind und sich nicht frei bewegen können wie in einer geschlossenen Schicht. Bei entsprechender Frequenz regt das elektrische Feld einer einfallenden Lichtwelle Oberflächenplasmonen an, wodurch die Absorption verursacht wird [10]. An der Perkolationsschwelle liegt nun gerade die maximale Zahl von Ag-Atomen in voneinander isolierten Inseln vor, so dass hier auch das Absorptionsmaximum liegen sollte. Auch von anderen Autoren wurde eine solch hohe Absorption bei diskontinuierlichen Metallschichten experimentell nachgewiesen [10, 48]. Dass das Absorptionsmaximum an der Perkolationsschwelle liegt wurde anhand einer Modellrechnung von Robin et al. gezeigt [114].

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Bedeckung der Substratoberfläche mit Ag zu (siehe Abbildung 6.3), wodurch auch die Absorption steigt. Oberhalb der Perkolationschwelle nimmt die Vernetzung der einzelnen Ag-Inseln zu und die Elektronen sind nicht mehr nur auf das Volumen einzelner Inseln beschränkt, was die Möglichkeit zur Anregung von Oberflächenplasmonen verringert, und damit auch die Absorption.

8.3 Modellierung der Dispersionsdaten

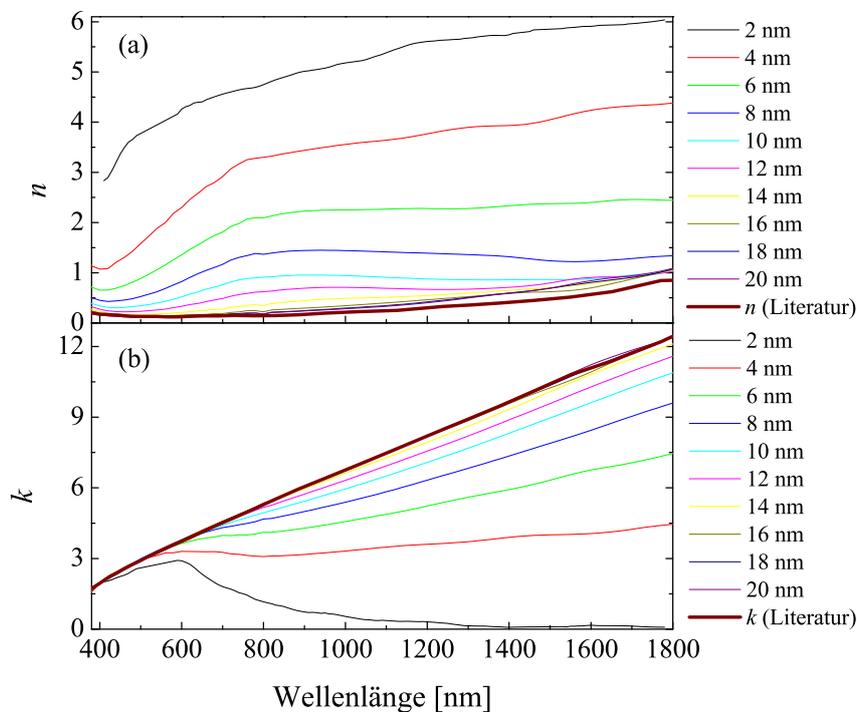


Abbildung 8.4: Abhängigkeit des Brechungsindex n (a) und des Extinktionskoeffizienten k (b) von Ag von der Wellenlänge und der Schichtdicke. Die Dispersionsdaten aus [56] sind zum Vergleich fett eingetragen.

Die Dispersionsdaten für Ag in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurden, mit dem in Abschnitt 5.2.7 beschriebenen Programm, aus den Transmissions- und Reflexionsspektren berechnet. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 8.4 dargestellt. Eine Fehlerabschätzung anhand des Fehlers für die Transmissions- und Reflexionsmessungen liefert für den Fehler des Bre-

chungsindex n einen Wert von $\pm 13\%$ und für den Extinktionskoeffizienten k von $\pm 4\%$. Der hohe relative Fehler für den Brechungsindex hat seine Ursache darin, dass der Absolutwert von n sehr klein ist.

Der Extinktionskoeffizient k steigt mit wachsender Schichtdicke an, wobei dieser Anstieg im NIR besonders stark ist. Ab einer Schichtdicke von 16 nm stimmen die berechneten k -Werte mit den Literaturwerten im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 1800 nm überein. Für einen eingeschränkten Wellenlängenbereich gibt es auch schon für Schichtdicken ab 4 nm eine Übereinstimmung zwischen den berechneten k -Werten und den Literaturwerten, dieser eingeschränkte Wellenlängenbereich erstreckt sich von 380 nm bis zu einer oberen Grenze, die mit der Schichtdicke anwächst.

Der Brechungsindex n sinkt mit wachsender Schichtdicke, bis schließlich ab einer Schichtdicke von ca. 16 nm keine Änderung mehr stattfindet. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die berechneten Werte mit den Literaturdaten ab dieser Schichtdicke im betrachteten Wellenlängenbereich überein. Diesem Verhalten entspricht die Schichtdickenabhängigkeit der Absorption im sichtbaren Spektralbereich (vergleiche Abbildung 8.3(b)), die ebenfalls ab einer Schichtdicke von ca. 16 nm innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit den berechneten Werten übereinstimmt.

Ein Vergleich mit den REM-Untersuchungen aus Abschnitt 6.1 zeigt, dass sich der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k mit wachsender Schichtdicke genau dann nicht mehr weiter ändern, wenn die Ag-Schicht geschlossen ist.

Für die Modellierung der Dispersionsdaten in Abhängigkeit von der Schichtdicke wurde zunächst das EMA-Modell von Bruggeman aus Gleichung 2.20 verwendet. Nach einer ersten Vergleichsrechnung liefert dieses Modell eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen den modellierten und den in der Abbildung 8.2 dargestellten, gemessenen Spektren als das Modell von Garnett. Nach [55] kann eine Schicht mit rauer, oder nicht geschlossener Oberfläche im EMA-Modell als eine heterogene Mischung des Schichtmaterials und des umgebenden Mediums, in diesem Fall Luft, betrachtet werden. Für die beiden Komponenten der Schicht wurden daher die Dispersionsdaten von Ag aus [56] und von Luft verwendet. Bei der Berechnung der Dispersionsdaten wurde die Schichtdicke der Ag-Schicht festgehalten, der Anteil an Luft in der Schicht wurde variiert, aber als unabhängig von der Wellenlänge angenommen, während für den Depolarisationsfaktor S aus Gleichung 2.20 eine Wellenlängenabhängigkeit zugelassen wurde. Ohne eine Abhängigkeit des Depolarisationsfaktors von der Wellenlänge lassen sich die Transmissions- und Reflexionsspektren nicht modellieren. Als Beispiel ist in Abbildung 8.5 die berechnete Wellenlängenabhängigkeit des Depolarisationsfaktors bei einer Schichtdicke von 8 nm dargestellt.

Formal lässt sich so zwar anhand des EMA-Modells aus Abschnitt 2.3.3 die Abhängigkeit der Dispersionsdaten von der Schichtdicke beschreiben, aber der Depolarisationsfaktor verliert aufgrund der Wel-

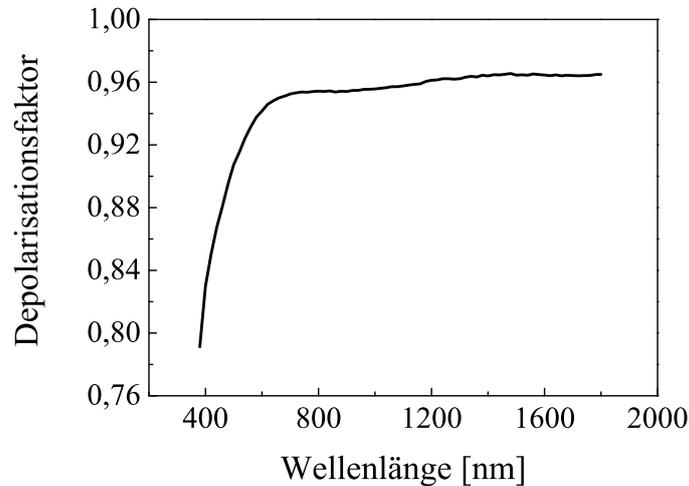


Abbildung 8.5: Wellenlängenabhängigkeit des Depolarisationsfaktors bei einer Ag-Schichtdicke von 8 nm.

Wellenlängenabhängigkeit seine ursprüngliche Bedeutung. Im EMA-Modell dient er der Beschreibung der geometrischen Form der in die Schicht eingebetteten Komponenten, die natürlich nicht von der Wellenlänge abhängig ist.

Das Versagen des EMA-Modells, insbesondere in der Nähe der Perkolationsschwelle p_c , ist darauf zurückzuführen, dass hier die relevante Längenskala des Systems in die Größenordnung der Wellenlänge kommt. Daher sind hier die Voraussetzungen für die Anwendung des EMA-Modells nicht mehr gegeben [55]. Eine angemessene Beschreibung muss auf Basis der Skalentheorie erfolgen [53].

8.4 Einfluss von Prozessparametern auf die optischen Eigenschaften

Die Prozessparameter, die bei der Schichtabscheidung von Ag variiert wurden, sind die Leistungsdichte P , der Prozessdruck p und das Tastverhältnis V_T , dieses ist das Verhältnis aus der Zeitspanne, in der Leistung in das Plasma eingespeist wird, zur gesamten Periodendauer. Die entsprechenden Werte für die variierten Parameter sind in der Tabelle 8.2 aufgeführt. Die Änderung in den optischen Schichteigenschaften von Ag bei Variation der Prozessparameter äußert sich unmittelbar in den Transmissions- und Reflexionsspektren. Ein Vergleich von Spektren für Ag-Schichten, die beispielsweise mit unterschiedlichen Prozessdrücken abgeschieden wurden, ist in Abbildung 8.6 gezeigt.

Tabelle 8.2: Entladungsparameter und dynamische Beschichtungsrate bei Variation der Prozessparameter P , p und V_T .

Variation der Leistungsdichte $p = 2,5 \text{ Pa}$ $V_T = 1$			
$P \text{ [W/cm}^2\text{]}$	$U \text{ [V]}$	$I \text{ [A]}$	$\varrho \text{ [nm} \cdot \text{m/min]}$
1,18	384	1,30	5,6
2,34	429	2,34	11,3
4,74	473	4,23	24,3

Variation des Prozessdrucks $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$ $V_T = 1$			
$p \text{ [Pa]}$	$U \text{ [V]}$	$I \text{ [A]}$	$\varrho \text{ [nm} \cdot \text{m/min]}$
0,35	508	0,98	6,1
0,71	465	1,08	6,8
2,5	384	1,30	5,6
7	350	1,43	2,1

Variation des Tastverhältnisses $p = 0,71 \text{ Pa}$ $\langle P \rangle = 1,18 \text{ W/cm}^2$			
V_T	$\langle U \rangle \text{ [V]}$	$\langle I \rangle \text{ [A]}$	$\varrho \text{ [nm} \cdot \text{m/min]}$
1	465	1,08	6,8
0,737	353	1,43	5,4
0,487	280	1,80	4,7

Für Schichten mit einer Dicke größer oder gleich 18 nm ist eine gute Übereinstimmung feststellbar. Die Abweichung unter den gezeigten Spektren ist beispielsweise kleiner als 0,2%. Dagegen treten für Schichtdicken unterhalb von 18 nm deutliche Unterschiede in den Spektren auf.² Im sichtbaren Spektralbereich stimmen die Reflexionsdaten bis zu einer Wellenlänge von 600 nm sehr gut überein, während für größere Wellenlängen bei geringerem Prozessdruck die Reflexion im infraroten Spektralbereich wesentlich höher ist. Bei einer Wellenlänge von 1000 nm und einer Schichtdicke von 10 nm Ag ist die Reflexion beispielsweise um 13% höher für den niedrige-

²Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Abbildung 8.6 nur die Spektren für jeweils zwei Schichtdicken aus einer Serie von jeweils 10 Proben mit einer Dicke zwischen 2 nm und 20 nm dargestellt.

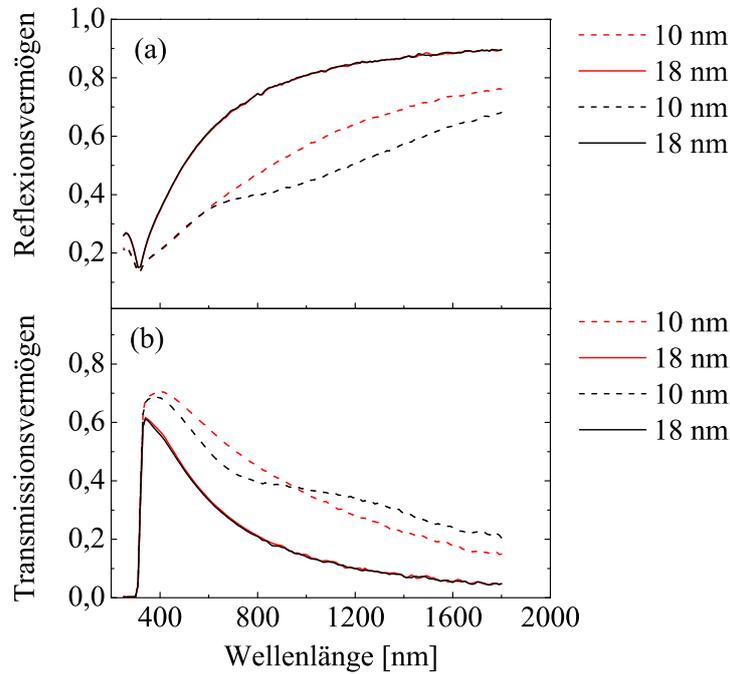


Abbildung 8.6: Vergleich der Reflexions- (a) und Transmissionspektren (b) von Ag-Schichten, abgeschieden bei $P = 1,18 \text{ W/cm}^2$, $V_T = 1$ und $p = 0,71 \text{ Pa}$ (rot) bzw. $p = 2,5 \text{ Pa}$ (schwarz).

ren Prozessdruck. Bei den Transmissionspektren unterhalb einer Schichtdicke von 18 nm ist die Transmission im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich bis zu einer Wellenlänge von 950 nm bei höherem Prozessdruck niedriger. Unter Berücksichtigung der Reflexionsdaten resultiert daraus eine erhöhte Absorption im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich für Ag-Schichten, die bei hohen Prozessdrücken abgeschieden wurden. Oberhalb einer Wellenlänge von 950 nm ist die Transmission für solche Schichten höher als bei denen, die mit niedrigerem Prozessdruck abgeschieden wurden.

Wie bereits in Abschnitt 8.3 gezeigt wurde, liefert der Verlauf des Absorptionsvermögens in Abhängigkeit von der Schichtdicke diejenige Dicke, oberhalb der die Schichten mit den Dispersionsdaten aus der Literatur beschrieben werden können und gleichzeitig geschlossen sind. Im Folgenden wurde daher dieses verkürzte Auswertungsverfahren, ohne eine direkte Berechnung der Dispersionsdaten, angewendet.

Das Absorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist für alle in der Tabelle 8.2 aufgeführten Prozessparameter in der Abbildung 8.7 dargestellt. Die Absorptionskurven lassen sich durch drei Parameter charakterisieren. Dies sind: der Maximalwert der Absorption A_{\max} , die zugehörige Schichtdicke $d_{\text{op}} = d(A_{\max})$, die nach Abschnitt 8.2 gleich der

Perkolationsschwelle ist, und die Schichtdicke d_{oc} , oberhalb der das gemessene Absorptionsvermögen mit dem berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt und die Schicht geschlossen ist.³

Um diese Parameter zu bestimmen, wurden die Absorptionskurven im Bereich des Maximums mit einem Polynom und im Bereich von d_{oc} mit einer Exponentialfunktion approximiert. Die so ermittelten Werte sind in der Abbildung 8.8 dargestellt.

Bei einer Erhöhung der Leistungsdichte von $1,18 \text{ W/cm}^2$ auf $4,74 \text{ W/cm}^2$ sinkt die Schichtdicke d_{oc} , oberhalb der die Schichten mit den Literaturwerten aus [56] beschrieben werden können, von $16,6 \text{ nm}$ auf $14,6 \text{ nm}$. Gleichzeitig sinken auch das maximale Absorptionsvermögen und die Schichtdicke d_{op} ab. Nach den Ausführungen in Abschnitt 6.1 bedeutet eine erhöhte Beschichtungsrate eine Diffusionshemmung für die Ag-Atome auf der Oberfläche des Substrates, zusätzlich wird die Diffusion durch geringeren Energieeintrag pro Ag-Atom bei höherer Sputterleistung noch weiter gehemmt. Bei einer Erhöhung der Beschichtungsrate durch Steigerung der Sputterleistung wird also die Oberflächendiffusion der Ag-Adatome gehemmt, so dass zum einen die Perkolationsschwelle d_{op} und zum anderen die geschlossene Schicht schon bei etwas geringerer Dicke erreicht werden.

Die größte Änderung in den optischen Schichteigenschaften von Ag trat bei einer Änderung des Prozessdrucks bei der Schichtabscheidung auf. Eine Erhöhung des Prozessdrucks von $0,35 \text{ Pa}$ auf 7 Pa hat einen Anstieg von d_{oc} um 11 nm zur Folge. Die beiden anderen Parameter A_{max} und d_{op} steigen mit wachsendem Prozessdruck ebenfalls deutlich an. Bei der Erhöhung des Prozessdrucks von $0,35 \text{ Pa}$ auf $0,71 \text{ Pa}$ steigt zunächst die Beschichtungsrate leicht an, sowohl die Perkolationsschwelle d_{op} als auch die Parameter d_{oc} und A_{max} ändern sich aber nicht signifikant, so dass sich die Diffusionshemmung durch erhöhte Beschichtungsrate und die Diffusionsbeschleunigung durch erhöhten Energieeintrag in das Substrat vollständig kompensieren. Bei weiterer Druckerhöhung, was bei gleichbleibender Sputterleistung eine Temperaturerhöhung des Prozessgases [103] und der Substrattemperatur [105] zur Folge hat, sinkt die Beschichtungsrate ab. Alle drei Effekte fördern die Oberflächendiffusion, was ein stärker ausgeprägtes Inselwachstum und somit sowohl einen deutlichen Anstieg der Perkolationsschwelle d_{op} als auch des Maximalwertes der Absorption A_{max} und des Schwellwertes für die geschlossene Schicht bewirkt.

Eine Verringerung des Tastverhältnisses hat zur Folge, dass die Schichtdicke d_{oc} schwach ansteigt, gleichzeitig steigt auch der Wert für die maximale Absorption A_{max} leicht an, während d_{op} etwas geringer wird. Die Änderungen aller drei Parameter sind jedoch nicht signifikant.

³Die Indizes oc und op wurden gewählt, um anzudeuten, dass die Parameter mit optischen Messungen (Index o) bestimmt wurden und mit der Perkolationsschwelle (Index p) bzw. der geschlossenen Schicht (Index c) korreliert sind.

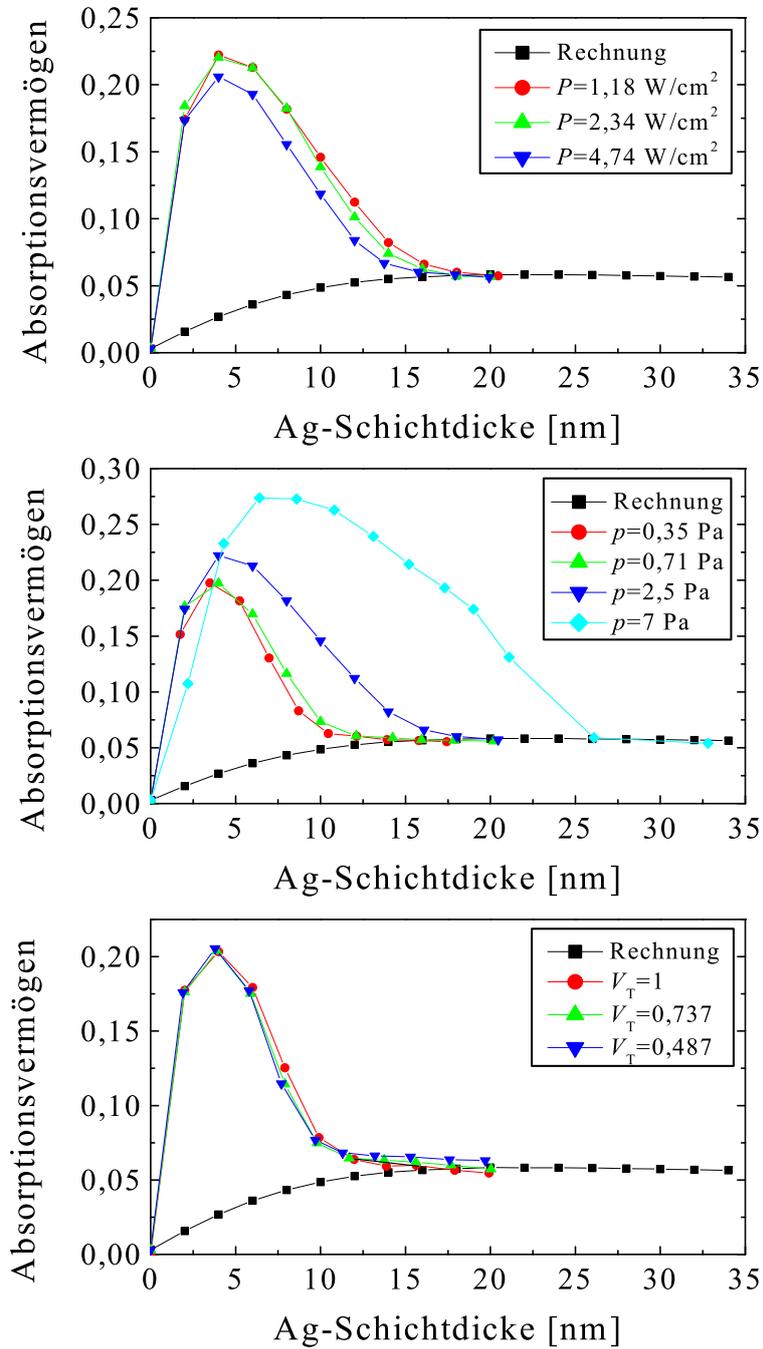


Abbildung 8.7: Einfluss der Prozessparameter P , p und V_T auf das Absorptionsvermögen von Ag-Schichten.

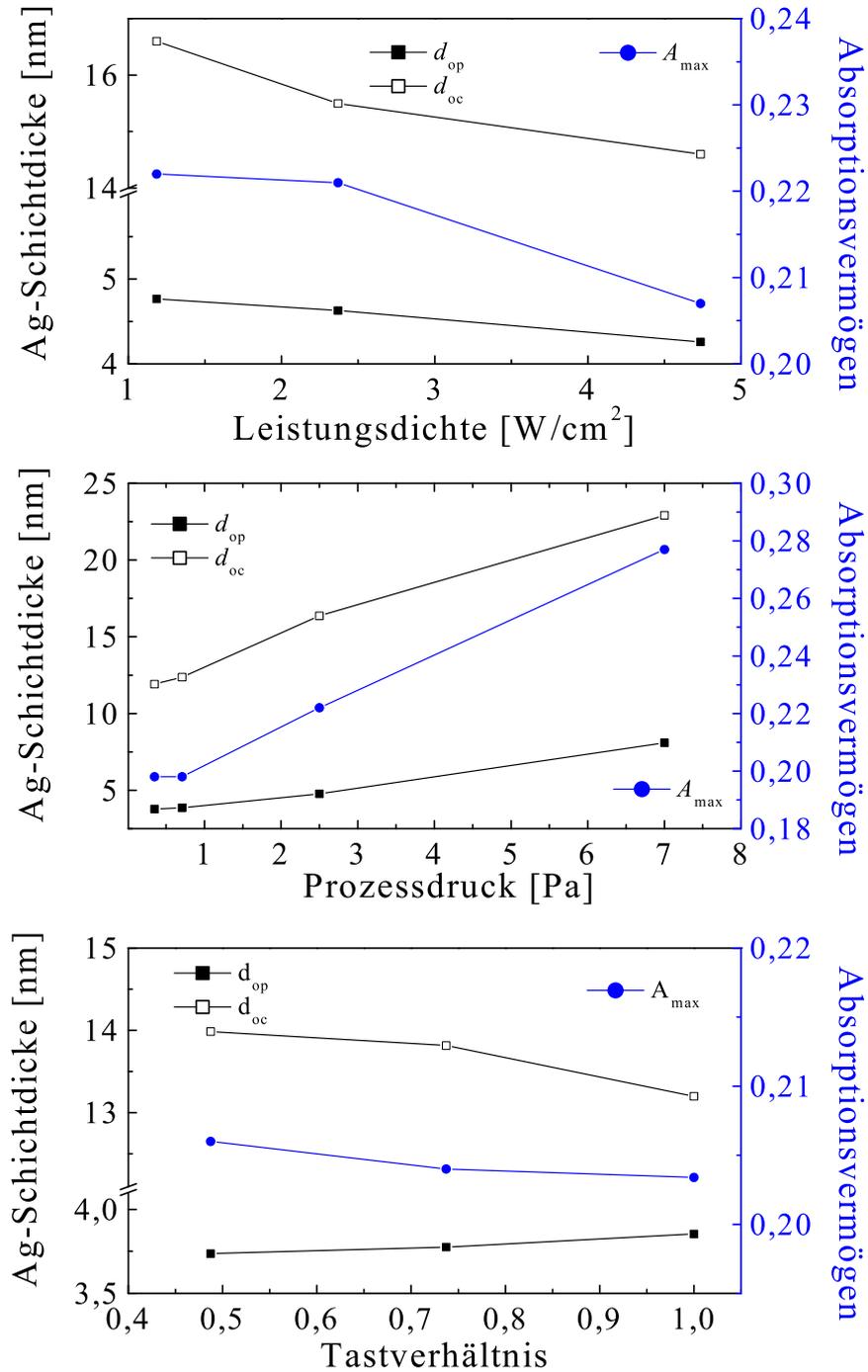


Abbildung 8.8: Einfluss der Prozessparameter P , p und V_T auf die aus Abbildung 8.7 abgeleiteten Parameter A_{max} , d_{op} und d_{oc} .

Kapitel 9

Elektrische Eigenschaften von Ag-Schichten auf PET-Folie

9.1 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Dieselben Proben, an denen die in Abschnitt 8.4 beschriebenen Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter auf die optischen Schichteigenschaften durchgeführt wurden, sind auch mit dem in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Vier-Punkt-Messgerät bezüglich ihres Schichtwiderstands analysiert worden. Die entsprechenden Prozessparameter bei der Schichtabscheidung sind in der Tabelle 8.2 auf Seite 85 aufgeführt. Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Ag-Schichtdicke wird im Folgenden anhand der Abbildung 9.1 erläutert. Zunächst ist feststellbar, dass eine gewisse Mindestschichtdicke an Ag erforderlich ist, damit die Schicht eine messbare Leitfähigkeit aufweist. Nach diesem Einsatzpunkt der Leitfähigkeit erfolgt ein relativ steiler Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke, der sich durch eine Gerade mit der Steigung m_{ep} approximieren lässt. Bei zunehmender Dicke der Ag-Schicht zeigt der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit einen Knick. Nach diesem Knickpunkt d_{ec} lässt sich der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke wieder durch eine Gerade approximieren, deren Steigung m_{ec} aber geringer als die der ersten ist.¹ Eine obere Schranke d_{ep} für den Einsatzpunkt der Leitfähigkeit erhält man als Schnittpunkt zwischen dem linearen Fit des Anstiegs der Leitfähigkeit nach dem Einsatzpunkt und der x -Achse. Die Parameter d_{ec} ,

¹Die Indizes ec und ep, wurden gewählt, um anzudeuten, dass die Parameter mit elektrischen Messungen (Index e) bestimmt wurden und mit der Perkolationschwelle (Index p) bzw. der geschlossenen Schicht (Index c) korreliert sind.

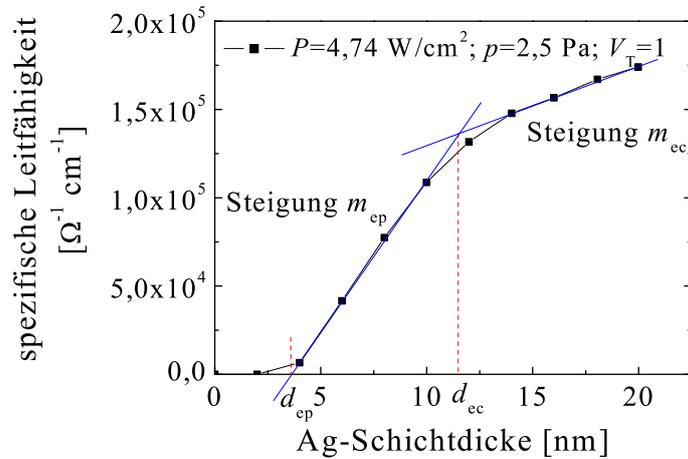


Abbildung 9.1: Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Ag-Schichtdicke.

d_{ep} , sowie die Steigungen der Geraden lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen.

Der Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke kann mit dem Schichtwachstum erklärt werden, das in Abschnitt 6.1 untersucht wurde. Aufgrund von isolierten Inseln ist im Anfangsstadium des Schichtwachstums keine messbare Leitfähigkeit vorhanden. Erst an der Perkolationschwelle, wo ein Netzwerk zusammenhängender Inseln von der Größenordnung der Probenausdehnung gebildet wird, lässt sich eine Leitfähigkeit messen. Der relativ steile Anstieg der Leitfähigkeit zwischen d_{ep} und d_{ec} mit der Schichtdicke ist zurückzuführen auf das Zusammenwachsen der Ag-Inseln und auf das Korngrößenwachstum. Die Ursache für den Anstieg oberhalb von d_{ec} liegt in der Zunahme der Schichtdicke und einer damit verbundenen Abnahme des Einflusses der Grenzflächenstreuung auf die Leitfähigkeit und im Korngrößenwachstum (siehe Kapitel 3) begründet.

9.2 Modellierung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Zur Modellierung der Leitfähigkeit von Ag-Schichten auf PET wird das Modell für die elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten von Mayadas-Shatzkes verwendet, wie es in Kapitel 3 beschrieben wird. Anhand der Ergebnisse aus dem Kapitel 6 sollen nun zuerst die Parameter D und p , die die Korngröße bzw. die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung des Elektrons an den Grenzflächen der Schicht angeben, für die Modellierung eingegrenzt werden.

Die Korngröße entspricht nach den XRD-Untersuchungen aus Abschnitt

6.4 bei einer Schichtdicke von 10 nm ungefähr der Schichtdicke. Oberhalb von 10 nm ist die Korngröße geringer als die Schichtdicke. Für die Korngröße wird daher bei der Modellierung folgende Annahme gemacht: Bis zu dem Knickpunkt in der Leitfähigkeit bei der Schichtdicke d_{ec} (siehe Abbildung 9.1) wird eine Korngröße, die gleich der Schichtdicke ist, angenommen. Oberhalb von d_{ec} wird eine Korngröße angenommen, die proportional zur Schichtdicke ist, wobei das Korngrößenwachstum mit der Schichtdicke allerdings etwas schwächer ist als unterhalb von d_{ec} .

In [115] wird für metallische Schichten, die nicht getempert wurden, ein Wert von 0 für die Wahrscheinlichkeit p der elastischen Streuung eines Elektrons an den Grenzflächen der Schicht angegeben. Dieser Wert wird hier für die Modellierung übernommen.

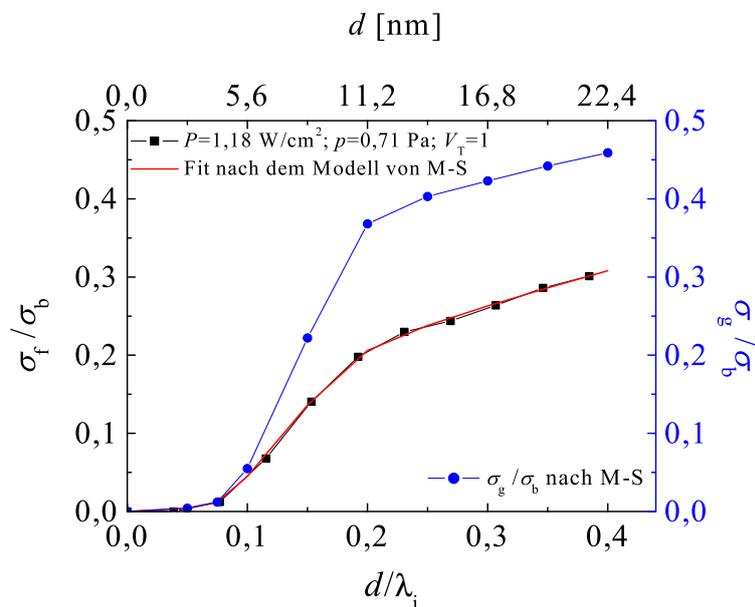


Abbildung 9.2: Modellierung der spezifischen Leitfähigkeit von Ag-Schichten als Funktion der reduzierten Schichtdicke d/λ_i . Dargestellt ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten vom polykristallinen zum einkristallinen Festkörper σ_g/σ_b und das Verhältnis der Leitfähigkeiten einer dünnen polykristallinen Schicht zum einkristallinen Festkörper σ_f/σ_b .

Die Modellierung wird entsprechend den obigen Ausführungen in zwei Abschnitte unterteilt. Zum einen werden Schichtdicken kleiner als d_{ec} und zum anderen größer als d_{ec} betrachtet.

Für Schichtdicken größer als d_{ec} werden für die Parameter R und D aus Gleichung 3.5 Startwerte vorgegeben. Mit diesen Startwerten wird der Parameter α berechnet, und damit wird das bestimmte Integral aus Gleichung

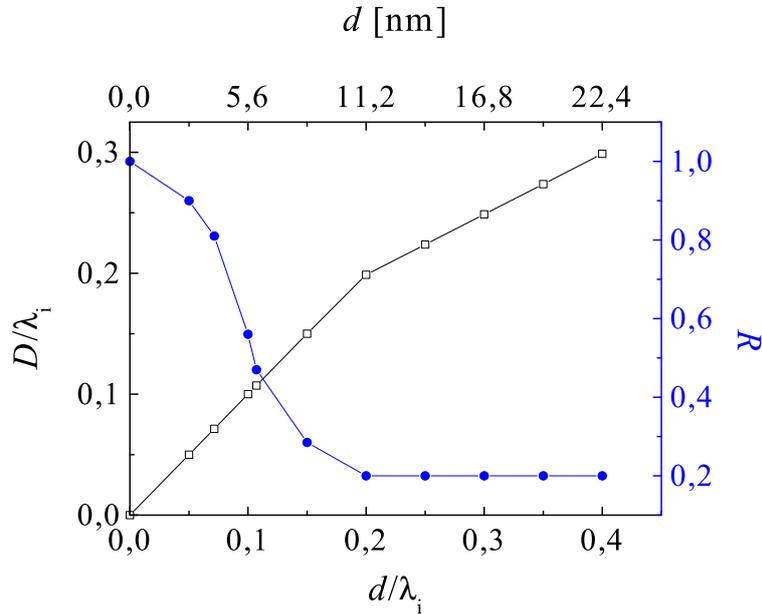


Abbildung 9.3: Der Modellparameter reduzierte Korngröße D/λ_i und der Reflexionskoeffizient R als Funktion der reduzierten Schichtdicke d/λ_i zur Beschreibung der Leitfähigkeit dünner Ag-Schichten.

3.6 numerisch ausgewertet. Die Parameter R und D werden so lange variiert bis ein Minimum in der Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten erreicht ist. Diese beiden Parameter sind voneinander unabhängig. Durch R verändert sich nur der Absolutwert der spezifischen Leitfähigkeit, der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke (Steigung m_{ec} aus Abbildung 9.1) bleibt unverändert. Dagegen ändert sich mit D der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke.

Bei Schichtdicken kleiner als d_{ec} wird der Parameter D entsprechend den obigen Ausführungen gleich der Schichtdicke gesetzt. Mit einem Startwert für R wird wiederum α berechnet, und damit das Integral 3.6 numerisch ausgewertet. R wird variiert bis ein Minimum in der Abweichung zwischen Messwert und berechnetem Wert erreicht ist.

Eine solche Modellrechnung wurde für den in der Abbildung 9.2 dargestellten Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke exemplarisch durchgeführt. Die Modellparameter, die auf diese Weise ermittelt wurden, sind in der Abbildung 9.3 dargestellt. Nach dieser Rechnung sinkt der Parameter R für die Wahrscheinlichkeit der Reflexion eines Leitungselektrons an Korngrenzen mit wachsendem Verhältnis aus Schichtdicke d und mittlerer freier Weglänge der Elektronen λ_i von 1 auf 0,2 bei

$d/\lambda_i = 0,2$. Oberhalb von $d/\lambda_i = 0,2$, was für Ag nach Tabelle 3.1 einer Schichtdicke von 11,2 nm entspricht, bleibt R konstant. Dieses Verhalten für R lässt sich aus dem Schichtwachstum von Ag erklären. Da im Anfangsstadium des Schichtwachstums von Ag auf PET ein Inselwachstum auftritt, ist zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit R für die Reflexion eines Leitungselektrons an den Korngrenzen in diesem Stadium sehr hoch ist und mit dem Zusammenwachsen der Inseln deutlich abnimmt, bis sie sich schließlich bei einer geschlossenen Schicht nicht mehr ändern sollte. Der Verlauf der Korngröße mit der Schichtdicke, wie er in diesem Modell für Schichtdicken oberhalb von d_{ec} berechnet wurde, ist in Übereinstimmung mit den XRD-Untersuchungen aus Abschnitt 6.4. Für Schichtdicken kleiner als d_{ec} wurde die Korngröße explizit vorgegeben.

Bei bekannter Korngröße, entsprechend den Ergebnissen aus dem vorigen Abschnitt, lässt sich nach Gleichung 3.5 das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit des polykristallinen zum einkristallinen Festkörper σ_g/σ_b berechnen, wie es in Abbildung 9.2 gezeigt ist. Die polykristalline Struktur reduziert also bei $d/\lambda_i = 0,4$ die Leitfähigkeit auf 46 % des Wertes vom einkristallinen Festkörper. Durch die Grenzflächen der Schicht erfolgt eine weitere Reduzierung auf 31 % des Festkörperwertes.

9.3 Elektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessparametern

Bei Variation der Prozessparameter bei der Schichtabscheidung entsprechend Tabelle 8.2 auf Seite 85 ergibt sich die in Abbildung 9.4 dargestellte Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Schichtdicke.

Die anhand der Abbildung 9.1 eingeführten Parameter sind für die in Abbildung 9.4 gezeigten Kurven berechnet und in der Abbildung 9.5 dargestellt.

Bei wachsender Sputterleistung verschiebt sich der Schwellwert für das Einsetzen der Leitfähigkeit zu kleineren Schichtdicken, ebenso der Knickpunkt d_{ec} . Für die höchste Sputterleistung ist die Steigung m_{ep} vor dem Knickpunkt d_{ec} am größten und nach dem Knickpunkt am kleinsten. Das hat zur Folge, dass zur Abscheidung einer Schicht mit hoher Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke kleiner als d_{ec} eine hohe Sputterleistung erforderlich ist, während sich für Schichten mit einer Dicke größer als d_{ec} dieser Trend umkehrt.

Bei einem Anstieg des Prozessdrucks während der Schichtabscheidung steigt sowohl d_{ep} als auch d_{ec} deutlich an. Die Steigung m_{ec} nach dem Knickpunkt steigt mit wachsendem Prozessdruck ebenfalls an, während die Steigung für Schichtdicken kleiner als d_{ec} bei 0,71 Pa ein Maximum aufweist. Als Folge davon ist beispielsweise die Leitfähigkeit für eine 17,5 nm dicke Ag-Schicht um 25 % höher, wenn sie bei 0,71 Pa statt bei 0,35 Pa abgeschie-

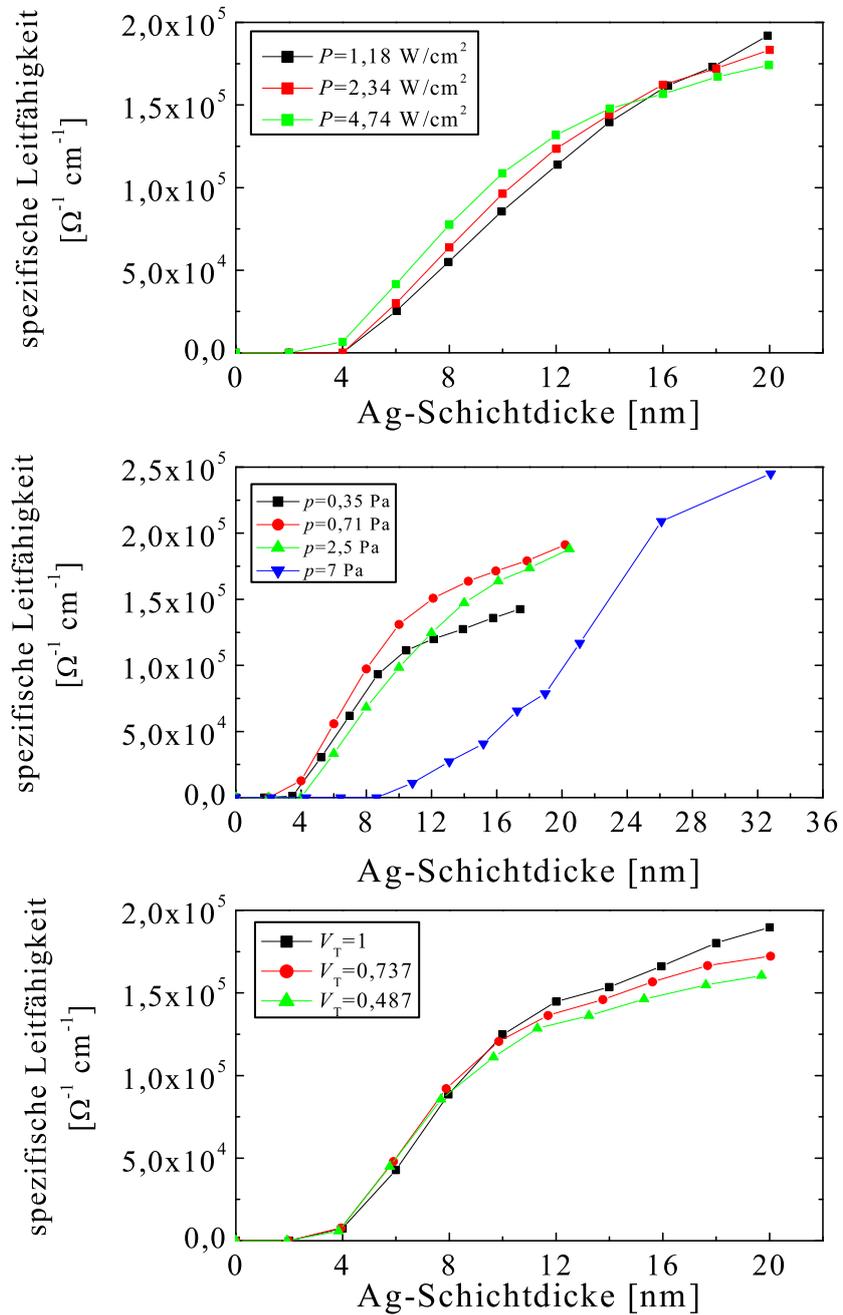


Abbildung 9.4: Einfluss der Prozessparameter P , p und V_T auf die spezifische Leitfähigkeit von Ag-Schichten.

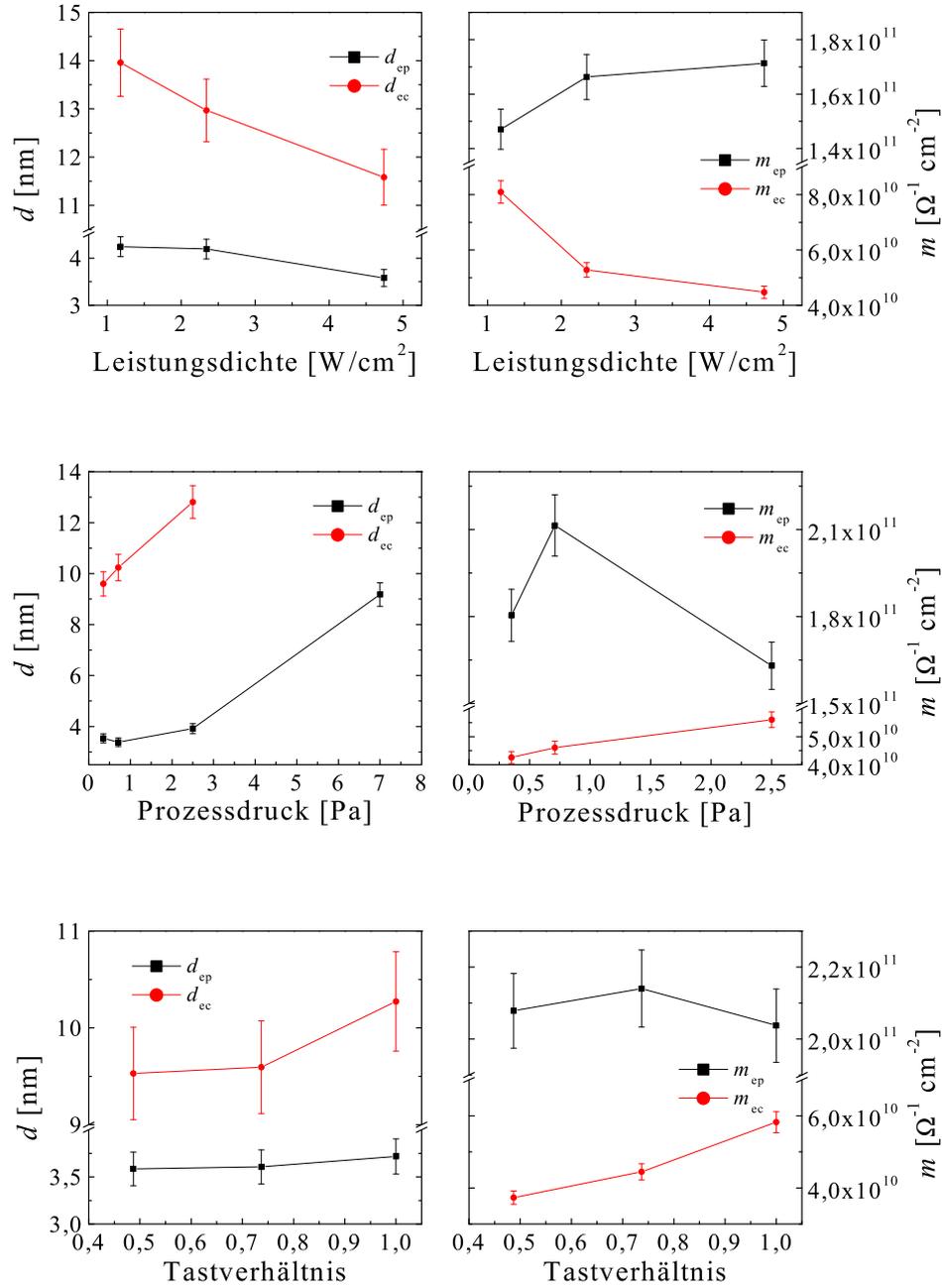


Abbildung 9.5: Einfluss der Prozessparameter P , p und V_T auf die Parameter d_{ep} , d_{ec} , m_{ep} und m_{ec} .

den wird.

Bei Verringerung des Tastverhältnisses von 1 auf 0,487 bleiben sowohl die Parameter d_{ep} als auch d_{ec} innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen unverändert. Es zeigt sich aber ein deutliches Absinken der Steigung m_{ec} nach dem Knickpunkt d_{ec} , was zu reduzierter Leitfähigkeit bei größeren Schichtdicken mit abnehmendem Tastverhältnis führt. Bei einer Schichtdicke von 20 nm hat eine Reduzierung des Tastverhältnisses von 1 auf 0,487 eine Reduzierung der spezifischen Leitfähigkeit um 15 % zur Folge.

Ein Vergleich der elektrisch und optisch bestimmten Parameter d_{ep} und d_{op} für die Perkolationsschwelle aus den Abbildungen 8.8 und 9.5 zeigt eine gute Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Der Parameter d_{ec} ist eindeutig mit dem Schwellwert für die geschlossene Schicht d_{oc} korreliert, liegt jedoch um $19\% \pm 2\%$ niedriger als d_{oc} . Eine Ausnahme bilden lediglich die Schichten, die mit gepulster Energieeinspeisung abgeschieden wurden, hier liegt der Parameter d_{ec} um 30 % unter dem Schwellwert für die geschlossene Schicht. Aufgrund der Übereinstimmung in den Parametern für die Perkolationsschwelle bzw. der Korrelation von d_{ec} mit dem Schwellwert für die geschlossene Schicht d_{oc} soll an dieser Stelle auf die Diskussion der optischen Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessparametern verwiesen werden, die durch eine Rückführung der Schichteigenschaften auf die Beeinflussung des Schichtwachstums durch die Oberflächendiffusion erklärt wurden. Diese Erklärung gilt analog auch für die elektrischen Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Prozessparametern.

Kapitel 10

Eigenschaften von Ag-Schichten auf verschiedenen Substraten

10.1 Charakterisierung von Innen- und Außenseite des PET-Substrates

Zur Charakterisierung der Außen- und Innenseite des Substrates wurde das in Abschnitt 5.2.4 beschriebene Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet. Die entsprechenden Aufnahmen sind in der Abbildung 10.1 dargestellt.

Auf beide Seiten des PET-Substrates wurde eine Ag-Schicht mit einer Dicke von 24 nm aufgebracht. Dazu wurden zwei Abschnitte des Substrates in passender Orientierung aneinandergeklebt, damit die Ag-Schicht ohne Prozessunterbrechung und Zwischenbelüftung auf beide Seiten des Substrates aufgebracht werden konnte. Dies ermöglicht eine optimale Vergleichbarkeit für das Ergebnis der anschließenden Messung des Schichtwiderstands.

Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse bezüglich Mittenrauheitswert R_a , Peakabstand d_P und spezifischer Leitfähigkeit σ sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Oberflächen

Tabelle 10.1: Mittlerer Peakabstand d_P und Mittenrauheitswert R_a der Innen- und Außenseite der Melinex[®] 400 Folie und spezifische Leitfähigkeit einer darauf abgeschiedenen 24 nm dicken Ag-Schicht.

Seite	d_P [nm]	R_a [nm]	σ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
Innen	148	0,5	$2,193 \cdot 10^5$
Außen	195	4,1	$2,137 \cdot 10^5$

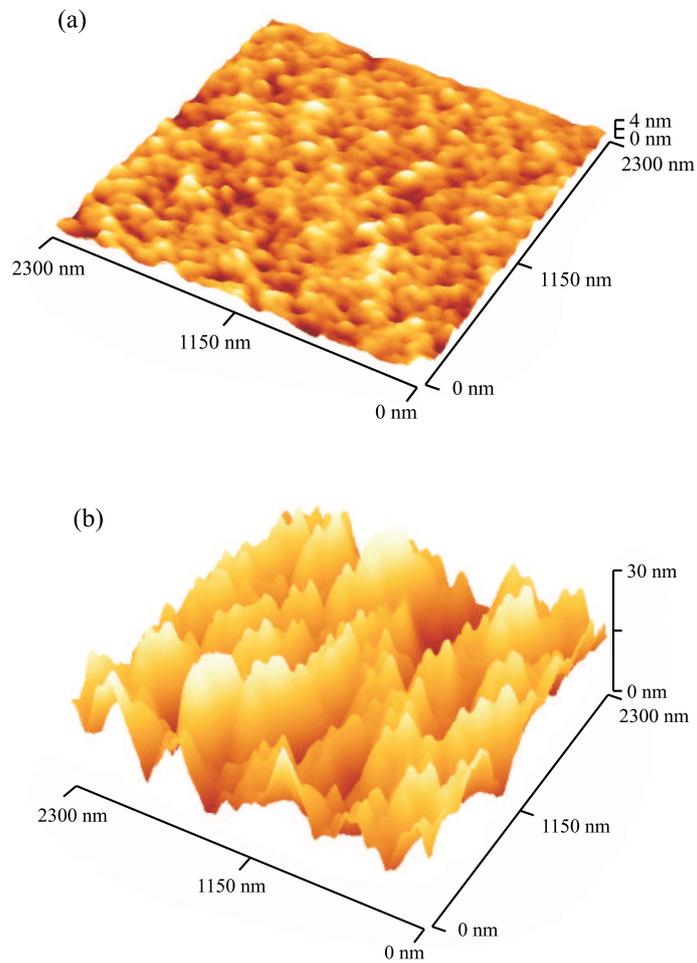


Abbildung 10.1: AFM-Aufnahmen von der Innen- (a) und Außenseite (b) des PET-Substrates.

der Folie ist der um nahezu eine Größenordnung höhere Mittenrauheitswert R_a der Außenseite gegenüber der Innenseite. Dies kann damit erklärt werden, dass die Außenseite des Substrates beim Hersteller mit einer Coronaentladung behandelt wird. Zusätzlich ist der mittlere Peakabstand auf der Außenseite um 32 % höher als auf der Innenseite. Der Unterschied in der spezifischen Leitfähigkeit zwischen der Ag-Schicht auf der Außen- bzw. der Innenseite beträgt jedoch trotz der stark unterschiedlichen Rauheit der Oberfläche nur 2,6 %. Das legt den Schluss nahe, dass die Rauheiten der beiden Oberflächen nur eine untergeordnete Bedeutung für die Schichteigenschaften von Ag haben. Vielmehr kann vermutet werden, dass die Möglichkeiten für chemische Bindungen zwischen der Ag-Schicht und dem Substrat, oder einer evtl. vorher aufgetragenen Unterschicht, das Wachstum und die Ei-

genschaften einer Ag-Schicht wesentlich stärker beeinflussen. Dies soll in den nächsten beiden Abschnitten untersucht und diskutiert werden.

10.2 Schichteigenschaften von Ag auf Unterschichten aus TiO_2 und ZnO

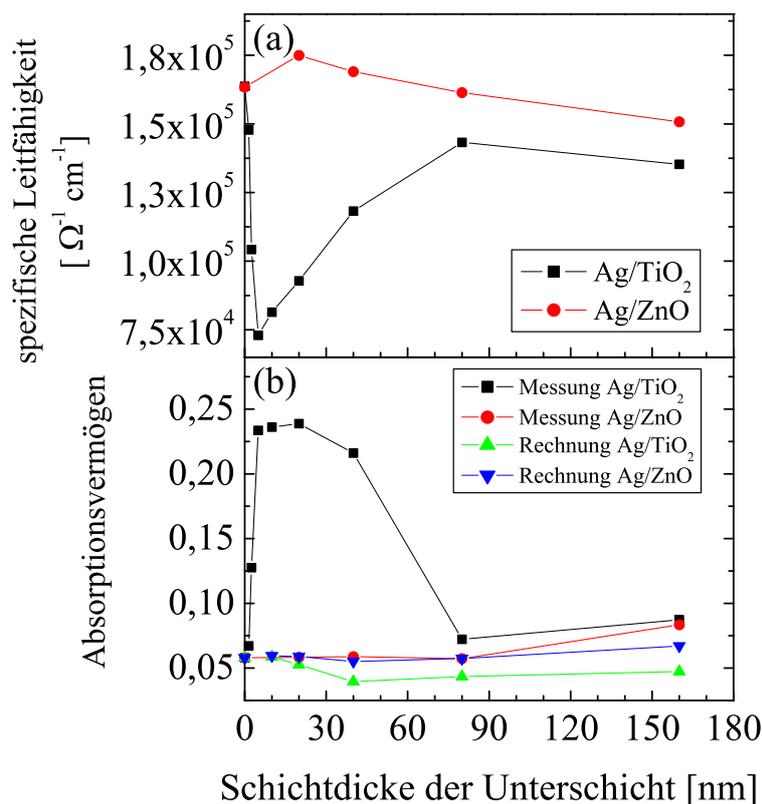


Abbildung 10.2: Spezifische Leitfähigkeit (a) und Absorptionsvermögen (b) einer 17 nm dicken Ag-Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke einer TiO_2 - bzw. ZnO -Unterschicht.

Um den Einfluss verschiedener Unterschichten auf das Wachstum von Ag zu untersuchen, wurden die Materialien TiO_2 und ZnO ausgewählt, da sie häufig Verwendung in Schichtsystemen für optische und elektrische Anwendungen finden. Die Prozessparameter für die Schichtabscheidung sind in der Tabelle 10.2 aufgeführt. Die TiO_2 -Schichten wurden mit der Doppelmagnetronanordnung unter Verwendung des Sinusgenerators abgeschieden. Für die ZnO -Schichten wurde ein Einzelmagnetron mit leistungsgepulster Energieeinspeisung bei einem Tastverhältnis von 0,737 verwendet. Bei der Abscheidung der TiO_2 -Schichten wurde ein Überschuss an Sauerstoff im

Prozessgas verwendet, während bei der Abscheidung von ZnO nur so viel Sauerstoff eingelassen wurde, dass die Schichten bei der Abscheidung gerade vollständig oxidiert wurden. Die Ag-Schichten wurden in beiden Fällen im DC-Verfahren aufgebracht. Es wurden Unterschichten mit einer Dicke bis zu

Tabelle 10.2: Prozessparameter für die Abscheidung der Schichten aus Abbildung 10.2.

Material	$\langle P \rangle$ [W/cm ²]	p_{Ar} [Pa]	O ₂ -Fluss [sccm]
TiO ₂	7,10	0,3	60
ZnO	4,74	1,4	70
Ag	1,18	2,5	-

160 nm abgeschieden und mit einer Ag-Schicht von 17 nm Dicke abgedeckt. Die Doppelschichtsysteme wurden durch Messung des Schichtwiderstands und durch Transmissions- und Reflexionsmessungen charakterisiert.

Bei Variation der Schichtdicke der ZnO-Unterschicht zeigt sich für kleine Schichtdicken zunächst eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit, während für Schichtdicken oberhalb von 20 nm die Leitfähigkeit der darüberliegenden Ag-Schicht wieder abnimmt. Oberhalb einer Dicke von 80 nm für die ZnO-Unterschicht sinkt die spezifische Leitfähigkeit der Ag-Schicht unter den Wert, der auf dem unbeschichteten PET-Substrat erreicht wird.

In Korrelation dazu steht der Verlauf des Absorptionsvermögens im sichtbaren Spektralbereich in Abhängigkeit von der Schichtdicke der ZnO-Unterschicht in Abbildung 10.2 (b). Bis zu einer Schichtdicke von 80 nm der ZnO-Unterschicht stimmen die gemessene und berechnete Absorption überein. Sinkt die Leitfähigkeit unter den Wert, der für die Ag-Schicht auf der unbeschichteten Folie gemessen wird, dann steigt gleichzeitig das Absorptionsvermögen über den berechneten Wert an.

Bei einer Unterschicht aus TiO₂ sinkt die Leitfähigkeit der Ag-Schicht zunächst bis zu einer TiO₂-Schichtdicke von 5 nm auf 45 % des Wertes für Ag auf der unbeschichteten Folie. Bei weiter steigender TiO₂-Schichtdicke steigt die Leitfähigkeit der Ag-Schicht wieder an und erreicht bei 80 nm Dicke der Unterschicht 88 % des Ausgangswertes. Für größere Schichtdicken der TiO₂-Unterschicht sinkt die Leitfähigkeit wieder leicht ab, vergleichbar mit dem Verhalten der Leitfähigkeit für Ag auf der ZnO-Unterschicht. Mit dem starken Absinken der Leitfähigkeit bei einer Dicke der TiO₂-Unterschicht von 5 nm ist ein starker Anstieg der Absorption auf das 4,5fache des berechneten Wertes verbunden, wie dies für nicht geschlossene Ag-Schichten charakteristisch ist. Bis zu einer Schichtdicke von 80 nm TiO₂ sinkt die Absorption dann wieder ab, was auch mit einem Anstieg der Leitfähigkeit verbunden ist. Die Absorption bleibt jedoch für Schichtdicken der TiO₂-Unterschicht

von mehr als 80 nm etwa doppelt so hoch wie der berechnete Wert. Sowohl das Material als auch die Schichtdicke der Unterschicht haben also entscheidenden Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Ag-Schicht.

Ursache für den charakteristischen Verlauf der Leitfähigkeit der Ag-Schicht in Abhängigkeit von der Dicke der TiO₂-Unterschicht ist die Verschiebung des Schwellwertes für den Übergang von einer nicht geschlossenen zu einer geschlossenen metallischen Ag-Schicht. Dies kann zum einen bedingt sein durch einen mehr oder weniger starken Einfluss der Oberflächenrauheit der Unterschicht auf die Ausbildung der Ag-Inseln im Anfangsstadium des Schichtwachstums. Eine Analyse der Oberflächenrauheit (Tabelle 10.1 und 10.4) ergibt zwar einen deutlichen Anstieg der Oberflächenrauheit bis zu einer Schichtdicke von 5 nm um den Faktor 5. Bei einer TiO₂-Schichtdicke von 80 nm ist die Oberflächenrauheit jedoch gegenüber der Schichtdicke von 5 nm nicht verändert, der Schichtwiderstand und die Absorption der Ag-Schicht sind jedoch von den Werten bei einer Dicke der Unterschicht von 5 nm deutlich verschieden, so dass die Oberflächenrauheit als Erklärung ausscheidet.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung für die Verschiebung des Schwellwertes für den Übergang von einer nicht geschlossenen zu einer geschlossenen metallischen Ag-Schicht ist die teilweise Oxidation von Ag an der Grenzfläche zwischen Ag und der Unterschicht. Da Ag₂O ein Isolator ist [14], wird so die effektive Dicke der metallischen Ag-Schicht reduziert und eine geschlossene metallische Schicht erst bei größerer Gesamtdicke der Ag-Schicht erreicht.

Da die TiO₂-Schichten im Sauerstoffüberschuss abgeschieden wurden, kann der Sauerstoff zur Oxidation der untersten Lagen der Ag-Schicht zum einen aus der TiO₂-Schicht kommen, wo er an Korngrenzen, Zwischengitterplätzen oder Fehlstellen lokalisiert sein kann. Solange die TiO₂-Schicht noch nicht geschlossen ist, können zum anderen aber auch negativ geladene Sauerstoffionen, die mit hoher Energie auf die Folie auftreffen, aufgrund ihrer hohen Reaktivität dort zur Zerstörung von Molekülketten führen. Damit wird die Möglichkeit für eine chemische Bindung zwischen den nachfolgend aufgebrachtten Ag-Atomen und der PET-Folie erhöht [12]. Zusätzlich können in oberflächennahen Bereichen des Substrates implantierte Sauerstoffionen oder -moleküle zur unteren Grenzfläche der Ag-Schicht diffundieren und so eine Oxidation bewirken.

Wenn die Ag-Schicht durch eine Funktionalisierung der PET-Oberfläche und aus dem PET herausdiffundierenden Sauerstoff beeinflusst wird, dann sollte dieser Einfluss mit zunehmender Schichtdicke der TiO₂-Unterschicht zunächst zunehmen, da die Verweilzeit des Substrates im Plasma größer wird. Bei weiter zunehmender TiO₂-Schichtdicke tritt dann eine zunehmende Bedeckung der Substratoberfläche mit TiO₂ auf, welche die Diffusion des Sauerstoffs zur unteren Grenzfläche der Ag-Schicht wieder einschränkt. Zum anderen bestehen damit auch weniger Möglichkeiten für eine direkte

chemische Bindung zwischen Ag und dem PET-Substrat.

Durch den Einfluss des Sauerstoffs sollte also bei wachsender Dicke der TiO₂-Unterschicht ein Minimum in der Leitfähigkeit der darauf abgeschiedenen Ag-Schicht auftreten und zwar bevor die TiO₂-Schicht geschlossen ist. Eine geschlossene TiO₂-Schicht ist etwa ab einer Dicke von 20 nm zu erwarten. Dies ergibt sich aus der Rautiefe der Schichten, die durch AFM-Untersuchungen in Abschnitt 10.3 ermittelt wurde. Der gemessene Verlauf der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke der TiO₂-Unterschicht lässt sich also durch die teilweise Oxidation der Ag-Schicht, wie sie im obigen Abschnitt beschrieben wurde, erklären.

Ein Schluss aus den obigen Ausführungen ist, dass bei einer Verringerung des Sauerstoffüberschusses bei der TiO₂-Schichtabscheidung das Absinken der Ag-Leitfähigkeit bei kleinen Schichtdicken der TiO₂-Unterschicht reduziert werden sollte. Dies wird im Abschnitt 10.3 untersucht.

Ein direkter Nachweis von Ag₂O an der Grenzfläche von Ag und TiO₂ anhand einer Tiefenprofilanalyse ist wegen der Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber geladenen Teilchen nicht möglich [14]. Wegen der großen Rautiefe der TiO₂-Schicht von 20 nm, liegt an der Grenze von TiO₂ und Ag ein breiter Übergangsbereich vor und keine scharfe Grenzfläche. Es ist daher auch eine Tiefenprofilanalyse mittels SIMS nicht gut geeignet, um Sauerstoff in der Ag-Schicht nachzuweisen. Mittels SIMS-Analyse nachgewiesener Sauerstoff kann wegen der Durchmischung von TiO₂ und Ag an der Grenzfläche auch vom Ti stammen.

Der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient von Ag₂O werden für eine Wellenlänge von 680 nm angegeben mit $n = 2,5$ bzw. $k = 0,11$ [14]. Nimmt man bei einer Schichtdicke der TiO₂-Unterschicht von 20 nm und einer Deckschichtdicke von 17 nm Ag an, dass 5 nm Ag zu Ag₂O oxidiert werden, dann steigt die berechnete Absorption von 5 % auf 5,7 %. Der oxidierte Teil der Ag-Schicht trägt damit nicht wesentlich zur Absorption bei. Die hohe gemessene Absorption in Abbildung 10.2 ist daher so zu erklären, dass durch die teilweise Oxidation der verbleibende metallische Teil der Ag-Schicht nicht mehr geschlossen ist und die für nicht geschlossene Schichten typische hohe Absorption zeigt, wie dies bereits in Abschnitt 8.2 dargestellt wurde.

Mit den Parametern aus Tabelle 10.2 wurden ebenfalls Proben hergestellt mit einer konstanten Dicke der Unterschicht von 20 nm, wobei dann die Dicke der darüberliegenden Ag-Schicht variiert wurde. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und die Absorptionsdaten dieser Doppelschichtsysteme sind in der Abbildung 10.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Mindestschichtdicke für den Einsatz der Leitfähigkeit als auch der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Ag-Schichtdicke stark von der Unterschicht abhängen. Bei einer ZnO-Unterschicht liegt der Einsatzpunkt für die Leitfähigkeit zwar höher als bei unbeschichtetem PET, dagegen ist aber der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke wesentlich

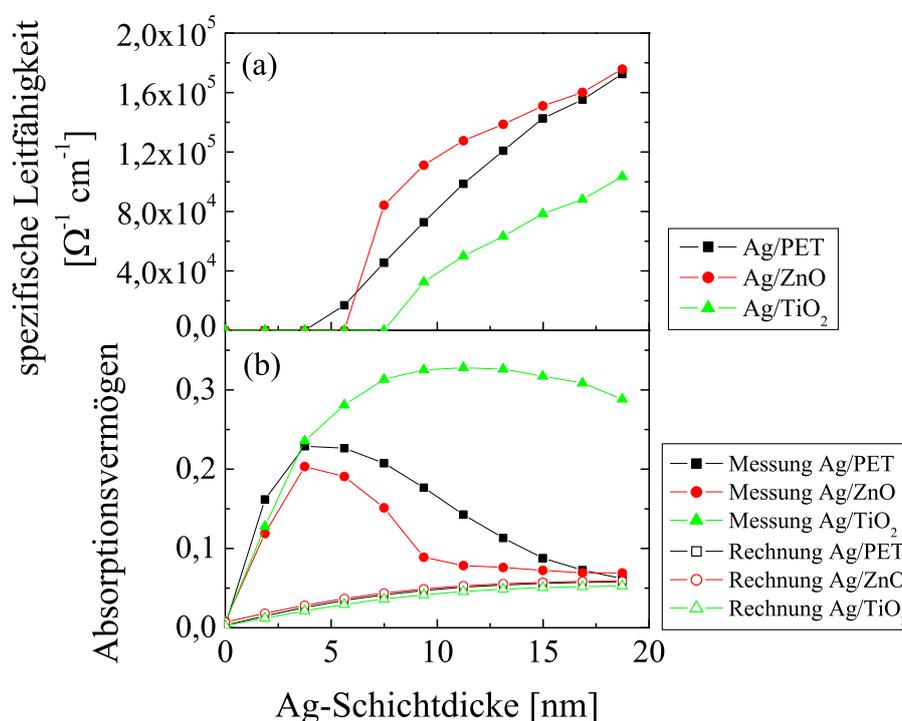


Abbildung 10.3: Spezifische Leitfähigkeit (a) und Absorptionsvermögen (b) von Ag in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei verschiedenen Unterschichten.

steiler, so dass bei 9 nm Ag/20 nm ZnO die Leitfähigkeit um 53 % höher ist als ohne ZnO-Unterschicht. Für höhere Schichtdicken wird der Unterschied in der Leitfähigkeit wieder geringer, so dass ab 17 nm Ag/20 nm ZnO kein signifikanter Unterschied mehr zur reinen Ag-Schicht besteht. Bei Verwendung einer 20 nm dicken TiO₂-Unterschicht hingegen liegt der Einsatzpunkt der Leitfähigkeit vergleichsweise hoch, zusätzlich ist der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke relativ flach, so dass die Leitfähigkeit bei 19 nm Ag/20 nm TiO₂ gegenüber der reinen Ag-Schicht um 40 % reduziert ist.

Das Absorptionsvermögen der Schichten, dargestellt in der Abbildung 10.3 (b) ist wie bei Ag-Schichten ohne Unterschicht deutlich mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen korreliert. Insbesondere für eine TiO₂-Unterschicht spiegelt sich der schwache Anstieg der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke in in einem sehr breiten Absorptionsmaximum wider. Bei einer ZnO-Unterschicht ist entsprechend der steile Anstieg der Leitfähigkeit korreliert mit einem raschen Absinken der Absorption mit zunehmender Schichtdicke.

10.3 Schichteigenschaften von Ag bei Variation der Abscheideparameter der Unterschicht

Bei der Abscheidung von TiO₂ mittels Magnetronspütern tritt das in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Hystereseverhalten deutlich in Erscheinung. In der Abbildung 10.4 (a) ist dazu der Zusammenhang zwischen der Intensität I der Plasmaemission und dem Sauerstoff-Fluss dargestellt. Zur Prozessregelung wurde ein Linienfilter mit einer Zentralwellenlänge $\lambda_0 = 500$ nm und einer Halbwertsbreite $HW=10$ nm verwendet. Die intensivsten Emissionslinien in diesem Wellenlängenbereich sind in Tabelle 10.3 aufgeführt, sie rühren von neutralen Ti-Atomen her.

Tabelle 10.3: Wellenlängen λ der Emissionslinien neutraler Ti-Atome mit Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ki} und den zugehörigen Energieniveaus [116].

λ [nm]	A_{ki}	E_i [eV]	E_k [eV]
498,1732	0,660	0,848419	3,336503
499,1067	0,584	0,835995	3,319425
499,9504	0,527	0,825859	3,305098
500,7209	0,492	0,818140	3,293565
501,4185	0,053	0,000000	2,471980

Für die Abscheidung der TiO₂-Schichten wurden drei verschiedene Arbeitspunkte gewählt, die in der Abbildung 10.4 (a) farblich gekennzeichnet sind. Der erste Arbeitspunkt mit einem Sauerstoff-Fluss von 22 sccm und einer Beschichtungsrate von 20,5 nm · m/min liegt im Übergangsmodus, während die anderen beiden mit einem Sauerstoff-Fluss von 30 sccm und 60 sccm und Beschichtungsraten von 6,5 nm · m/min bzw. 6,0 nm · m/min im reaktiven Modus liegen (vgl. Abschnitt 4.2.2). In den drei erwähnten Arbeitspunkten wurden TiO₂-Schichten unterschiedlicher Dicke bis zu einer Maximaldicke von 160 nm abgeschieden und mit einer Ag-Schicht von 17 nm Dicke abgedeckt. Die Ag-Schicht wurde mit $P = 4,74$ W/cm² und $p = 2,5$ Pa abgeschieden.

Bei TiO₂-Schichten, die im ersten Arbeitspunkt abgeschieden wurden, zeigt die darüberliegende Ag-Schicht eine spezifische Leitfähigkeit, die größer oder gleich dem Wert ohne TiO₂-Unterschicht ist. Bis zu einer Schichtdicke von 2,5 nm TiO₂ steigt die Leitfähigkeit der darüberliegenden Ag-Schicht schwach an und fällt dann bis zu einer Schichtdicke von 40 nm wieder auf den Ausgangswert ohne TiO₂-Unterschicht zurück. Mit zunehmender Schichtdicke erfolgt wieder ein schwacher Anstieg. Mit zunehmendem Sauerstoffüberschuss bei der TiO₂-Schichtabscheidung zeigt sich auch ein

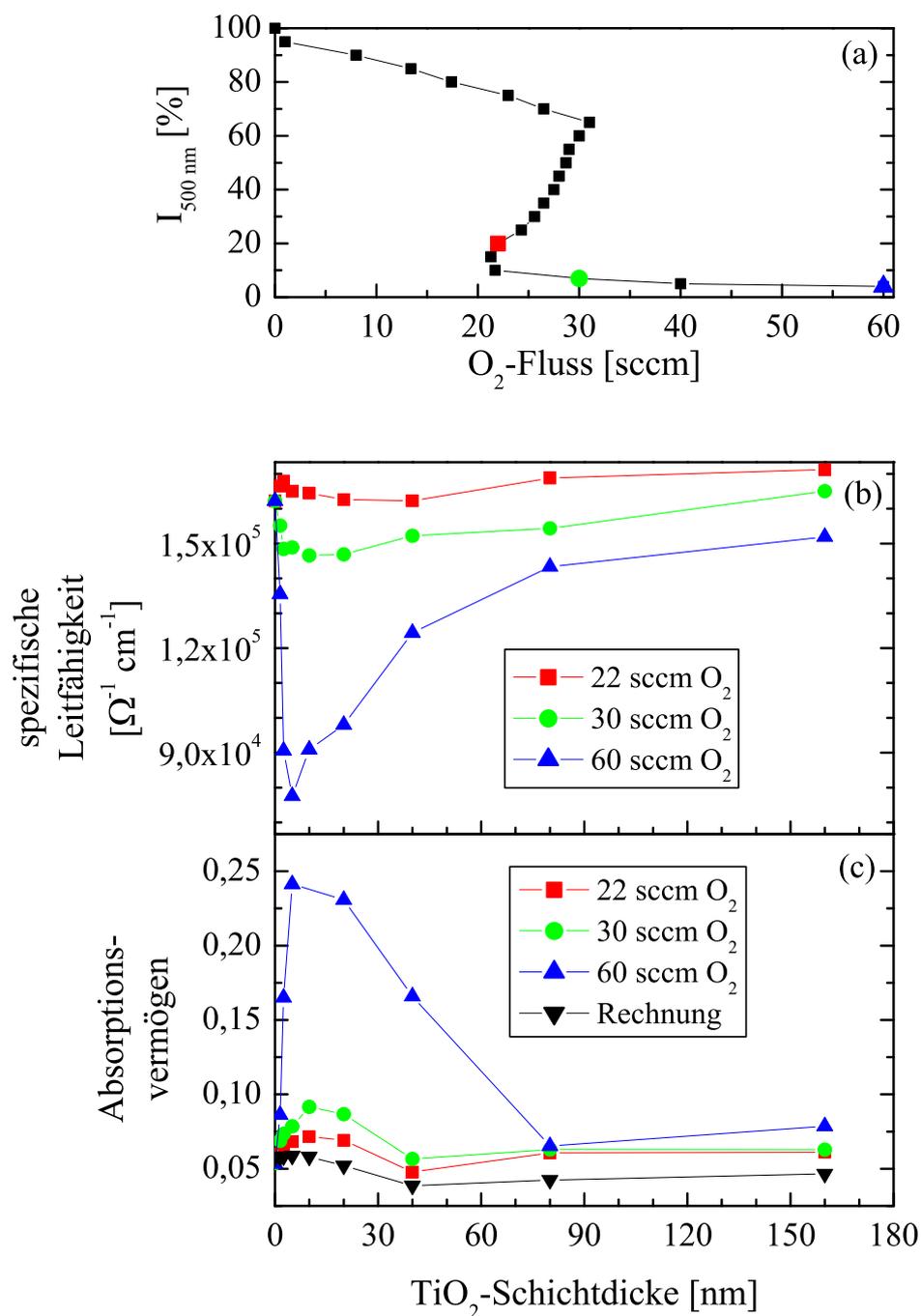


Abbildung 10.4: Prozessführung bei der Abscheidung von TiO_2 (a) und Daten für die Leitfähigkeit (b) und Absorption (c) von 17 nm Ag auf TiO_2 als Funktion der TiO_2 -Schichtdicke.

Absinken der spezifischen Leitfähigkeit der Ag-Schicht. Insbesondere bei geringen TiO₂-Schichtdicken bis zu einer Dicke von 5 nm erfolgt hier ein steiles Absinken der Leitfähigkeit der Ag-Schicht. Bei größeren Schichtdicken der TiO₂-Unterschicht steigt die Leitfähigkeit wieder an und erreicht für den Arbeitspunkt mit 30 sccm Sauerstoff wieder den Ausgangswert, während bei der Verwendung von 60 sccm die spezifische Leitfähigkeit bei einer Unterschichtdicke von 160 nm TiO₂ noch um 6 % unter dem Vergleichswert ohne TiO₂-Unterschicht liegt.

Neben der spezifischen Leitfähigkeit wurde auch die mittlere Absorption im sichtbaren Spektralbereich aus Transmissions- und Reflexionsspektren bestimmt. Mit wachsender Dicke der TiO₂-Unterschicht steigt auch die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Absorptionsvermögen, bis bei einer TiO₂-Dicke zwischen 10 nm und 20 nm ein Maximum erreicht ist. Dieses Maximum ist umso größer, je höher der Sauerstoffüberschuss bei der Schichtabscheidung der TiO₂-Unterschicht ist. Für die mit 60 sccm abgeschiedene TiO₂-Schicht wird dabei für die darüberliegende Ag-Schicht ein Wert der Absorption von 24 % erreicht. Mit weiter wachsender Dicke der TiO₂-Unterschicht sinkt das Absorptionsvermögen wieder ab, es ist dann kaum noch abhängig vom Arbeitspunkt bei dem die TiO₂-Unterschicht abgeschieden wurde. Insbesondere für TiO₂-Schichtdicken bis 80 nm besteht eine Korrelation zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Absorptionsvermögen der darüberliegenden Ag-Schicht. Eine geringe spezifische Leitfähigkeit ist mit einem hohen Absorptionsvermögen verbunden und umgekehrt.

Um Hinweise auf die Ursache der Unterschiede in der Leitfähigkeit von Ag-Schichten auf den verschiedenen TiO₂-Schichten zu erhalten, wurden ausgewählte TiO₂-Unterschichten mit dem AFM untersucht (siehe Abbildungen 10.5 und 10.6). Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse der AFM-Bilder sind mit den Werten für die spezifische Leitfähigkeit der darauf abgeschiedenen Ag-Schicht in der Tabelle 10.4 zusammengefasst.

Tabelle 10.4: Mittlerer Peakabstand d_P und Mittenrauheitswert R_a von TiO₂-Schichten mit unterschiedlicher Dicke d , bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Prozessgas während der Abscheidung und spezifische Leitfähigkeit σ einer darauf abgeschiedenen 17 nm dicken Ag-Schicht.

O ₂ -Fluss [sccm]	d [nm]	d_P [nm]	R_a [nm]	σ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]
60	5	77	2,6	$0,776 \cdot 10^5$
60	80	86	2,6	$1,434 \cdot 10^5$
22	2,5	79	1,1	$1,680 \cdot 10^5$
22	30	74	1,0	$1,621 \cdot 10^5$
22	80	69	1,1	$1,688 \cdot 10^5$

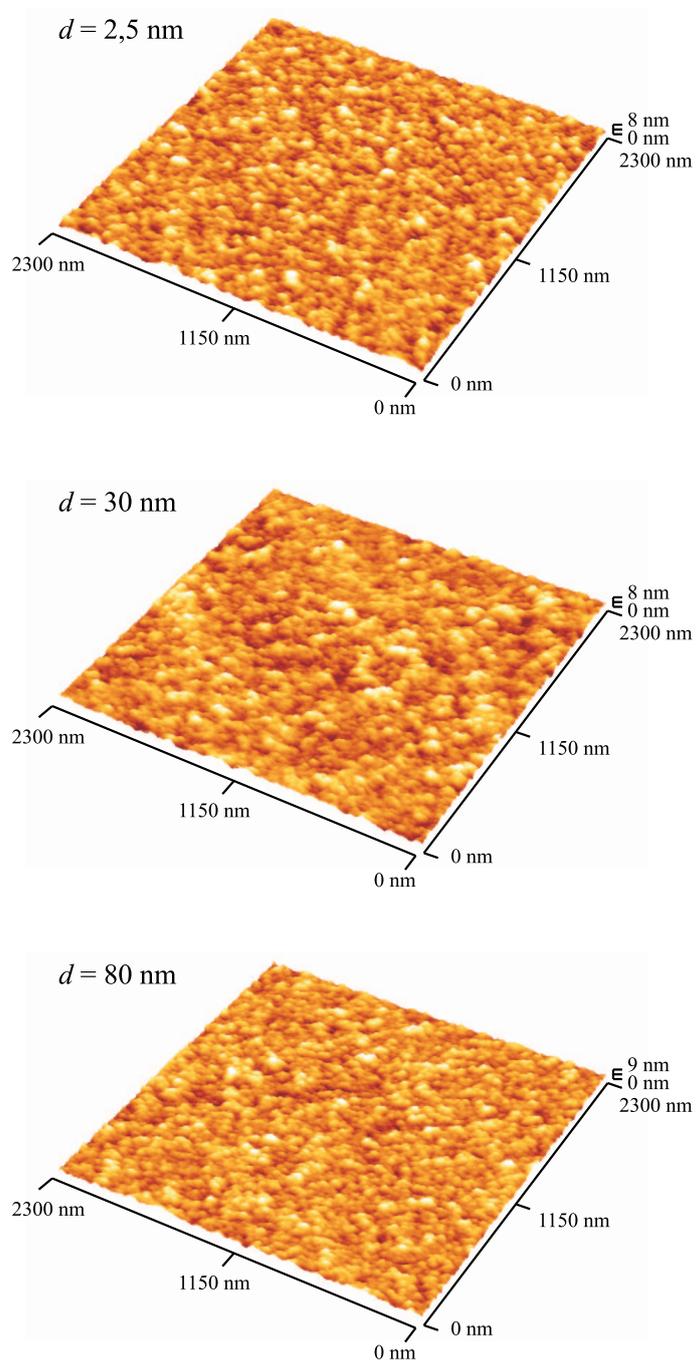


Abbildung 10.5: AFM-Aufnahmen von TiO_2 -Schichten unterschiedlicher Dicke, abgeschieden mit 22 sccm O_2 .

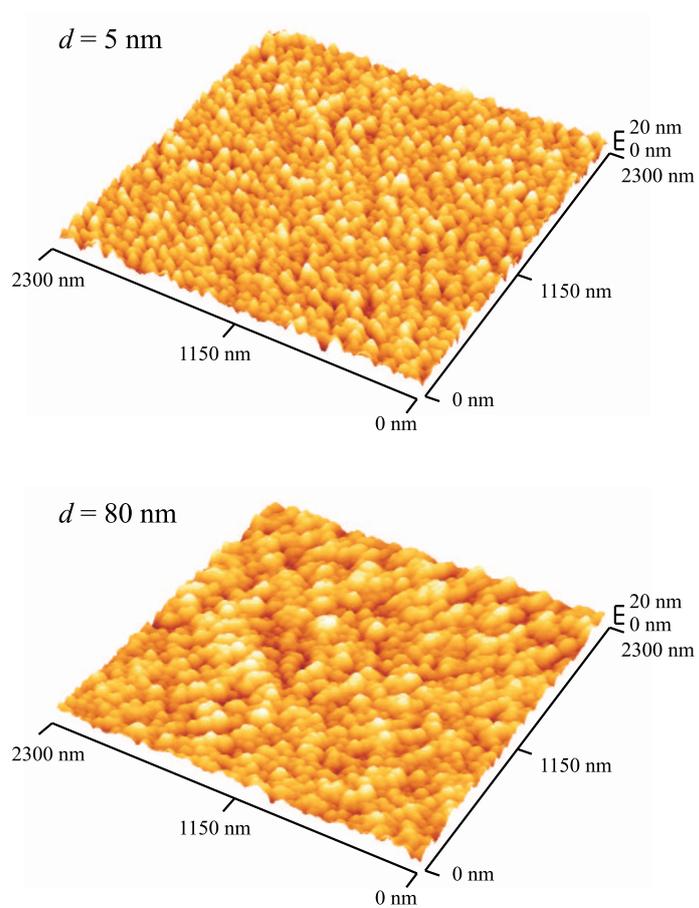


Abbildung 10.6: AFM-Aufnahmen von TiO₂-Schichten unterschiedlicher Dicke, abgeschieden mit 60 sccm O₂.

Für die mit 60 sccm abgeschiedenen TiO_2 -Unterschichten wurde eine AFM-Analyse bei einer Schichtdicke von 5 nm und 80 nm durchgeführt, hier unterscheidet sich die spezifische Leitfähigkeit der darauf abgeschiedenen Ag-Schicht um den Faktor 1,8. Die Oberflächenanalyse ergibt für den Peakabstand d_P eine leichte Erhöhung um 12 % bei größerer Schichtdicke, der Mittenrauheitswert R_a ändert sich allerdings nicht. Für die mit 22 sccm abgeschiedenen Schichten sinkt der Peakabstand d_P mit wachsender Schichtdicke leicht ab, während auch hier der Mittenrauheitswert im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert bleibt. Die Ergebnisse der Oberflächenanalyse der TiO_2 -Schichten zeigen keine deutliche Korrelation mit dem Schichtwiderstand der darauf abgeschiedenen Ag-Schicht. Dies zeigt, dass die chemische Beschaffenheit der Oberfläche die Schichteigenschaften von Ag wesentlich stärker beeinflusst als die Oberflächentopographie.

Aus diesem Grund wurden mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen energie-selektiven Massenspektrometer die negativen Sauerstoffionen, die aus dem Plasma auf das Substrat auftreffen analysiert. Die Energieverteilung für O_2^- -Ionen ist in der Abbildung 10.7 dargestellt. Für O^- -Ionen findet man qualitativ die gleiche Energieverteilung, nur die absoluten Zählraten unterscheiden sich.

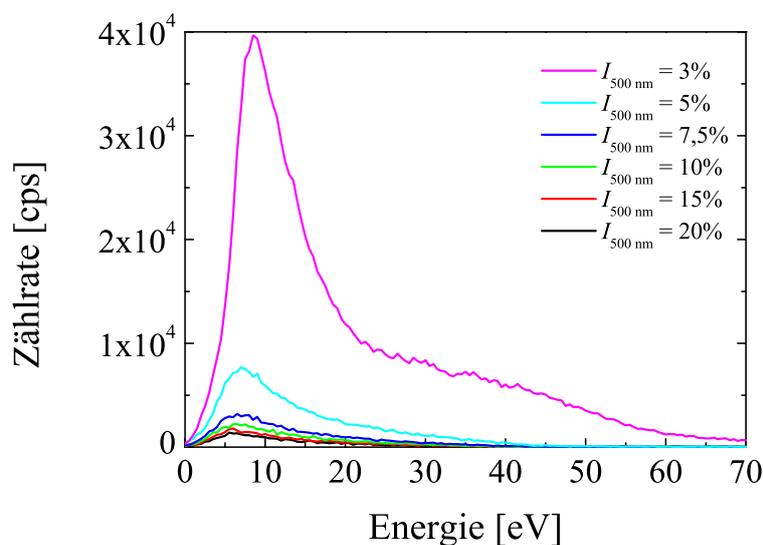


Abbildung 10.7: Energieverteilung von O_2^- -Ionen in der Substratebene bei der Abscheidung von TiO_2 .

Es zeigt sich, dass ausgehend vom Arbeitspunkt mit $I_{500 \text{ nm}} = 20\%$ je weiter der Arbeitspunkt in den reaktiven Modus verschoben wird, sowohl die mittlere Energie der Sauerstoffionen als auch deren Stromdichte auf dem Substrat zunimmt (siehe Abbildung 10.8). Neben der Zunahme von mittlerer

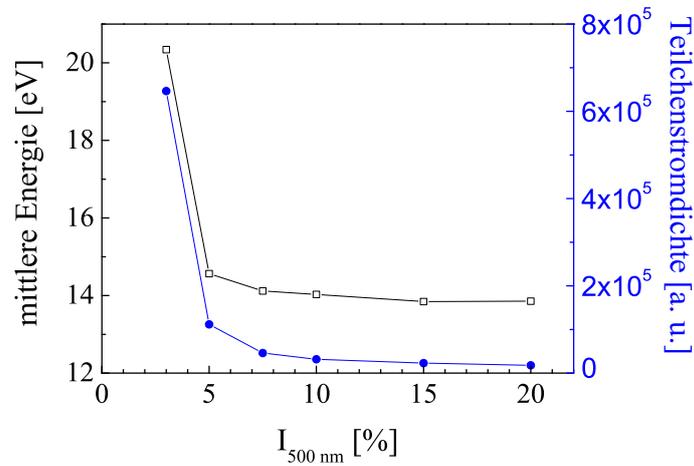


Abbildung 10.8: Mittlere Energie und Teilchenstromdichte von O_2^- -Ionen berechnet aus Abbildung 10.7.

Energie und Stromdichte der Sauerstoffionen nimmt auch die Beschichtungsrate zwischen dem Übergangsbereich und dem reaktiven Bereich um mehr als den Faktor drei ab.

Die Anzahl der pro TiO_2 -Molekül auf die Schicht auftreffenden Sauerstoffionen ist damit umso größer, je weiter der Arbeitspunkt in den reaktiven Bereich verschoben wird. Damit kann sowohl der Verlauf des Schichtwiderstands als auch der Verlauf der Absorption von Ag auf TiO_2 , wie er in Abbildung 10.4 dargestellt ist, erklärt werden.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

Ag wird in Form von dünnen aufgedampften Schichten auf kleinen Substraten schon lange untersucht. Durch die zunehmende Bedeutung der großflächigen Beschichtung von Flachglas und Folien, hat aber das Magnetronsputtern zur Abscheidung von Ag erheblich an Bedeutung gewonnen. Wichtige Anwendungen, in denen großflächig abgeschiedene Ag-Schichten eine Schlüsselfunktion haben, sind beispielsweise transparente Wärmeschutzschichten oder transparente Elektroden für Solarzellen. Bedingt durch den weiten Bereich von optischen und elektrischen Eigenschaften, der durch Schichtsysteme, die auf Ag basieren, abgedeckt werden muss, ist ein grundlegendes Verständnis des Schichtwachstums von Ag und den damit verbundenen optischen und elektrischen Eigenschaften notwendig.

Insbesondere für Ag-Schichten, die auf flexiblen Substraten abgeschieden werden, gibt es bisher in der Literatur keine eingehenden Untersuchungen. In dieser Arbeit wurde daher eine PET-Folie als Substrat verwendet und durch Magnetronsputtern abgeschiedene Ag-Schichten hinsichtlich des Schichtwachstums, der optischen sowie elektrischen Eigenschaften untersucht. Es wurde gerade auf die Untersuchung aller drei Aspekte Wert gelegt, da schon bei der Untersuchung aufgedampfter Schichten widersprüchliche Aussagen zwischen einzelnen Autoren auftraten, die zum Teil darauf zurückzuführen sind, dass nur einer der drei genannten Aspekte untersucht wurde.

Anhand von REM- und AFM-Aufnahmen wurde erstmals das Schichtwachstum von Ag auf PET-Folie untersucht. Die Dicke der Ag-Schichten betrug dabei zwischen 2 nm und 30 nm. Dabei wurde ein Volmer-Weber Wachstum festgestellt. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass sowohl die Perkolationschwelle, als auch die nominelle Dicke, bei der sich die Ag-Schicht schließt, stark davon abhängen bei welchem Prozessdruck die Schichten abgeschieden werden und wie hoch die eingespeiste Leistung zur Zerstäubung ist. Weiterhin hat sich gezeigt, dass bei gepulster Energieeinspeisung auch

das Tastverhältnis einen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat. Es wurde eine Variation der Perkolationsschwelle im Intervall von 3,4 nm bis 9 nm gefunden, während sich der Schwellwert für die geschlossene Schicht im Intervall von 12 nm bis 23 nm bewegt. Diese Variationen konnten erklärt werden durch den Energieeintrag auf das Substrat, bezogen auf die Zahl der abgeschiedenen Ag-Atome, und die daraus resultierende Beeinflussung der Oberflächendiffusion der Ag-Adatome. Je höher der Energieeintrag pro abgeschiedenes Ag-Atom ist, umso höher wird auch die Substrattemperatur, was die Oberflächendiffusion begünstigt. Eine erhöhte Gastemperatur, die sich bei hohen Beschichtungsraten durch Stöße zwischen den gesputterten Ag-Atomen und dem Arbeitsgas einstellt, bewirkt eine erhöhte Energie der auftreffenden Ag-Atome, was die Oberflächendiffusion weiter fördert. Des Weiteren werden bei höherer Beschichtungsrate aber auch die Oberflächenatome schneller durch die nächste Lage überdeckt, was die Oberflächendiffusion wieder hemmt. Das Wechselspiel der drei genannten Faktoren bestimmt das Schichtwachstum und damit auch die optischen und elektrischen Eigenschaften der Schicht.

XRD-Analysen von Ag-Schichten mit einer Dicke zwischen 10 nm und 60 nm haben ergeben, dass das Korngrößenwachstum für Schichtdicken größer als 20 nm verringert wird, wenn der Prozessdruck oder das Tastverhältnis bei gepulster Leistungseinspeisung reduziert wird.

Der Energieeintrag auf das Substrat durch die kondensierenden Ag-Atome, vom Target rückgestreute Ar-Atome und durch die Plasmastrahlung wurde in dieser Arbeit berechnet, für die Beiträge der Ionen des Arbeitsgases und der Elektronen wurden qualitative Annahmen entsprechend bekannten Ergebnissen aus der Literatur gemacht. Für weitere Untersuchungen wäre es wünschenswert diese Beiträge zu bestimmen. Dazu muss insbesondere das Plasmapotential und die Iontemperatur, sowie die Elektronentemperatur bestimmt werden. Hierzu sind Langmuirsonden-Messungen erforderlich, die jedoch aufgrund des starken Magnetfeldes in der Nähe der Targetoberfläche nicht unproblematisch sind. Weiterhin ist der Ionenstrom auf das Substrat zu ermitteln. Eine Bestimmung des gesamten Energieeintrags auf das Substrat mittels kalorimetrischer Messungen könnte anhand von Messungen der Temperatur im Vor- und Rücklauf des Kühlwassers der Kühlwalze erfolgen.

Der komplexe Brechungsindex $N = n - ik$ von Ag-Schichten auf PET-Folie wurde anhand von Transmissions- und Reflexionsspektren im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich berechnet. Dabei hat sich gezeigt, dass bei geschlossenen Schichten der Brechungsindex N nicht von den Parametern der Schichtabscheidung und auch nicht von der Schichtdicke abhängt, während für nicht geschlossene Schichten eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke auftritt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei erstmalig der Brechungsindex N von nicht geschlossenen Ag-Schichten auf PET-Folie im gesamten sichtbaren und einem Teil des nahinfraroten Spektralbereichs berechnet und seine Abhängigkeit von der Schichtdicke bestimmt. Mit ge-

ringer werdender Schichtdicke nimmt hier der Brechungsindex n zu und der Extinktionskoeffizient k ab. Eine Analyse der integralen Absorption im sichtbaren Spektralbereich ergab den experimentellen Beleg, dass gerade an der Perkolationsschwelle ein Maximum der Absorption in den Ag-Schichten vorliegt, wie dies theoretisch bereits aus der Literatur bekannt war. Erklärt wird dies mit der Anregung von Oberflächenplasmonen bei nicht geschlossenen Schichten. Diese treten auf, weil die Bewegung der Elektronen räumlich auf voneinander isolierte Ag-Inseln beschränkt ist.

Eine Beschreibung für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Schichtdicke anhand des EMA-Modells ist zwar formal möglich, doch verlieren dann die Modellparameter ihre physikalische Bedeutung. Hier wäre es wünschenswert, auf der Basis der Skalentheorie ein angemessenes Modell zu verwenden, wie es bereits in der Literatur vorgeschlagen wurde.

Elektrische Messungen zur Bestimmung des Schichtwiderstands wurden mittels Vier-Punkt-Messungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass mit dem Beginn des Zusammenwachsens der Inseln an der Perkolationsschwelle auch eine messbare Leitfähigkeit der Schichten einsetzt. Mit weiter wachsender Schichtdicke erfolgt ein relativ steiler Anstieg der Leitfähigkeit, der auf das Zusammenwachsen der Inseln und auf das Korngrößenwachstum zurückzuführen ist. Ist die Schicht geschlossen steigt die Leitfähigkeit mit weiter wachsender Schichtdicke nicht mehr so steil an. Hier ist die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit zurückzuführen auf einen abnehmenden Einfluss der Streuung von Elektronen an den Grenzflächen der Schicht und auf das Korngrößenwachstum.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke wurde im Rahmen des Modells von Mayadas-Shatzkes beschrieben. Anhand des Modells wurden Einflüsse auf die Leitfähigkeit durch Streuung von Elektronen an den Grenzflächen der Schicht und an den Korngrenzen des polykristallinen Materials separat beschrieben.

Auch die Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit von Ag bei Variation der Abscheideparameter Prozessdruck, eingespeiste Leistung und Tastverhältnis wurde untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Ergebnisse mit den optischen Messungen korreliert sind und sich ebenfalls durch eine Betrachtung der Oberflächendiffusion erklären lassen.

Erstmalig wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Absorption von Ag-Schichten auf Unterschichten aus TiO_2 und ZnO , sowohl in Abhängigkeit der Dicke der Unterschicht als auch der Ag-Schicht, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenrauheit der Unterschicht nur eine untergeordnete Bedeutung für das Schichtwachstum hat. Wesentlichen Einfluss hat dagegen die Prozessführung bei der Abscheidung der Unterschicht. Insbesondere nicht geschlossene TiO_2 -Schichten, die in einem Überschuss an Sauerstoff abgeschieden werden führen zu einer deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit einer darauf abgeschiedenen Ag-Schicht. Die Ursache hierfür ist, dass durch hochenergetische Sauerstoff-

ionen, die bei der TiO_2 -Abscheidung auftreten, eine Funktionalisierung der PET-Oberfläche eintritt. Dadurch ergeben sich Möglichkeiten für chemische Bindungen zwischen der Ag-Schicht und dem PET-Substrat, solange die TiO_2 -Schicht noch nicht geschlossen ist.

Um die chemischen Bindungen zwischen Ag und den verschiedenen Unterschichten genauer zu untersuchen, wäre es wünschenswert das Schichtwachstum von Ag auf diesen Unterschichten *in-situ* zu untersuchen. Eine XPS-Analyse bei geringer Ag-Bedeckung könnte Aufschluss über die Art der Bindung geben. Auch weitere Materialien, die für optische und elektrische Funktionsschichten verwendet werden, wie Nb_2O_5 oder SiO_2 müssten hinsichtlich ihres Einflusses auf eine darauf aufgebrauchte Ag-Schicht untersucht werden.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit müssten mit einem geeigneten Pulsgenerator, der eine variable Frequenz zulässt Ag-Schichten abgeschieden und untersucht werden. Hierdurch könnten Schichten mit wesentlich geringerer Rate, aber gleichen Plasmaparametern wie im DC-Fall abgeschieden werden.

Anhang A

Fresnel'sche Formeln und Ellipsometrie

Die Fresnel'schen Formeln in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϕ_0 und den Brechungsindizes N_0 und N_1 der beiden Medien lauten: (Vergleiche dazu auch Kapitel 2; Seite 19.)

$$\frac{E_{\text{rp}}}{E_{\text{ip}}} = r_{\text{p}} = \frac{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 \cos \phi_0 - \sqrt{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \sin^2 \phi_0}}{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 \cos \phi_0 + \sqrt{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \sin^2 \phi_0}} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{E_{\text{rs}}}{E_{\text{is}}} = r_{\text{s}} = \frac{\left(\cos \phi_0 - \sqrt{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \sin^2 \phi_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{E_{\text{tp}}}{E_{\text{ip}}} = t_{\text{p}} = \frac{2\frac{N_1}{N_0} \cos \phi_0}{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 \cos \phi_0 + \sqrt{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \sin^2 \phi_0}} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{E_{\text{ts}}}{E_{\text{is}}} = t_{\text{s}} = \frac{2 \cos \phi_0 \left(\cos \phi_0 - \sqrt{\left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2 - \sin^2 \phi_0}\right)}{1 - \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^2}. \quad (\text{A.4})$$

Um die Änderung der Amplitude und Phase bei der Reflexion und Brechung separat zu untersuchen schreibt man die komplexen Fresnel-Koeffizienten

als:

$$r_p = |r_p| e^{i\delta_{r_p}} \quad (\text{A.5})$$

$$r_s = |r_s| e^{i\delta_{r_s}} \quad (\text{A.6})$$

$$t_p = |t_p| e^{i\delta_{t_p}} \quad (\text{A.7})$$

$$t_s = |t_s| e^{i\delta_{t_s}} . \quad (\text{A.8})$$

Bei der Reflexionsellipsometrie wird der Polarisationszustand der reflektierten und einfallenden Welle gemessen, woraus das Verhältnis der Fresnel-Koeffizienten r_p und r_s bestimmt wird:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} . \quad (\text{A.9})$$

ρ wird üblicherweise in der Form

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{A.10})$$

geschrieben. Mit den Gleichungen A.9 und A.10 erhält man:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta = \delta_{r_p} - \delta_{r_s} . \quad (\text{A.12})$$

Die so genannten Ellipsometerwinkel Ψ und Δ beschreiben also die relative Änderung von Amplitude und Phase bei der Reflexion an einer Grenzfläche. Ersetzt man r_p und r_s in Gleichung A.9 mit Hilfe von A.1 und A.2 dann erhält man:

$$N_1 = N_0 \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0} . \quad (\text{A.13})$$

Bei bekanntem Einfallswinkel und Brechungsindex N_0 kann bei ellipsometrischer Messung von ρ also der Brechungsindex N_1 bestimmt werden.

Anhang B

Modelle zur Beschreibung optischer Dispersionsdaten

Die Cauchy-Formeln sowie die Sellmeier Formel sind empirische Zahlenwertgleichungen, es ist jeweils der Zahlenwert der Wellenlänge in nm einzusetzen. Die Cauchy-Formel für den Brechungsindex ist außerdem ein Spezialfall der Sellmeier Gleichung für $\lambda \gg C_n$ und $B_n \ll A_n$.

B.1 Cauchy-Formel

Modellierung von transparenten Materialien, wie zum Beispiel B. Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ITO und BK7.

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (\text{B.1})$$

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} \quad (\text{B.2})$$

B.2 Exponentielle Cauchy-Formel

Modellierung von transparenten Materialien wie Alkalihalogenen, Erdalkalifluoriden und -oxiden, sowie Halbleitern.

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (\text{B.3})$$

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k \left(\frac{1239,8}{\lambda} - C_k \right)} \quad (\text{B.4})$$

B.3 Sellmeier Formel

Modellierung von transparenten Materialien, wie zum Beispiel Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ITO und BK7.

$$n(\lambda) = \sqrt{A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n^2}} \quad (\text{B.5})$$

$$k(\lambda) = 0 \quad (\text{B.6})$$

B.4 Lorentz'sches Oszillator-Modell

Das Lorentz'sche Oszillator-Modell wird in Kapitel 2 für einen Oszillator behandelt. Hier ist die Verallgemeinerung für mehrere Oszillatoren angegeben. Es ist für viele halbleitende und dielektrische Materialien anwendbar.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2}{\omega_{1j}^2 - \omega^2 + i\beta_j \omega} \quad (\text{B.7})$$

B.5 Drude-Modell

Das Drude-Modell dient zur Beschreibung von Metallen (siehe auch Kapitel 2).

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \cdot \frac{1}{\omega (\omega - i\frac{1}{\tau})} \right) \quad (\text{B.8})$$

Anhang C

Dispersionsrelationen für Ag, ZnO, TiO₂ und PET

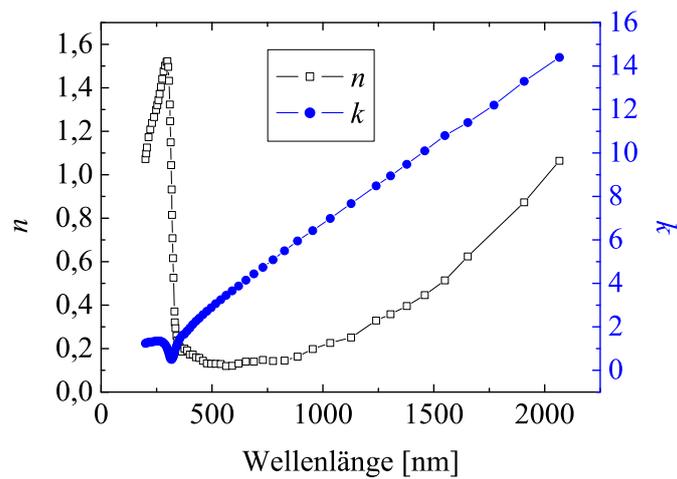


Abbildung C.1: Dispersionsdaten von Ag nach [56].

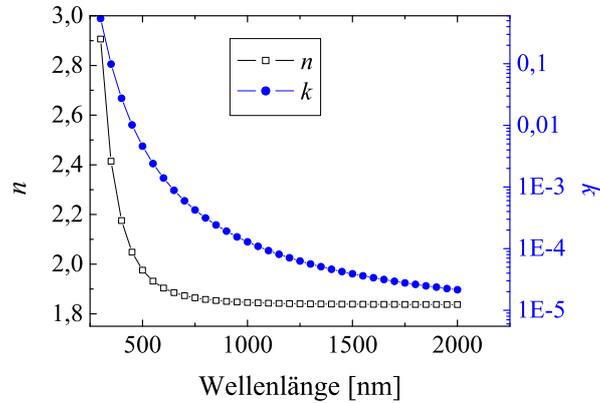


Abbildung C.2: Dispersionsdaten von ZnO nach dem exponentiellen Cauchy-Modell (vergleiche Abschnitt B.2), bestimmt aus Transmissions- und Reflexionsdaten.

Parameter:

$$\begin{aligned}
 A_n &= 1,837 & A_k &= 1,277 \cdot 10^{-5} \\
 B_n &= 7,141 \cdot 10^{-8} & B_k &= 2,88499 \\
 C_n &= 0,00866 & C_k &= 0,43881
 \end{aligned}$$

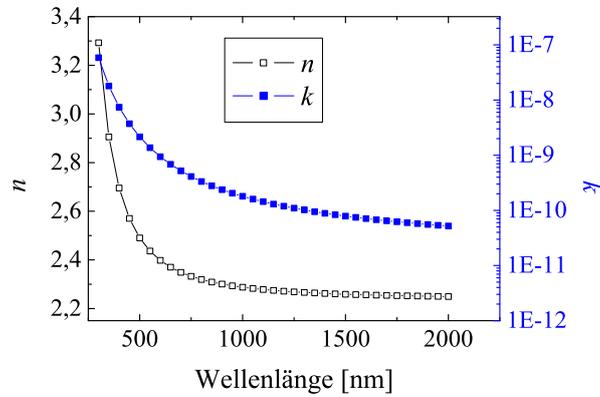


Abbildung C.3: Dispersionsdaten von TiO₂ nach dem exponentiellen Cauchy-Modell (vergleiche Abschnitt B.2), bestimmt aus Transmissions- und Reflexionsdaten.

Parameter:

$$\begin{aligned}
 A_n &= 2,23779 & A_k &= 1,73 \cdot 10^{-11} \\
 B_n &= 0,04531 & B_k &= 2 \\
 C_n &= 4,47 \cdot 10^{-3} & C_k &= 0,06846
 \end{aligned}$$

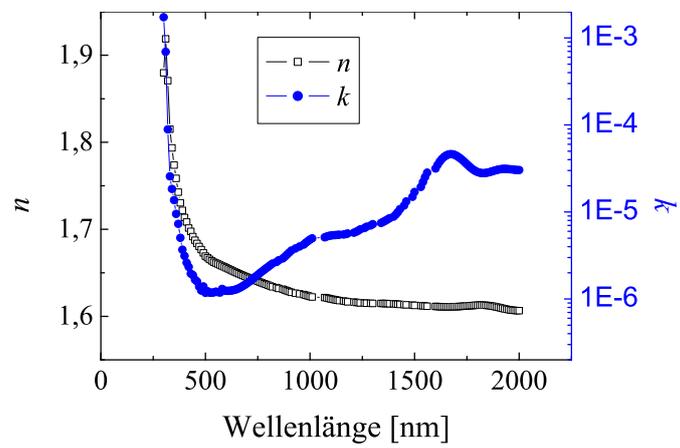


Abbildung C.4: Dispersionsdaten von PET, bestimmt aus Transmissions- und Reflexionsdaten.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

a. u.	arbitrary units
AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
CMA	Cylindrical Mirror Analyzer
cps	count per second
DC	Direct Current
EMA	Effektive Medium Approximation
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
HW	Halbwertsbreite
IR	Infrarot
ITRO	Ionen Transfer Optik
MFC	Mass Flow Controller
MFM	Mass Flow Meter
ML	Monolage
MSD	Mean Square Deviation
NIR	Nahinfrarot
OTR	Oxygen Transmission Rate
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PID	Proportional Integral Differential
QMA	Quadrupol Mass Analyzer

REM	Rasterelektronenmikroskopie
sccm	Standard-Kubikzentimeter pro Minute
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UFS	Ultra Fast Switch
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
WVTR	Water Vapor Transmission Rate
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Lateinische Symbole

\vec{A}	Vektorpotential
A	Absorptionsvermögen Fläche
b	Breite
c_m	Lichtgeschwindigkeit im Medium
D	Korngröße Diffusionskoeffizient
d	Schichtdicke
ΔE	Aktivierungsenergie
\vec{E}	Vektor des elektrischen Feldes
E	Energie
f_i	Volumenanteil
I	elektrischer Strom Intensität
J	Teilchenstromdichte
j	Ladungsstromdichte
k	Extinktionskoeffizient, Imaginärteil von N
l	Länge
m	Masse
m^*	effektive Masse

n	Brechungsindex, Realteil von N Dichte
N	komplexer Brechungsindex Inseldichte Anzahl
N_v	Dichte
\vec{P}	kanonischer Impuls
P	elektrische Leistungsdichte
\vec{p}	kinematischer Impuls
p	Druck Parameter im Modell von Fuchs-Sondheimer und Mayadas-Shatzkes
p_c	Perkolationsschwelle
Q	flächenspezifische Gasabgaberate
Q_{pV}	flächenspezifische Gasabgabestromdichte
r	Fresnel-Koeffizient für die Reflexion Ortskoordinate
R	Parameter im Modell von Mayadas-Shatzkes Widerstand Reflexionsvermögen
R_{\square}	Flächenwiderstand
S	Depolarisationsfaktor
T	Temperatur Transmissionsvermögen
t	Zeit Fresnel-Koeffizient für die Transmission $\cos^{-1} \vartheta$
U	elektrische Spannung
U_{sb}	Oberflächenbindungsenergie
V_T	Tastverhältnis
v	Geschwindigkeit
x	Ortskoordinate Ionisationsgrad
y	Ortskoordinate
Y	Sputterausbeute
z	Ortskoordinate

Griechische Symbole

α	Parameter im Modell von Mayadas-Shatzkes Akkommodationskoeffizient
β	Dämpfungskonstante
γ	Energietransfer Funktion
Δ	Ellipsometerwinkel
δ	Phasenverschiebung
ϵ	Dielektrische Funktion
ϵ_1	Realteil von ϵ
ϵ_2	Imaginärteil von ϵ
Θ	Anteil der beschichteten Substratfläche Winkel
ϑ	Winkel
κ	Verhältnis aus Schichtdicke und mittlerer freier Weglänge
λ	mittlere freie Weglänge Wellenlänge
λ_D	Debye-Länge
μ	Beweglichkeit
ν	Frequenz
ξ	Perkolationslänge
ρ	spezifischer Widerstand Verhältnis der Fresnel-Koeffizienten für p- und s-polarisiertes Licht
ϱ	dynamische Beschichtungsrate
σ	Leitfähigkeit Stoßquerschnitt
τ	Relaxationszeit
ϕ	elektrisches Potential
φ	Winkel
Ψ	Ellipsometerwinkel
ω	Kreisfrequenz
ω_p	Plasmafrequenz

Physikalische Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,998 \cdot 10^8$	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,854 \cdot 10^{-12}$	$\left[\frac{\text{As}}{\text{Vm}}\right]$
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$[\text{As}]$
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$[\text{kg}]$
m_p	Ruhemasse des Protons	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$[\text{kg}]$
k	Boltzmann-Konstante	$1,381 \cdot 10^{-23}$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$
N_A	Avogadro Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	$[\text{mol}^{-1}]$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$	$[\text{Js}]$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an der planaren Grenzfläche zweier Medien.	18
2.2	Dielektrische Funktion im Lorentz'schen Oszillator-Modell.	20
2.3	Dielektrische Funktion im Drude-Modell.	22
3.1	Koordinatensystem für die Modelle von Fuchs-Sondheimer und Mayadas-Shatzkes.	27
3.2	Leitfähigkeit einer dünnen metallischen Schicht nach der Theorie von Fuchs-Sondheimer.	28
3.3	Leitfähigkeit einer dünnen metallischen Schicht nach der Theorie von Fuchs-Mayadas.	29
4.1	Schematischer Potentialverlauf in der Plasmarandschicht	34
4.2	Thompson-Verteilung für die Energie von gesputterten Atomen.	38
4.3	Schematischer Aufbau eines Magnetrons.	39
4.4	Effektives Potential eines Elektrons im Bereich des Kathodenfalls.	40
4.5	Hystereseverhalten der Sputterrate beim reaktiven Sputtern	42
4.6	Strukturzonenmodell nach Thornton.	44
5.1	Schnittzeichnung der Foliensputteranlage LBA 200 (schematisch).	47
5.2	Strukturformel von PET	49
5.3	Prinzipskizze des PPM 422.	50
5.4	Schematischer Aufbau des Ellipsometers	51
5.5	Skizze zur Vier-Punkt-Messung	52
5.6	Funktionsschema des AFM	53
5.7	Funktionsschema eines REM	54
6.1	REM-Aufnahmen von Ag auf PET.	58
6.2	REM-Aufnahmen von Ag auf PET.	59
6.3	Anteil der mit Ag bedeckten Substratoberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	60

6.4	Abhängigkeit der Energie von gesputterten Ag-Atomen vom Produkt aus Druck und senkrechtem Abstand von der Targetoberfläche.	63
6.5	Topographische Parameter von Ag-Schichten auf PET.	67
6.6	AFM-Aufnahmen von Ag auf PET.	68
6.7	AFM-Aufnahmen von Ag auf PET.	69
6.8	Korngröße von Ag-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	70
7.1	Barrierewirkung einer TiO ₂ -Schicht auf PET-Folie.	75
8.1	Vergleich von ellipsometrischen Messungen an Ag-Schichten auf PET-Folie.	78
8.2	Reflexions- und Transmissionsspektren von Ag-Schichten auf PET.	80
8.3	Abweichung der gemessenen von den berechneten Spektren.	81
8.4	Abhängigkeit der Dispersionsdaten von Ag von der Schichtdicke.	82
8.5	Wellenlängenabhängigkeit des Depolarisationsfaktors.	84
8.6	Vergleich von Reflexions- und Transmissionsspektren.	86
8.7	Einfluss der Prozessparameter auf die optischen Schichteigenschaften von Ag.	88
8.8	Einfluss der Prozessparameter auf die optischen Schichteigenschaften von Ag.	89
9.1	Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Ag-Schichtdicke.	92
9.2	Modellierung der spezifischen Leitfähigkeit von Ag.	93
9.3	Modellparameter zur Beschreibung der Leitfähigkeit dünner Ag-Schichten.	94
9.4	Einfluss der Prozessparameter auf die spezifische Leitfähigkeit von Ag.	96
9.5	Einfluss der Prozessparameter auf die spezifische Leitfähigkeit von Ag.	97
10.1	AFM-Aufnahmen von der Innen- und Außenseite des PET-Substrates.	100
10.2	Leitfähigkeit und Absorptionsvermögen von Ag auf verschiedenen Unterschichten.	101
10.3	Leitfähigkeit und Absorptionsvermögen von Ag auf verschiedenen Unterschichten.	105
10.4	Leitfähigkeit und Absorption von Ag auf TiO ₂	107
10.5	AFM-Aufnahmen von TiO ₂ -Schichten.	109
10.6	AFM-Aufnahmen von TiO ₂ -Schichten.	110

10.7	Energieverteilung von O_2^- -Ionen in der Substratebene bei der Abscheidung von TiO_2	111
10.8	Mittlere Energie und Teilchenstromdichte von O_2^- -Ionen.	112
C.1	Dispersionsdaten von Ag.	121
C.2	Dispersionsdaten von ZnO.	122
C.3	Dispersionsdaten von TiO_2	122
C.4	Dispersionsdaten von PET.	123

Tabellenverzeichnis

3.1	Leitfähigkeit σ , Elektronenzahldichte n , Relaxationszeit τ und mittlere freie Weglänge λ_i bei $T = 298\text{ K}$ und Fermi-geschwindigkeit v_F für Elektronen in ausgewählten Metallen.	26
6.1	Energieeintrag auf das Substrat.	65
8.1	Prozessparameter für die ellipsometrisch untersuchten Proben.	77
8.2	Entladungparameter und dynamische Beschichtungsrate bei Variation der Prozessparameter P , p und V_T	85
10.1	Mittlerer Peakabstand d_P und Mittenrauheitswert R_a der Innen- und Außenseite der Melinex [®] 400 Folie und spezifische Leitfähigkeit einer darauf abgeschiedenen 24 nm dicken Ag-Schicht.	99
10.2	Prozessparameter für die Abscheidung der Schichten aus Abbildung 10.2.	102
10.3	Wellenlängen λ der Emissionslinien neutraler Ti-Atome mit Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ki} und den zugehörigen Energieniveaus.	106
10.4	Mittlerer Peakabstand d_P und Mittenrauheitswert R_a von TiO_2 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke d , bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Prozessgas während der Abscheidung und spezifische Leitfähigkeit σ einer darauf abgeschiedenen 17 nm dicken Ag-Schicht.	108

Literaturverzeichnis

- [1] J. Moser, Wied. Ann. 42 (1891) 639
- [2] K. D. Leaver, B. N. Chapman, Thin Films, Wykeham Publications Ltd., London (1971)
- [3] L. Eckertová, Physics of thin films, Plenum Press, New York (1986)
- [4] C. H. Hwangbo, L. J. Ling, J. P. Lehan, H. A. Macleod, J. L. Makous, S. Y. Kim, Appl. Optics 28 (14) (1989) 2769
- [5] G. Bliznakow, Z. Phys. Chem. 223 (1963) 33
- [6] K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3405
- [7] K. L. Chopra, M. R. Randlett, J. Appl. Phys. 38 (1967) 3144
- [8] K. L. Chopra, M. R. Randlett, J. Appl. Phys. 39 (1968) 1874
- [9] G. Hass, Ann. Phys.-Leipzig (5) 31 (1938) 245
- [10] F. Abelès, Yves Borensztein, Tomás López-Rios, Festkörperprobleme XXIV (1984) 93
- [11] M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. 57 (3) (1985) 783
- [12] L. J. Gerenser J. Vac. Sci. Technol. A 8 (5) (1990) 3682
- [13] R. S. Sennett, G. D. Scott, J. Opt. Soc. Am. 40 (1950) 203
- [14] A. A. Schmidt, J. Offermann, R. Anton, Thin Solid Films 281 (1996) 105
- [15] Jiang-Jiang Xu, Jin-Fa Tang, Appl. Optics 28 (14) (1989) 2925
- [16] D. S. Herman, T. N. Rhodin, J. Appl. Phys. 37 (1966) 1594
- [17] S. E. Roark, K. L. Rowlen, Chem. Phys. Lett. 212 (1,2) (1993) 50
- [18] M. V. H. Rao, B. K. Mathur, K. L. Chopra, J. Mater. Sci. 30 (1995) 2685

-
- [19] H. H. Hurt, J. M. Bennet, *Appl. Optics* 24 (16) (1985) 2712
- [20] T. Lewowski, *Thin Solid Films* 259 (1995) 53
- [21] R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2775
- [22] S. Chandra, G. D. Scott, *Can. J. Phys.* 36 (1958) 1148
- [23] D. B. Tanner, D. C. Larson, *Phys. Rev.* 166 (1968) 652
- [24] J. Krautkrämer, *Ann. Phys.-Leipzig* (5) 32 (1938) 537
- [25] I. G. Murgulescu, N. I. Ionescu, *Rev. Roum. Chim.* 11 (1966) 1035
- [26] H. Murmann, *Z. Phys.* 54 (1929) 741
- [27] H. Murmann, *Z. Phys.* 101 (1936) 643
- [28] H. Murmann, *Z. Phys.* 80 (1933) 161
- [29] R. A. Rapp, *Can. J. Phys.* 38 (1960) 709
- [30] F. W. Reynolds, G. R. Stilwell, *Phys. Rev.* 88 (2) (1952) 418
- [31] G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.* 45 (1955) 176
- [32] A. W. Smith, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 1465
- [33] K. L. Chopra, *Phys. Lett.* 15 (1965) 21
- [34] M. Yamamoto, T. Namioka, *Appl. Optics* 31 (1992) 1612
- [35] C. E. Ells, G. D. Scott, *J. Appl. Phys.* 23 (1952) 31
- [36] T. Wakamatsu, K. Kato, F. Kaneko, *J. Mod. Optics* 43 (11) (1996) 2217
- [37] J. Szczyrbowski, J. Dryzek, A. Czapla, *Thin Solid Films* 112 (1984) 175
- [38] R. J. Martín-Palma, J. M. Martínez-Duart, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (2) (1998) 409
- [39] M. Paolizzi, E. Bonetti, *Thin Solid Films* 216 (1992) 211
- [40] Mehran Arbab, *Thin Solid Films* 381 (2001) 15
- [41] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig, *Sol. Energ. Mater.* 16 (1987) 103
- [42] M. Vergöhl, N. Malkomes, B. Szyszka, F. Neumann, T. Matthée, G. Bräuer, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (4) (2000) 1632

-
- [43] N. Maréchal, E. Quesnel, *Thin Solid Films* 241 (1994) 34
- [44] E. Valkonen, C.-G. Ribbing, J.-E. Sundgren, *SPIE Vol. 652 Thin Film Technologies II* (1986) 235
- [45] K.-F. Chiu, M. G. Blamire, Z. H. Barber, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (5) (1999) 2891
- [46] Y. Yagil, M. Yosefin, D. J. Bergmann, G. Deutscher, P. Gadenne, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 11342
- [47] Pavel Šmilauer, *Contemp. Phys.* 32 (1991) 89
- [48] R. R. Singer, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (4) (1995) 220
- [49] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.-Leipzig* (5) 24 (1935) 636
- [50] J. C. M. Garnett, *Philos. Tr. R. Soc. S-A* 203 (1904) 385
- [51] S. Yoshida, T. Yamaguchi, A. Kinbara, *J. Opt. Soc. Am.* 61 (1971) 463
- [52] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, B. G. Teubner Verlag Stuttgart (1989)
- [53] Y. Yagil, P. Gadenne, C. Julien, G. Deutscher, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 2503
- [54] F. Parmigiani, E. Kay, T. C. Huang, J. Perrin, M. Jurich, J. D. Swalen, *Phys. Rev. B* 33 (2) (1986) 879
- [55] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids I*, Academic Press, Inc., San Diego (1985)
- [56] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, Inc., San Diego (1991)
- [57] H. Anders, *Dünne Schichten für die Optik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1965)
- [58] H. Mayer, *Physik dünner Schichten Teil I*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1950)
- [59] H. Mayer, *Physik dünner Schichten Teil II*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1955)
- [60] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Amsterdam (1987)

-
- [61] L. A. Artsimowitsch und R. S. Sagdejew, *Plasmaphysik für Physiker*, B. G. Teubner Verlag Stuttgart (1983)
- [62] H. A. Lorentz, *Wied. Ann.* 9 (1880) 641
- [63] L. Lorenz, *Wied. Ann.* 11 (1880) 70
- [64] Film WizardTM Manual, SCIENTIFIC COMPUTING INTERNATIONAL, Encinitas CA (1999)
- [65] J. J. Thomson, *Proc. Camb. Philos. S-M* 11 (1901) 120
- [66] K. Fuchs, *Proc. Camb. Philos. S-M* 34 (1938) 100
- [67] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* 1 (1) (1952) 1
- [68] L. Sheng, D. Y. Xing, Z. D. Wang, *Phys. Rev. B* 51 (11) (1995) 7325
- [69] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, *Phys. Rev. B* 1 (4) (1970) 1382
- [70] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 74
- [71] J. E. Morris, T. J. Coutts, *Thin Solid Films* 47 (1977) 3
- [72] B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes*, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1980)
- [73] G. Janzen, *Plasmatechnik*, Hüthig Buch Verlag GmbH Heidelberg (1992)
- [74] K. Schade, G. Suchanek, H.-J. Tiller, *Plasmatechnik*, Verlag Technik GmbH Berlin (1990)
- [75] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1994)
- [76] A. Anders, *A Formulary for Plasma Physics*, Akademie-Verlag Berlin (1990)
- [77] C. Edelmann, H. G. Schneider et al., *Vakuumphysik und -technik*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig (1978)
- [78] R. Behrisch, K. Wittmaack, *Sputtering by Particle Bombardment III*, Springer-Verlag Berlin (1991)
- [79] R. Behrisch, *Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss*, Springer-Verlag Berlin (1964)
- [80] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383
- [81] J. E. Mahan, A. Vantomme, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (4) (1997) 1976

-
- [82] M. W. Thompson, *Philos. Mag.* 18 (1968) 377
- [83] T. E. Sheridan, M. J. Goeckner, J. Goree, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1) (1990) 30
- [84] S. M. Rossnagel, H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4) (1987) 2276
- [85] P. Frach, U. Heisig, C. Gottfried, H. Walde, *Surf. Coat. Tech.* 59 (1993) 177
- [86] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, W. Dicken, M. Scherer, W. Maass, G. Teschner, A. Zmelty, *Surf. Coat. Tech.* 93 (1) (1997) 14
- [87] V. Kirchhoff, T. Kopte, T. Winkler, M. Schulze, P. Wiedemuth, *Surf. Coat. Tech.* 98 (1998) 828
- [88] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, F. Milde, *Surf. Coat. Tech.* 61 (1993) 331
- [89] J. Schulte, G. Sobe, *Thin Solid Films* 324 (1998) 19
- [90] S. Berg, H-O. Blom, T. Larsson, C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (2) (1987) 202
- [91] A. Ershov, L. Pekker, *Thin Solid Films* 289 (1996) 140
- [92] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, J. Wiley & Sons, Inc. New York (2000)
- [93] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie*, Springer-Verlag Berlin (1987)
- [94] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved. (Paralleled.: Phys. Met. Metallogr.)* 28 (1969) 653
- [95] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666
- [96] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1990)
- [97] DuPont Teijin Films U.K. Limited, P.O. Box 2002, Wilton, Middlesbrough TS90 8JF England
- [98] Betriebsanleitung zum Plasma-Prozess-Monitor PPM 422, BG 803 813 BD Balzers Instruments, FL-9496 Balzers, Liechtenstein (1998)
- [99] Betriebsanleitung zum Flächenwiderstandsmessgerät SD-500, Nagy Mess-Systeme GmbH (1991)

-
- [100] M. Ohrig, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego (1992)
- [101] H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenbourg, München (1962)
- [102] H. Mehrer (Ed.) et al., *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik / Landolt-Börnstein*. III Bd. 26. *Diffusion in festen Metallen und Legierungen*, Springer Verlag Berlin (1990)
- [103] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1) (1988) 19
- [104] H. F. Winters, E. Kay, *J. Appl. Phys.* 38 (10) (1967) 3928
- [105] T. P. Drüsedau, T. Bock, T.-M. John, F. Klabunde, W. Eckstein, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (5) (1999) 2896
- [106] J. A. Thornton, *Thin Solid Films* 54 (1978) 23
- [107] R. S. Robinson, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (2) (1979) 185
- [108] R. E. Somekh, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (3) (1984) 1285
- [109] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman & Hall Ltd., London (1970)
- [110] F. Milde, *Dissertation*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (1996)
- [111] R. J. Elsey, *Vacuum* 25 (8) (1975) 347
- [112] S. S. Rosenblum, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1) (1986) 107
- [113] W. Schwarz, W. Wagner, *Proceedings of the 28th Annual Technical Conference of the SVC* (1985) 28
- [114] T. Robin, B. Souillard, *Physica A* 157 (1989) 285
- [115] C. R. Tellier, A. J. Tossier, *Size Effects in Thin Films*, Elsevier Science, Amsterdam (1982)
- [116] National Institute of Standards and Technology (NIST), *Atomic Spectra Database (Version 2.0)*, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd (1999)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jean Christoph Charton
Geburtsdatum: 24.11.1969
Geburtsort: Berlin
Familienstand: verheiratet, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschole
1980 - 1989 Gymnasium, Abitur

1989 - 1990 Wehrdienst

Studium

01.10.1990 - 05.02.1997 Studium der Physik an der Universität zu Köln
01.01.1996 - 31.12.1996 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Oberflächenphysik am Forschungszentrum Jülich
05.02.1997 Physik-Diplom mit Auszeichnung

Tätigkeiten

15.02.1997 - 15.05.97 Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik in Dresden
seit 16.05.1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik in Dresden

Dresden, den 19. 12. 2001

C. Charton

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik in Dresden. Zum Gelingen der Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Den beiden Institutsleitern Herrn Prof. Dr. G. Bräuer und Herrn Prof. Dr. S. Schiller danke ich für die Schaffung der äußeren Rahmenbedingungen zur Durchführung der Arbeit.

Für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, die fachlichen Diskussionen und die kritischen Anmerkungen während der Abfassung des Manuskripts bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. C. Edelmann und Herrn Prof. Dr. E. Hegenbarth.

Für die großzügige Bereitschaft die vorliegende Arbeit zu begutachten danke ich Herrn Prof. Dr. Bräuer, Herrn PD Dr. Drüsedau und Herrn Prof. Dr. Hecht.

Mein besonderer Dank gilt meinem Abteilungsleiter Dr. Nicolas Schiller und meinem Kollegen Dr. Matthias Fahland. Zum einen haben sie immer wieder die Freiräume geschaffen um die Arbeit voranzutreiben und gerade in der Schlussphase auch abzuschließen, zum anderen hat Dr. Matthias Fahland in zahlreichen Diskussionen hilfreiche Anregungen während der Entstehung dieser Arbeit und bei der Fertigstellung des Manuskripts gegeben.

Für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für zahlreiche fachliche Diskussionen möchte ich mich auch bei Herrn Rolf Rank und bei Herrn Hagen Sahn bedanken.

Für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Proben danke ich Herrn Hagen Sahn für die Durchführung der AFM-Messungen, Herrn Dr. B. Schöneich für die ellipsometrischen Messungen und Herrn Dr. P. Obenaus für die Erstellung der REM-Aufnahmen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Christina, für ihre große Geduld und vielfältige Unterstützung insbesondere in der Abschlussphase der Arbeit.

Dresden, den 19.12. 2001

C. Charton