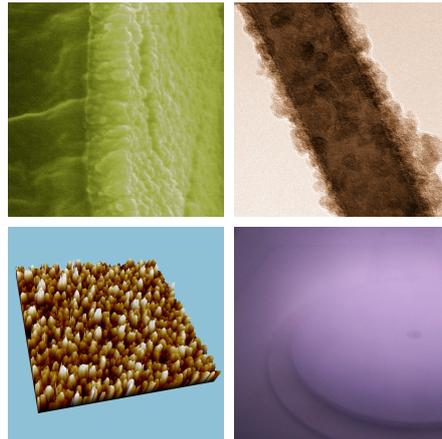


# Prozessentwicklung zur Herstellung von Zinnoxid- und Zirkoniumoxidschichten in der Plasmaunterstützten Chemischen Gasphasenabscheidung



Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes  
von  
Thomas Rügamer  
Saarbrücken, 2011

Tag des Kolloquiums:	09.12.2011
Dekan:	Prof. Dr. W. F. Maier
Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Mathur Prof. Dr. F. Mücklich
Vorsitz:	Prof. Dr. H. Vehoff
Akad. Beisitzer:	Dr. A. Barnoush

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von April 2007 bis Mai 2011 am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken sowie dem Lehrstuhl für Anorganische und Materialchemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Mathur angefertigt.

## Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur möchte ich für die sehr interessante und anwendungsnahe Themenstellung danken. Seine vielfältigen Anregungen, sein Vertrauen in meine Arbeit und die Freiheiten in der Ausfertigung waren Grundlage für den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit.

Bei meiner Arbeitsgruppe des INM mit Eva, Christian, Sven, Gabriele, Shen und Jun, möchte ich mich für die offene und kollegiale Atmosphäre sowie speziell bei Jessica Altmayer und Nicole Donia für die hilfreichen Hände und den fachlichen Rückhalt im Labor bedanken.

Herr Hao Shen war für mich ein wichtiger Anlaufpunkt für fachliche und freundschaftliche Gespräche und eine wichtige Unterstützung für Einweisungen und Messungen in physikalische Methoden, wie XPS, REM, elektrische und sensorische Charakterisierungen.

Sanjeev Kumar danke ich für sein Interesse und seine Unterstützung im Bereich der plasmaunterstützten Abscheidung von Zinnoxiddünnschichten.

Von den weiteren Fachabteilungen des INM danke ich sehr herzlich Bruno Schäfer für die Einweisung in die Ellipsometrie und stete Verfügbarkeit bei Problemen, Ingrid Grobelsek und Rudolf Karos für die Durchführung der XRD-Messungen, Petra Herbeck-Engel für ihren Einsatz bei den FTIR-Analysen und Aude Haettich für die unermüdliche Einweisung in die Elektronenmikroskopie.

Herrn Afroz Barnoush, aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Vehoff, danke ich für die umfassende Hilfe bei der Charakterisierung der PECVD-Schichten mittels Nanoindentierung.

Bei meiner Arbeitsgruppe an der Universität zu Köln bedanke ich mich sehr für die freundschaftliche Atmosphäre, kollegiale Verbundenheit und viele kurzweilige Diskussionen. Johannes Pfrommer danke ich sehr für sein Interesse am Erlernen der AFM-Methoden und damit verbundenen Analysen.

Thomas Fischer, Martin Hoffmann, Raquel Fiz, Sebastian Sahler und Thomas Lehnen danke ich für die kompetente Unterstützung bei Laborarbeiten, Elektronenmikroskopie sowie den Hilfestellungen bei der Einarbeitung in neue Software.

Ein großer Dank gilt meinen Korrekturlesern Herrn Stefan Stucky und Frau Marlene Rügamer, die mit großem Einsatz zum Heranreifen und Fertigstellen der Arbeit beigetragen haben.

Zuletzt geht mein Dank an meine Eltern, Geschwister und besonders an Jasmin, die mir in ihrer langjährigen Begleitung und Unterstützung ein stabiles Fundament für meinen Weg waren.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Implementierung und Entwicklung von Niedertemperatur-Plasmaprozessen, basierend auf der Verwendung metallorganischer Precursoren des Zinn und des Zirkonium zur Abscheidung von transparenten Oxidschichten auf den Substrattypen Glas und Polycarbonat. Hierfür wurden die Verbindungen Zinn-tetra-*tert*-butoxid sowie Zirkonium-tetra-*tert*-butoxid synthetisiert und in einem RF-aktivierten PECVD-Prozess (13,56 MHz) eingesetzt.

Es wurden Beschichtungsreihen unter Berücksichtigung der Parameter *Precursorfluss*, *Prozessgaszusammensetzung*, *Plasmaleistung*, *Plasmapotenzial* sowie *Beschichtungszeit* angefertigt und einer systematischen Charakterisierung unterzogen. Der Zusammenhang von Beschichtungsparametern mit Aufbau, Struktur und Zusammensetzung der Plasmaschichten wurde herausgearbeitet, mit bestehenden Schichtbildungsmodellen abgeglichen und Schlussfolgerungen hinsichtlich einer geeigneten Prozessführung gezogen.

Eine signifikante Abhängigkeit der erzielten Eigenschaften von der Zusammensetzung des Prozessgases zeigte sich dabei, wodurch Funktionalität und Struktur der Zinn- und Zirkoniumoxidschichten bestimmt wurden. Dementsprechend konnten die Bedingungen für optimiertes Schichtwachstum, Härte, Transparenz, Refraktärindex sowie kristalliner Phase bestimmt werden und damit der Nachweis für den anwendungsnahen Einsatz der Schichten in funktionellen Anwendungen erbracht werden.

## Abstract

Object of this work is the study and development of low temperature plasma deposition processes by applying metalorganic precursors of tin and zirconium. The coating of transparent oxide films on glass and polycarbonate substrates was realized using the compounds tin-tetra-*tert*-butoxide and zirconium-tetra-*tert*-butoxide in an RF-activated PECVD process (13,56 MHz).

Different deposition series were performed with control of the process parameters *precursor flux*, *gas composition*, *process power*, *plasma potential* as well as *process time* and characterized systematically. The dependence of growth, structure or film composition on the distinct process parameters was observed, compared to recent film growth models and finally conclusions for an appropriate process control were drawn.

A significant dependence of the obtained properties upon process gas composition became evident which determined structure and functionality of the tin oxide and zirconium oxide coatings. Further the conditions for optimized film growth, film hardness, transparency, refractive index as well as crystalline phase could be determined and proof of functional application of test samples was given.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Motivation . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand und Prozessvoraussetzungen</b>	<b>5</b>
2.1	Plasmatechnologie: Grundlagen und Einsatz in Beschichtungsverfahren . . . . .	5
2.1.1	Plasmen: Definition und Beschreibung der Erscheinungsformen . . . . .	5
2.1.2	Plasmaphysikalische Grundlagen und Vorgänge . . . . .	8
2.1.3	Formen der Plasmaanwendung in der Oberflächentechnologie . . . . .	22
2.1.4	Die Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	25
2.1.5	Schichtbildungsmodelle in Plasmaunterstützten Prozessen . . . . .	28
2.2	Grundlagen der metalloxidischen Prozessführung . . . . .	37
2.2.1	Die chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	37
2.2.2	Charakteristik des Zirkoniumoxids . . . . .	39
2.2.3	Charakteristik des Zinnoxids . . . . .	41
2.2.4	Die molekularen Precursoren $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Plasmaunterstützte Abscheidung von Zinnoxidschichten</b>	<b>44</b>
3.1	Untersuchung von Wachstumsprozessen und Schichtaufbau . . . . .	44
3.1.1	Wachstumsraten der Zinnoxidabscheidungen . . . . .	44

3.1.2	Untersuchung der Schichtmorphologie . . . . .	51
3.1.3	Querschnitt von Zinnoxidschichten . . . . .	61
3.1.4	Rasterkraft-Mikroskopie an Zinnoxidschichten . . . . .	64
3.1.5	XRD-Untersuchung an Zinnoxidabscheidungen . . . . .	81
3.1.6	Elementaranalyse mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	85
3.2	Analyse der Schichteigenschaften . . . . .	89
3.2.1	Brechungsindex von Zinnoxidschichten . . . . .	89
3.2.2	Transparenz von Zinnoxidabscheidungen . . . . .	93
3.2.3	Elektrische Eigenschaften von SnO <sub>x</sub> -Schichten . . . . .	97
3.2.4	Einsatz von Zinnoxidschichten in sensorischen Anwendungen . . . . .	101
3.2.5	Untersuchung der mechanischen Widerstandsfähigkeit . . . . .	104
<b>4</b>	<b>Plasmaunterstützte Abscheidung von Zirkoniumoxidschichten</b> . . . . .	<b>106</b>
4.1	Untersuchung von Wachstumsprozessen und Schichtaufbau . . . . .	106
4.1.1	Wachstumsraten von Zirkoniumoxidabscheidungen . . . . .	106
4.1.2	Untersuchungen der ZrO <sub>x</sub> -Schichtmorphologie . . . . .	113
4.1.3	Querschnittsanalyse von Zirkoniumoxidschichten . . . . .	117
4.1.4	Rasterkraftmikroskopie-Analyse von Zirkoniumoxidschichten . . . . .	121
4.1.5	XRD-Charakterisierung von Zirkoniumoxidabscheidungen . . . . .	127
4.1.6	Analyse der Schichtzusammensetzung . . . . .	129
4.2	Untersuchung der Schichtfunktionalitäten . . . . .	132
4.2.1	Brechungsindizes von Zirkoniumoxidschichten . . . . .	132
4.2.2	Bestimmung der Transparenz von ZrO <sub>x</sub> -Schichten . . . . .	136
4.2.3	Mechanische Eigenschaften von Zirkoniumoxidschichten . . . . .	139
4.2.4	Scratch Test an Zirkoniumoxidoberflächen . . . . .	148
4.2.5	Modifikation von Nanowires durch Plasmaabscheidung . . . . .	154

<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
5.1 Zusammenfassung . . . . .	155
5.2 Ausblick . . . . .	162
<b>6 Experimenteller Teil</b>	<b>164</b>
6.1 Synthese der molekularen Verbindungen . . . . .	164
6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	164
6.1.2 Zirkonium-tetra- <i>tert</i> -Butoxid . . . . .	164
6.1.3 Zinn-tetra- <i>tert</i> -Butoxid . . . . .	165
6.2 Experimentelle Voraussetzungen für die Plasmaunterstützte CVD . . . . .	166
6.3 Prozessführung und Parameter . . . . .	169
6.4 Eingesetzte analytische Methoden . . . . .	172
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>175</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>178</b>

# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Einleitung

Plasmen spielen in unserer Umgebung bei vielen natürlichen sowie technischen Vorgängen eine tragende Rolle. Von unseren Ahnen in Form von Blitzen, Polarlichtern, astronomischen Erscheinungen oder offenen Flammen noch verehrt oder gefürchtet, hat der Mensch in der heutigen Zeit die Eigenschaften von plasmabestimmten Vorgängen kontrollieren gelernt und diese für seinen technischen Fortschritt und Komfort zunutze gemacht. Produkte wie Leuchtstoffröhren, moderne Bildschirme, Plasmatriebwerke, aber insbesondere auch Technologien in der Fertigungs- oder Medizintechnik, welche indirekte Auswirkungen auf unseren Lebensstandard haben, sind die Folge dieser Entwicklung.

Im Bereich der Oberflächenbearbeitung und Beschichtungsverfahren ermöglichen Plasmen den Einsatz und die Entwicklung von neuen Techniken, welche die Erzeugung von hochenergetischen Anregungszuständen der Materie ausnutzen, um an Oberflächen z. B. organische Verbindungen zu zersetzen oder zu aktivieren und dabei einen neuen Zustand dieser Werkstoffoberfläche zu erzeugen.<sup>1-4</sup> Dies hat dazu beigetragen, bestehende Schichttechnologien weiter zu entwickeln oder gar neue Technologien im Bereich der Gasphasenverfahren zu ermöglichen. Für den technischen Einsatz funktioneller Schichten hat das grundlegende Bedeutung, da neue Wege zur Herstellung für ein breites Anwendungsspektrum von beispielsweise *sensorischen*, *dielektrischen*, *leitfähigen*, *biokompatiblen/bioziden* oder aber *tribologischen Schichten* bereitgestellt werden.

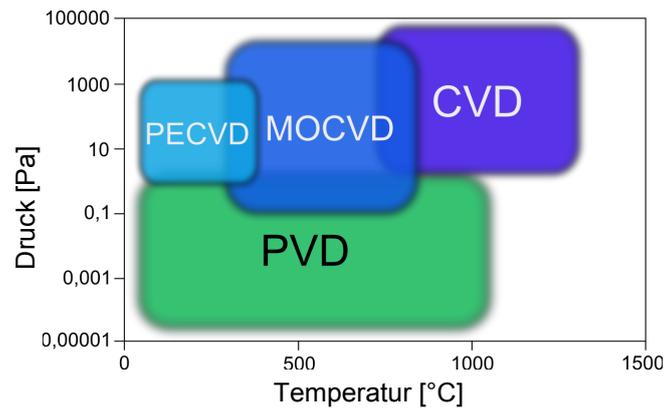


Abbildung 1.1: Schematische Übersicht der technischen Arbeitsbereiche von physikalischen (PVD) und chemischen Gasphasenprozessen (CVD) nach Prozessdruck und Temperatur.

Neben dem apparativen Aufbau ist auch der chemische Weg der Schichterzeugung mitbestimmend für die Funktionalität des Zielmaterials. Werkstoffe der Klassen metallisch, keramisch, polymer oder auch komposit sind die grundsätzlichen Verbindungen, als welche Dünnschichtsysteme vorliegen können. Eine Vielzahl von Oberflächenverfahren zur Beschichtung in Gasphasen- oder Lösungsumgebung sind etabliert (u. a. Sputtern, Zerstäuben, Dip-/Spin-Coating, Galvanisieren, Sprühverfahren), denen gemeinsam ist, dass in gewisser Weise immer ein *Bottom-Up-Prozess* zugrunde liegt, der aus zuvor feinst verteilten Mengen der Ausgangssubstanzen einen kompakten Schichtverbund nach Reaktion oder Energieeintrag erzeugt. Speziell die Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (Abb. 1.1) zeigen hinsichtlich der Eignung für Vakuumprozesse eine Abhängigkeit von geeigneten, flüchtigen Ausgangsverbindungen, welche einen kontrollierbaren Reaktionsablauf und geringbelastende Abgase gewährleisten. In diesem Zusammenhang ermöglicht das *Konzept der molekularen Precursoren* die Verfügbarkeit von funktionellen Zielverbindungen zur Darstellung von Schichtsystemen aus dem Spektrum oxidischer, nitridischer oder karbidischer Materialien.<sup>5</sup> Diese können gezielt als stabile, molekulare Verbindungen synthetisiert werden und kontrolliert in den Herstellungsvorgang integriert werden, was in der vorliegenden Arbeit konzeptionell untersucht werden soll.

## 1.2 Motivation

Die Motivation zur Durchführung der vorliegenden Arbeit lag in der Untersuchung, Anwendung und Weiterentwicklung von Abscheidungsprozeduren für die Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD). Das PECVD-Verfahren an sich ist eine verbreitete Technologie im Fertigungs- wie auch im Forschungssektor zur Erzeugung hochwertiger Dünnschichten mit definierten funktionellen Eigenschaften. Die Methode ist abhängig von der Nutzbarkeit flüchtiger Ausgangsstoffe, die für einen effizienten Einsatz in der chemischen Gasphasenabscheidung geeignet sind.

*Tabelle 1.1:* Übersicht der Literaturrecherche nach der Kombination von PECVD und entsprechender Metalloxide aus den letzten beiden Jahrzehnten nach *ISI Web of Science*.

<b>Jahre</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>Sn</b>	<b>Zr</b>
1990 - 1999	241	8	26	-
2000 - 2009	608	52	49	7
2010	56	5	9	-

Die Literatur weist eine Vielzahl an Berichten über Ergebnisse aus der Plasmaforschung und -anwendung aus, jedoch beschränken sich die dokumentierten Verfahren hauptsächlich auf Verbindungen von Silizium, Titan und Kohlenstoff, für welche geeignete Vorstufen zur Verfügung stehen. Tabelle 1.1 zeigt in diesem Zusammenhang für die Literatursuche nach *PECVD* und exemplarischen *Metalloxiden*, dass für alle Verbindungen in den letzten beiden Jahrzehnten eine deutliche Zunahme an wissenschaftlichen Berichten vorliegt. Schwerpunkte bilden dabei Siliziumoxid (Barriere- oder Kratzschichtschichten), Titanoxid (Photokatalytische Schichten) und Zinnoxidverbindungen (Transparente, leitfähige Schichten; vgl. S. 41), welche dabei gleichzeitig auch für kommerzielle Anwendungen Bedeutung haben.

Aufgrund der Limitation an prozesstechnisch realisierbaren Schichtkompositionen in Vakuumverfahren besteht insbesondere von Seiten der Anwender eine hohe Nachfrage

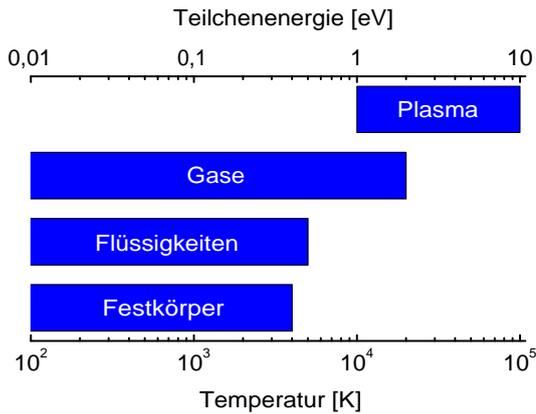
an neuen, einsetzbaren Vorstufen, um bestehende Engpässe und Strategien in der Realisierbarkeit von innovativen Schichtsystemen zu lösen, neue Abscheidungsprozeduren zugänglich zu machen oder auch Prozessabläufe auf alternative und umweltverträglichere Routinen umzustellen. Zu diesem Zweck sollten in dieser Arbeit die Alkoxid-Verbindungen des Zinn(IV) und des Zirkonium(IV) in Radiofrequenz-aktivierten (13,56 MHz) PECVD-Prozeduren eingesetzt und deren Eigenschaften hinsichtlich Eignung, Prozesshandling und Abscheideverhalten untersucht werden. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Beschreibung der Wachstumsprozesse und der daraus resultierenden Schichtbildungsmechanismen, um schließlich Schlussfolgerungen bezüglich einer Prozessoptimierung zu ziehen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit lag in der Untersuchung der strukturellen, optischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften der PECVD-Schichten der Zinn- und Zirkoniumoxide, um das Potenzial für anwendungsnahe Weiterentwicklungen aufzuzeigen.

## 2 Kenntnisstand und Prozessvoraussetzungen

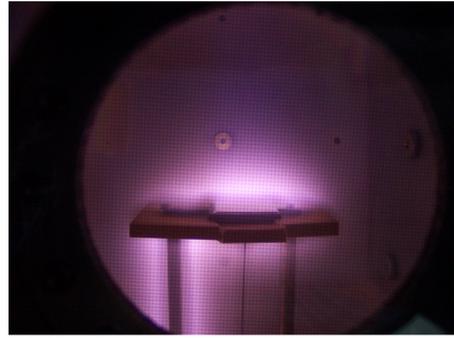
### 2.1 Plasmatechnologie: Grundlagen und Einsatz in Beschichtungsverfahren

#### 2.1.1 Plasmen: Definition und Beschreibung der Erscheinungsformen

Neben den aus dem Alltag bekannten Aggregatzuständen der Materie *fest*, *flüssig* und *gasförmig* wird das *Plasma* als der vierte Aggregatzustand beschrieben. Mit einer kontinuierlichen Energiezufuhr können Stoffe, ausgehend von einer soliden, festen Form, zum Schmelzen gebracht werden und schließlich über Verdampfen in den Gaszustand übergehen (Abb. 2.1). Wird weitere Energie in das System zugegeben, so findet ab einer gewissen Energieschwelle, der *Ionisationsenergie*,<sup>6-10</sup> in den gasförmigen Atomen oder Molekülen eine Ladungstrennung statt und der Plasmazustand des Gases stellt sich ein. Plasmaerscheinungen sind primär durch ihr signifikantes Leuchten bekannt, welches durch Rekombinations- und Relaxationsvorgänge der angeregten Teilchen verursacht wird.<sup>11-16</sup>



(a)



(b)

Abbildung 2.1: (a) Darstellung des energetischen Zustands von Materie in Abhängigkeit von Temperatur bzw. Teilchenenergie<sup>14</sup> und (b) Aufnahme einer Plasmaentladung.

Der Plasmazustand ist definiert als ein energetisch angeregtes Gasgemisch, das sich hauptsächlich aus Ionen, den freigewordenen Elektronen und Neutralteilchen zusammensetzt und welches kollektives Verhalten zeigt. Dieses Verhalten des Plasmas ergibt sich aus der Tatsache, dass verschiedene Volumenelemente des Plasmas, selbst bei relativ großer räumlicher Trennung, sich gegenseitig beeinflussen können. Dies ist beispielsweise der Fall bei äußerer Einflussnahme bzw. Störung des Prozessgleichgewichts durch zusätzlich angelegte elektrische Felder, wodurch es zur Bildung von positiven oder negativen Ladungswolken und Ladungsgradienten kommen kann, welche durch Coulomb-Wechselwirkungen miteinander gekoppelt sein können.

Für die Beschreibung und Klassifizierung der Plasmaentladungen wird die Temperatur der massetragenden Teilchen (Ionen und Neutralteilchen) herangezogen.<sup>12, 17-19</sup> Plasmen können somit durch ihre Wirkung auf die Umgebung als *kalte* oder *warme Plasmen* eingeordnet werden, wobei für die Unterscheidung hauptsächlich Bezug auf die Iontemperatur und auf den vorliegenden Druck der Reaktionsumgebung genommen wird.

**Warme Plasmen** beschreiben Prozesse in einem offenen System mit einer hohen frei werdenden Energie und stellen somit Verbrennungsprozesse unter Umgebungsbe-

dingungen dar (z. B. Flamme, Schweißbrenner, Sonne). Elektronen und ionisiertes Gas sind in einem (lokalen) thermischen Gleichgewicht und zwischen allen Teilchen des Plasmas findet der Energieaustausch statt. Die Temperaturen beider Spezies liegen auf einem vergleichbaren Level, wobei Werte von 20.000 bis 30.000 K ( $\sim 2-3$  eV) erreicht werden können. Die Energieverteilung entspricht dabei einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung.<sup>14, 19-21</sup> Thermische Plasmen werden beispielsweise beim Plasmaspritzen oder in metallurgischen Prozessen eingesetzt.

**Kalte Plasmen** sind Prozesse, die meist unter reduziertem Druck ablaufen. Durch die Ladungstrennung in Elektronen und Kationen sowie die hohe Diskrepanz der Massen beider Teilchen, kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Energieverteilungen der Spezies und es liegt kein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Die agilen Elektronen können unter reduziertem Druck sehr hohe kinetische Energien erreichen ( $\sim 1-10$  eV), was Temperaturen in der Größenordnung von 10.000 bis zu 100.000 K entspricht. Diese Energie ist jedoch wie auch die Ladungstrennung sehr auf die lokalisierte Zone der Plasmaentladung in der Gasphase beschränkt und umgebende Festkörper bzw. Reaktionskammer werden nicht beeinträchtigt. Die Temperatur der Ionen ist hingegen im Bereich von Umgebungstemperatur bis hin zu wenigen hundert Kelvin (Ionen  $< 0.3$  eV; Neutralteilchen  $\sim 0.05$  eV).<sup>22-24</sup> Typischerweise liegt die Elektronendichte von kalten Plasmen 5 Zehnerpotenzen niedriger als die Dichte der Neutralteilchen, da nur ein geringer Teil des Gases ionisiert ist (10 bis 20 %).

## 2.1.2 Plasmaphysikalische Grundlagen und Vorgänge

### Allgemeine Beschreibung der Plasmaerzeugung

Für die praktische Nutzung von Niederdruckplasmen in technischen Fertigungsabläufen (z.B. Schichtabscheidung, Oberflächenbehandlung) wird das Plasma durch die energetische Anregung eines Prozessgasgemisches in einer Vakuumkammer erzeugt. Voraussetzung dafür ist die Einstellung eines Vakuums im Rezipienten, um einerseits die für die ablaufenden Plasmareaktionen notwendige freie Weglänge der Teilchen zu gewährleisten und andererseits die Kontamination der ablaufenden Reaktionen im Prozess durch Restluft bzw. flüchtige Nebenprodukte zu reduzieren. In das Vakuum wird das prozestypische Gasgemisch eingelassen, bis sich ein stabiler Druck eingestellt hat. Durch Einbringen von Energie in das System, meist durch Anlegen eines elektrischen Feldes, werden die Valenzelektronen des Gases durch Stöße freier Elektronen angeregt und ab einer bestimmten Energieschwelle (Ionisierungsenergie, z.B.  $O_2$ : 12,5 eV, Ar: 15,7 eV)<sup>6</sup> aus ihren Orbitalen gelöst. Die freien Elektronen können dem elektrischen Feld schnell folgen, so dass sie gegenüber den schweren Ionen und Neutralteilchen beschleunigt werden und durch Stoßreaktionen weitere Atome ionisieren. Durch diese sogenannten Kaskadereaktionen kommt es zu einer Verstärkung der Ionisation (Sekundärionisation) und Aufrechterhaltung der Plasmaentladung über die Zeit. Daneben reagieren die Elektronen auch permanent mit angeregten Atomen oder an den Oberflächen der Kammerwand und rekombinieren dabei wieder zurück in den neutralen Zustand (s. a. Erläuterungen Plasmaentladung, S. 16).

Durch die Nutzung von Gasen im Plasmazustand können somit molekulare Zersetzungsreaktionen bei reduzierten Temperaturen angeregt werden, welche unter diesen Bedingungen sonst normal nicht ablaufen würden. In der Praxis wird dies genutzt, um funktionelle Schichten zu erzeugen und dabei gleichzeitig die Substratbeschaffenheit oder auch bereits dort aufbrachte, empfindliche Strukturen zu schützen.<sup>24</sup>

## Physikalische Grundlagen und Parameter des Plasmas

Plasmavorgänge laufen in Gasen bzw. einer Mischung von Gasen ab und beruhen auf einer Vielzahl von bestimmenden, physikalischen Vorgängen, an denen Teilchen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (z. B. Masse, Ladung, Reaktivität, Bindungspartner) beteiligt sind, deren Natur und Eigenschaften durch definierte Plasmaparameter umschrieben und erfasst werden können.<sup>14, 25, 26</sup>

In der vereinfachten Annahme, dass die Teilchen des Gases Kugeln mit dem **Radius**  $r$  und der **Dichte**  $n$  sind, definiert die kinetische Gastheorie den **Kollisionswirkungsquerschnitt**  $\sigma$  und die **mittlere freie Weglänge**  $\lambda$  als:

$$\sigma = \pi r^2 \quad (2.1)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} = \frac{c}{p} \quad (2.2)$$

mit  $c$ : konst.,  $p$ : Druck.

Bei den Kollisionen zwischen den Elektronen und Ionen bzw. Neutralteilchen im Plasma können zwei Arten unterschieden werden, die *elastischen Stöße* (kein Energietransfer, keine Anregung) und die *inelastischen Stöße* (Energietransfer, Anregung). Die **Stoßfrequenz**  $\nu$ , für die durchschnittliche Anzahl der Kollisionen pro Sekunde sowie die **mittlere Zeit zwischen Kollisionen**  $\tau$  ergeben sich daraus zu:

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad (2.3)$$

$$\tau = \frac{1}{\bar{v}} \quad (2.4)$$

wobei  $\bar{v}$  die **durchschnittliche Geschwindigkeit der Moleküle** im Gas, beeinflusst durch die Temperatur ( $\bar{v} \sim \sqrt{k_B T}$ ), ist.

Ein grundlegender Parameter für die Beschreibung von Plasmaprozeduren ist die **Plasmadichte  $n_e$  bzw.  $n_i$** , da Ablauf, Effizienz und Reaktionsraten von Prozessen direkt von der Anzahl an generierten Ladungsträgern im System abhängen. Dabei sind Elektronendichte und Ionendichte im Mittel gleich groß, jedoch klein gegenüber der Dichte der Neutralteilchen. Die Verteilung der geladenen Partikel im Plasma wird durch den **Ionisationsgrad  $\alpha$**  beschrieben (vgl. Tab. 2.1). Er erfasst den Anteil der ionisierten Teilchen (Zahl der Elektronen  $n_e$  bzw. Ionen  $n_i$ ) in der Gasphase im Bezug zur Gesamtteilchenzahl  $n$  und ist definiert als

$$\alpha = \frac{n_i}{n}. \quad (2.5)$$

Die Hauptträger für den Energietransfer vom externen elektrischen Feld in die Gasentladung sind die Elektronen. Als leichteste Partikel im Plasma werden sie am schnellsten und einfachsten beschleunigt und absorbieren damit den höchsten Anteil der Energie des elektrischen Feldes. Diese wird durch Kollisionsprozesse auf die Moleküle des Gases transferiert, wodurch Ionisations- und Dissoziationsvorgänge der Gasspezies stattfinden. Die Effektivität dieses Vorgangs steigt dabei mit der Elektronendichte. Da viele der Plasmaprozesse durch die Reaktionen und die Chemie der Ionen bestimmt werden, ist es für das Prozessergebnis folglich wichtig, ausreichend hohe **Ionendichten** zu erzielen und somit die Raten der Ionenreaktionen zu stützen.

Als weitere Voraussetzung muss für Plasmen die **Quasineutralität** erfüllt sein, welche besagt, dass die Anzahl der positiv geladenen Teilchen und die Anzahl der negativ

Tabelle 2.1: Prozesscharakteristik verschiedener Niederdruckplasmen.<sup>14</sup>

Plasmaanwendung	Druck [torr]	Ionendichte [cm <sup>-3</sup> ]	Ionisationsgrad [a. u.]
Beschichtung/Ätzen	< 10	< 10 <sup>10</sup>	10 <sup>-6</sup>
Reaktives Ionenätzen	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-4</sup>
Magnetronspuffern	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>
Electron Cyclotron Resonance	< 10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	10 <sup>12</sup>	< 10 <sup>-1</sup>

geladenen Teilchen gleich ist und dadurch das Plasma nach außen hin ladungsneutral erscheint. In definierten lokalen Bereichen kann diese Bedingung durch Bildung von lokalen Ladungskonzentrationen, verursacht z. B. durch ein äußeres elektrisches Feld, nicht erfüllt sein, was die Bewegung von Elektronen zur Reduzierung des Effektes der lokalen elektrischen Felder zur Folge hat (*Debye-shielding*). Die **Debye-Länge**  $\lambda_D$  erfasst dabei die Ausdehnung des lokalen, elektrischen Potentials dieser Ladungsträgerkonzentrationen, über die hinaus kein Ladungseffekt mehr auf das Bulk-Plasma ausgeht.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_e e^2}} \quad (2.6)$$

mit:  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante

e: Elementarladung

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

Die Debye-Länge beschreibt damit die charakteristische Dimension von Regionen, in welchen die Neutralität des Plasmas lokal nicht gewährt ist und gibt damit die größtmögliche Ausdehnung an, über die sich Raumladungen ausbilden können. Ein Beispiel hierfür ist die Abschirmung der Anode durch Elektronen gegenüber den Elektronen des Bulk-Plasmas. Mit zunehmender Elektronendichte des Plasmas wird die Debye-Länge kleiner, wodurch der Effekt von Raumladungen gering gehalten wird. Ein ionisiertes Gas

kann daher nur als Plasma bezeichnet werden, wenn dessen Ladungsträgerdichte groß genug ist, damit die Voraussetzung

$$\lambda_D \ll L \quad (2.7)$$

erfüllt ist, wobei  $L$  die Dimension des Systems (Plasmareaktor) ist. Mit dem Begriff der Debye-Länge verbunden ist auch die Definition der **Debye-Kugel**, einer Kugel mit dem Radius  $\lambda_D$  und der **Ladungsträgerzahl**  $N_D$ . Lokale Ladungskonzentrationen treten an den Übergängen zwischen dem Plasmavolumen und den Reaktorwänden auf, wobei sich an dieser Grenze die sogenannte **Randschicht** (engl.: plasma sheath) ausbildet, die eine Zone der Ladungstrennung und des gerichteten Teilchenaustausches beschreibt, welche das Plasma in seiner Ausdehnung umgibt und abgrenzt.<sup>27</sup> Bedingung für den dadurch hervorgerufenen Abschirmeffekt ist, dass eine sehr große Zahl an Ladungsträgern  $N_D$  vorliegt, die den Effekt aufbauen und damit auch den kollektiven Charakter des Plasmas bestimmen:

$$N_D \gg 1. \quad (2.8)$$

Treten Störungen der Ladungsneutralität in lokalen Bereichen auf, so reagieren die Elektronen durch Oszillationsbewegungen auf diesen Zustand, um das Ungleichgewicht des Plasmas auszugleichen. Die Frequenz dieser Elektronenoszillationen beschreibt die **Plasmafrequenz**  $\omega_P$ : (auch: *Langmuirfrequenz*)

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} = 18.000 \pi \sqrt{n_e} \text{ Hz} \quad (2.9)$$

Wenn die reaktiven Teilchen des Plasmas in Kontakt mit Oberflächen kommen (Substrat, Kammerwand) rekombinieren die Elektronen und Ionen auf den Flächen und werden dadurch als aktive Teilchen aus dem Plasmaprozess entfernt. Durch die höhere Anre-

gungsenergie der Elektronen erreichen diese im Vakuum die Oberflächen schneller und folglich entsteht im oberflächennahen, elektronenarmen Plasmagas eine lokale, positive Ladung. In der Konsequenz baut sich zwischen Kammerwand und Randschicht ein negatives, elektrisches Feld auf, welches weitere Elektronen bremst und auf Kationen beschleunigend wirkt. Das zwischen Oberfläche und Plasmaentladung ausgebildete negative Potenzial wird als negativer **Self-Bias** (oft nur: **Bias**) bezeichnet und stellt als Werkzeug zur kontrollierbaren, gerichteten Ionenbewegung einen zentralen physikalischen Effekt in Plasmaprozessen dar.

Bei den gegebenen energetischen Bedingungen im Plasma können Elektronen und schwere Teilchen als zwei Subsysteme betrachtet werden, die beide ein eigenes thermisches Quasi-Gleichgewicht besitzen. Daher können beide Teilchenarten anhand ihrer spezifischen mittleren Temperatur, der *Ionentemperatur*  $T_i$  und der *Elektronentemperatur*  $T_e$ , erfasst werden. In Niederdruckplasmen liegt die Elektronentemperatur deutlich höher als die Ionentemperatur, wodurch sich kein lokales, thermodynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Systemen einstellen kann. Damit ist die Elektronentemperatur die wichtigste Kenngröße in Nicht-Gleichgewichtsplasmen. Mit zunehmender Elektronentemperatur steigt dabei auch der Anteil an Elektronen im Plasma, welcher Abläufe wie Reaktionsmechanismen, Prozessraten und Prozesseffizienz bestimmt. Mit der Elektronenkonzentration sind grundlegende Prozesse verbunden wie:

- *Volumenionisation*: Bei der Ionisation gasförmiger Medien haben die hochenergetischen Stöße zwischen Elektronen und Atomen den größten Anteil am Anregungsvorgang. Ein Elektron, das eine kinetische Energie größer als die Ionisationsenergie eines bestimmten Teilchens besitzt, kann dieses folglich ionisieren. Der Vorgang ist dabei ein statistischer Prozess, der von der durchschnittlichen freien Weglänge  $\lambda$  für Ionisationsprozesse abhängt.<sup>6</sup> Zur Initiierung der Elektronenkaskade reichen bereits wenige freie Elektronen, welche kontinuierlich bspw. durch

kosmische Einstrahlung oder durch Feldemission aus Oberflächen gebildet werden und als Ausgangspunkt zur Plasmaanregung dienen.

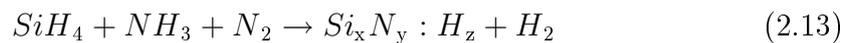
- *Rekombination im Volumen und an Oberflächen:* Die Rekombination von geladenen Teilchen im Plasma ist kein trivialer Vorgang, da Energie und Impuls des Systems erhalten werden müssen. Das Elektron und das Ion sind keine quasi-statischen Teilchen die sich vereinigen können, weshalb ein drittes Teilchen (Elektron oder Ion) benötigt wird, welches die überschüssige, kinetische Energie des Rekombinationsvorgangs aufnehmen kann. Da die Wahrscheinlichkeit für solche Vorgänge mit drei beteiligten Partikeln relativ gering ist, stellt die Rekombination an physischen Flächen in der Vakuumkammer den Hauptprozess in Plasmavorgängen bei niedrigem Druck dar. Ein häufigerer Vorgang in der Volumenreaktion läuft hingegen über Anhaftung von Elektronen an Neutralteilchen und anschließender Ionen-Ionen-Rekombination ab.
- *Elektrischer Durchbruch:* Wenn ein elektrisches Feld an einen flachen, parallelen Spalt angelegt wird, der mit einem Gas ausgefüllt ist, so kommt es ab einem ausreichend hohen elektrischen Feld zu einer Entladung und das Gas wechselt von einem isolierenden Dielektrikum zu einem leitfähigen Gas.
- *Plasmapotenzial:*<sup>28</sup> Mit zunehmendem Abstand von der Kathode steigt das Potenzial der Plasmaentladung an (vgl. Kathodenfall S. 17) und erreicht in der Zone des negativen Glimmlichtes (negative Säule), bei gleichzeitig niedrigem Betrag des elektrischen Feldes, einen relativ konstanten Wert, welcher das Plasmapotenzial darstellt.
- *Plasmachemie:*<sup>23,29,30</sup> Plasmachemie ist ein weitläufiger Begriff, der die verschiedenen Vorgänge zusammenfasst, welche von Elektronenanregungen und Elektronentransfer gesteuert werden. Die Plasmachemie macht sich zunutze, dass chemische

Reaktionen in der Gasphase oder an Oberflächen durch Atome, die in einer Gasentladung angeregt werden, bei niedrigen Prozesstemperaturen ablaufen können. Es werden hierbei homogene und heterogene Gasphasenreaktionen abgegrenzt, welche entsprechend durch Phänomene beschrieben werden wie Radikalbildung, Dissoziation als auch Reaktivität und Beeinflussung des Haftkoeffizienten der adsorbierten Kationen auf dem Substrat.

In der Plasmapolymerisation erfolgt die Abscheidung durch Fragmentierung und Anregung organischer Monomere und folgender Polymerisierung und Schichtbildung der Teilchen. Für das Beispiel der Herstellung amorpher Siliziumschichten (a-Si:H) durch Silan kann dies durch eine mehrstufige Reaktion beschrieben werden (vgl. Gl. 2.10 - 2.12). Über eine Dissoziation in Silen und nachfolgenden Aufbau von Disilan- bzw. Trisilan-Einheiten, welche auf dem Substrat adsorbieren, erfolgt der Aufbau der Siliziumschichten.<sup>14,23,31</sup>



Durch Kombination des Prozesses mit den Gasen Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff oder N<sub>2</sub>O können des Weiteren Siliziumnitrid- bzw. Siliziumoxidschichten erhalten werden (Gl. 2.13 und 2.14).<sup>14</sup>



## Verschiedene Arten der Plasmaentladung

Gasentladungen lassen sich technisch auf unterschiedliche Weise erzeugen. Wesentliche Voraussetzung ist dabei das Einbringen einer elektrischen Energie (elektrostatisch, elektromagnetisch), welche auf die freien Elektronen wirkt und ihnen die notwendige Energie für die Ionisation zuführt. Geeignete Felder können stationär (DC-Entladung), in Form von Hochfrequenz (HF- bzw. RF-Entladungen) oder als Mikrowelle (MW-Entladung) in das Gasvolumen eingebracht werden. Die verschiedenen, realisierbaren Ionisierungsmechanismen können nach technischem Aufbau, Prozessdruck und Frequenz des elektrischen Feldes klassifiziert werden:

**Glimmentladung:**<sup>28, 32</sup> Die Glimmentladung dient als klassisches Beispiel für einen statischen Plasmaprozess und weist die einfachste Versuchsanordnung auf. Sie wird erzeugt, wenn in einem Gasvolumen unter reduziertem Druck ( $p = 10 - 1000 \text{ Pa}$ ) an zwei Elektroden eine Gleichspannung angelegt wird. Freie Elektronen, die im Gas vorliegen, folgen dem elektrischen Feld und werden zur Anode hin beschleunigt. Bei geringen Spannungen fließt nur ein kleiner Strom und es handelt sich um eine unselbständige Entladung. Mit dem Erreichen der Zündspannung entstehen durch Kollisionen der Elektronen mit dem Prozessgas mehr Ladungsträger als durch den Stromfluss zwischen Anode und Kathode abgeleitet werden können und es kommt zur Glimmentladung (auch Townsend- bzw. Dunkelentladung). Durch die zusätzlich frei werdenden Elektronen aus Primär- und Sekundäremission kommt es zu dem sogenannten Lawineneffekt (Kaskadeneffekt), einer Multiplizierung der Ladungsträger, der für die Stabilisierung und Aufrechterhaltung des Plasmas sorgt. Bei den Stoßprozessen verlieren die Elektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie an das Neutralgas, wobei die Gasteilchen ionisiert werden (inelastische Stöße). Die entstandenen Ionen werden entsprechend auf die Kathode hin beschleunigt und lösen aus dieser beim Auftreffen weitere Elektronen aus (sekundäre Emission).

Zur Aufrechterhaltung einer Gleichstromentladung muss ein Nettostrom durch den Aufbau fließen, weshalb es mit dieser Methode nicht möglich ist, isolierende Schichten abzuscheiden. Eine Glimmentladung kann in verschiedene Zonen mit unterschiedlicher Ladungs- bzw. Leuchtaktivität unterteilt werden (Abb. 2.2):

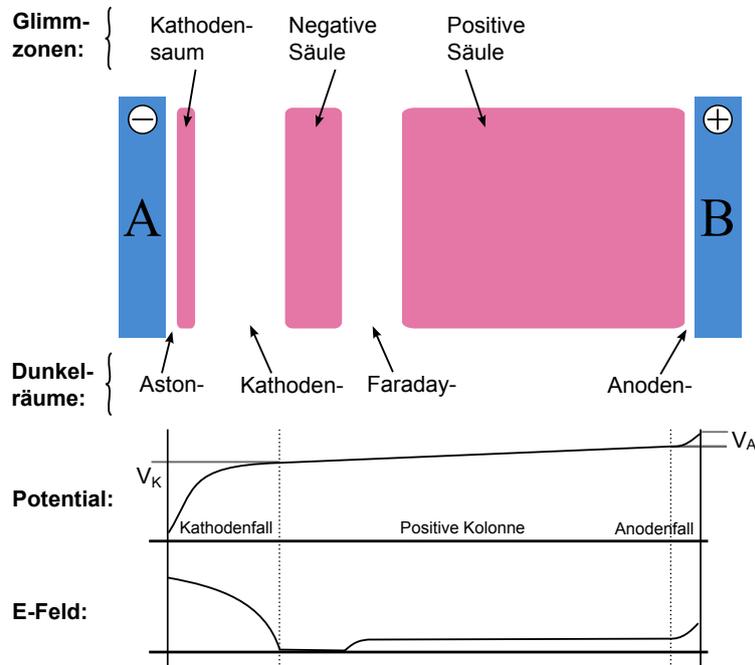


Abbildung 2.2: Schema einer Glimmentladung mit den spezifischen Glimm- und Dunkelraumzonen zwischen Kathode (A) und Anode (B).<sup>25,33</sup>

1. Kathodensaum: Die an der Kathode (A) durch Ionenbeschuss entstehenden Sekundärelektronen werden zur Anode hin beschleunigt und bringen im Anfangsstadium bei noch niedriger Energie Gasatome zum Leuchten.
2. Kathodendunkelraum (Kathodenfall, Randschicht): Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden ist nicht gleichmäßig über die Plasmaentladung verteilt, sondern baut sich bereits in Kathodennähe sehr stark ab und ist durch ein hohes elektrisches Feld gekennzeichnet. Mit zunehmender Beschleunigung der Sekundärelektronen in diesem Bereich nimmt die Elektronendichte

im Volumen ab und die Anregungseffizienz wird vermindert. Ein Dunkelraum ohne Leuchten entsteht.

3. Negative Säule (negatives Glimmlicht): Mit zunehmendem Elektronenstrom bzw. Beschleunigung der Elektronen ist die Energie der Teilchen ausreichend hoch, um in Anregungskaskaden weitere Elektronen aus den neutralen Gaspartikeln anzuregen und somit eine hohe Dichte an positiv und negativ geladenen Teilchen zu erzeugen. Das sogenannte negative Glimmlicht entsteht.
4. Faraday-Dunkelraum: Durch einen weiteren Dunkelraum wird die negative Säule von der positiven Säule abgegrenzt.
5. Positive Säule (positives Glimmlicht): Die positive Säule stellt den Übergang der verschiedenen Kathodenregionen zur Gegenelektrode dar. Sie liefert keinen wesentlichen Beitrag für den Ablauf der Entladung und kann in ihrer Ausdehnung beliebig sein.
6. Anodischer Dunkelraum: Die Bedingungen im anodischen Dunkelraum sind analog zum Kathodendunkelraum, jedoch ist die Ausprägung geringer, da nur ein schwacher Spannungsabfall anliegt.

**Bogenentladung:**<sup>14</sup> Eine Bogenentladung wird durch thermische Emission von Elektronen an der Kathode ausgelöst, welche für diesen Fall auf eine entsprechende Temperatur aufgeheizt sein muss. Die Bedingungen hierfür können, ähnlich der Glimmentladung, bei reduziertem Druck oder bei Atmosphärendruck liegen. Die notwendige Kathodenheizung kann durch eine hohe Stromdichte erreicht werden (z.B. kurzer Kontakt beider Elektroden).

**Kapazitiv gekoppelte RF-Entladungen (CCP):**<sup>28,32,34</sup> Wenn durch die Art der Anwendung des Plasmas (z.B. spektrochemische Analyse, Abscheidung dielektrischer Schichten) eine der Elektroden nichtleitend wird, so hat dies zur Folge, dass sich

diese Elektrode im Verlauf des Prozesses statisch auflädt und der Entladungsvorgang des Plasmas zum Erliegen kommt. Um dies zu vermeiden, wird zwischen beide Elektroden eine Wechselspannung angelegt, wodurch diese alternierend als Kathode bzw. Anode fungieren. Die Frequenzen der Wechselspannung liegen dabei typischerweise im Radiofrequenzbereich (RF: 1 kHz - 1 GHz). Durch ausreichend hohe Frequenzen wird gewährleistet, dass sich der an der Elektrode befindliche Isolator (Probe, Substrat) während einer Halbperiode nicht auflädt und der Prozess dadurch nicht abgeschwächt wird. In der Praxis werden viele RF-Entladungen bei einer vorgegebenen Industriefrequenz von 13,56 MHz oder Vielfachen davon betrieben.

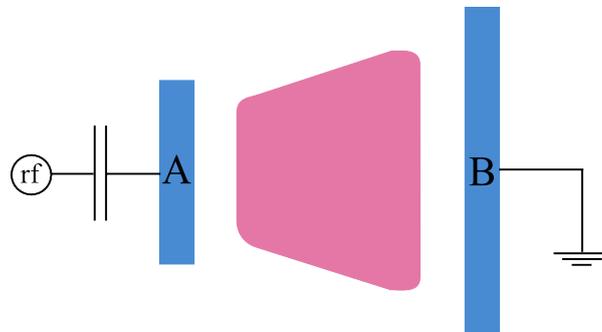


Abbildung 2.3: Schema einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung mit asymmetrischer Elektrodenanordnung.<sup>25</sup>

Ein wichtiger Aspekt der kapazitiv gekoppelten RF-Entladung, der auch auf dem Massenunterschied von Elektronen und Ionen beruht, ist das Phänomen des *Self-Bias*. Die Biasspannung entwickelt sich, wenn einerseits beide Elektroden der Plasmakammer eine unterschiedliche Größe aufweisen oder andererseits, wenn ein Kondensator zwischen dem RF-Generator und der gesteuerten Elektrode gekoppelt wird (Abb. 2.3). In den Halbzyklen einer periodischen RF-Plasmaentladung wird der Kondensator dabei jeweils abwechselnd durch den Fluss der Elektronen bzw. Ionen geladen. Aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld ist der Betrag der positiven Ladung, der im zeitlichen Mittel an der Elektrode

ankommt, geringer als die durch die Elektronen bewirkte negative Ladung, so dass sich über die Zeit eine negative Restladung des Kondensators an der Elektrode akkumuliert und schließlich stabilisiert. Die Biasspannung ( $U_B$ ) beschreibt hier nun die Potenzialdifferenz zwischen dem Plasma und der aufgeladenen Kathode. Wie in den Gleichungen 2.15 und 2.16 beschrieben, besteht eine Abhängigkeit des Bias von den Flächenunterschieden beider Elektroden sowie eine direkte Abhängigkeit von den Prozessparametern Plasmaleistung ( $P_{RF}$ ) und Prozessdruck ( $p$ ):

$$\frac{U_{B1}}{U_{B2}} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4 \quad (2.15)$$

mit:  $U_{B1}, U_{B2}$ : Biasspannung der beiden Elektroden  
 $A_1, A_2$ : Flächen der Elektroden

$$U_{B1} = \sqrt{\frac{P_{RF}}{p}} \quad (2.16)$$

mit:  $U_{B1}$ : Self-Bias der gesteuerten Elektrode  
 $P_{RF}$ : RF-Leistung  
 $p$ : Prozessdruck

Durch die negative Biasspannung werden die Ionen im Prozess kontinuierlich auf die gesteuerte Elektrode beschleunigt und können so Oberflächenprozesse bewirken (z.B. Sputtern, Beschichten). Damit ähnelt eine kapazitiv gekoppelte RF-Entladung dem Prozess einer Glimmentladung mit sehr ähnlicher Aufteilung in unterschiedliche aktive Regionen im Plasma, ähnlichen Betriebsbedingungen und physikalischen Vorgängen.

**Induktiv gekoppelte Entladungen (ICP):**<sup>28,32</sup> Bei der Umsetzung induktiv gekoppelter Niederdruckplasmen wird die RF-Leistung durch planar oder zylindrisch gewundene Spulen von außen in den (Quarz)Reaktor eingekoppelt. Durch das induzierte Magnetfeld der Spule werden die Elektronen auf gekrümmten Bahnen zum Substrat bewegt, was den Effekt von Elektronenverlusten durch Plasma-Wand-Reaktionen verringert und somit eine höhere Plasmadichte ( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) zur Folge hat. Nachteile bei der Beschichtung mittels induktiv gekoppelter Plasmen können, im Vergleich zu CCP, höhere Verunreinigung durch Sputter-Effekte sowie eine stärkere Aufheizung des Substrates sein. Unter Atmosphärendruck-Bedingungen werden ICP für die analytische Spektroskopie eingesetzt.

**Magnetron Entladungen:**<sup>28,35</sup> Zusätzlich zum Anlegen von elektrischen Feldern (DC- oder RF-Potenziale) an Glimmentladungen, kann auch durch ein magnetisches Feld Einfluss auf einen Plasmaprozess genommen werden. Die bekannteste Anwendung einer Kombination von elektrischem und magnetischem Feld ist hierbei die Magnetronentladung. Die an der Kathode emittierten Elektronen folgen dem elektrischen Feld zur Anode, werden dabei aber durch das magnetische Feld auf Kreisbahnen gezwungen und legen damit eine größere Strecke zurück. Die Folge ist eine höhere Zahl von Ionisationsstößen im Plasma und damit ein höherer Ionenfluss. Aufgrund ihrer Masse werden die Ionen dagegen vom Magnetfeld nur gering beeinflusst und bombardieren die Kathode direkt, wodurch verstärkt Sekundärionen ausgelöst werden. Durch das starke Bombardement der Kathode wird dort eine hohe Sputterrate erzeugt, was in der Praxis vor allem in PVD-Prozessen zur Abscheidung von metallischen Filmen auf der geerdeten Elektrode eingesetzt wird.

**Mikrowellen Entladungen (MW):**<sup>28,32</sup> Mikrowellenplasmen werden durch elektromagnetische Wellen angeregt (z. B. 2,45 GHz) und erzielen eine höhere Plasmadichte als RF-Plasmen, wohingegen Plasmapotenzial und Elektronenverlust geringer liegen.

Das Mikrowellenfeld wird typischerweise über ein Quarzfenster in das Vakuum eingekoppelt, anstatt über eine direkte Verbindung, wodurch sich in der Randschicht geringere Potenziale ausbilden ( $\sim 20$  V). Die Absorption der Leistung ist dabei vom Druck abhängig. Mit dem Eindringen ins Plasma koppelt die Mikrowelle an eine Schwingungsmode des Plasmas, was zum Energieübertrag auf die Gaspartikel führt.

Weitere technisch relevante Formen von Plasmaentladungen, auf die an dieser Stelle nicht tiefer eingegangen wird, sind:<sup>32</sup>

- gepulstes DC-Plasma
- Koronaentladung
- Elektron Cyclotron Resonanz Entladungen (ECR)
- Helicon Discharges
- Staubige Plasmen

### 2.1.3 Formen der Plasmaanwendung in der Oberflächentechnologie

#### Plasma im Einsatz physikalischer und chemischer Materialsynthese

- *Physical Vapor Deposition (PVD)*: In der physikalischen Gasphasenabscheidung spielt der Einsatz von Plasmen zur Aktivierung und Initiierung von Prozessen eine tragende Rolle. Insbesondere die Form des Sputtern metallischer Filme stellt eine weitverbreitete Anwendungsform dar, um Hartstoff- und Verschleißschutzschichten auf mechanisch beanspruchte Bauteile aufzubringen.<sup>36-39</sup> PVD-Methoden werden ergänzt durch die auf thermischer Anregung beruhenden Methoden des Verdamp-

fens von Ausgangssubstanzen.<sup>40</sup> Eine kurze Erläuterung des PVD-Prozesses wird in Abschnitt 2.2.1 gegeben.

- *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)*: Die Plasmaunterstützte CVD (auch: Plasmaaktivierte CVD) stellt ein Verfahren dar, chemisch gesteuerte Schichtbildung aus molekularen Ausgangsstoffen bei vergleichsweise niedrigen Substrattemperaturen durchzuführen, welche im Gegensatz zu anderen Formen der chemischen Gasphasenabscheidung (LPCVD, MOCVD, APCVD) sogar nahe Raumtemperatur liegen können.<sup>24</sup> Die sich daraus ergebenden Vorteile sind (i) Beschichtung auf temperaturempfindlichen Substraten (Polymere, Spezialmetalle, Textilien, Holz) und (ii) Verkürzung von Prozesszeiten durch entfallende Temperaturzyklen. Hauptanwendungsgebiete liegen im Dünnschichtbereich bei der Herstellung von optischen Schichten, Verschleißschichten, Barrierschichten und der Synthese von nanostrukturierten Kohlenstoffarchitekturen (Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Graphen).<sup>3,4,40-48</sup>
- *ICP-Analyse*: Die Eigenschaften von Plasmen, chemische Bindungen aufzuspalten, werden in der ICP-Analyse (Inductive Coupled Plasma) genutzt, um die in Gasphase vorliegenden Bestandteile der Prüfsubstanz atomar aufzuschließen, durch massenspektroskopische Verfahren zu identifizieren und so Aussagen über die Zusammensetzung zu treffen.<sup>7,28</sup>

## Plasmabehandlung von Oberflächen

- *Plasmavorbereitung (Ätzen, Plasmajet)*: Beim Aufbringen von Schichten auf Substraten ist die Vorbehandlung mit Plasmen ein bewährtes Verfahren, um die Adhäsion der entstehenden Grenzflächen durch Erzeugung einer chemischen Kompatibilität oder chemischer Bindungen zu verbessern. Durch die Vorbehandlung können auf der Oberfläche aktive, funktionelle Gruppen generiert werden (z. B.

Amin-, Hydroxyl-, Carboxylgruppen), die die Bindungskräfte zum Schichtverbund erhöhen. Neben der Vorbehandlung zur Schichtabscheidung ist die Plasmafunktionalisierung von biokompatiblen Oberflächen ein typisches Einsatzgebiet.<sup>49,50</sup>

- *Plasmareinigung:* Behandlung von Oberflächen mit (Sauerstoff)Plasmen gilt als eine umweltverträgliche Option zu herkömmlichen Reinigungsmethoden. So wird beispielsweise in industriellen Fertigungsprozessen die Plasmabehandlung eingesetzt, um großtechnisch organische Reste von Oberflächen zu entfernen, welche für die Weiterverarbeitung einen gewissen Reinheitsgrad aufweisen müssen. Beim Reinigungsvorgang wirkt das aktivierte Gas in Kombination zusammen mit der ultravioletten Strahlung der Entladung, wobei die Adsorbate in einer chemischen Reaktion in flüchtige Verbindungen umgewandelt werden. Eine Sonderform der Plasmareinigung in biologisch-medizinischen Anwendungen stellt die Plasmasterilisation dar.<sup>49,51</sup>
- *Modifikation der Oberflächenenergie:* Durch Plasmaverfahren ist es darüber hinaus möglich, die Oberflächenenergie von Objekten einzustellen. Durch Applikation von Plasmaentladungen können so z. B. Polymeroberflächen hydrophil bzw. hydrophob eingestellt werden. Sauerstoffplasmen werden dabei eingesetzt, um die Hydrophilie und somit die Benetzbarkeit von Betriebskomponenten zu erhöhen. Des Weiteren können Monomere zum Erzeugen hydrophiler bzw. hydrophober Schichten verwendet werden.<sup>50,51</sup>

## 2.1.4 Die Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung nutzt die in Plasmaentladungen entstehenden hochenergetischen Elektronen, um gasförmige Ausgangsverbindungen für die Schichterzeugung zu fragmentieren und zu ionisieren und somit chemisch aktive Radikale bzw. Ionen zu erzeugen und diese für die Abscheidung von Schichtsystemen einzusetzen. Mit der Methode können zahlreiche organische Polymere, Metalle sowie insbesondere funktionelle Keramiksichten erzeugt werden.<sup>1, 40, 42, 52, 53</sup>

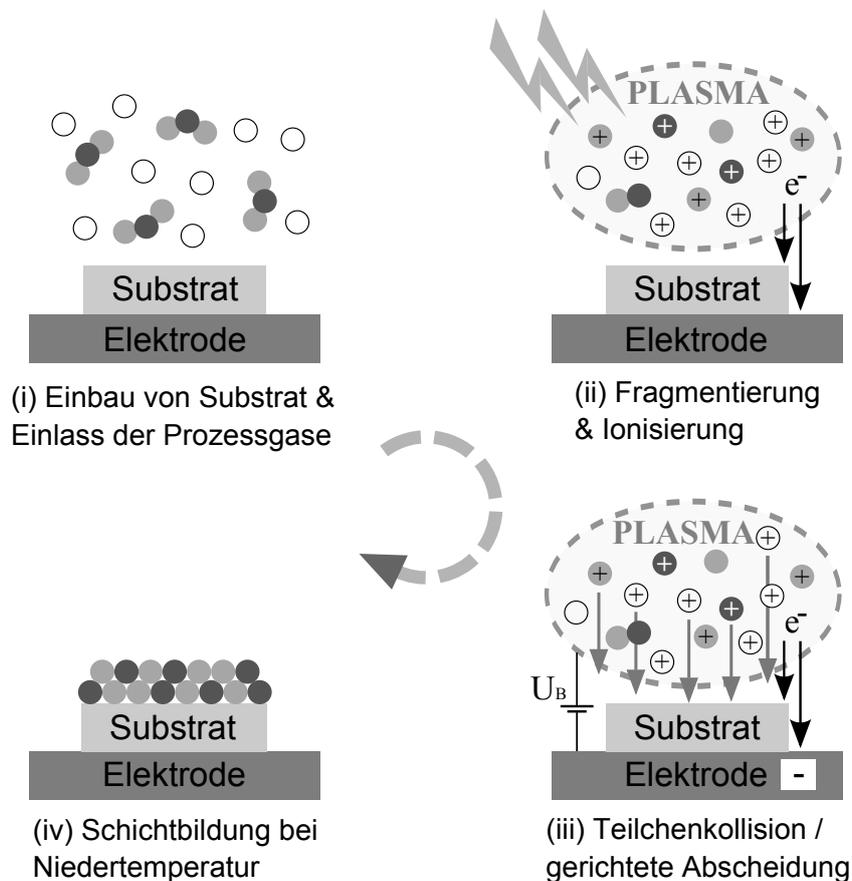


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines PECVD-Prozesses mit: (i) Einlass der Prozessgase, (ii) RF-Anregung + Dissoziation, (iii) Abscheidung und (iv) Schichtbildung.

Der Ablauf der Plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung ist ein komplexer Vorgang, an welchem viele Einzelreaktionen im Plasma beteiligt sind, die stark von den Parametereinstellungen, den Reaktorgegebenheiten und der Substratbeschaffenheit abhängen. Für die schematische Beschreibung eines kapazitiv gekoppelten PECVD-Prozesses, wie er in dieser Arbeit eingesetzt wurde (RF: 13,56 MHz), ist in Abbildung 2.4 eine anschauliche Darstellung einzelner, relevanter Schritte beschrieben (vgl. auch: technische Beschreibung Kapitel 6.2):

- (i) Im evakuierten Rezipienten liegt das zu beschichtende Substrat auf der gesteuerten Elektrode. Wenn der Basisdruck erreicht wird, werden die Prozessgase eingeleitet und ein stabiler Prozessdruck stellt sich ein. Die Prozessgase setzen sich je nach gewünschtem Prozesserfolg zusammen aus dem metalloxidischen Precursor, welcher die schichtbildenden Elemente in den Prozessablauf bringt und den Reaktionsgasen, die inerte (z. B. Argon, Helium) oder reaktive Zusammensetzung (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak) aufweisen können.
- (ii) Mit dem Start der Plasmaaktivierung kommt es zur Anregung des Prozessgasgemisches durch beschleunigte freie Elektronen, wobei weitere Elektronen aus den äußeren Hüllen der Gasatome emittiert werden und die Ionisation eintritt. In der Folge der unzählig ablaufenden Teilchenstöße kommt es in der Gasphase zur Anregung und Fragmentierung der Precursoren. Dabei wird im optimalen Fall die umgebende organische Ligandenhülle vom metalloxidischen Kern des Moleküls getrennt und als flüchtiges Nebenprodukt durch die Pumpen aus der Gasphase entfernt.
- (iii) Die freien Elektronen folgen dem oszillierenden Feld der RF-Anregung und werden dabei alternierend zu den beiden Elektroden beschleunigt, wo sie rekombinieren. Durch die Besonderheit der Kopplung eines Kondensators an die gesteuerte Elektrode (Substrathalter) wird an dieser die negative Ladung akkumuliert, wodurch sich ein stationäres negatives Potenzial zwischen Elektrode und Randschicht

des Plasmas ausbildet, welches als *Bias* ( $U_B$ ) bezeichnet wird. In der Konsequenz daraus werden die Kationen auf die Elektrode beschleunigt und es kommt zum Ionenbeschuss des Substrates.

- (iv) Unter Bedingungen eines moderaten Self-Bias kommt es zur Schichtabscheidung, wobei es die temperaturextensive Methode der PECVD ermöglicht, auch empfindliche Substratmaterialien wie Polymere, Legierungen oder auch Naturfasern einzusetzen und mit funktionellen bzw. protektiven Schichten auszurüsten. Ein Nachteil dabei ist, dass bei den typischen Temperaturen von unter 100 °C bislang keine (poly)kristallinen Schichten erzielt werden können.

Essentiell für die Erzeugung qualitativer Schichten ist die Kontrolle der im Prozess ablaufenden Reaktionen, welche durch zahlreiche Parameter und Einflüsse gesteuert werden. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, können Plasmaprozeduren sowohl für schichtabtragende Ätzverfahren als auch für Hochraten-Beschichtung eingestellt werden. Grundlage dessen ist der sogenannte konkurrierende *Wachstum-Ätz-Mechanismus* im Plasmaverfahren.<sup>54-56</sup> Abhängig vom Druckverhältnis und der Sättigung der Gasphase mit Precursormolekülen kann es besonders im Plasma leicht zu Verschiebungen zwischen *homogener* oder *heterogener Keimbildung* kommen, wodurch qualitativ unterschiedliche Prozessergebnisse erhalten werden.<sup>14,30</sup> Den bevorzugten Ablauf stellt die heterogene Keimbildung dar, welche die Schicht- bzw. Keimbildung auf der Substratoberfläche beschreibt und somit den konventionellen Mechanismus der Schichtbildung meint. Gestört wird dieser Vorgang bei einer Übersättigung des Gases mit aktivierten Precursorteilchen, verstärkter Keimbildung und Agglomeration von Teilchen in der Gasphase ohne Bindung zum Substrat („Dusty Plasmas“<sup>57</sup>), was eine Verschmutzung der Kammer durch Staub, aber insbesondere eine Minderung der Schichtqualität und damit der Produktion von Ausschussware zur Folge haben kann.

Eine weitere Maßnahme zur Einflussnahme auf die Schichtqualität ist die Kontrolle bzw. der gezielte Einsatz einer Bias-Spannung zur gerichteten Abscheidung. Durch eine Steuerung der Potenzialdifferenz kann die kinetische Energie und damit quasi der „Einschlag“ der Gasspezies auf der Substratoberfläche variiert werden und somit deren Diffusions- und Reaktionsenergie, wodurch Abläufe wie Keimbildung, Keimwachstum, Anordnung an die vorliegende (Gitter)Struktur oder aber auch Resorption von der Oberfläche beeinflusst werden.

### 2.1.5 Schichtbildungsmodelle in Plasmaunterstützten Prozessen

Zur Beschreibung der Abscheidung und des Wachstums von Schichten in **thermisch unterstützten** Vakuumprozessen wie sie die klassische chemische Gasphasenabscheidung (LPCVD, MOCVD, APCVD), aber auch die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) darstellen, wurden in der Vergangenheit anschauliche Modelle und Erklärungen entworfen.<sup>31,34,35,55-61</sup> Wichtige Vorgänge für die Schichtbildung, u. a. Keimbildung, Keimwachstum oder auch verschiedene Wachstumsmuster und -zonen zum Klassifizieren von Schichtbildungsprozessen, werden darin erfasst und beschrieben. Diese Modelle können zu einem gewissen Grad auch für PECVD-Prozeduren herangezogen werden, haben jedoch den entscheidenden Nachteil, dass sie das Wachstum von amorphen, strukturlosen Schichten, welche in **Niedertemperatur**-Anwendungen (hier:  $T < 100\text{ °C}$ ) überwiegend erhalten werden, nur ungenau beschreiben können. Grund ist, dass der Faktor der (Substrat)Temperatur, welcher generell viele kinetische Reaktionen und Zwischenschritte während des Prozessablaufs in Substratnähe in bedeutendem Maße beeinflusst und steuert, in diesem Verfahren als Parameter nicht auftritt und somit als grundlegender,

thermodynamischer Faktor in die Beschreibung der Wachstumsmodelle nicht einfließen kann.<sup>24,48,62</sup>

In den konventionellen PECVD-Abscheidungen ist es der Fall, dass die Substrattemperatur nur eine nebeneordnete Rolle einnimmt und dafür charakteristische Parameter wie Plasmaleistung, Prozessdruck, Art und Mischungsverhältnis der Prozessgase die dominierendere Rolle übernehmen (vgl. Kapitel 2.1.4). Es sei an der Stelle erwähnt, dass es in der Literatur eine Vielzahl von Reaktorbeschreibungen gibt, die PECVD-Prozeduren mit thermischer Beeinflussung der Abscheidung beschreiben, welche jedoch Eigenbauten auf labortechnischem Maßstab darstellen und auf der speziell beschriebenen Konfiguration optimal funktionieren, aber den Nutzer mit einem verstärkt anwendungstechnischen Hintergrund beim Übertragen bzw. Scale-Up der Methode vor gewisse Herausforderungen stellt.<sup>53,63-66</sup>

### Wachstumsmodelle für Dünnschichtprozeduren

Einen wichtigen zentralen Bestandteil der vorliegenden Arbeit stellt die Untersuchung und Aufklärung der Schichtbildungsvorgänge in PECVD-Abscheidungen metalloxidischer Schichten und der damit verbundenen Effekte und Eigenschaften der Schichten, in Relation zu den Prozessbedingungen, dar. Dabei spielen die steuerbaren, **externen Parameter** sowie die damit korrelierenden, **internen Parameter** des Plasmas die entscheidende Rolle.<sup>30,55,67</sup>

Aus Tabelle 2.2 lässt sich erkennen, dass Plasmavorgänge einer Vielzahl von Einflüssen unterworfen sind, welche zum Teil in direkter Abhängigkeit zueinander stehen und ein Prozessgleichgewicht ausbilden. In den durchgeführten Prozeduren wurden Beschichtungen von Zirkoniumoxid sowie Zinnoxid charakterisiert und dabei relevante Parameter, wie u. a. Prozessgas, Prozessleistung und Self-Bias untersucht (vgl. Prozessparameter, S. 169). Eine etwas untergeordnete Rolle für die Schichtentwicklung spielten Prozesszeit, Substratmaterial und Druck.

Tabelle 2.2: Externe und interne Einflussgrößen auf Plasmaprozesse.

<b>Externe Parameter</b>	<b>Interne Parameter</b>
Reaktorkonfiguration	Elektronendichte und -energie
Elektrodengeometrie	Ionisationsgrad
Substratposition	Fragmentierungsgrad der Vorstufe
Gasfluss und -zusammensetzung	Verweilzeit der Gasteilchen
Substrattemperatur	Prozesshomogenität und -stabilität
Bias-Potenzial	Balance zwischen Beschichtung und Schichtabtrag
Leistung(-sdichte)	Kontamination
Feldfrequenz	
Prozessdruck	

Untersuchungen zur Abscheidung von funktionellen Materialien in Prozessen, basierend auf Plasmatechnologien, sind in der jüngsten Literatur beschrieben, zum jetzigen Zeitpunkt vornehmlich mit dem Schwerpunkt auf PVD-Methoden. Beispiele dafür werden auf den folgenden Seiten aufgeführt. Die beschriebenen Methoden erscheinen in ihrer gesamten Konzipierung prozessspezifisch und unvollständig, da mit jedem Modell die Ausstattung und Funktionalität der Gasphasenmethode variiert und sich die Erklärungsansätze stets auf die jeweils verfügbare Infrastruktur ausrichten. Ein konsistenter Vergleich der Methoden wie auch ein direkter Übertrag auf die eigene Arbeitsmethode fällt daher schwer. Jedoch existiert in allen Modellen ein Grundmotiv, das die eingebrachte Energie als Bezugspunkt nimmt, mit welchem am Ende eine Klassifizierung der Prozeduren aus der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Prozess- und Teilchenenergie gemacht werden konnte.<sup>68</sup>

### ***1. Structure Zone Model (SZM)***

Eines der ersten gültigen Modelle für das Wachstum von gesputterten, metallischen Filmen wurde bereits vor über 30 Jahren von Movchan mit dem sogenannten *Structure Zone Model (SZM)* vorgestellt und von Thornton weiter entwickelt.<sup>58,59,69</sup> Darin werden verschiedene Oberflächenmorphologien von metallischen (und oxidischen) PVD-

Materialien bezüglich ihrer Adatom-Mobilität beschrieben (Abb. 2.5). Nachteil ist, dass das Modell nicht für amorphe Schichten ausgelegt ist. Im SZM wird eine **homologe Temperatur**:  $T_S/T_M$  definiert, welche Kristallisations- und Strukturbildungsvorgänge, in Abhängigkeit von der vorliegenden Substrattemperatur ( $T_S$ ) und der Schmelztemperatur der jeweiligen Verbindung ( $T_M$ ) erfasst und die Einteilung von Wachstumszonen nach folgenden Kriterien ermöglicht:

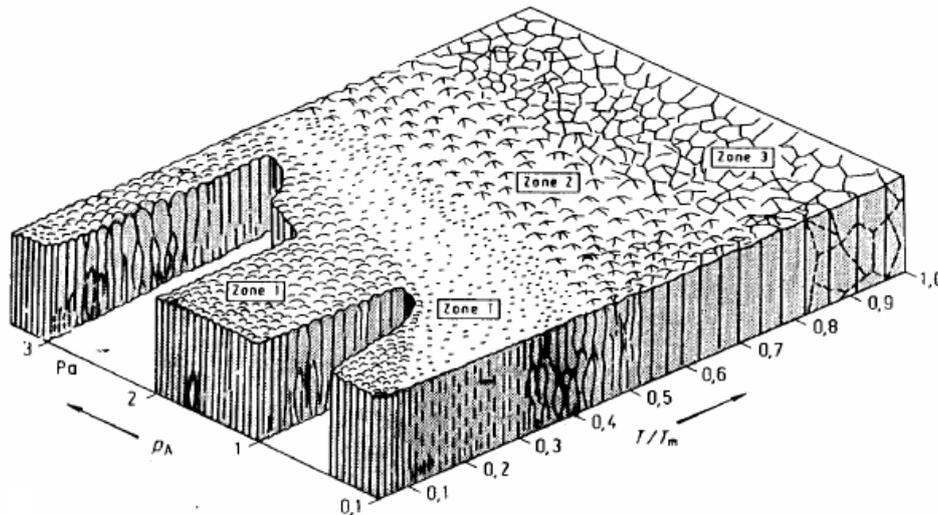


Abbildung 2.5: Structure Zone Model (SZM) nach J. A. Thornton zur Darstellung unterschiedlicher Wachstumsmechanismen und Schichtmorphologien temperaturgesteuerter PVD-Prozesse.<sup>69</sup> [Reprinted with permission from: John A. Thornton, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 11, Page 666, (1974). Copyright 1974, American Vacuum Society.]

- Zone 1:**  $T_S/T_M < 0.3$ : geringe Adatom-Mobilität, Abschattungseffekte;  
konische Kristallformen;
- Zone 2:**  $0.3 < T_S/T_M < 0.5$ : kolumnare Körner mit definierten Korngrenzen,  
glatte Oberfläche;
- Zone 3:**  $T_S/T_M > 0.5$ : äquiaxiales Gefüge;
- Zone T:** Zwischenform der Zonen 1 und 2, für sehr glatte Oberflächen;
- Zone M:** Übergangsform der Zonen 1 und T, „Streichholz“-Morphologie,  
mittlere Adatom-Mobilität;

Durch Dumay<sup>70</sup> wurde eine Übertragbarkeit des SZM-Modells auf einen PECVD-Prozess für Prozeduren zur Abscheidung von amorphen Kohlenstoffschichten (a-C:H) beschrieben. Es wurden Parametereinstellungen definiert, unter welchen die Morphologiestrukturen des Modells von Thornton erreicht werden konnten. Die Versuche wurden gesteuert durch gezielte Wahl der Parameter Substrattemperatur, induzierter Energie sowie Prozessdruck.

## *2. Composite parameter / Reaction parameter*

Eine weitere, differenzierte Herangehensweise haben Arbeitsgruppen mit der Einführung des **composite parameter: cp**<sup>71</sup> gewählt, der im Vergleich zum *Structure Zone Model* weniger nach Temperaturgradienten ausgelegt ist und stärker die Bedingungen in der Gasphase von Plasma- bzw. Vakuumprozessen berücksichtigt. Der composite parameter ist definiert als:

$$cp = \frac{W}{FM} \quad (2.17)$$

mit      W: Leistung,  
           F: Monomerfluss,  
           M: molare Masse des Systems.

Der Parameter entspricht einer Beschreibung der elektrischen Energie pro Masseinheit des Monomers und stellt somit die (indirekte) Beschreibung eines internen Parameters durch die steuerbaren externen Prozessparameter dar. Mit dem *cp* können zwei hauptsächliche Prozesskategorien unterschieden und beschrieben werden:

**cp niedrig:** sanfte Konditionen, hoher Druck, geringe Leistung,  
                   geringe Fragmentation, geringe Temperatur.

**cp hoch:**      geringer Druck, energetisches Plasma, hohe Fragmentation;

anorganisch-amorphe Schicht.

Auf einer vergleichbaren Betrachtung basiert die Verwendung des **Reaktionsparameters (reaction parameter)  $W/F$** ,<sup>72</sup> der die eingesteuerte Leistung in Relation zum Monomerfluss setzt und als Grundlage dient, um Prozesse auf verschiedenen Reaktortypen vergleichbar zu machen. *Composite* und *reaction parameter* erfassen die im Plasma vorherrschenden komplexen Vorgänge nur sehr rudimentär und beschreiben mehr oder weniger eine direkte Prozessabhängigkeit von Prozessleistung und Druck.

### ***3. Dissoziationsmodell nach KIM***

Ein spezifisches Modell zur Erfassung von Vorgängen während PECVD-Abscheidungen von Hexamethyldisilazan  $[N(Si(CH_3)_3)_2]$  und  $O_2$  zur Herstellung von Siliziumoxidschichten wurde von Kim entworfen.<sup>73</sup> Die Abscheidekinetik von Siliziumdioxid-Schichten wurde dabei durch ein *Oberflächenchemie-Modell*, welches Kinetik und Einbau der aktiven Teilchen erfasst, in Kombination mit einem *Elektronen-induzierten Dissoziationsmodell* untersucht. Das Dissoziationsmodell gibt dabei die Dichte der im Plasma aktivierten Precursor- und Gasspezies in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie im Plasma an. Im Ansatz sind Wege beschrieben wie durch Aufstellen von Formeln und Korrelation dieser mit den Prozessparametern respektive der nachfolgenden Schichtanalyse durch FTIR die Vorgänge im Plasma in kinetische Prozesse gefasst werden können.

Bei den Untersuchungen konnte dabei bestätigt werden, dass mit zunehmendem Sauerstoffanteil in der Reaktion und zudem auch mit steigender Plasmaleistung der Einbau von M-O-M Bindungen (M=Metall) bis auf ein Sättigungslevel ansteigt. Jedoch wurde auch festgestellt, dass bei dem gegebenen experimentellen Aufbau der Einfluss des Ionenbombardements auf die beschriebenen Vorgänge nur einen vernachlässigbaren Anteil ausmacht, was in einem gewissen Widerspruch zu den Beobachtungen in dieser Arbeit steht. Schwierig an komplexen, theoretischen Ansätzen dieser Art ist jedoch die

Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit von einem optimierten System auf andere Anlagen und Prozessbedingungen. Die von Kim untersuchten Prozesse wurden auf einer RF-PECVD-Anlage mit kapazitiv gekoppelten Parallelplattenanordnung gemacht. Die beiden Plattenelektroden im Reaktor hatten dabei einen Abstand von 5 cm und die substrathaltende Platte wurde auf 200 °C geheizt.

#### *4. On-line Untersuchung der Verteilung von Ionenenergie*

Einen analytisch ausgerichteten Ansatz, die Vorgänge während Plasmaprozessen durch Charakterisierung der internen Zustände im Plasma aufzuklären und zu verstehen, geben beispielsweise die Arbeiten von Schneider, Rosen und Snyders.<sup>74-78</sup> In ihren Berichten über die Abscheidung von Oxidschichten mittels Magnetronspütern bzw. der Herstellung von Aluminiumoxidschichten durch Kathodenstrahlenwendungen, liefern sie Beispiele für das Studium der PVD-Plasmavorgänge und die Auswirkungen auf die Entwicklung und Steuerung der Schichteigenschaften. Die wichtigsten betrachteten Aspekte sind dabei die Bestimmung und Einstellung von **Ionenenergien** sowie die Aufklärung der entsprechenden **Sauerstoffladungszustände** während des Abscheidungsprozesses durch *Masse-Energie*-Analysen. Die Mobilität der abgeschiedenen Teilchen soll durch energetisches Ionenbombardement erhöht und optimiert werden, um in der Folge die notwendige Temperatur für das Kristallwachstum der gebildeten Cluster zu senken. Somit spielen die Zusammensetzung des Plasmas wie auch die ermittelte Ladungszustandsverteilung eine tragende Rolle, wodurch die Energie der auftreffenden Ionen determiniert wird. Unterstützt wird diese Art der Prozessanalyse durch Einsatz theoretischer Berechnungsmodelle, sowie *in-situ* Diagnose der Plasmavorgänge (z. B. Langmuir-Sonde, Optische Emissions Spektroskopie).<sup>78,79</sup>

## ***5. Rolle der Bias-Spannung im Schichtprozess***

Die gezielte Untersuchung der Bias-Spannung in PECVD-Anwendungen und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften stehen beispielsweise in den Arbeiten von Tong, Zhang und Cola im Fokus.<sup>63,80,81</sup> In den Experimenten wurde die Bias-Spannung als eigenständiger Parameter untersucht, indem im Prozessablauf konkrete Werte der Spannung eingestellt werden konnten und die entsprechend erhaltenen Schichtstrukturen und Schichteigenschaften analysiert wurden. Die Methode der *bias-enhanced nucleation* oder auch *bias-enhanced CVD* stellt eine Modifikation der Gasphasenabscheidung im Plasma dar, die den Effekt der gesteuerten Bias-Spannung nutzt, um die Qualität der Abscheidung gezielt zu beeinflussen. So wurde dieser Effekt eingesetzt, etwa um die thermische Leitfähigkeit von Kohlenstoffschichten durch eine Optimierung der Mikrostruktur zu erhöhen oder die optischen Eigenschaften von mikro- und nanokristallinen Si:H-Schichten einzustellen.<sup>63,80-82</sup>

### **Folgerungen der Prozessmodelle für die vorliegende Arbeit**

Den genannten Beispielen der Untersuchung und Charakterisierung von Plasmaprozeduren zur Schichtabscheidung ist zu entnehmen, dass klar unterschieden werden muss zwischen der Betrachtung von externen und internen Prozessparametern (vgl. Tab. 2.2). Die externen Parameter werden an der Anlage vorgegeben und sind somit leichter zugänglich. Für Prozessentwicklung und Vergleiche am gleichen Anlagentyp ist ein Heranziehen der Werte sinnvoll und zulässig, jedoch wird bei einem Vergleich zwischen divergierenden Reaktortypen oder Prozessaufbauten eine Fokussierung einzig auf die externen Parameter problematisch, da die Auswirkungen auf die internen Parameter in einem extremen Maße von den gegebenen Prozessbedingungen (u. a. Reaktorgeometrie, Art der Aktivierung, Zusammensetzung der Gasphase) abhängen und schwer übertragbar sind. Die

internen Parameter können nur mit geeigneten Sonden während des laufenden Prozesses ermittelt werden.<sup>16,83-85</sup>

Zum Klassifizieren von Prozessbedingungen wurde für die vorliegende Arbeit der Faktor der Flächenleistungsdichte (FLD,  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) herangezogen, der eine Korrelation der eingespeisten Leistung am RF-Generator mit der vorliegenden Fläche der angesteuerten Elektrode (Substrathalter) erlaubt. Diese Annäherung ist zulässig für Prozesse, in denen sowohl der Substrathalter, als auch die beschichteten Substrate von flacher Ausführung sind.<sup>86-90</sup> Der Wertebereich der Flächenleistungsdichte wurde dabei am Reaktor durch den Einsatz unterschiedlicher Elektrodengrößen vorgegeben und so auf die Abscheidungen abgestimmt (vgl. Beschreibungen Kapitel 6.2). Die Durchführung der Zirkoniumoxidprozesse wurde vornehmlich auf Elektroden des Typs A und C vorgenommen, wogegen Zinnoxid auf den Anordnungen C und D hergestellt wurde.

## 2.2 Grundlagen der metalloxidischen Prozessführung

### 2.2.1 Die chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition, CVD) beschreibt eine Vakuumbeschichtungsmethode, in welcher gasförmige Ausgangsstoffe, die Precursoren, gezielt durch eine äußere, energetische Anregung in der Nähe eines Substrates zur Reaktion gebracht werden und dabei auf diesem abgeschieden werden. Die Aktivierung und insbesondere die chemische Umwandlung der Precursoren sind die charakteristischen Merkmale von CVD-Prozeduren und grenzen diese damit von anderen Beschichtungsmethoden (z.B. PVD) ab.<sup>91-94</sup>

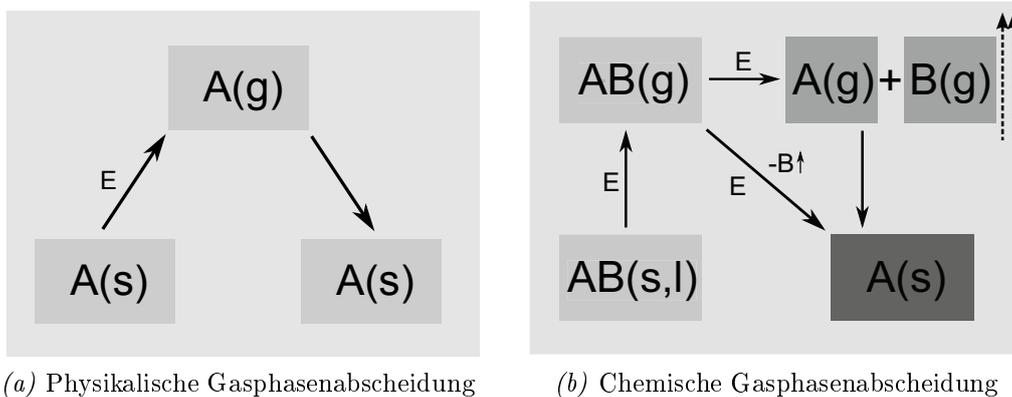


Abbildung 2.6: Schematischer Prozessablauf (a) der physikalischen (PVD) und (b) der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD).

Abbildung 2.6 stellt schematisch die Abläufe von PVD- und CVD-Prozessen gegenüber. In der physikalischen Gasphasenabscheidung wird ein **Stoff A** durch Energieeintrag in die Gasphase gebracht und direkt auf einem Substrat als **Verbindung A** abgeschieden (Abb. 2.6 a). Es findet mehr oder weniger ein Materialtransfer von einem Target auf ein Substrat statt, wobei noch Änderungen der kristallinen Phase oder Reaktion mit einem Prozessgas eintreten können. Die Energiezufuhr auf das Target kann dabei kinetisch (Ionensputtern) oder thermisch (Thermisches Verdampfen) erfolgen.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung ist der Ablauf grundsätzlich ähnlich, jedoch stellt die **Ausgangsverbindung AB** (Precursor) keinen Festkörper dar, sondern eine molekulare Verbindung (z. B.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ), welche durch Verdampfen oder Sublimieren in die Gasphase gebracht wird (Abb. 2.6 b). Der Precursor wird durch Energiezufuhr dissoziiert und kann je nach chemischer Beschaffenheit entweder direkt zur Schichtbildung beitragen oder über weitere Zwischenreaktionen zur Abscheidung der **Verbindung A** kommen. Unterschieden wird dabei zwischen Reaktionen in der Gasphase (homogene Keimbildung) und Reaktionen auf dem Substrat (heterogene Keimbildung). **Flüchtige Reaktionsprodukte B** werden über das Vakuumsystem abgeführt.

Durch die Art des Einbringens der Aktivierungsenergie in den ablaufenden Prozess definieren sich eine Vielzahl von CVD-Unterklassen, die auch hinsichtlich der anvisierten Einsatzfelder der erzeugten Schicht zu Variationen der klassischen Gasphasenabscheidung geführt haben. Bei der Aktivierung der chemischen Reaktion lassen sich dabei Prozeduren beispielsweise einteilen durch

- thermische Energie
- Plasma-aktiviert
- Photoinduziert/Laser

Bezüglich der chemischen Vorstufen gibt es verschiedene Klassen von Verbindungen, die in der Entwicklung von CVD-Verfahren zur Realisierung spezifischer metallischer oder keramischer Materialien verwendet werden. Wichtigstes Kriterium für den Einsatz in der Gasphase ist die Flüchtigkeit der Ausgangsverbindungen, zu welchen beispielsweise Halogenide, Alkoxide, beta-Diketonate, Amide oder auch Verbindungen mit speziellen Ligandenentwicklungen gehören. Halogenidverbindungen sind in vielen technischen Prozeduren implementiert, haben jedoch den entscheidenden Nachteil, mit flüchtigen Chlorid- bzw. Fluoridverbindungen schädliche, korrosive Reaktionsprodukte zu entwi-

ckeln, welche sowohl belastend für die Umwelt als auch für den apparativen Aufbau sind. Infolgedessen sind in den letzten Jahren besonders mono-molekulare Vorstufen in den Blickpunkt der Forschung gerückt, um neben der Etablierung neuer Verbindungen auch die Belastung durch die Reaktionsprodukte drastisch zu vermindern. In der Gruppe von Prof. Mathur sind hierzu eine Vielzahl von mono- oder bimetallischen Verbindungen entwickelt und beschrieben worden, die sich nachweislich zur Abscheidung keramischer Oxid- bzw. Nitridschichten in der Gasphase, wie auch in der Partikelsynthese gut eignen.<sup>5,95-100</sup>

Insbesondere die Skalierbarkeit der PECVD-Methode auf großflächige Beschichtungen macht sie attraktiv für industrielle Anwendungsbereiche mit hohem Durchsatz und hohen Qualitätsansprüchen an die Schicht. Bei den Zielmaterialien stehen hauptsächlich Verbindungen aus der Mikroelektronik, dem Halbleiterbereich, optische Komponenten und tribologische Schichten im Fokus der Herstellung. Dabei handelt es sich einerseits um polykristalline, keramische Verbindungen (Oxide, Nitride, Carbide), die für die Anwendung in industriellen Marktsegmenten hergestellt werden, aber andererseits auch durch gerichtetes Wachstum erzeugte eindimensionale Strukturen, welche in ihrer Eigenschaft als „Nanodrähte“ mit hohem *Oberflächen:Volumen*-Verhältnis ein neues Feld der Entwicklung von mikroelektronischen Bauteilen darstellen.<sup>41,47,101</sup>

## 2.2.2 Charakteristik des Zirkoniumoxids

### Chemische Beschreibung des Zirkoniumoxids

Das kristalline Oxid des Zirkonium ( $ZrO_2$ ) stellt eine weißliche Funktionskeramik dar, dessen mechanische Eigenschaften ähnlich denen von Metallen sind („ceramic steel“).<sup>102</sup> Von Zirkoniumoxid können drei kristalline Phasen unterschieden werden: monoklin (Raum-

temperatur), tetragonal ( $T > 1170\text{ °C}$ ), kubisch ( $T > 2370\text{ °C}$ ).<sup>103,104</sup> Durch Bildung von Mischkristallen von  $\text{ZrO}_2$  mit anderen Metalloxiden wie Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ) oder Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) können die technisch relevanten Hochtemperatur-Phasen stabilisiert werden, welche auch unter folgenden Kürzeln bekannt sind:<sup>44</sup>

- YSZ: yttrium stabilized zirconia
- FSZ: fully stabilized zirconia
- PSZ: partially stabilized zirconia
- CSZ: cubic stabilized zirconia
- TZP: tetragonal zirconia polycrystal

### **Eigenschaften und Anwendungsfelder des Zirkoniumoxids**

Zirkoniumoxid ist nichtmagnetisch und besitzt hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische, thermische und mechanische Einflüsse.<sup>105</sup> Die Beständigkeit gegen Säuren oder Alkalilaugen in Kombination mit den Hochtemperatureigenschaften machen es interessant als Tiegel- bzw. Refraktärmaterial für chemische Herstellungsprozesse. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Materials findet es verbreitet Einsatz als technische Keramik in der Fertigung<sup>106,107</sup> sowie in medizinischen Anwendungen als Dentalkeramik bzw. Implantatkeramik.<sup>105,108–110</sup> Aufgrund der elektrolytischen Leitfähigkeit von Sauerstoffionen im Hochtemperaturbereich wird Zirkoniumoxid (YSZ) eingesetzt als Elektrode in Brennstoffzellen,<sup>111</sup> in Sensoranwendungen (Lambdasonde)<sup>112,113</sup> sowie als thermische Barrierschichten auf Turbinenschaufeln (TBC, thermal barrier coatings).<sup>114,115</sup> Darüber hinaus findet Zirkoniumoxid in Partikelform Verwendung als Zusatz für kratzfeste Lacke oder Beschichtungen sowie in Druckertinten.

## 2.2.3 Charakteristik des Zinnoxids

### Chemische Beschreibung des Zinnoxids

Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) gehört zur Materialklasse der transparenten, leitfähigen Oxide (TCO). Für das kristalline Material sind die tetragonale und kubische Phase bekannt.<sup>102</sup> Seine Bedeutung als Funktionsmaterial bezieht Zinnoxid insbesondere aus der dualen Valenz des Zinnatoms ( $2+$  oder  $4+$ ), welche in Phasenübergängen oder Oberflächenprozessen eine elementare Rolle spielt. Die Bandlücke von kristallinem  $\text{SnO}_2$  liegt bei  $3,6 \text{ eV}$ .<sup>116</sup>

### Eigenschaften und Anwendungsfelder des Zinnoxids

Die Verwendung von Zinnoxid als Funktionsmaterial ist begründet in seinen Eigenschaften als halbleitendes Material, welches in den Bereichen der Sensorik, Katalyse und transparenter Leiter eingesetzt wird.<sup>116</sup> Zinnoxid verbindet niedrigen elektrischen Widerstand mit hoher optischer Transparenz im Bereich des sichtbaren Spektrums. Dies hat zur Folge, dass das Material in Anwendungen als Schichtelektroden für die Display- oder Solarindustrie zum Einsatz kommt. Neben reinem Zinnoxid (TO: Tin Oxide) sind es insbesondere die Varianten dotierter Zinnoxidverbindungen unter Zusatz von Fluor (FTO), Indium (ITO), Zink (ZTO) oder Antimon (ATO), welche höhere Ladungsträgerdichten aufweisen und in der Mikroelektronik Einsatz finden.<sup>117-120</sup>

Die Oberflächenaktivität von Zinnoxid verleiht diesem katalytische Eigenschaften, z.B. für die oxidative Katalyse in  $\text{CO}/\text{NO}_2$  und  $\text{CO}/\text{NO}$  Reaktionen.<sup>116, 121-123</sup> Dies beruht in den multivalenten Oxidationsleveln des Zinnoxids, wobei leicht Sauerstoff aus der Matrix an die reagierenden Moleküle abgegeben werden kann. Dieser Mechanismus ist es auch, der es ermöglicht, Zinnoxid als sensorisches Material einzusetzen. Die Funktionalität als Sensor lässt sich dabei so erklären, dass sich durch den Kontakt mit dem adsorbierten Gas die Eigenschaften des Materials ändern und so z.B. durch eine Widerstandsänderung im Sensor auf die Konzentration des Gases und sogar selektiv

auf die Gasart geschlossen werden kann. Effektivität und Selektivität der beschriebenen sensorischen oder katalytischen Anwendungen können durch Kombination mit weiteren Materialien zur Bildung von Heterostrukturen variiert oder verstärkt werden.<sup>124–127</sup>

## 2.2.4 Die molekularen Precursoren $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ und $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

### Das Precursorkonzept

Für die Abscheidung metalloxidischer Schichten im PECVD-Prozess wurden die homoleptischen *tert*-Butoxid-Verbindungen des Zirkonium und des Zinn als Precursoren eingesetzt. Die beiden Monomere stellen Vertreter des Single-Source-Konzeptes<sup>5</sup> dar, bei welchem nur eine Sorte von molekularem Ausgangsstoff der chemischen Gasphasenabscheidung zugesetzt wird und somit in der Prozessführung Voraussetzungen wie Einzelkonzentrationen, Durchmischung und Reaktionen verschiedener Edukte nicht kontrolliert werden müssen, womit leicht reproduzierbare Prozessverhältnisse gegeben sind.

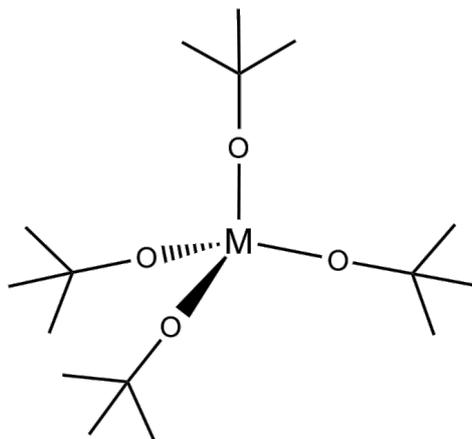


Abbildung 2.7: Strukturformel der Zirkonium- und Zinn-tetra-*tert*-Butoxide.  
(M = Zr(IV), Sn(IV))

Die Precursoren weisen beide denselben strukturellen Grundaufbau auf, bei welchem um das entsprechende Metallatom (Zr oder Sn) vier *tert*-Butoxid-Liganden koordiniert sind (Abb. 2.7). Durch die molekulare Struktur werden der ablaufenden Reaktion die Elemente Zr/Sn und O zugeführt, welche darüberhinaus bereits Metall-Sauerstoff-Bindungen aufweisen. Der Einsatz in Gasphasenmethoden beruht auf einer Aktivierung bzw. Fragmentierung der Vorstufen durch Zuführen von Energie (z. B. Plasma oder Wärme), wobei die Liganden abgespalten und als flüchtige Bestandteile aus der Gasphase abgepumpt werden und der metalloxidische Precursorkern der Reaktion zugeführt wird.

# 3 Plasmaunterstützte Abscheidung von Zinnoxidschichten

## 3.1 Untersuchung von Wachstumsprozessen und Schichtaufbau

### 3.1.1 Wachstumsraten der Zinnoxidabscheidungen

Mit der Bestimmung des optimalen Temperaturbereichs für die Vorlagenheizung ab 55 °C, welcher einen ausreichenden Partialdruck des Monomers Zinn-tetra-*tert*-butoxid [Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] (Abb. 3.1) und somit einen effizienten Ablauf des Beschichtungsprozesses gewährleistete, wurden die Wachstumsbedingungen in PECVD-Prozessen identifiziert und durch Ellipsometrie charakterisiert. Die experimentellen Werte der Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 3.1 für Abscheidungen auf den Substratmaterialien Glas

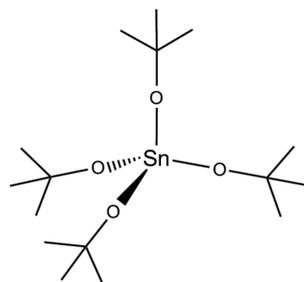


Abbildung 3.1: Molekülstruktur der eingesetzten Vorstufe Zinn-tetra-*tert*-butoxid.

und Polycarbonat unter Berücksichtigung der Parameter *Precursorfluss*, *Plasmaleistung* und *Prozessgaszusammensetzung* dargestellt. Durch die Normierung der Prozesse auf die Dauer einer Stunde werden die Begriffe Schichtdicke [nm] und Wachstumsrate [nm/h] im Folgenden gelegentlich homolog verwendet. Die Wachstumsraten wurden für die Precursortemperaturen  $T_P$ : 55 und 60 °C untersucht, wobei für beide Temperaturen zuverlässige Schichtentwicklung und optimale Verweilzeit im Plasmaprozess vorlag. Eine stärkere Heizung der Precursorzufuhr wurde wegen einer zu hohen Monomerkonzentration in der Gasphase als nicht vorteilhaft bewertet, da einerseits eine Übersättigung die homogene Keimbildung in der Gasphase gefördert hätte ( $\rightarrow$  Pulverbildung) und andererseits wegen der hohen Flussraten der Precursor zu einem Großteil wieder abgepumpt würde und daher der Einsatz nicht sehr wirtschaftlich wäre.

*Tabelle 3.1:* Schichtdicken der Zinnoxidschichten bei unterschiedlichen Prozesskonditionen auf Glas- und Polycarbonatsubstraten.

Substrat	Precursor- temperatur [°C]	Sauerstoff- fluss [sccm]	Argon- fluss [sccm]	Dicke bei 35 W [nm]	Dicke bei 50 W [nm]	Dicke bei 100 W [nm]
Glas	55	5	25	220	245	180
	55	20	5	75	60	55
	60	20	5	150	135	100
PC	55	5	25	260	255	195
	55	20	5	(80)	(k.a.)	(k.a.)
	60	20	5	200	185	95

### Wachstumsraten von $\text{SnO}_x$ -Schichten auf Glassubstraten

Abscheidungen auf *Glassubstraten* bei  $T_P$ : 55 °C zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Wachstumsraten von der Zusammensetzung des Prozessgases, wie in Tabelle 3.1 deutlich wird. So waren bei der Verwendung eines argonreichen Gasgemisches ( $\text{O}_2$ : 5 sccm; Ar: 25 sccm) maximale Schichtdicken zu beobachten. Unter moderaten Leistungen (35 und

50 Watt, Bias: 150 bis 220 V) konnten dabei die höchsten Schichtdicken bzw. Wachstumsraten erzielt werden. Nach einer Stunde lagen so z. B. die Werte bei 220 bzw. 245 nm. Mit einer Leistungserhöhung auf 100 Watt wurde ein Rückgang in der Beschichtungsrate beobachtet und die Dicke der Schichten lag mit 180 nm um ein Viertel unter dem zuvor ermittelten Wert.

Mit einer Umkehr des Gasmischungsverhältnisses ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm) unter Beibehaltung vergleichbarer Prozessdrücke wurde beobachtet, dass die Effizienz der Abscheidungen abnahm und bei einer Variation der Plasmaleistung Wachstumsraten über 100 nm/h nicht mehr erreicht werden konnten. Die Schichtdicken für Prozesse im Sauerstoffüberschuss lagen somit für 35, 50 und 100 Watt bei entsprechend 75, 60 und 55 nm. Es war zu sehen, dass zum einen die Werte generell sehr dicht beieinander lagen und zum anderen eine abnehmende Tendenz der erzielten Schichtdicken mit zunehmender, eingesteuerter Leistung hervortrat. Dies resultierte aus der stärkeren Gewichtung von erodierenden Prozessen mit steigender Leistung, wozu zum einen eine verstärkte Abtragsrate (*growth-etch competition*) und zum anderen eine zunehmende Pulverbildung in der Gasphase zählten.<sup>54,55,57</sup> Abscheidung und Materialabtrag laufen parallel ab, allerdings ist die Abtragsrate im verwendeten Druck- und Leistungsbereich unter 50 W weniger signifikant. Von Cho *et al.*<sup>8,128</sup> wurde anhand OES-Analysen einer vergleichbaren Plasmareaktion des metallorganischen Precursors Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid beschrieben, dass unter Anstieg der  $O_2$ -Konzentration im Prozess die Anteile von ionischen ( $Zr^+$ ) und atomaren (Zr) Metallatomen in der Gasphase zurückgingen. Es ließ sich daraus schließen, dass bei hohem  $O_2$ -Anteil ein verstärkter Konsum des defragmentierten Metallatoms vorlag und weiter das Prozessgleichgewicht zuungunsten der Schichtdeposition verschoben wurde. Daraus zeigte sich, dass Vorgänge wie homogene Gasphasenreaktionen oder auch Materialabtrag von der bestehenden Schicht (Ätzen, Resorption)<sup>129-131</sup> unter ei-

nem überkritischen Verhältnis von Sauerstoffgehalt und Monomerkonzentration in der Gasphase verstärkt wurden.

Eine Maßnahme, dieser Beobachtung entgegenzuwirken, war die Erhöhung der Precursortemperatur auf 60 °C, um so das Prozessgleichgewicht anzupassen und den Abscheidvorgang zu fördern. In den entsprechenden Analysen konnte festgestellt werden, dass mit der Temperaturänderung die Wachstumsraten nahezu verdoppelt werden konnten und im Ellipsometer für Schichten auf Glas Werte von 150, 135 und 100 nm ermittelt wurden. Die Tendenz zu verminderter Wachstumsrate bei zunehmender Leistung ließ sich dabei auch bei erhöhtem Monomerfluss bestätigen.

### **Wachstumsraten von SnO<sub>x</sub>-Schichten auf Polycarbonat**

Analog wurden neben Glaträgern die Prozesse für die beschichteten *Polycarbonat-substrate* (PC) analysiert (Tab. 3.1). Abscheidungen bei 55 °C Precursortemperatur unter Argonbedingungen (O<sub>2</sub>: 5 sccm; Ar: 25 sccm) zeigten, wie auch auf den Glasproben, die größten Schichtdicken. Für Prozesse bei 35, 50 und 100 Watt konnten dabei Dicken von jeweils 260, 255 und 195 nm bestimmt werden. Die erzielten Werte lagen damit durchschnittlich geringfügig über denen von Glassubstraten. Weiterhin war der Rückgang des Schichtwachstums ab 100 Watt Prozessleistung zu sehen, welcher aber auf PC (- 25 %) verhältnismäßig schwächer ausfiel, als auf Glas beobachtet (- 66 %).

Mit einem Wechsel in der Prozessgasmischung zu einem sauerstoffdominierten Plasma (O<sub>2</sub>: 20 sccm; Ar: 5 sccm), wurde auf Polycarbonat nachweisbar Schichtbildung erzielt, jedoch waren die Dicken dieser Serie nicht eindeutig zu ermitteln. Hoher Sauerstoffanteil bei geringem Monomerfluss hatte zur Folge, dass das Kunststoffsubstrat verstärkt oxidiert bzw. erodiert wurde und gleichzeitig Schichtaufbau mit opaker Erscheinung stattfand. Dieser Effekt stieg in Abhängigkeit von der Leistung derart, dass bei niedrigem Energieeintrag (35 Watt) noch eine Schichtdicke von 80 nm ermittelt werden konnte, ab

50 Watt jedoch an der Schichtkante zwischen maskierter und freiliegender PC-Oberfläche eine tieferliegende Stufe von „- 320 nm“ ermittelt wurde, die bei einem 100 Watt-Prozess auf bis zu „- 1600 nm“ abfiel.

Erst die Erhöhung des Precursorflusses ( $T_P$ : 60 °C) bewirkte, dass auf PC transparente Schichten erhalten wurden und bei den entsprechenden Leistungsstufen im Prozess Schichtdicken von 200, 185 und 95 nm gemessen werden konnten, welche im vergleichbaren Bereich zu den anderen Abscheidungsraten lagen. Damit wurde wie bei den Beschichtungen auf Glas gezeigt, dass die Wachstumsraten mit zunehmender Plasmaleistung aufgrund höherer Abtragraten rückläufig waren und zudem unter sauerstoffreichen Plasmen ein höherer Monomerfluss erforderlich war, um einen effizienten und verlässlichen Schichtbildungsprozess zu ermöglichen.

### Wachstumsraten von SnO<sub>x</sub>-Schichten bei unterschiedlichen Prozessgasmischungen

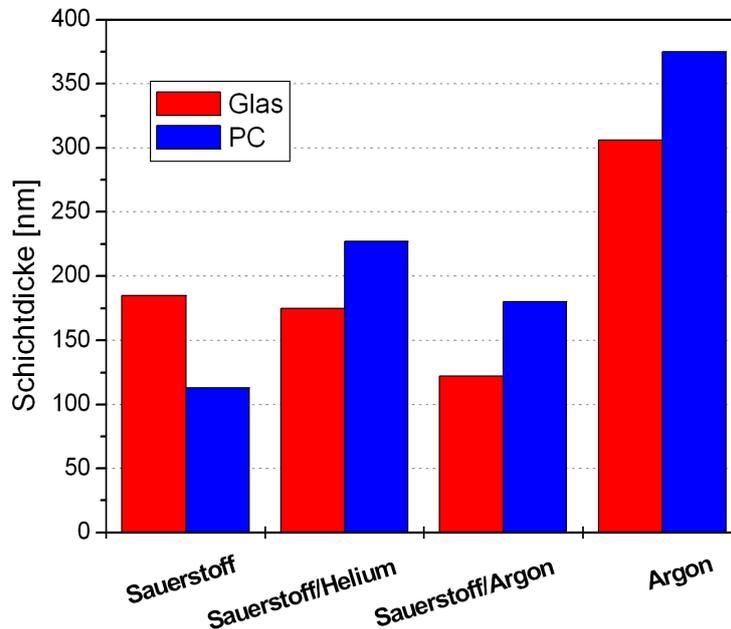


Abbildung 3.2: Vergleich der Schichtdicken von Zinnoxidabscheidungen auf Glas und Polycarbonat bei unterschiedlicher Prozessgaszusammensetzung ( $T_P$ : 60 °C).

Um den Zusammenhang zwischen dem Einsatz von Sauerstoff als Prozessgas und den damit erzielten Wachstumsraten zu veranschaulichen, werden in Abbildung 3.2 weitere Prozesssituationen mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen im Gasvolumen dargestellt (50 W, 60 °C, 1 h). Es sind Prozeduren mit reinem Sauerstoff ( $O_2$ : 30 sccm), Mischungen von 50%-Anteil ( $O_2$ : 15 sccm; Ar/He: 15 sccm) und Sauerstoffausschluss (Ar: 20 sccm) für Abscheidungen auf Glas und PC aufgeführt. In den Werten aus Abb. 3.2 trat die beschriebene Grundsituation auf, in der Prozesse unter Verwendung von Sauerstoff geringere Schichtdicken lieferten (Glas: 180 nm; PC: 110 nm), wohingegen Abscheidungen in Argonumgebung Schichten mit hohem Wachstum ergaben (Glas: 300 nm; PC: 370 nm). Der Unterschied zwischen den beiden gegensätzlichen Prozessen lag dabei in einer Größenordnung von Faktor 2 bis 3.

Die Betrachtung von Beschichtungsprozeduren aus Mischungen reaktiver und inerte Prozessgase ( $O_2 + Ar/He$ ) zeigte Tendenzen auf, die sich zwischen den Resultaten der beiden Extreme einordneten. Die Auswertung in Abbildung 3.2 zeigte, dass die Wahl von Helium als zusätzliches Prozessgas höhere Wachstumsraten erzielen ließ (30 bis 40 % höhere Dicke), als dies beim Einsatz von Argon in den Mischungen der Fall war. Auf Polycarbonat wurden Dicken von 230 nm ( $O_2/He$ ) und 175 nm ( $O_2/Ar$ ) erreicht, wohingegen auf Glassubstraten die Ergebnisse jeweils bei 170 nm ( $O_2/He$ ) und 120 nm ( $O_2/Ar$ ) lagen. Die Messwerte für Beschichtungen von Polycarbonat fügten sich in den Trend zwischen den Resultaten der reinen Prozessgase ein, jedoch war auffällig, dass Beschichtungen auf Glas für reine Sauerstoffplasmen höhere Wachstumsraten ergaben, als für Gasmischungen mit Helium oder Argon. Diese Wahrnehmung lässt sich zurückführen auf die geringe Dicke der Abscheidung auf Polycarbonat, in welcher es durch die Reaktionen zwischen Polymer und  $O_2$  zur Erosion des Substrates und zur Beeinträchtigung der Schichtbildung kam. Höhere Wachstumsraten der Heliummischungen können einerseits durch höhere Elektronentemperatur und höheren Energietransfer zur

Dissoziation des Precursors erklärt werden<sup>132,133</sup> und andererseits der geringen kinetischen Energie der Heliumatomrümpfe gegenüber den Argonionen und folglich geringeren Sputtervorgängen geschuldet sein.

### 3.1.2 Untersuchung der Schichtmorphologie

#### Schichtstruktur von Prozessen mit hohem Monomerfluss bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Gasphase

Die vertiefende Untersuchung unterschiedlicher Abscheidebedingungen im Rasterelektronenmikroskop (REM), jeweils bei einer Leistung von 50 Watt (Bias 200 bis 230 Volt) und einem hohen Monomerfluss ( $T_P$ : 60 °C), zeigte exemplarisch den Effekt und Einfluss der dominierenden Parameter auf die strukturelle Entwicklung der Schicht. Generell ließ sich aus den Untersuchungen für alle Prozesse schließen, dass die PECVD-Abscheidungen von Zinnoxid homogene Schichten mit einer flächigen, relativ glatten Bedeckung der Substrate lieferten, jedoch in den Morphologien unterschiedliche Phänomene, abhängig hauptsächlich vom Prozessgas, auszumachen waren.

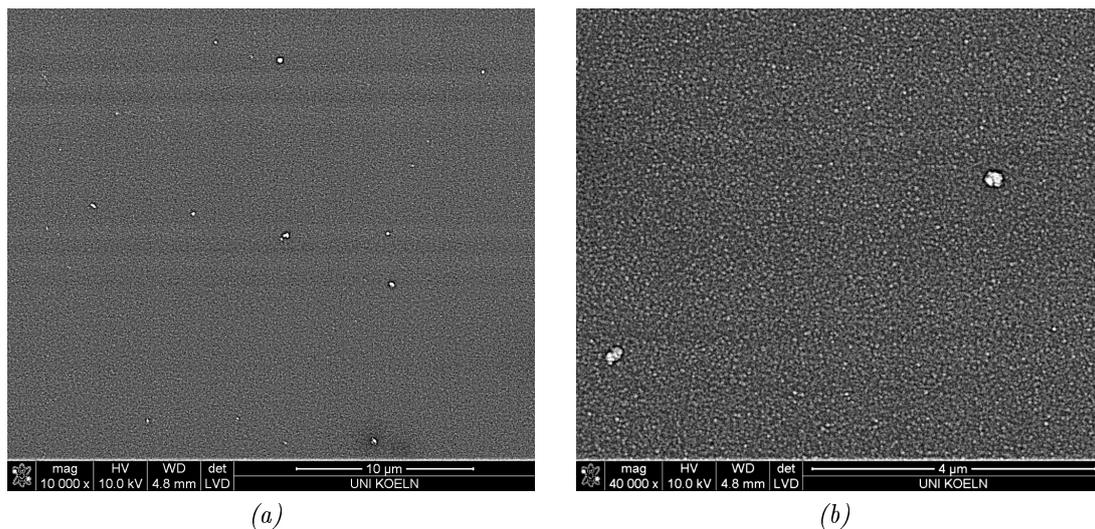


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen einer Abscheidung von Zinnoxid auf Glas in reinem Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 30 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C).

Abbildung 3.3 stellt die Morphologie einer Zinnoxidabscheidung bei reinen Sauerstoffbedingungen dar ( $O_2$ : 30 sccm). In der Übersichtsaufnahme war zu sehen, dass ein gleichmäßiger Aufbau der Probe vorlag und eine konformale Bedeckung des Substrates erreicht wurde. Einige Verunreinigungen, die nachträglich auf die Oberfläche getragen wurden,

waren zudem auszumachen. Die hochaufgelöste Aufnahme in Abbildung 3.3 b zeigt den dicht gepackten, granularen Probenaufbau aus gleichförmigen, feinen Partikeln mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 50 nm.

Unter Verwendung eines Argonplasmas zur Abscheidung von  $\text{SnO}_x$ -Schichten (Ar: 20 sccm) erschienen die analysierten Proben relativ konturlos, bei höherer Auflösung war ebenfalls eine granulare Prägung der Abscheidung zu erkennen (Abb. 3.4 b), welche jedoch eine weniger signifikante Struktur besaß, als in einem Prozess mit Sauerstoff. Als einzige prägnante Stelle konnte im unteren Bildbereich eine Schadstelle ausgemacht werden, an welcher die Schicht unvollständig bzw. beschädigt war. Der Prozess in Argonatmosphäre zeichnete sich durch glatte, strukturarme Schichten aus, die durch das Elektronenmikroskop nur schwer kontrastreich dargestellt werden konnten.

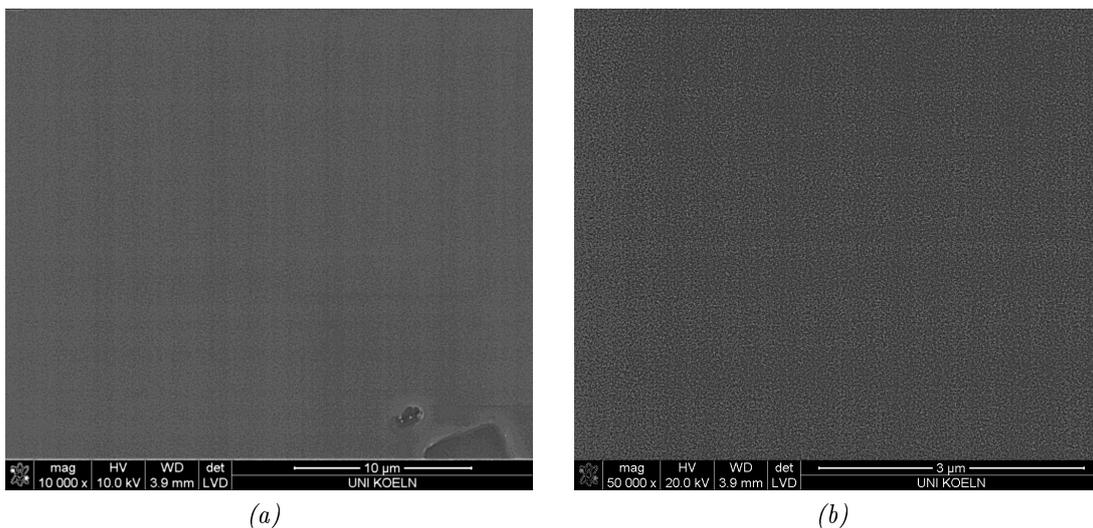


Abbildung 3.4: REM-Aufnahmen einer Abscheidung von Zinnoxid auf Glas in reinem Argonplasma (Ar: 20 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C).

Wurde ferner das Inertgas Helium in starkem Überschuss mit einem geringen Anteil an Sauerstoff eingesetzt ( $\text{O}_2$ : 5 sccm; He: 25 sccm), so konnten tendenziell leichte Modifikationen in der Schichtentwicklung und Morphologie festgestellt werden (Abb. 3.5). Die Oberfläche war größtenteils konturlos und ohne regelmäßiges Muster aufgebaut,

vergleichbar zu einem Argonprozess, jedoch traten in der mikroskopischen Betrachtung vereinzelt definierte Bereiche auf, an denen Wachstumszentren und aktive Stellen von Teilchen- oder Clusterbildung lokalisiert waren, welche in dieser Form unter Argonbedingungen nicht gesehen werden konnten. Diese Wachstumsherde waren radial geprägt und zudem stark fragmentiert. In höherer Auflösung dargestellt, war an diesen Stellen zu erkennen, dass neben deutlich ausgeformten Bereichen die Schichtmatrix größtenteils durch undefinierte, rundliche Bereiche aufgebaut war.

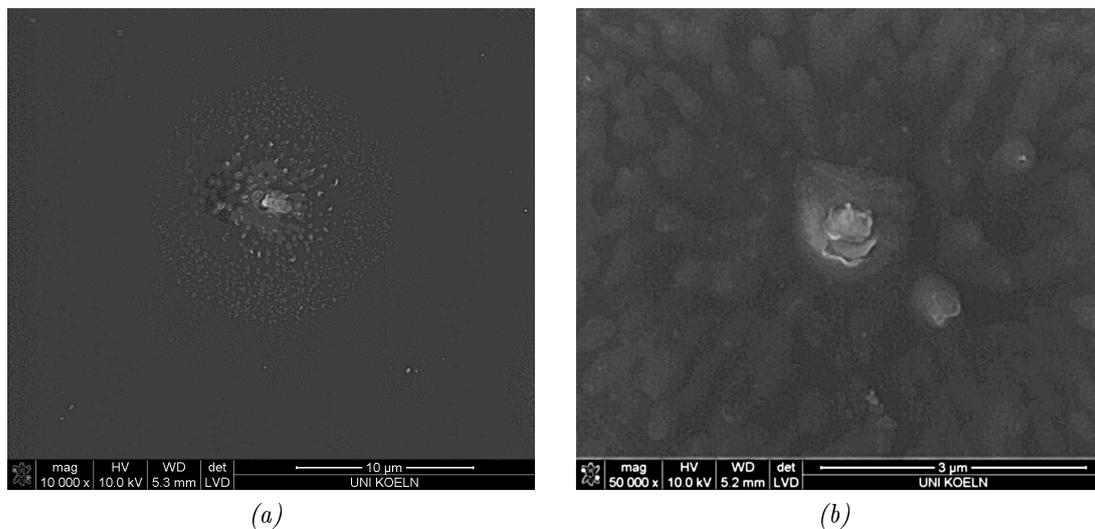


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen einer Abscheidung von Zinnoxid auf Glas in heliumdominiertem Plasma ( $O_2$ : 5 sccm; He: 25 sccm; 50 W;  $T_p$ : 60 °C).

In einer weiteren Variation dieser Prozessbedingungen ließ sich die bestimmende Rolle des Sauerstoffes für die Schichtmorphologie bei ausgeglichenem Helium/Sauerstoffverhältnis ( $O_2$ : 15 sccm; He: 15 sccm) erkennen. Anders als im vorher geschilderten Beispiel der lokalen Wachstumszonen konnte bei diesen Prozesseinstellungen über die gesamte Fläche verteilt eine Teilchen- und Strukturbildung beobachtet werden. Abbildung 3.6 a zeigt das Auftreten flächiger, inselartiger Strukturen, welche in ihrer Größe unregelmäßig waren und damit der Probe eine schuppige und unstete Morphologie gaben. In höherer Auflösung ließ sich feststellen, dass die Wachstumsbereiche fraktalähnliche Struktur

aufwiesen (Abb. 3.6 b), welche durch die Bildung rundlicher Formen (Größe ca. 80 nm) bestimmt wurden. Damit wies das Schichtwachstum bereits ähnliche Grundzüge wie die Schichten hoher Sauerstoffkonzentrationen auf, jedoch waren durch die Wirkung und die Verdünnung durch Helium Dominanz und Dichte der Partikel noch deutlich geringer. In der AFM-Analyse (vgl. Abb. 3.21) konnte ein teilchenbestimmter Schichtaufbau mit hoher Keimbildungsaktivität bestätigt werden.

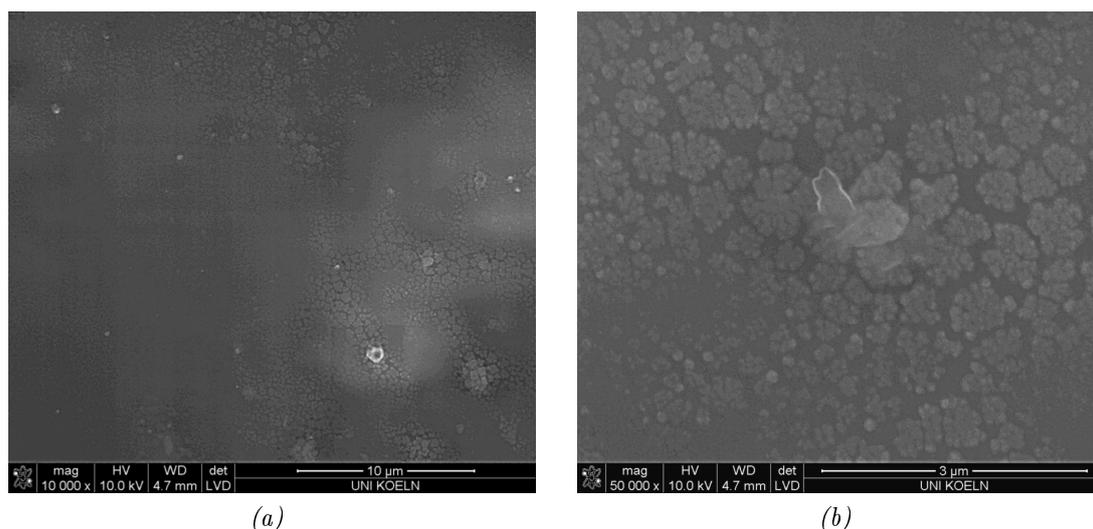


Abbildung 3.6: REM-Aufnahme einer Abscheidung von Zinnoxid auf Glas in ausgeglichenem Sauerstoff/Helium-Plasma ( $O_2$ : 15 sccm; He: 15 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C).

### Abhängigkeit der Schichtstruktur von Monomerkonzentration und Prozessleistung bei fester Zusammensetzung der Prozessgase

#### *Argondominierte Abscheidungen bei 55 °C Precursortemperatur*

Unter sukzessiver Änderung der Plasmaleistung wurde bei gleichbleibender Zusammensetzung der Gasphase der Einfluss auf die Darstellung der Schichtmorphologie untersucht. Mit 55 °C Vorlagenheizung und einem argondominierten Plasma zeigten die Schichten für unterschiedliche Prozessleistungen keine definierte, ausgeprägte Struk-

tur. Zu beobachten war, dass für Prozesse mit 35 Watt Prozessleistung in den REM-Aufnahmen vereinzelt Insel- oder Clusterbildung auf den Proben auftraten und die Abscheidung nicht kontinuierlich bedeckend wirkte (Abb. 3.7 a), wohingegen mit zunehmender Leistung die Schichten den argontypischen Modus einnahmen und dabei glatter, kompakter und ohne eine signifikante Struktur waren (Abb. 3.7 b,c).

Vergleichbare Studien zur Abhängigkeit der Plasmaleistung unter Argonbedingungen bei höherem Monomerfluss wurden aufgrund der verstärkten tiefbraunen Einfärbung der erhaltenen Schichten nicht durchgeführt. Ein passendes Einzelbeispiel wurde bereits in Abbildung 3.4 beschrieben, welches zeigte, dass sich die Probe bei hohem Precursorfluss ( $T_P$ : 60 °C) in den beschriebenen Trend der dichten, strukturarmen Argonschichten einreihen ließ.

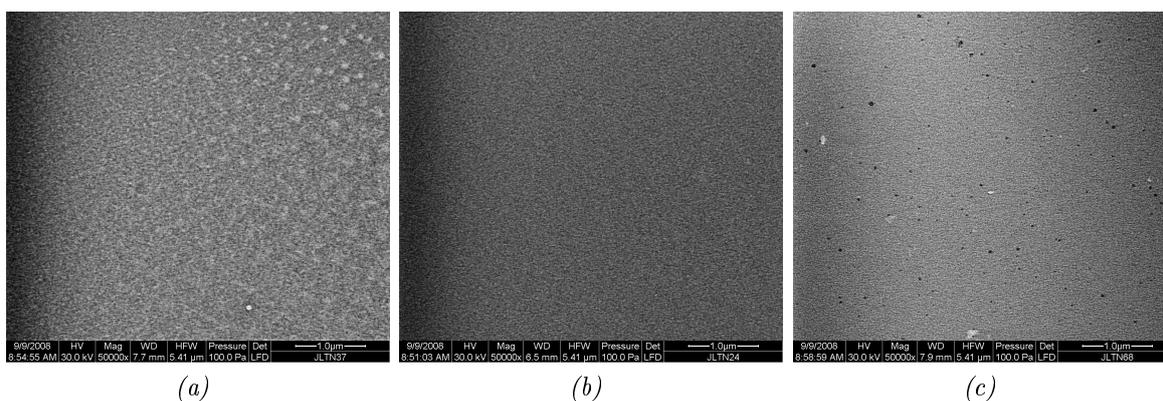


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen von Zinnoxidschichten aus Argonprozessen unter (a) 35, (b) 50 und (c) 100 Watt Prozessleistung ( $O_2$ : 5 sccm; Ar: 25 sccm;  $T_P$ : 55 °C; Messbalken: 1  $\mu$ m).

#### *Sauerstoffdominierte Abscheidungen bei 55 °C Precursortemperatur*

Mit dem Wechsel in der Zusammensetzung des Gases zu Prozessen mit Sauerstoffüberschuss bei geringem Fluss ( $O_2$ : 25 sccm; Ar: 5 sccm;  $T_P$ : 55 °C) zeigten sich Veränderungen in der Schichtbeschaffenheit. Es bildeten sich weiterhin Abscheidungen mit einer grundsätzlich sehr glatten Oberfläche aus, welche unter der Einwirkung des Sauerstoffs

nun aber die Entstehung von kugeligen Gebilden in statistischer Anordnung auf der Oberfläche aufwiesen. Der Vergleich einer Prozessreihe mit Leistungen von 35, 50 und 100 Watt in Abbildung 3.8 zeigte, dass zum einen mit zunehmender Leistung die Anzahl dieser Partikel zurückging, zum anderen aber gleichzeitig mit der geringeren Zahl deren Partikelgröße deutlich zunahm.

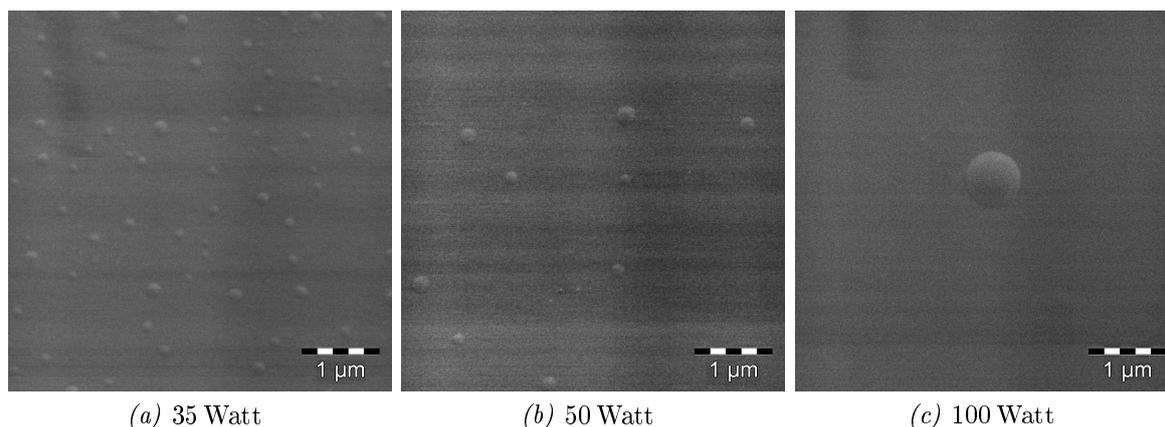


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen von Zinnoxidschichten aus Sauerstoffprozessen unter 35, 50 und 100 Watt Prozessleistung ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm;  $T_P$ : 55 °C).

Diese Beobachtungen lassen auf einen Zusammenhang zwischen der Stukturbildung und der geänderten Leistungsdichte bei der vorliegenden Monomerkonzentration schließen, was zur Änderung der Morphologie führte. Bei zunehmender Energie bzw. Substrat-Bias kann dies mit gerichteter Bewegung und geringerer Teilchenstreuung in der Gasphase vor und während des Adsorptionsvorgangs begründet werden, was schließlich auf der Oberfläche zu höherer Teilchenmobilität und geringeren Abschattungseffekten führte. In der Elementaranalyse der Schichten zeigten diese Prozessbedingungen niedrigen Kohlenstoffgehalt und nahezu stöchiometrische Sn:O-Verhältnisse (vgl. Probe b, Tab.3.2, S.85).

### *Sauerstoffdominierte Abscheidungen bei 60 °C Precursortemperatur*

Mit einer Erhöhung des Monomerflusses durch Anhebung der Vorlagentemperatur auf  $T_P$ : 60 °C wurde bei 35 Watt Prozessleistung eine prinzipielle Veränderung im Aufbau der Schichtmorphologie beobachtet. War bei niedrigem Fluss noch eine überwiegend glatte Struktur der gesamten Schichtmatrix zu beobachten gewesen, so ergaben die Untersuchungen von Schichten mit höherem Monomerfluss die Entwicklung von feingranularen Abscheidungen, welche sich wesentlich von den dominanten, sphärischen Teilchen bei niedrigem Precursorfluss unterschieden. Wie in Abbildung 3.9 a zu sehen ist, hatten die Schichten eine homogene, durchgehende Bedeckung mit feinen Partikeln gleichmäßiger Größenverteilung, die zu Schichten aus reinen  $O_2$ -Prozessen vergleichbar waren (Abb. 3.3).

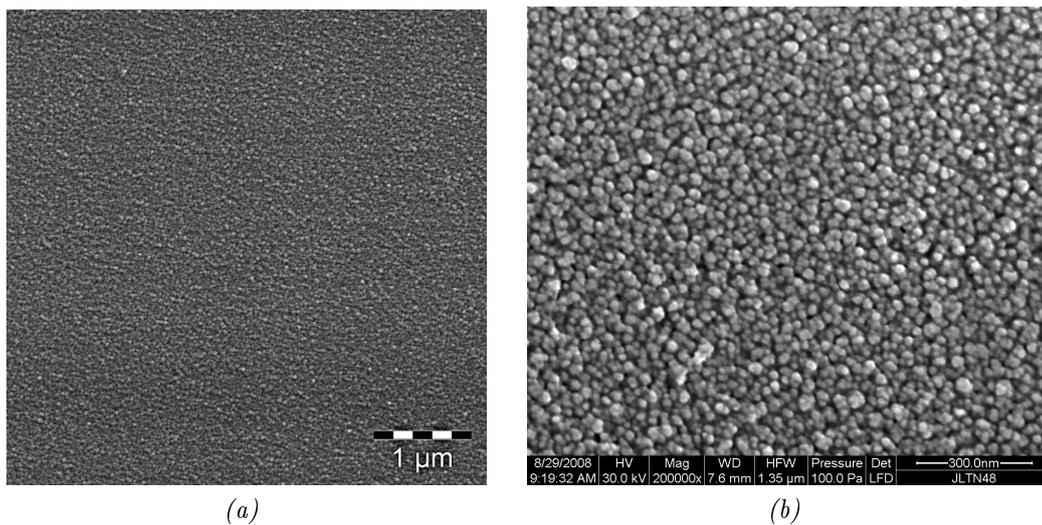


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen einer Zinnoxidschicht aus dem Sauerstoffplasma unter 35 Watt Prozessleistung bei hohem Monomerfluss ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm;  $T_P$ : 60 °C).

In der hochauflösenden Darstellung von Abbildung 3.9 b ist die Anordnung und Verteilung der feinen Partikel zu sehen, die eine deutliche Größenvariation von ca. 10 bis 30 nm zeigten, wobei die Bildung kleinerer Teilchen überwog und größere Formen durch

Agglomerate mit mehreren Wachstumsbereichen entstanden waren, welche den porösen, granularen Schichtverbund bestimmten.

Mit der Erhöhung der Prozessleistung (50 Watt) zeigte sich in den REM-Aufnahmen, dass in der Struktur der beschriebenen Agglomerate Veränderungen eintraten. Die Teilchen entwickelten sich stärker (45 bis 50 nm), ihre Zahl ging zurück und gleichzeitig nahm die Anzahl einzelner Wachstumskeime zum Vorteil definiert geformter Partikel ab (Abb. 3.10 a und b).

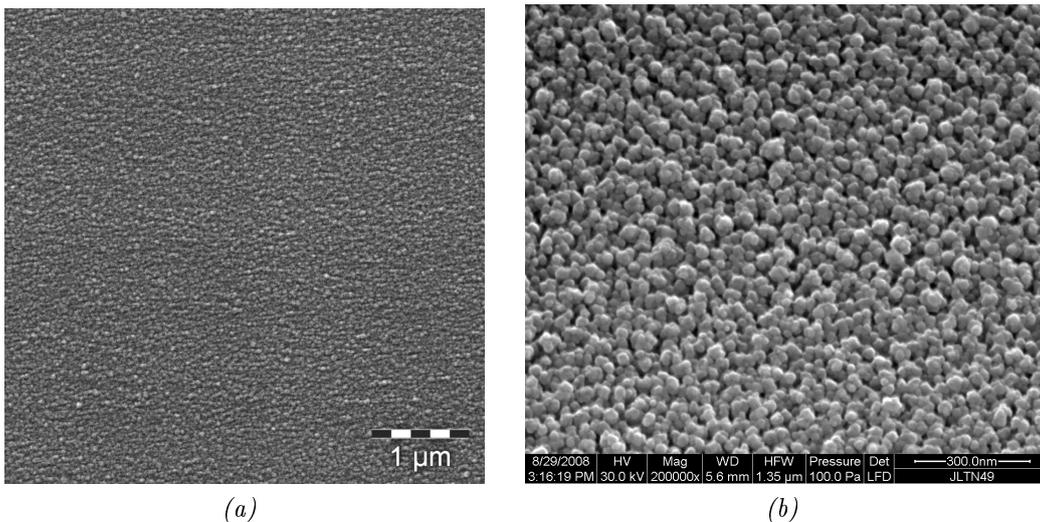


Abbildung 3.10: REM-Aufnahmen einer Zinnoxidschicht aus dem Sauerstoffplasma unter 50 Watt Prozessleistung bei hohem Monomerfluss ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm;  $T_P$ : 60 °C).

Bei weiterer Zunahme der Prozessleistung (100 Watt) trat eine Änderung in der Schichtbeschaffenheit ein, indem die Abscheidung ihre poröse, granuläre Struktur verlor und sich stattdessen eine kompakte Schichtmatrix aufzeigte. Wie in Abbildung 3.11 a zu sehen, war bei 100 Watt ein Film zu beobachten, auf welchem feine Teilchen gewachsen waren, die dicht gepackt lagen und sich kontrastreich vom Untergrund abhoben.

Untersuchungen von einzelnen Prozessen bei höheren Leistungen (z. B. 125 Watt, Abb. 3.11 b) ergaben, dass sich eine weitere Verdichtung der Schichtstruktur und ein Wachstumsmuster einstellte, wie es in Prozessbedingungen unter niedrigem Precursoranteil zu

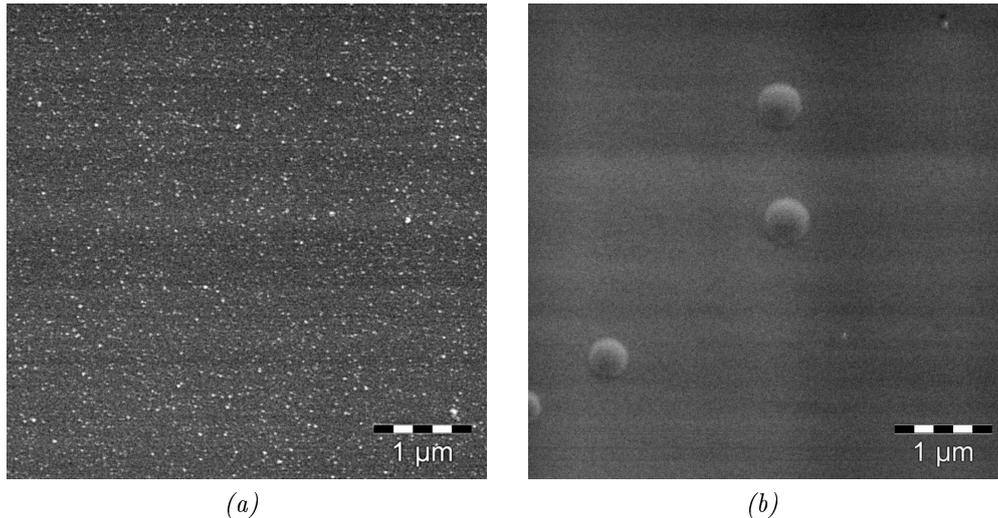


Abbildung 3.11: REM-Aufnahmen von Zinnoxidschichten aus dem Sauerstoffplasma unter (a) 100 Watt und (b) 125 Watt Prozessleistung bei hohem Monomerfluss ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm;  $T_P$ : 60 °C).

sehen war (vgl. Abb. 3.8). Eine Schicht mit glatter Matrix und der Ausformung von kugeligen Formen war die Folge. Damit ist ein Bruch in der Entwicklung der Schichtstruktur dokumentiert, der augenscheinlich auf dem Verhältnis von gesteigerter Leistung und vorhandener Monomerkonzentration beruht und in diesem Fall quasi auf einen Zusammenhang zwischen *Energie pro Monomereinheit* hinweist, wie sie der *composite parameter* (vgl. Wachstumsmodelle S. 28) beschreibt.

In den REM-Aufnahmen konnte somit gezeigt werden, dass in den PECVD-Abscheidungen von Zinnoxid eine relativ gleichmäßige Schichtentwicklung erfolgte und abhängig von den Prozesskonditionen unterschiedliche Morphologieausprägungen vorlagen. In Sauerstoffplasmen war eine starke Dominanz von Teilchen zu beobachten, deren Zahl unter Einfluss zunehmender Prozessleistung zurückging, diese dabei aber gleichzeitig an Volumen und Größe zunahm. Es zeigte sich weiter, dass die Gestalt der Partikel vom Monomerangebot bestimmt wurde und so bei hohen Konzentrationen feingranularer Schichtaufbau vorlag, bei geringerer Precursorkonzentration sich jedoch nur vereinzelte, sphärische Formen auf glattem Untergrund bildeten. Die Verwendung von Argonplas-

men führte zu glatten, strukturarmen Schichten, wohingegen nach Zusatz von Helium ein inhomogener Schichtaufbau mit lokaler Strukturbildung beobachtet wurde.

### 3.1.3 Querschnitt von Zinnoxidschichten

Zur Analyse der Schichtquerschnitte im Rasterelektronenmikroskop wurden Bruchkanten für Abscheidungen von Zinnoxid auf *Glassubstraten* erzeugt. In Abbildung 3.12 a ist die Aufnahme eines Prozesses unter Argonbedingungen (vgl. Abb. 3.4) dargestellt. Die Schicht zeigte einen relativ massiven und verdichteten Aufbau des Schichtvolumens bei einer Dicke von 260 nm (Prozesszeit: 45 min). Das Bruchverhalten ergab eine verhältnismäßig glatte und definierte Kante, die sich gleichmäßig über den gesamten Bruchverlauf erstreckte. Sie wies eine leichte Auffaserung der Bruchstelle auf, jedoch keine prägnante Strukturierung oder Hinweise auf einen bevorzugten Wachstumsmodus. An vielen Stellen des Querschnitts bildeten sich Aufwölbungen der Schicht (Abb. 3.12b), die durch die Krafteinwirkung zum Bruch des Substrates entstanden sind und Hinweise auf die elastische Verformbarkeit von Argonschichten gaben. Hervorgerufen wurden diese Ablösungen vermutlich durch im Prozess induzierte Druckspannungen im Material, welche im Moment der mechanischen Belastung durch den Bruch verstärkt wurden und dabei die Adhäsionskräfte zum Substrat überwunden haben, weshalb die Bruchkanten von Substrat und Schicht auch etwas versetzt lagen.

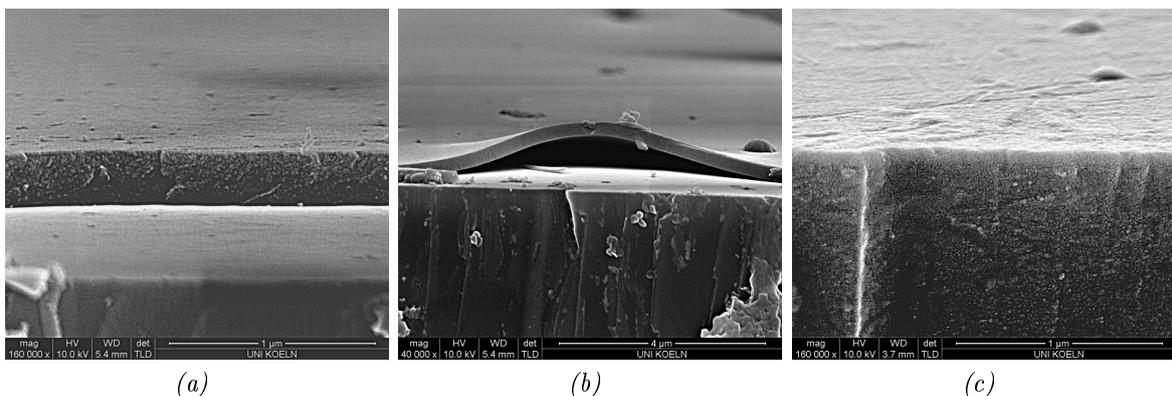


Abbildung 3.12: Querschnittsanalyse von Zinnoxidschichten auf Glas (a,b) aus einem Argonprozess (Ar: 20 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C) sowie (c) einem Sauerstoff/Helium-Prozess ( $O_2$ : 15 sccm; He: 15 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C)

Einen Prozess mit Sauerstoff- und Heliumanteil zeigt die Abbildung 3.12 c ( $O_2$ : 15 sccm; He: 15 sccm; vgl. Abb. 3.6). Durch den Inertgasanteil im  $O_2$ -Plasmagemisch hatte die Schicht wenige Strukturen ausgebildet und war gleichmäßiger entwickelt als in reinen Sauerstoffbedingungen. Das Bruchverhalten der Schicht wurde durch eine glatte Kante von Substrat und Schicht geprägt, wodurch erkennbar wurde, dass mit dem Einsatz von Sauerstoff im PECVD-Prozess ein poröser Aufbau der Schicht mit geringerer Elastizität als unter Argonbedingungen eingestellt wurde. Der Querschnitt zeigte einen spröden Bruch und somit das typische Schadensbild eines oxidkeramischen Werkstoffs. Die Schichtdicke der Probe wurde im Ellipsometer mit 90 nm bestimmt (Prozesszeit: 35 Minuten). Ein Vergleich der resultierenden Wachstumsraten von ca. 170 nm/h des Helium/Sauerstoff-Prozesses mit den 345 nm/h, welche in der zuvor analysierten Argonabscheidung (3.12 a) bestimmt wurde, zeigte im vorliegenden Beispiel einen deutlichen Rückgang des Wachstums um die Hälfte. Die Resultate aus der REM-Analyse veranschaulichen damit die Ergebnisse und aufgefundenen Tendenzen der optischen Schichtdickenbestimmung aus Tabelle 3.1 und Abbildung 3.2.

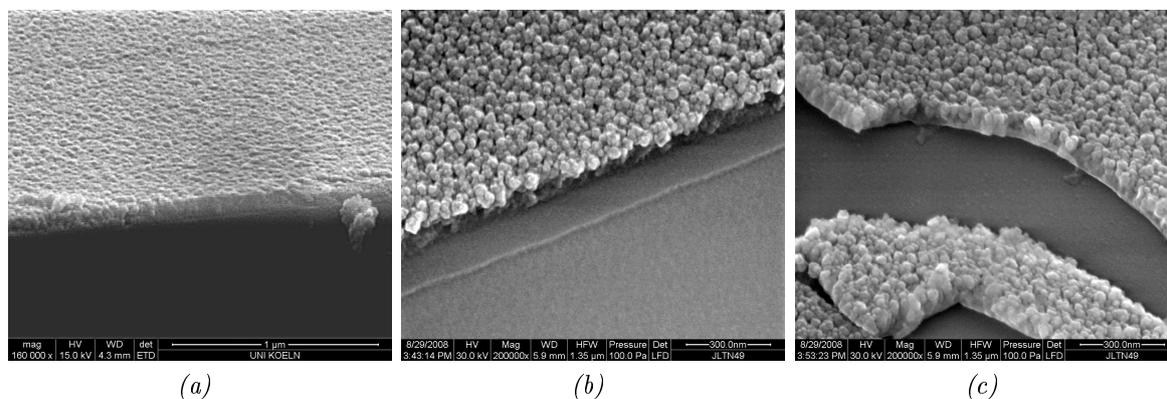


Abbildung 3.13: Querschnittsanalyse von Zinnoxidschichten auf Glas aus Prozessen (a) in reinem Sauerstoff ( $O_2$ : 30 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C) und (b,c) sauerstoffdominiertem Plasma ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 5 sccm; 50 W;  $T_P$ : 60 °C)

Aufnahmen von Probenquerschnitten aus Abscheidungen unter Sauerstoffplasma bei 60 °C Vorlagentemperatur sind in Abbildung 3.13 aufgeführt. Aus dem Querschnitt war die hohe Teilchendichte und deren Anordnung zu einer granular aufgebauten Schicht zu erkennen. Die aus der REM-Aufnahme bestimmte Schichtdicke von ca. 105 nm bei 35 Minuten (Abb. 3.13 a) korrelierte gut mit der Messung im Ellipsometer, wodurch sich eine Wachstumsrate im Bereich von 185 nm/h ergab. Auch in sauerstoffdominierten Plasmen mit geringem Argonanteil zeigte sich die Oberfläche zusammengesetzt aus Agglomeraten von 30 bis 70 nm Größe (vgl. Abb. 3.13 b und c). Es wurde deutlich, dass die Schicht im Grenzbereich zum Substrat sehr kompakt gewachsen war und gute konformale Bedeckung aufwies.

Die Untersuchungen der SnO<sub>x</sub>-Querschnittsanalysen bestätigten die Homogenität der Abscheidungen und das Auftreten unterschiedlicher Wachstumsmodi in Abhängigkeit von dem Prozessgasgemisch und der Plasmaleistung. Die beobachteten Schichtdicken korrelierten in guter Näherung mit den ermittelten Wachstumsraten der PECVD-Prozesse.

### 3.1.4 Rasterkraft-Mikroskopie an Zinnoxidschichten

#### AFM-Analyse von in reinem Sauerstoffplasma abgeschiedenen Schichten

Die Schlüsselfaktoren für den strukturellen Aufbau und damit folglich auch die Eigenschaften der Schichten aus der plasmaaktivierten chemischen Gasphasenabscheidung stellten die Plasmareaktionen und die Zusammensetzung der Gasmischungen dar. Durch Untersuchungen mittels der Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) zur Aufklärung dieser Rolle der Prozessparameter wurden zunächst grundsätzlich unterschiedliche Plasmaprozeduren und die jeweilige Ausprägung der Proben topographie analysiert.

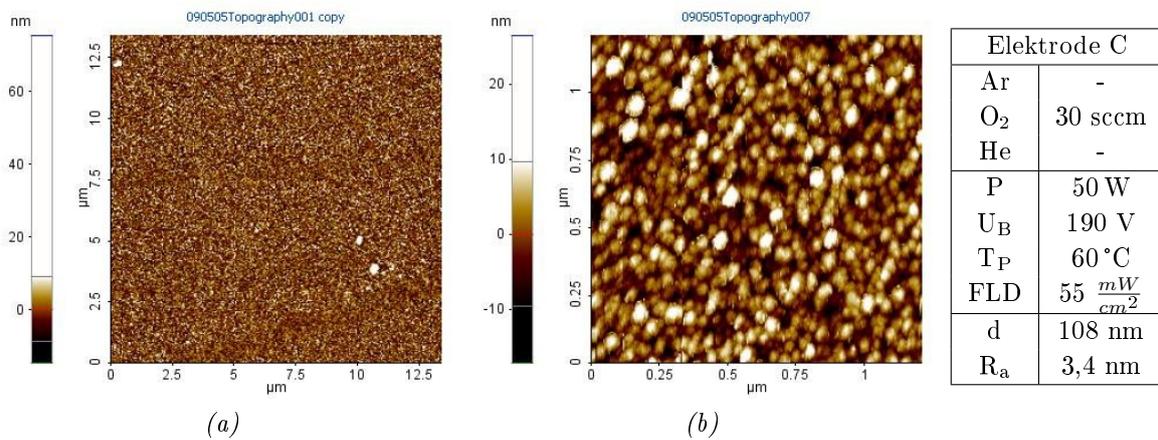


Abbildung 3.14: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung aus einem reinen Sauerstoffplasma bei 50 Watt und  $T_P$ : 60 °C.

Für eine Beschichtung in reiner Sauerstoffatmosphäre wurde ein Prozess bei den Einstellungen O<sub>2</sub>: 30 sccm, Prozessleistung: 50 Watt und  $T_P$ : 60 °C untersucht. Damit waren Parameter für reaktive Prozessbedingungen und hohem Stoffumsatz ausgewählt. Die AFM-Analyse der auf *Glas* abgeschiedenen Schichten zeigte eine sehr homogen gewachsene Schicht, die eine mittlere Höhenverteilung von  $\pm 10$  nm aufwies (Abb. 3.14 a). In der Aufnahme waren vereinzelt Fehlstellen durch Fremdpartikel zu erkennen (Größe: ca. 300 nm). Die Darstellung in der höheren Probenaufösung von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  bestätigte die Homogenität von Partikelgröße und Form (Abb. 3.14 b) sowie die Auslenkungen von

10 nm in der Z-Achse der Probe und zeigte deutlich den porösen, teilchenbestimmten Aufbau, welcher auch in REM-Untersuchungen für die Sauerstoffprozesse beschrieben wurde (vgl. Abb. 3.3). Weiterhin war sichtbar, dass die Teilchen in einem sehr gleichmäßigen Größenbereich mit Durchmessern von etwa 50 nm lagen, wobei die Rauigkeit der Probe 3,4 nm betrug.

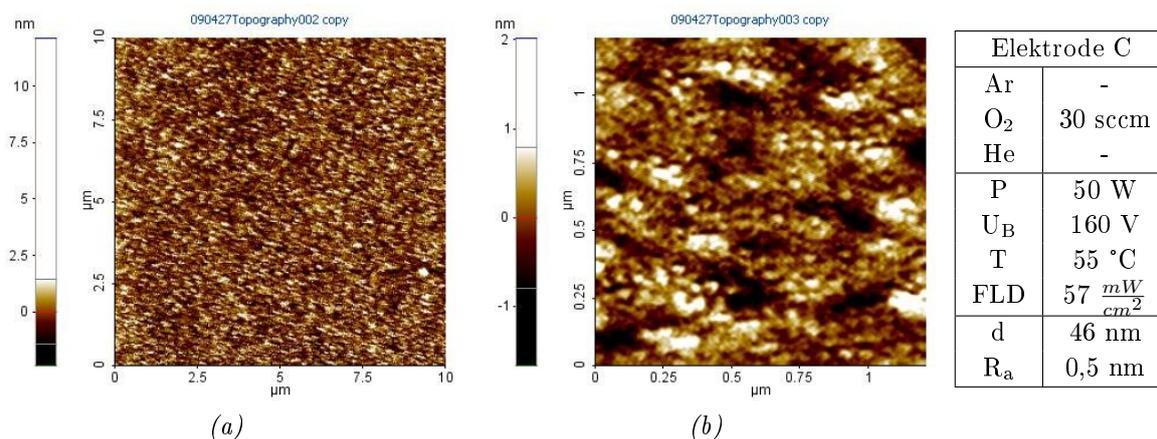


Abbildung 3.15: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung aus einem reinen Sauerstoffplasma bei 50 Watt und  $T_P$ : 55 °C.

An einer Probe, die bei vergleichbaren Leistungsdaten, jedoch unter geringerem Precursorfluss ( $T_P$ : 55 °C) hergestellt wurde, konnte ein deutlicher Effekt durch die Reduzierung der Monomerkonzentration auf die Schichtstruktur festgestellt werden (Abb. 3.15). Die Substratbedeckung war weiterhin homogen, wie auch die Art des granularen Aufbaus, jedoch betragen die Erhebungen der Probe mit durchschnittlich ca.  $\pm 1$  nm nur noch ein Zehntel im Vergleich zu dem vorher gezeigten Resultat bei höherem Monomerfluss (vgl. Abb. 3.14). Auch die Schichtdicke der Probe war um die Hälfte geringer, was bedeutet, dass der Rückgang von Dicke und Rauigkeit ( $R_a$ : 0,5 nm) durch ein vermindertes Teilchenwachstum bestimmt wurde, die Keimbildungsrate dagegen aber noch auf vergleichbarem Niveau lag.

Von den bisherigen Beschreibungen der definierten Partikelstrukturen abweichend, zeigte sich die Probe aus Abbildung 3.16, welche in reaktiveren Plasmabedingungen

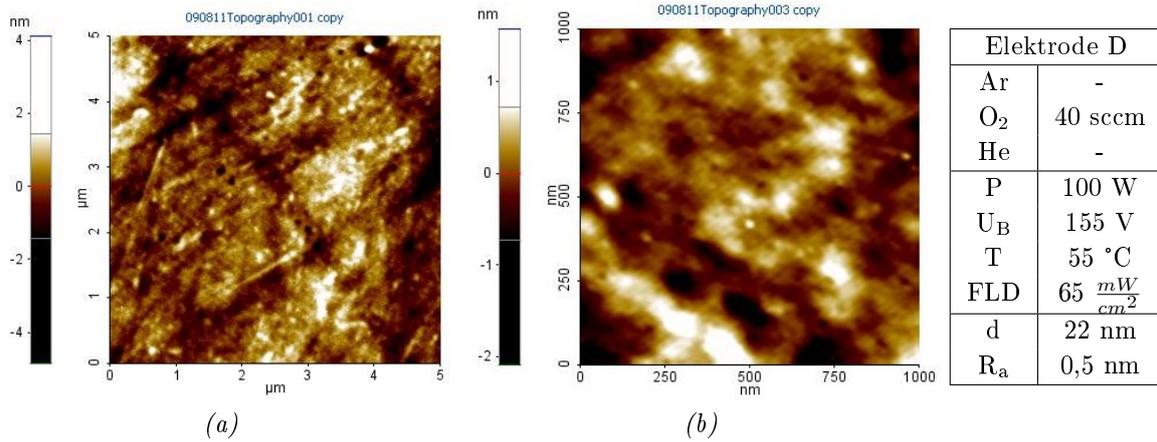


Abbildung 3.16: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung aus einem reinen Sauerstoffplasma bei  $T_P$ : 55 °C und höherer Leistung (100 W).

erzeugt wurde ( $O_2$ : 40 sccm, P: 100 W,  $T_P$ : 55 °C). Niedrigem Monomerfluss in der Abscheidung stand dabei erhöhte Leistung und erhöhter Sauerstoffpartialdruck gegenüber. In der Beurteilung der Topographie ließ sich die Probe als vergleichsweise glatt beschreiben, da nicht mehr ein Strukturaufbau aus reinen Körnern vorlag, sondern eher eine planare Oberfläche der Schicht auszumachen war. Vereinzelt traten noch runde Partikel auf, die eingebettet in die Matrix erschienen und eine reduzierte Größe ( $< 20$  nm) aufwiesen. Die maximalen Z-Werte lagen hier im Bereich von 1 nm und die Rauigkeit der Probe bei  $R_a$ : 0,5 nm, vergleichbar zur Probe aus Abbildung 3.15. Unter den beschriebenen Bedingungen war die Keimbildung stark verringert und auch die Effekte von doppelter Leistung und Sauerstoff durch die flachere Topographie waren erkennbar. Diese Beschreibung von verminderter Strukturierung und Teilchenentwicklung stellt die Ursache dar für den beobachteten drastischen Rückgang der Wachstumsraten von Schichten im Sauerstoffplasma bei hohem Energieeintrag (vgl. Tab. 3.1).

Die unter sauerstoffreichem Plasma auf dem Substrat *Polycarbonat* abgeschiedenen Schichten besaßen eine ausgeprägte Tendenz zur Clusterbildung, welche auf die geringere Mobilität der  $SnO_x$ -Teilchen auf dem PC-Substrat zurückzuführen war. In der Darstellung der höheren Probenaufösung zeigten sich Agglomerate von 250 nm Durchmesser,

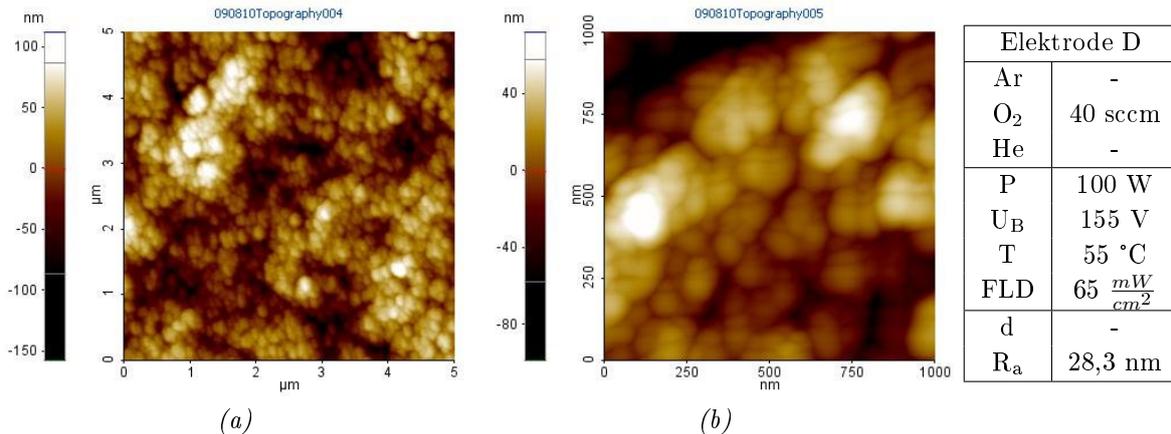


Abbildung 3.17: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung auf *Polycarbonat* aus einem reinen Sauerstoffplasma bei  $T_P$ : 55 °C und höherer Leistung (100 W).

welche aus feinen Einzelpartikeln von ca. 50 nm Größe zusammengesetzt waren (Abb. 3.17 b). Die Gesamthöhendifferenz der Probe umspannte hier insgesamt etwa 100 bis 150 nm und verlieh der Probe eine Rauigkeit von  $R_a$ : 28,3 nm. Die stark agglomerierte Teilchenstruktur mit einer breiten Größenverteilung bewirkte zudem, dass die Proben auf PC bei Abscheidungen unter hoher Leistung und hohem Sauerstoffgehalt milchig-trübe waren und so für die optischen Charakterisierungsmethoden nicht verwendet werden konnten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Untersuchung von Zinnoxidschichten aus *Sauerstoffplasma* im Rasterkraftmikroskop relativ gleichmäßig gewachsene Morphologien zeigte, die aus feinen Partikeln aufgebaut waren. Unter hoher Monomerkonzentration und moderater Leistung (50 W) waren hohe Keimbildungsraten und verstärkte Teilchenentwicklung zu finden. Eine Reduzierung des Precursorangebots führte zu einem Rückgang von Teilchenwachstum und Rauigkeit der Schicht mit der Tendenz zur Bildung von Agglomeraten. Eine Erhöhung der Plasmaleistung (100 W) reduzierte die Keimbildung und förderte glatte, strukturarme Schichten. Abscheidungen auf Polycarbonat wiesen eine hohe Neigung zu Agglomeration auf.

## AFM-Untersuchung von Prozessen mit hohem Sauerstoffanteil plus Heliumverdünnung

Wurde ein Prozess mit hohem Sauerstoffanteil leicht mit Helium verdünnt ( $O_2$ : 25 sccm, He: 5 sccm;  $T_P$ : 55 °C; Abb. 3.18), so konnte eine Änderung der bislang beschriebenen Entwicklung festgestellt werden. Die Schichtmatrix war relativ homogen aufgebaut, vergleichbar zu Abbildung 3.15. Auffällig war jedoch, dass stellenweise groß entwickelte

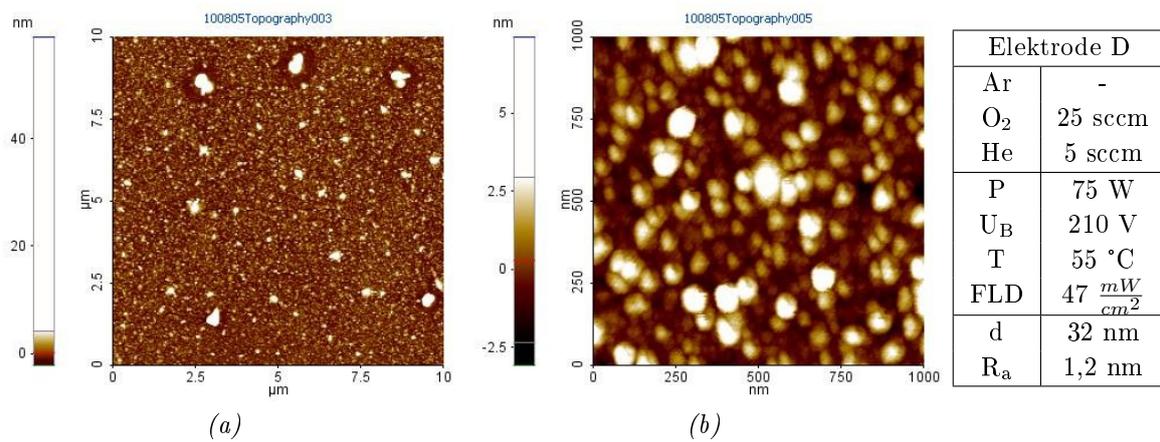


Abbildung 3.18: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung aus einem Sauerstoff/Helium-Plasma bei  $T_P$ : 55 °C.

Agglomerate (500 nm) auf der Oberfläche verteilt auftraten. In der Folge der Prozessgasmodifikation mit Helium ließ sich als deutlicher Unterschied aus den AFM-Aufnahmen ablesen, dass die Schicht aus größer gewachsenen Partikeln bestand und damit bei dem Prozess stärkeres Teilchenwachstum (70 bis 80 nm) sowie geringere Keimbildung vorlag. Die Tiefenstrukturierung der Schicht wurde dadurch stärker betont und das Profil erstreckte sich über grob 5 nm Höhenauslenkung, wodurch auch der Rauigkeitswert der Schicht, im Vergleich zu den Sauerstoffprozessen unter  $T_P$ : 55 °C, auf  $R_a$ : 1,2 nm nahezu verdoppelt wurde.

Für die analoge Abscheidung auf *Polycarbonat* bei denselben Prozessbedingungen stellte sich ein bereits bekanntes Bild ein (Abb. 3.19). Durch den Zusatz von Helium war

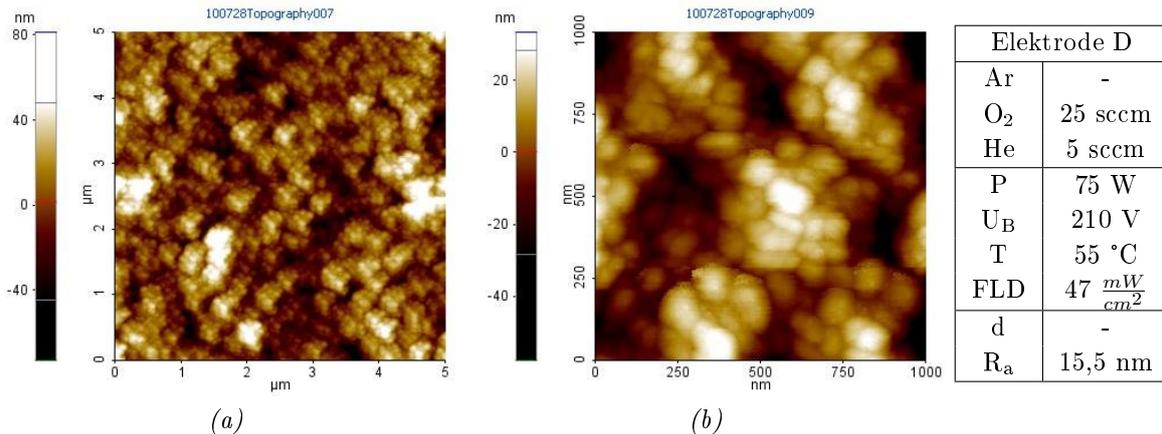


Abbildung 3.19: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung auf *Polycarbonat* aus einem Sauerstoff/Helium-Plasma bei  $T_P$ : 55 °C.

auch hier ein Effekt auf die Tiefenstrukturierung der Probe festzustellen, welche nunmehr deutlich geringer war im Vergleich zu anderen Schichten auf PC (Abb. 3.17) und Werte von 30 bis 40 nm aufwies, anstatt den 60 bis 100 nm für die zuvor in O<sub>2</sub>-Plasma beschriebenen Schichten auf Polycarbonat. Reduzierte Keimbildung und gleichzeitig verstärkte Ausprägung der Einzelpartikel wurde somit auch auf dem Polymersubstrat nachgewiesen. Der prägnant globuläre Charakter reiner O<sub>2</sub>-Abscheidungen wurde abgeschwächt, Höhen- und Tiefenextreme ausgeglichen, wodurch die Polycarbonatproben mit Rauigkeiten in der Größenordnung von  $R_a$ : 15,5 nm eine glatter strukturierte Oberfläche aufwiesen, als in Prozessen unter reinen Sauerstoffbedingungen.

### AFM-Analyse von ausgeglichenem O<sub>2</sub>/He-Prozess

Um den Einfluss des O<sub>2</sub>:He-Verhältnisses weiter zu analysieren, wurde eine Serie von Versuchen mit annähernd äquivalenten Flussraten der Prozessgase Sauerstoff und Helium durchgeführt. Ein erhöhter Inertgasanteil von Helium erlaubte die Wirkung dessen geringer atomarer Masse zu untersuchen. Vor diesem Hintergrund zeigt Abbildung 3.20 a einen Prozess bei den Prozessparametern O<sub>2</sub>: 10 sccm, He: 15 sccm, P: 35 W,  $T_P$ : 55 °C, was konkret bedeutet: verminderter Sauerstoffanteil bei sonst vergleichbarem Prozess-

druck, geringe Leistung und geringer Monomerfluss. Aus der AFM-Messung war zu erkennen, dass sich die typisch granulare Prägung einer O<sub>2</sub>-Schichtstruktur nicht einstellte und stattdessen auf dem Bildausschnitt nur wenige definierte Wachstumszentren in Form von hell eingefärbten Bereichen zu sehen waren, diese jedoch in ihrer Abmessung und Geometrie von 100 bis 300 nm weit über den zuvor beobachteten Teilchengrößen lagen (< 80 nm). Daraus lässt sich schließen, dass mit den vorliegenden Prozessbedingungen

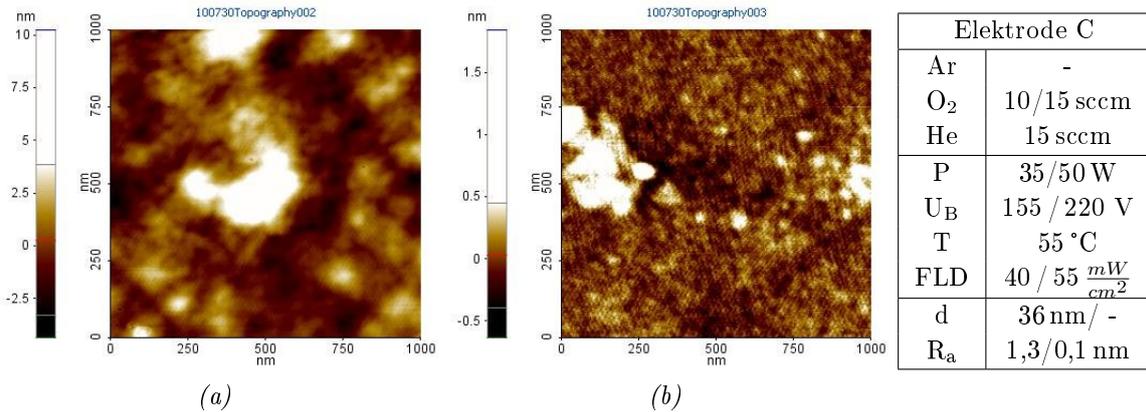


Abbildung 3.20: AFM-Darstellungen von Zinnoxidproben aus Sauerstoff/Helium-Bedingungen bei T<sub>P</sub>: 55 °C mit (a) 35 Watt Leistung und Sauerstoffdefizit sowie bei (b) 50 Watt Leistung und ausgeglichenen Gasflüssen.

die Keimbildungsrate deutlich vermindert wurde und wenige Einzelpartikel entstanden waren. Dennoch lag in den Zonen eine gewisse Reaktivität vor, welche die lokale Entwicklung der Teilchen und das Wachstum der Schicht mit einer Rauigkeit von R<sub>a</sub>: 1,3 nm bedingte. Die Beschaffenheit der Schicht zeigte dabei mehr die Erscheinung einer unstrukturierten, polymerartigen Oberfläche, als den zuvor beschriebenen teilchenbestimmten Aufbau. Folglich war die Proben topographie durch die dominierenden Strukturen, mit einer Höhe von bis zu 10 nm, auf einem sonst überwiegend gering strukturiertem Untergrund, gekennzeichnet.

Mit einer leichten Erhöhung von Sauerstoffanteil und Leistung (O<sub>2</sub>: 15 sccm, He: 15 sccm, P: 50 W) trat bereits eine nachweisbare Modifikation der Struktur ein (Abb. 3.20 b). Die Unterteilung der Oberfläche in definierte Wachstumsbereiche und einem gleichmäßigen,

unstrukturierten Untergrund war weiterhin gegeben, jedoch sind die Höhendifferenzen reduziert worden und die Entwicklung einzelner feiner Teilchen war feststellbar (40 bis 60 nm). Die Rauigkeit ging mit  $R_a: < 0,1 \text{ nm}$  deutlich zurück. Durchschnittliche Erhebungen waren nun nur noch mit Z-Werten im Bereich von 1 nm, anstatt vorher beobachteten 4 nm zu finden, während sich der Untergrund als kompakter und glatter darstellte. Es kann daher für die Bildung strukturierter, granularer Schichten von einem notwendigen Sauerstofflevel in der Gasphase ausgegangen werden, ab welchem beginnende bzw. vermehrte Keimbildung vorlag und ein gleichmäßiges, kompaktes Schichtwachstum aus feinen Partikeln einsetzte. Die Anwesenheit von Sauerstoff als Plasmagas unterstützte die Fragmentierung des  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ , die Oxidation der organischen Fragmente und damit auch die Keimbildung, welche zu einer gleichmäßigeren Schichtbildung führte. [Die Tendenzen zu einsetzendem Teilchenwachstum wurden so auch in den REM-Untersuchungen gefunden, wo noch unzusammenhängende Schichten vorlagen (Abb. 3.6)] Bei einer wei-

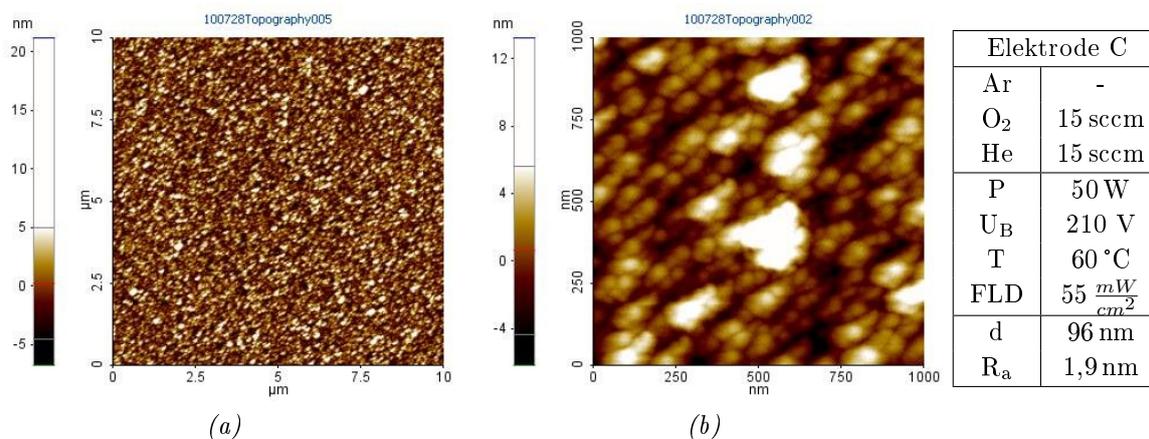


Abbildung 3.21: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung aus ausgeglichenen Sauerstoff/Helium-Bedingungen bei höherem Precursorfluss ( $T_P: 60 \text{ °C}$ ).

teren Veränderung des Heliumprozesses durch Erhöhung des Precursorflusses ( $T_P: 60 \text{ °C}$ ) und sonst gleichbleibenden Prozesseinstellungen war im AFM-Bild abzulesen, dass mit dieser Maßnahme eine Transformation des Wachstumsmusters zurück zu einem teilchenbestimmten Schichtaufbau erzielt wurde (Abb. 3.21). Der höhere Anteil an Monomer in

der Gasphase bewirkte stärkere chemische Aktivität und somit höhere Keimbildungsraten, wodurch die Schichttopographie den typischen Beobachtungen von Prozessen in Sauerstoffumgebung vergleichbar war (vgl. Abb. 3.14).

Die Aufnahme in der Übersichtsdarstellung besaß über die Fläche eine gleichmäßige Verteilung der Partikel. Die Höhendifferenzen der AFM-Messung lagen bei Werten von 5 nm und die Rauigkeit bei  $R_a$ : 1,9 nm. In der höheren Auflösung von Abbildung 3.21 b zeigte sich dagegen, dass die Schichtstruktur nicht aus einzel entwickelten Partikeln aufgebaut war, sondern wiederum Agglomerate vorlagen, welche so tendenziell auch in den beiden vorigen Abbildungen der *Sauerstoff-Helium*-Mischungen beschrieben wurden.

Die Charakterisierung von Plasmaabscheidungen mit *Heliumzusatz* im  $O_2$ -Gasgemisch zeigte, dass die bestimmenden Faktoren für die Schichtentwicklung **Keimbildung** und **Keimwachstum** bei niedriger Precursortemperatur in deutlicher Weise beeinflusst wurden. Bereits eine geringe Verdünnung mit Helium (5 sccm) ließ sowohl auf Glas als auch Polcarbonat feststellen, dass die Partikel in Form und Größe ausgeprägter waren und die Neubildung der Teilchen leicht zurück ging, was auf Glas eine Zunahme der Schichtrauigkeit bewirkte und auf PC zu homogeneren Höhenprofilen führte.

In höheren Verdünnungen mit 50 bis 60 %-Heliumanteil wurde beobachtet, dass kein teilchenbestimmtes Wachstum mehr vorlag und sehr geringe Keimbildungsraten im Prozess auftraten, die zu unstrukturierten Schichten führten. Mit Erhöhung des Sauerstoffanteils konnten die Raten der Keimbildung wieder angepasst werden und definiert gewachsene Einzelpartikel gefunden werden.

Die Anhebung der Precursorkonzentration ( $T_P$ : 60 °C) in ausgeglichenen *O<sub>2</sub>/Helium-Plasmen* führte zu einer teilchendominierten Schichtentwicklung, wobei im Vergleich zu reinen  $O_2$ -Prozessen eine sehr starke Tendenz zur Entwicklung von Agglomeraten vorlag.

## AFM-Analysen von sauerstoffreichen Plasmaprozessen mit Argonverdünnung

Eine Prozessführung unter Beimischung von 5 sccm Argon in das Sauerstoffgemisch bei niedrigem Precursorfluss ( $T_P$ : 55 °C) und 35 Watt Leistung zeigte im AFM, dass auf *Glas* nur eine sehr geringe Strukturbildung stattfand (Abb. 3.22 a). Die Entstehung einer sehr

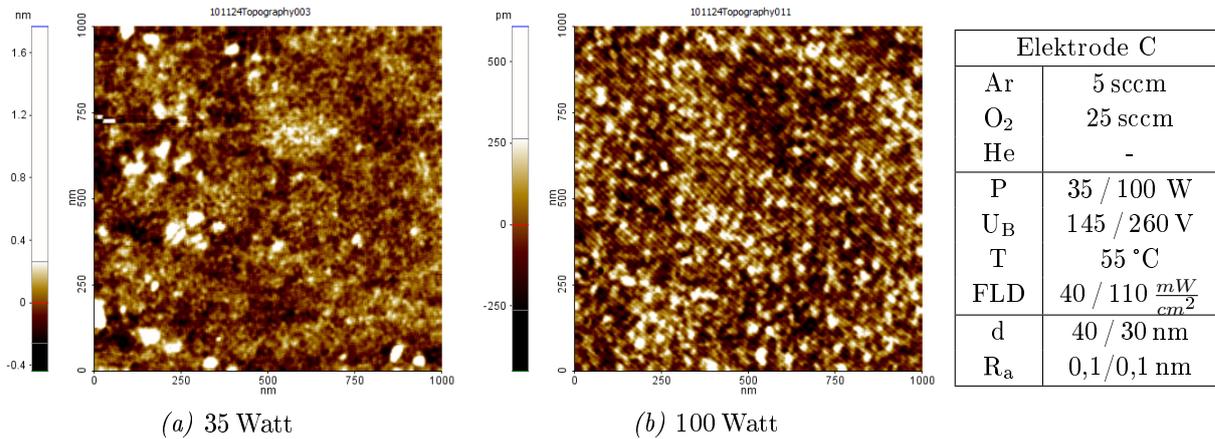


Abbildung 3.22: AFM-Darstellung von Zinnoxidschichten aus dem Sauerstoff/Argon-Plasma bei  $T_P$ : 55 °C und (a) 35 Watt bzw. (b) 100 Watt Prozessleistung.

glatten Schicht (vgl. REM Abb. 3.8 a), mit Erhebungen im Sub-Nanometerbereich konnte beobachtet werden. Neben dem überwiegend strukturarmen Schichtaufbau war auch das Wachstum von Zinnoxidteilchen zu beobachten, welche mit einer Größe von 40 bis 60 nm vereinzelt in der Schicht vorlagen. Nach einer Änderung der Leistung auf 100 Watt wiesen die Schichten hinsichtlich Entwicklung und Verteilung der Teilchen einen gleichmäßigeren Aufbau auf. Jedoch lag durch den höheren Energieeintrag die durchschnittliche Tiefenstruktur weiterhin im Sub-Nanometerbereich ( $Z < 0,5$  nm, Abb. 3.22 b). Die Bildung von Wachstumskeimen war angestiegen, was zu einer gleichmäßigen Bedeckung des Substrats mit Partikeln führte, die bei einer Größe von 30 bis 40 nm über die Fläche verteilt waren.

Der Vergleich der Abbildungen 3.22 und 3.18 b zeigt, dass die Art des zugegebenen Inertgases in einen Sauerstoffprozess signifikante Auswirkungen auf die Strukturbildung

hat. So wurden in einer Mischung mit 5 sccm des leichteren Heliums strukturierte, teilchenbestimmte Schichten erzeugt, wohingegen ein vergleichbarer Argonprozess glatte Oberflächen mit geringem Teilchenwachstum förderte.

Untersuchungen der Abscheidung bei niedriger Plasmaleistung (35 W) auf *Polycarbonat* zeigten (Abb. 3.23), dass in diesem Fall keine große Divergenz zwischen beiden Substratmaterialien bestand und sich die Teilchengröße (ca. 50 nm) sowie maximale Proben-Topographie (3 nm) im vergleichbaren Bereich zur Schicht auf Glas befanden (vgl. Abb. 3.22 a). Wie in den vorhergehenden Analysen von Polycarbonatproben lag eine deutlich stärkere Bildung von Wachstumskeimen als auf Glas vor, die sich auch unter den ungünstigen Wachstumsbedingungen von niedriger Leistung und geringem Fluss hervorhob.

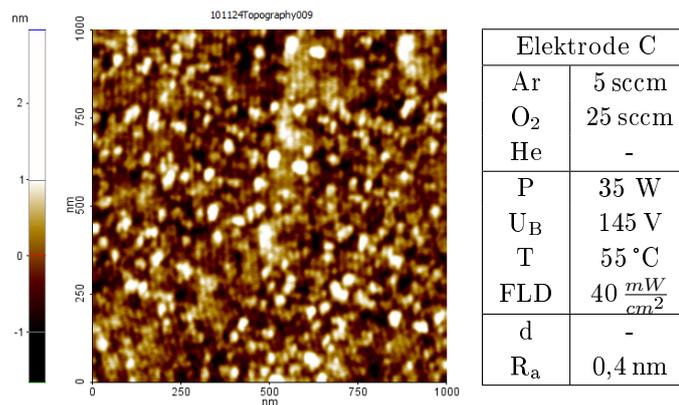


Abbildung 3.23: AFM-Darstellung einer Zinnoxidschicht auf *Polycarbonat* aus dem Sauerstoff/Argon-Plasma bei T<sub>P</sub>: 55 °C und 35 Watt Prozessleistung.

### Analysen von ausgeglichenem O<sub>2</sub>/Ar-Prozess

AFM-Untersuchungen bei einer Prozessführung mit ausgeglichenem Anteil von Sauerstoff und Argon im Prozessgas sowie niedrigem Monomerfluss ließen erkennen, dass unter diesen Bedingungen sehr glatte Schichten erzeugt wurden (Abb. 3.24). Mit höherer Prozessleistung bei reduziertem Monomerfluss (O<sub>2</sub>: 15 sccm, Ar: 15 sccm, P: 100 W,

$T_P: 55\text{ }^\circ\text{C}$ ) ergaben sich Prozessbedingungen für gering strukturierte, glatte Schichten, welche in ihrer Art mit den Resultaten aus den Abbildungen 3.16 b und 3.22 b in Bezug zu bringen waren. Es kann von einem Beispiel für verminderte Schichtentwicklung aufgrund geringem Keimwachstums (Argon) und geringer Keimbildung (Sauerstoff) sowie unzureichender Versorgung der Gasphase mit Monomer ausgegangen werden. Die dargestellte Probenfläche wies mit Höhendifferenzen im Sub-Nanometerbereich und einer Rauigkeit von  $R_a: 0,1\text{ nm}$  eine sehr geringe Strukturierung auf.

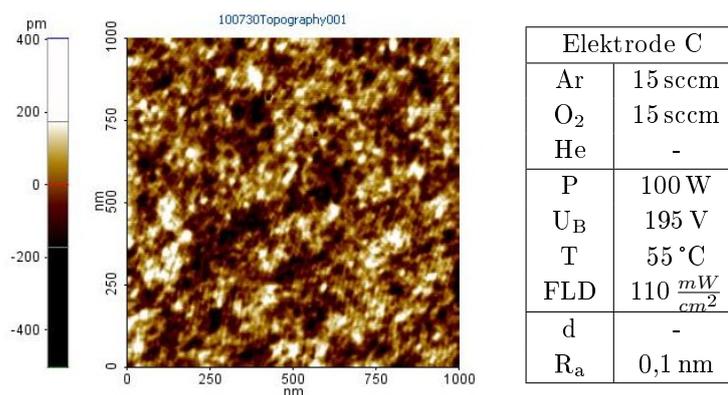


Abbildung 3.24: AFM-Darstellung einer Zinnoxidschicht aus ausgeglichenen Sauerstoff/Argon-Bedingungen bei  $T_P: 55\text{ }^\circ\text{C}$  und 100 Watt Prozessleistung.

### AFM-Analysen von Prozessen in reinem Argonplasma

Die Abbildung 3.25 stellt die Prozessführung unter Verwendung von ausschließlich Argon als Prozessgas bei hohem Precursorfluss dar (Ar: 20 sccm, P: 50 Watt,  $T_P: 60\text{ }^\circ\text{C}$ ), welche im AFM das Erscheinungsbild einer partikelbestimmten Schichtstruktur zeigte, die auch in der REM-Aufnahme (Abb. 3.4) schon andeutungsweise zu erkennen war. Damit wurde offensichtlich, dass der Precursorumsatz bei entsprechend hoher Monomerkonzentration auch unter der Abwesenheit von Sauerstoff im Prozessgas zur Entstehung globulärer Teilchen neigte. Die Teilchengrößen lagen zwischen 50 und 100 nm bei einer Rauigkeit von 1,0 nm.

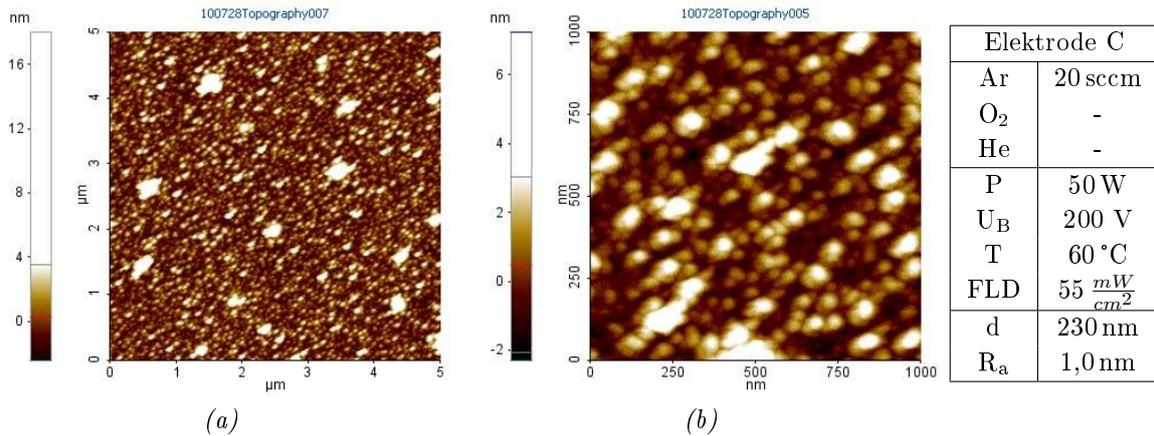


Abbildung 3.25: AFM-Darstellung einer Zinnoxidabscheidung im reinen Argonplasma bei 50 Watt und höherem Precursorfluss ( $T_P$ : 60 °C).

Im Gesamten lässt sich aus PECVD-Abscheidungen unter Verwendung von *Argon und Sauerstoff* schließen, dass die erhaltenen Zinnoxidschichten einen kompakten, dichten Aufbau hatten, bei dem das Partikelwachstum nicht dominierend war ( $T_P$ : 55 °C). Dies wurde sichtbar durch eine sehr geringe Strukturbildung und geringes Tiefenprofil der glatten Schichten. Die Morphologie zeigte für PC und Glassubstrate typische Höhen von unter 1 nm und Rauigkeiten geringer als  $R_a$ : 0,5 nm.

Prozesse ausschließlich in *Argon* mit hohem Precursoranteil ( $T_P$ : 60 °C) waren demgegenüber durch eine teilchenbestimmte Struktur bei geringer Rauigkeit und hohem Schichtwachstum bestimmt. Des Weiteren ist der Sauerstoffanteil in der Gasphase bestimmend für die Oxidation und Umsetzung der Precursorfragmente.

## AFM-Charakterisierung von Sauerstoffprozessen mit sequenzieller Inertgasbehandlung

Ein prozesstechnischer Ansatz, um stärker Einfluss auf die Schichtzusammensetzung und die strukturelle Ausprägung zu nehmen, war der Versuch, über eine sequenzielle Prozessführung den Abscheidvorgang zu unterstützen (Abscheidung → Sputtern → Abscheidung → etc.; vgl. S. 169). Als Referenz wurden die Einstellungen eines sauerstoff-

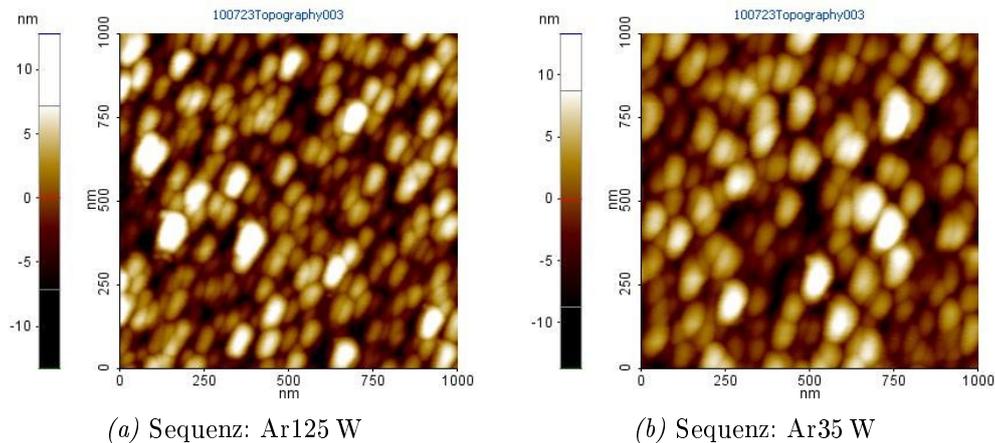


Abbildung 3.26: AFM-Analyse eines sequenziellen SnO<sub>x</sub>-Prozesses mit Argon bei (a) 125 Watt und (b) 35 Watt Sputterleistung.

dominierten Prozesses ausgesucht (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm, 50 W; T<sub>P</sub>: 60 °C; vgl. 3.14), da insgesamt eine ausgeprägte, homogene Struktur verbunden mit guten funktionellen Schichteigenschaften gegeben war. Für Prozeduren mit einer Argon-Sputtersequenz von **125 Watt** kann in Abbildung 3.26 a eine Schichttopographie mit Partikeln gleichmäßiger Größe und Verteilung auf dem Substrat beobachtet werden. Die Schicht wies auch nach den Zwischenbehandlungen die granulare Struktur ähnlich der Vergleichsprobe auf. Teilchengrößen lagen im Bereich von 60 bis 80 nm, die Rauigkeit lag bei R<sub>a</sub>: 2,7 nm und damit etwas geringer als bei der Referenzprobe (R<sub>a</sub>: 3,4 nm).

Mit der Wahl eines energetisch schwächeren Sputtereingriffs (**Ar35 Watt**, Abb. 3.26 b) war in der Übersicht auf den ersten Blick ein Bild wie im Prozess mit 125 Watt Leistung zu sehen. Es zeigte sich jedoch auch, dass mit der sanfteren Plasmabehandlung die Größe

der Teilchen bei vergleichbaren Beschichtungsparametern zunahm (90 bis 100 nm) und deren Zahl zurückging. Ebenso stieg die Rauigkeit der Probe mit  $R_a$ : 3,0 nm leicht an. Die Höhenskala beider Proben lag mit Z-Werten jeweils um 10 nm in einem vergleichbaren Bereich.

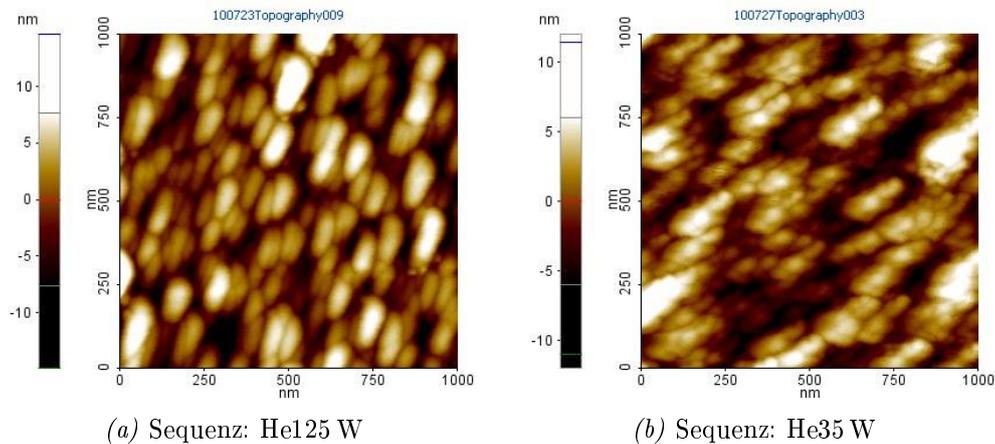


Abbildung 3.27: AFM-Analyse eines sequenziellen  $\text{SnO}_x$ -Prozesses mit Helium bei (a) 125 Watt und (b) 35 Watt Sputterleistung.

Der Einsatz von Helium als einwirkendes Gas änderte an Grundstruktur und Homogenität der Schichtbeschaffenheit zunächst wenig (**He125 Watt**, Abb. 3.27 a). Es ließ sich erkennen, dass die Körner der Probe größer waren, als unter vergleichbarer Argoneinwirkung (80 bis 100 nm). Die Rauigkeit der Probe unter 125 Watt Heliumeinwirkung wurde mit  $R_a$ : 3,2 nm bestimmt.

Ein Prozess mit geringer Helium-Sputterleistung (**He35 Watt**, Abb. 3.27 b) zeigte dagegen ein modifiziertes Wachstumsmuster. Auffällig war, dass auf der Probenoberfläche eine hohe Zahl an agglomerierten Partikeln auftrat, die von den zuvor gemachten Beobachtungen des hohen Teilchenwachstums abwich. Die Größe der Einzelpartikel ging deutlich zurück ( $< 40$  nm), dafür lagen diese fast ausschließlich in zusammengelagerten Clustern mit Durchmessern von ca. 150 nm vor ( $R_a$ : 4,9 nm). Diese Partikel waren in ihrer Größe zu den Referenzproben nicht direkt vergleichbar und am besten mit den Resultaten von  $O_2$ :He-Mischungen aus den Abbildungen 3.20 und 3.21 zu beschreiben.

Dort wurde festgestellt, dass es unter der Verwendung von Heliumanteilen im Prozessgas zur Bildung von Agglomeraten größerer Dimension kam, wie es auch in Abbildung 3.27 b erkennbar war.

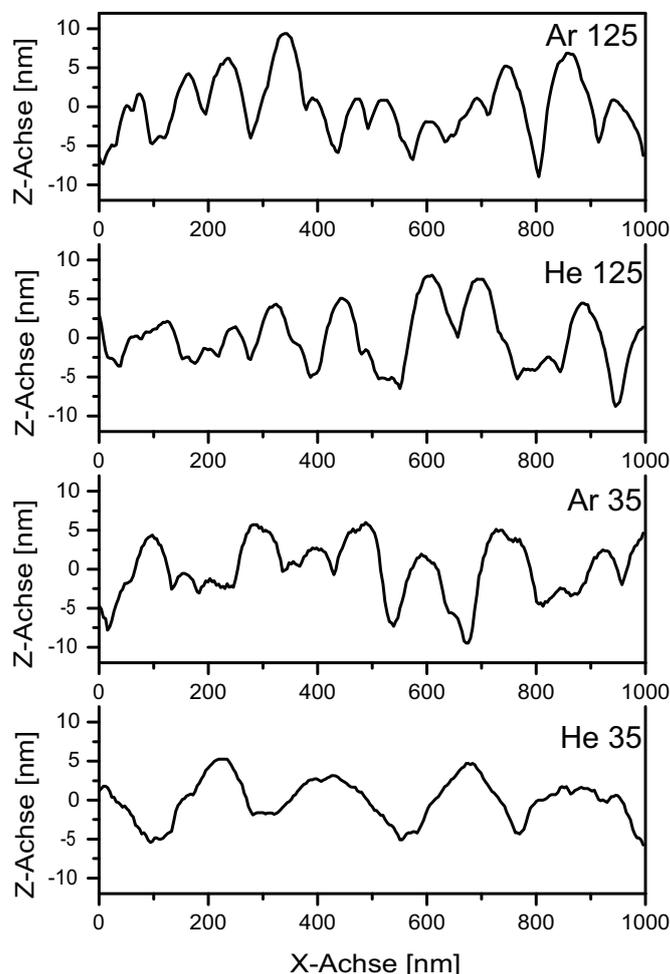


Abbildung 3.28: Darstellung der Profillinien von Zinnoxidschichten aus dem Sauerstoffplasma (50 W;  $T_P$ : 60 °C) nach Einwirkung von sequenziellem Sputtern bei unterschiedlichen Gasen (Argon, Helium) und Leistungen (35 und 125 W).

Die vergleichende Betrachtung der vier präsentierten Plasma-Sequenzprozesse ließ einen graduellen Einfluss der Sputter-Zwischenschritte unter  $O_2$ -Ausschluss feststellen. Abbildung 3.28 stellt hierfür die Tiefenprofile der untersuchten Schichten dar. In der beschriebenen Abfolge lässt sich deutlich erkennen, dass Intensität und Anzahl der Hö-

henausschläge zurückgingen und somit Strukturänderungen durch die Prozessführung ermöglicht wurden. Homogenität (-), Zahl (-), Volumen (+) und Agglomeration der Partikel sowie Gesamtprobenhomogenität änderten sich graduell in der Reihenfolge: **Ar125 / He125 / Ar35 / He35**. Dies bedeutet, dass die Struktur der Probe in erster Linie durch die Leistung während der Plasmasequenz (125 oder 35 Watt) und an zweiter Stelle durch die Art des Gases (Argon oder Helium) beeinflusst wurde.

### 3.1.5 XRD-Untersuchung an Zinnoxidabscheidungen

#### Charakterisierung von Schichten aus Sequenzprozessen

Die im Plasmaverfahren abgeschiedenen Schichten wurden einer ausführlichen Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) unterzogen. In erster Linie war durch die prozessbedingt niedrigen Substrattemperaturen ( $T_s < 100\text{ °C}$ ) während des PECVD-Prozesses von einem amorphen Zustand der erhaltenen Schichten auszugehen. Jedoch können durch Steuerung von Monomerfragmentierung (Plasmaleistung) und Ionenbeschuss (Self-Bias) andere Energieformen während der Prozedur die Rolle als treibende Energie während der Teilchen- bzw. Phasenbildung einnehmen, wodurch eine Modifikation in kristalline Phasenanteile möglich werden kann.

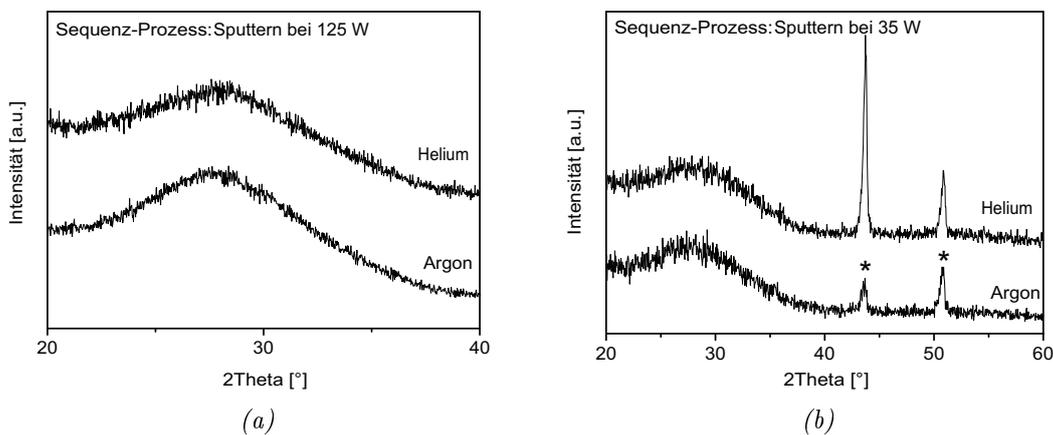


Abbildung 3.29: XRD-Analyse röntgenamorpher Zinnoxidschichten aus der sequenziellen Schichtabscheidung mit Argon- oder Heliumzusatz bei (a) 125 Watt und (b) 35 Watt Sputterleistung. Mit „\*“ sind die Reflexe des Stahlsubstrates markiert (Stahl: PDF 33-0397).

Herkömmliche Plasmaabscheidungen, die den Großteil der Schichtanalytik bestimmen, zeigten in der XRD-Charakterisierung keinerlei Hinweis auf eine kristalline Phasenbildung, weshalb Anpassungen der Prozessführung vorgenommen wurden. In Abbildung 3.29 sind hierfür am Beispiel sequenziell gefahrener Prozesse die XRD-Ergebnisse dargestellt. Die Abscheidung erfolgte bei 60 °C Precursortemperatur und Sauerstoffüberschuss

(O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm, 50 W). Für alle Proben deuteten die XRD-Messungen auf amorphes Schichtmaterial hin. Jedoch konnte die signifikante breite Schulter, deren Intensität im Bereich zwischen 20 und 25° auftrat, der einsetzenden Kristallisation von Zinnoxid zugeordnet werden. Die Signale in den Scans bei ca. 43 und 51° stammten vom Stahlsubstrat, wobei unterschiedliche Intensitäten (Peak bei 43°) von der Textur des gewälzten Stahls abhingen (Stahl: PDF 33-0397).

### **Thermische Nachbehandlung von SnO<sub>x</sub>-Proben**

Auf Glas abgeschiedene Proben wurden einem Kalzinierungsprozess unterzogen, um das Kristallisationsverhalten der abgeschiedenen amorphen Schichten zu charakterisieren. Dafür wurden Substrate eingesetzt aus einem Prozess mit den Parametern:

<b>Prozessgas:</b>	O <sub>2</sub> : 25 sccm, Ar: 5 sccm
<b>Leistung:</b>	100 Watt
<b>Prozesszeit:</b>	60 Minuten

In Abbildung 3.30 a sind die XRD-Plots für die Temperreihe von 300 bis 500 °C aufgeführt. In den XRD-Diagrammen war zu sehen, dass das Tempern bei 300 °C keinen Effekt auf die Struktur der Probe zeigte und der Verlauf vergleichbar mit den unbehandelten Schichten war. Nach einer Kalzinierung bei 400 °C war eine verbesserte Kristallinität nachweisbar. Drei ausgeprägte Peaks bei 27, 34 und 52° sowie zwei schwächere Nebenpeaks bei 38 und 54° konnten der Zinnoxidphase zugeordnet werden (PDF 72-1147 für SnO<sub>2</sub>). Eine weitere Heraufsetzung der Temperatur auf 500 °C zeigte für diese Untersuchung identische Peaklagen, welche in ihrer Form etwas definierter ausgeprägt waren und auf eine verbesserte Kristallinität hinwiesen. Für höhere Temperaturen war die Untersuchung aufgrund des Aufschmelzens des Glassubstrates nicht mehr durchzuführen.

In Abbildung 3.30 b ist ein weiteres Beispiel für eine Kristallisation von Zinnoxidschichten auf Glas bei 400 °C aufgeführt. In der Messung wurde die thermische Nachbehandlung der bereits in Abbildung 3.29 beschriebenen sequenziellen Abscheidung analysiert (125 Watt, Argon). Peaklage und zugeordnete Referenz waren wiederum identisch zu den vorher aufgeführten Beispielen. Hingegen zeigte die XRD-Analyse der sequenziell hergestellten Schichten schärfer und definierter ausgeprägte Reflexe.

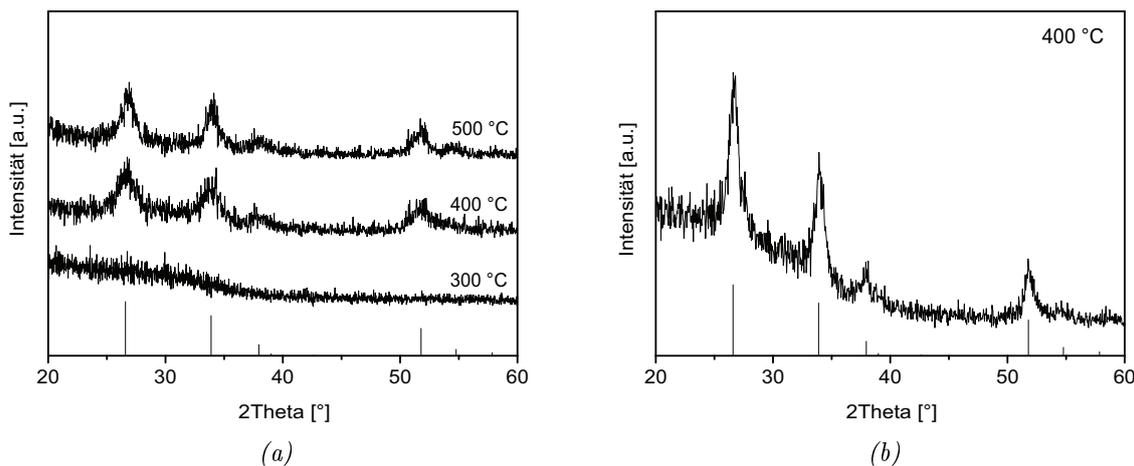


Abbildung 3.30: (a) XRD-Analyse einer Temperreihe von Zinnoxidschichten bei 300 bis 500 °C ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 5 sccm; 100 W;  $T_P$ : 60 °C). (b) Verbesserte Ausbildung der Kristallinität einer sequenziell hergestellten  $SnO_x$ -Schicht (Ar; 125 W) bei 400 °C Wärmebehandlung.

### Nanokristalliner Schichtaufbau im PECVD-Prozess

Bei der röntgenographischen Charakterisierung von Substraten aus Prozessen mit vermindertem Precursorfluss ( $T$ : 55 °C) konnte festgestellt werden, dass genau diese Einstellung der verringerten Monomerkonzentration erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der kristallinen Phase der abgeschiedenen Schicht hatte. Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 3.31 gegeben. Bei Bedingungen von 75 Watt,  $O_2$ : 25 sccm und He: 5 sccm (Abb. 3.31 a) konnte für eine Abscheidung von Zinnoxid auf Stahl direkt aus dem Prozess ohne nachträgliches Tempern der Nachweis von  $SnO_2$ -Reflexionspeaks erbracht werden.

Für eine Abscheidung bei 50 Watt und 30 sccm O<sub>2</sub> wurden vergleichbare Beobachtungen gemacht. In beiden Fällen waren die Intensitäten der Reflexe im Vergleich zu den getemperten Proben schwächer, befanden sich jedoch an identischen Referenzpositionen, wie bei den Ergebnissen von getemperten Proben (PDF 72-1147).

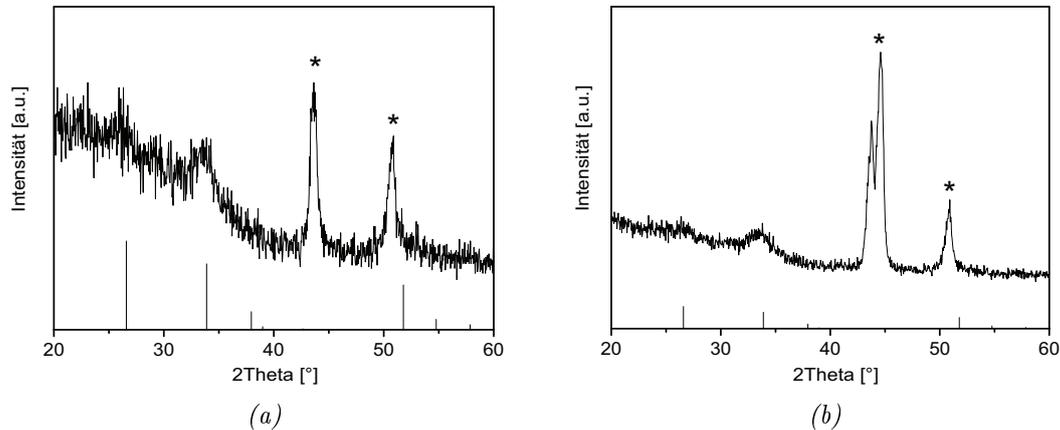


Abbildung 3.31: XRD-Analyse von plasmaerzeugten, nanokristallinen Zinnoxidschichten bei T<sub>P</sub>: 55 °C (a) mit geringem Heliumzusatz (O<sub>2</sub>: 25 sccm; He: 5 sccm; 75 W) und (b) im reinen Sauerstoffprozess (O<sub>2</sub>: 30 sccm; 50 W). Mit „\*“ sind die Reflexe des Stahlsubstrates markiert (Stahl: PDF 33-0397).

Aus diesen Beispielen lässt sich schließen, dass für die Ausbildung kristalliner, respektive nanokristalliner Schichten auf Stahl der Prozessparameter *Precursorfluss* einen unmittelbaren Einfluss auf die Phasenbildung hatte und dieser am unteren Limit der Prozessversorgung (hier: T<sub>P</sub>: 55 °C) einzustellen war. Weiterhin notwendig war eine Einstellung hoher *Sauerstoffkonzentrationen* und *Plasmaleistungen* über 50 Watt. Hinzu kam der Einfluss des metallischen Substrates.<sup>134–137</sup> Des Weiteren wurde gezeigt, dass amorphe Schichten durch Tempern bei niedrigen Temperaturen (400 °C) in kristalline Schichten umgewandelt und für funktionelle Einsätze benutzt werden können (vgl. Kap. 3.2.3 und 3.2.4).

### 3.1.6 Elementaranalyse mittels

#### Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Zusammensetzung der Zinnoxidschichten wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) aufgeklärt. Tabelle 3.2 zeigt die erhaltenen Resultate, wobei für die Proben a und b verminderter Precursorfluss ( $T_P$ : 55 °C) vorlag und die weiteren Proben c bis g bei  $T_P$ : 60 °C abgeschieden wurden.

Für die Analyse der Schichten bei  $T_P$ : 55 °C war in der Schichtzusammensetzung auffällig zu sehen, dass in einer argondominierten Gasphase (Probe a) sehr hohe elementare Anteile von Kohlenstoff (C: 57,3 atm%) und Sauerstoff (O: 35,4 atm%) auftraten. Bei vergleichbarem Monomerfluss, jedoch unter starkem Sauerstoffüberschuss in der Gasphase war hingegen erkennbar, dass ein deutlicher Einfluss auf die elementare Zusammensetzung genommen wurde. Der Kohlenstoffgehalt konnte dabei fast um den Faktor 4 reduziert werden (C: 17,2 atm%) und folglich stellten die Elemente Zinn (Sn: 23,9 atm%) und Sauerstoff (O: 58,8 atm%) zusammen über 80 Prozent der schichtbildenden Elemente dar.

*Tabelle 3.2:* XPS-Analyse des elementaren Aufbaus von Zinnoxidschichten bei unterschiedlichen Prozesskonditionen.

Probe	$T_P$	Leistung	O <sub>2</sub> fluss	Ar fluss	He fluss	Sn [atm%]	O [atm%]	C [atm%]
a	55 °C	50 W	5 sccm	25 sccm	-	7,29	35,36	57,35
b	55 °C	50 W	20 sccm	5 sccm	-	23,95	58,83	17,22
c	60 °C	35 W	20 sccm	5 sccm	-	6,12	45,54	48,34
d	60 °C	50 W	20 sccm	5 sccm	-	26,62	52,06	21,32
e	60 °C	100 W	20 sccm	5 sccm	-	27,02	53,23	19,75
f	60 °C	50 W	20 sccm	-	5 sccm	13,54	49,17	37,29
g	60 °C	50 W	20 sccm	5 sccm	-	26,77	57,62	15,61

Mit dem Hintergrund dieser Ergebnisse zielten die folgenden Untersuchungen auf weitere Analysen von Prozeduren in Sauerstoffplasmen. Die Betrachtung einer Reihe mit unterschiedlichen Prozessleistungen von 35 bis 100 Watt (Proben c, d und e) zeigte indessen deutlich, dass bei zu geringer Plasmaleistung (35 W, Probe c) eine Probenzusammensetzung mit über 48 atm% Kohlenstoff erhalten wurde und somit das Resultat eines Argonprozesses (vgl. Probe a) angenähert wurde. Für Beschichtungen über 50 Watt wurde durch die XPS-Analyse ersichtlich, dass ab diesem Leistungsbereich Kohlenstoffverunreinigungen von 20 atm% und weniger erzielt wurden und damit sogar Ergebnisse ähnlich denen von thermisch aktivierten MOCVD-Prozessen erreicht werden konnten.<sup>96,100</sup> Die Resultate von Prozessen bei 50 bzw. 100 Watt (Proben d und e) zeigten keine signifikanten Schwankungen der Werte untereinander und es konnten für beide Schichten Zusammensetzungen von annähernd *Zinn*: 27 atm%, *Sauerstoff*: 52 atm% und *Kohlenstoff*: 21 atm% ermittelt werden.

Als weitere Variation in der Prozessführung wurde anstatt einem geringen Anteil Argon das Gas Helium zugesetzt (Probe f). Der in der Auswertung beobachtete Effekt war hieraus, dass der Kohlenstoffanteil wieder auf einen Wert von C: 37,3 atm% angestiegen war, dies jedoch in den elementaren Anteilen weniger auf Kosten von Sauerstoff (O: 49,2 atm%), als auf Kosten von Zinn (Sn: 13,5 atm%) erfolgte, dessen Anteil im Vergleich zur Probe d um die Hälfte niedriger lag. Erklärt werden kann dies durch den Einbau von Precursorfragmenten, welche im Vergleich zu Argonprozessen nach der Dissoziation in der Gasphase und Schichtbildung durch Argon weniger effektiv aktiviert und mobilisiert werden konnten, als dies durch das leichtere Helium möglich war.

Mit der Probe g wurde ein Prozess analysiert, welcher durch zusätzliches, sequenzielles Argon-Sputtern hergestellt wurde. Die Resultate der XPS-Analysen zeigten für den elementaren Schichtaufbau den geringsten Kohlenstoffanteil (C: 15,6 atm%) und die verhältnismäßig höchsten Zinn- (Sn: 26,8 atm%) und Sauerstoffanteile (O: 57,6 atm%).

Anzumerken bleibt, dass diese Messwerte am nächsten von der Probe b, einem konventionellen Prozess bei niedrigerem Monomerfluss und ohne Sputter-Unterstützung, vergleichbar erreicht wurden. Es zeigte sich, dass PECVD-Prozesse mit 50 bis 100 Watt Leistung, in Abhängigkeit vom Prozessgas, die beste elementare Zusammensetzung der Zinnoxidschichten aufwiesen.

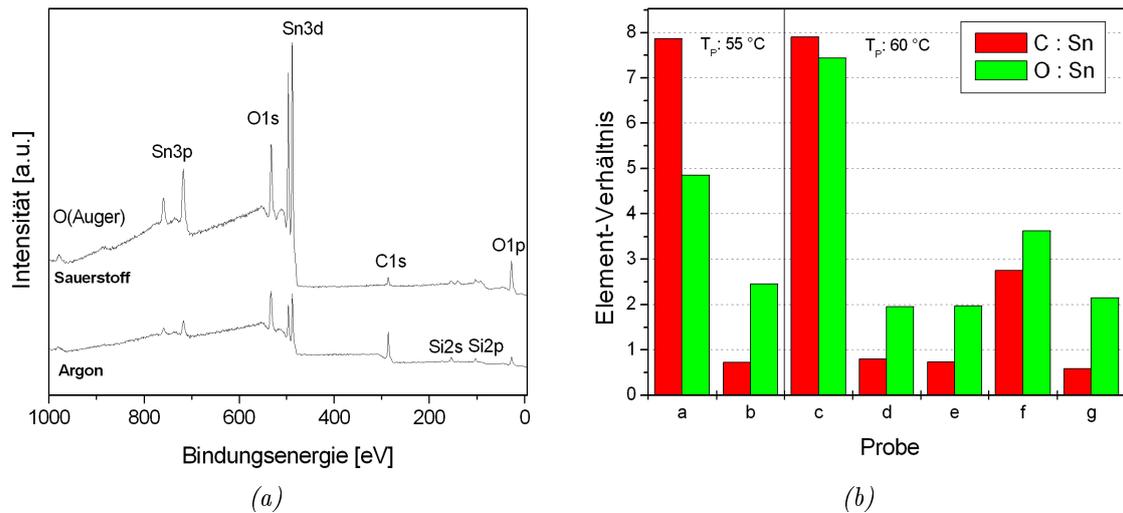


Abbildung 3.32: XPS-Charakterisierung von (a) Zinnoxidschichten aus Sauerstoff- und Argonplasma sowie (b) Darstellung der  $C:Sn$ - und  $O:Sn$ -Verhältnisse in den untersuchten Proben.

In Abbildung 3.32 a sind exemplarisch zwei XPS-Übersichtsspektren von Zinnoxidabscheidungen dargestellt. Das untere Spektrum eines Argonprozesses (Probe a) wird von einem starken Peak des Kohlenstoffs ( $C_{1s}$ -Orbital, BE: 284,6 eV) dominiert, wohingegen die Schichtanalyse im zweiten Spektrum einen Sauerstoffprozess mit intensiven Zinn- bzw. Sauerstoffsignalen und geringerem Kohlenstoffanteil zeigt (Probe b).

Die Darstellung der Elementaranalyse der Proben in den anteiligen Verhältnissen von *Kohlenstoff:Zinn* ( $C:Sn$ ) bzw. *Sauerstoff:Zinn* ( $O:Sn$ ) aus Abbildung 3.32 b veranschaulicht in deutlicher Weise die in Tabelle 3.2 gemachten Beobachtungen. Mit den Proben a, c und f sind drei Abscheidungen mit ungenügenden, elementaren Verhältnissen ermit-

telt worden, welche auf einen niedrigen Zinngehalt der Schichten zurückzuführen waren, bedingt durch die Prozessfaktoren *hoher Argonanteil*, *geringe Plasmaleistung* oder *Heliumzusatz*.

Die Proben b, d, e und g hingegen wiesen *Sauerstoff:Zinn*-Verhältnisse nahe dem optimalen Wert von 2 auf, womit die Stöchiometrie einer SnO<sub>2</sub>-Verbindung erreicht werden konnte. Dies sind gleichzeitig auch die Proben, welche bei Leistungen von mindestens 50 Watt unter sauerstoffdominierten Plasmaprozessen abgeschieden wurden.

Somit konnte gezeigt werden, dass in der gemeinsamen Bewertung der Ergebnisse aus Abbildung 3.32 die erhaltenen Resultate durch gezielte Beeinflussung der Prozessführung verändert werden konnten und ein optimierter elementarer Aufbau der PECVD-Schichten möglich wurde.

## 3.2 Analyse der Schichteigenschaften

### 3.2.1 Brechungsindex von Zinnoxidschichten

Die Schichtdicken und Brechungsindizes der SnO<sub>x</sub>-Plasmaschichten wurden mittels Ellipsometrie ermittelt und die optischen Kennzahlen (Brechungsindex:  $n$ ) analog zu der Darstellung des Schichtwachstums (Tab. 3.1) ausgewertet. Die Abhängigkeit der Brechungsindizes von *Substrattyp*, *Precursor-temperatur*, *Prozessgaszusammensetzung* und der eingesetzten *Plasmaleistung* sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Unbeschichtete Substratmaterialien hatten einen Brechungsindex von  $n: 1,48 - 1,52$  (Glas) und  $n: 1,58 - 1,59$  (Polycarbonat).

Table 3.3: Brechungsindizes ( $n$ ) der Zinnoxidschichten bei unterschiedlichen Prozesskonditionen auf Glas- und Polycarbonatsubstraten bei  $\lambda_{ref}: 545 \text{ nm}$ .

Substrat	Precursor-temperatur	Sauerstofffluss	Argonfluss	$n$ bei 35 Watt	$n$ bei 50 Watt	$n$ bei 100 Watt
Glas	55 °C	5 sccm	25 sccm	1,94	2,01	2,04
	55 °C	20 sccm	5 sccm	1,79	1,72	1,56
	60 °C	20 sccm	5 sccm	1,79	1,88	2,07
PC	55 °C	5 sccm	25 sccm	1,86	1,97	2,04
	55 °C	20 sccm	5 sccm	k.a.	k.a.	k.a.
	60 °C	20 sccm	5 sccm	1,69	1,78	2,06

Bei der Betrachtung von Abscheidungen auf *Glassubstraten* in argondominierten Plasmen (O<sub>2</sub>: 5 sccm, Ar: 25 sccm, T<sub>P</sub>: 55 °C) war zu sehen, dass bei niedrigen Leistungen mit  $n: 1,94$  (35 Watt) und  $n: 2,01$  (50 Watt) hohe Brechungsindizes gefunden werden konnten, die auch unter Prozesswerten von 100 Watt ( $n: 2,04$ ) trotz höherer Defektrate und Schichtabtrag noch auf diesem Level waren. Die Werte lagen mit relativ geringen Abweichungen, unabhängig von der Leistungsvariation, im Bereich um  $n: 2,0$ , was zu einem Hauptteil dem beträchtlichen Einbau von Kohlenstoff (C: > 50 atm%) in die Schicht geschuldet war.<sup>138</sup>

Die Untersuchung von sauerstoffdominierten Prozessen bei vermindertem Monomerfluss ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 5 sccm,  $T_P$ : 55 °C) ergab, dass die Brechzahlen der Schichten generell geringere Werte aufwiesen, als bei Argonprozessen, was mit dem Kohlenstoffgehalt der Schichten korrelierte. So lagen die Ergebnisse bei Prozessleistungen von 35 Watt ( $n$ : 1,79) bzw. 50 Watt ( $n$ : 1,72) etwa 10 bis 15 Prozent niedriger, als im zuvor diskutierten Fall der Argonplasmen. Die Betrachtung der Prozesse bei einer Leistung von 100 Watt ( $n$ : 1,56) zeigte, dass bei geringem Monomerfluss und erhöhter Prozessenergie nur geringe Werte für den Brechungsindex der Schicht vorlagen.

Mit höherer Precursortemperatur ( $T_P$ : 60 °C) zeigten die PECVD-Prozesse einen eindeutigen Anstieg der Brechungsindizes für  $O_2$ -Plasmen. Bei 35 Watt betrug die Brechzahl  $n$ : 1,79, vergleichbar zur Serie mit Abscheidung bei niedriger Precursorkonzentration, jedoch stieg der Betrag dieser Reihe mit zunehmender Prozessleistung stetig auf  $n$ : 1,88 (50 Watt) bzw.  $n$ : 2,06 (100 Watt) an.

Die Prozesse auf *Polycarbonat* erreichten im Vergleich zu den Glasproben Werte, die generell um eine kleine Spanne niedriger ausfielen, aber dennoch demselben Trend wie die Glasproben folgten. In der argondominierten Reihe bei  $T_P$ : 55 °C lagen die Ergebnisse für niedrigere Leistungen bei  $n$ : 1,86 (35 Watt),  $n$ : 1,97 (50 Watt) und stiegen bis auf  $n$ : 2,04 für 100 Watt-Prozesse. Für die Prozessführung bei niedrigem Monomerfluss in sauerstoffdominierten Plasmagemischen konnten keine Analysen der Proben durchgeführt werden (vgl. Tab. 3.1).

Entsprechend den Resultaten für höheren Monomerfluss auf Glas stiegen die Brechungsindizes bei  $T_P$ : 60 °C von  $n$ : 1,69 (35 Watt), über  $n$ : 1,78 (50 Watt) hin zu  $n$ : 2,06 (100 Watt) mit zunehmender Plasmaleistung. Der grundsätzliche Trend von steigenden Brechungsindizes bei zunehmender Leistung wurde erkennbar, wobei für Schichten auf Glas höhere Werte erzielt wurden, als für Polycarbonat - auf Polycarbonat dafür die höheren Dicken. Die Tendenzen und Abhängigkeiten verschiedener Parameter auf den

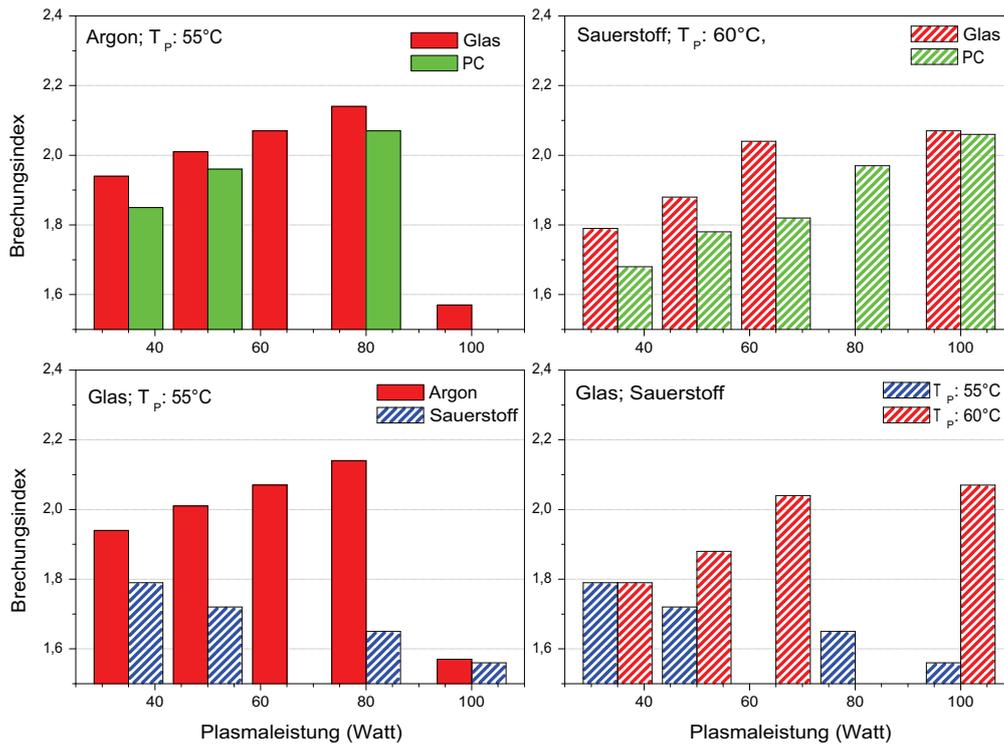


Abbildung 3.33: Abhängigkeit der Brechungsindizes von Zinnoxidschichten in Bezug auf die Parameter *Plasmaleistung*, *Prozessgas*, *Precursorfluss* und *Art des Substrates*.

Betrag des Brechungsindex der Zinnoxidschichten sind in den Diagrammen der Abbildung 3.33 illustriert. In der oberen Reihe ist für zwei unterschiedliche Prozesssituationen in Ar und O<sub>2</sub> der Vergleich der Substrattypen Glas und PC aufgeführt. Dabei zeigte sich, dass aufgrund des hohen Einbaus von Kohlenstoff in den Schichten die Brechungsindizes aus Argonprozessen im Schnitt um 0,2 Punkte höher lagen als auf Glas.

Des Weiteren ließ sich feststellen, dass auch für alle Prozesse bei  $T_P$ : 55 °C höhere Brechungsindizes erreicht wurden. Dies zeigt, dass bei niedrigerer Monomerkonzentration ein kompakter Schichtaufbau erfolgen konnte, wogegen eine höhere Precursortemperatur eine Steigerung der Reaktionen im Prozessablauf bedeutete und damit der Homogenität der Schichten entgegenwirkte.

In der Darstellung 3.33 links unten ist der Einfluss des Prozessgases auf die optischen Eigenschaften bei niedriger Monomerkonzentration ( $T_P$ : 55 °C) dargestellt. Das

Diagramm zeigt hohe und deutlich zunehmende Werte mit steigender Leistung für Argonprozesse, während unter Einsatz von Sauerstoff bei vergleichbaren Bedingungen ein stetiger Rückgang zu beobachten war. Gemeinsam war beiden Prozessreihen, dass ab Leistungen von 100 Watt nur noch geringe Beträge erreicht werden konnten. Weiterhin war für die Bewertung der Precursortemperatur (Abb. 3.33 unten rechts) zu sagen, dass das Monomerangebot unter allen Parametern den deutlichsten Einfluss aufwies. In einem Sauerstoffprozess bei einer Vorlagenheizung von  $T_P: 60\text{ °C}$  wurden Brechungsindizes im Bereich  $n: 1,8$  bis  $2,1$  erreicht, wohingegen mit niedrigerem Monomerfluss ( $T_P: 55\text{ °C}$ ) die Werte mit zunehmender Leistung von  $n: 1,8$  bis  $1,6$  stetig abnahmen.

### 3.2.2 Bestimmung der Transparenz von Zinnoxidabscheidungen

Die Transparenz bzw. unterschiedliche Eintrübung der erhaltenen Schichten aus PECVD-Zinnoxidprozeduren wurde bereits in vorausgehenden Kapiteln der Schichtcharakterisierung angedeutet. Grundsätzlich waren alle abgeschiedenen Schichten durchsichtig und zeigten nur für spezielle Prozesseinstellungen eine Brauntönung (Ar;  $T_P$ : 60 °C) oder aber milchige Eintrübung (PC; O<sub>2</sub>;  $T_P$ : 55 °C). Mit der im Folgenden aufgeführten Bestimmung der Transmission von Zinnoxidschichten soll die Zuordnung der optischer Eigenschaften zu entsprechenden Prozessbedingungen erfolgen.

Abbildung 3.34 zeigt die Messung der Transmission von Schichten abgeschieden in Sauerstoffplasma auf *Glas* (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm), wobei das unbeschichtete Substrat als Referenz dient. Eine prägnante Absorptionsbande im Wellenlängenbereich kleiner  $\lambda$ : 300 nm zeigt, dass die Substrate für Strahlung im ultravioletten Bereich nicht durchlässig waren. In Abbildung 3.34 a sind an Zinnoxid Messungen aufgeführt, wobei entsprechend der Precursortemperatur ( $T_P$ : 55 °C) relativ dünne Schichten mit 30 bis 40 nm Dicke vorlagen.

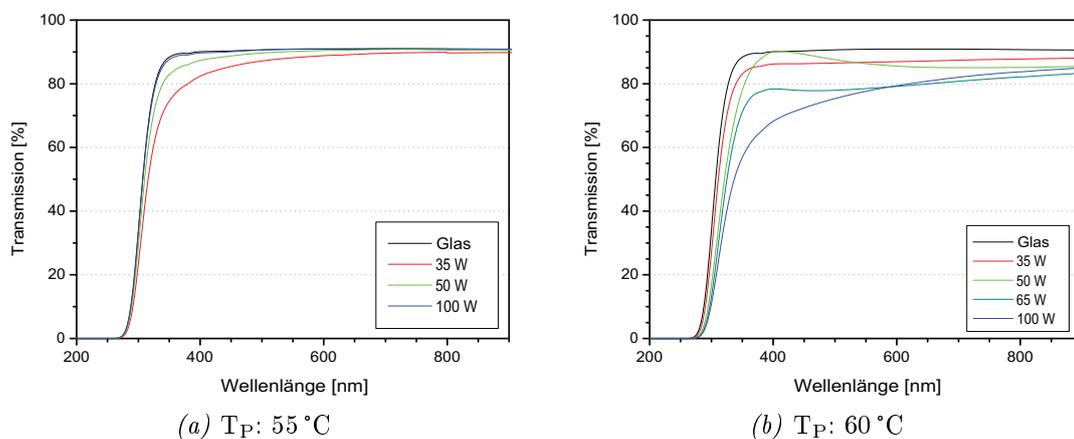


Abbildung 3.34: Bestimmung der Transmission von Zinnoxidschichten auf Glas aus Sauerstoffplasma bei (a) 55 °C und (b) 60 °C Precursortemperatur.

Ersichtlich wurde aus der Transmissionsanalyse, dass bei einer definierten Referenzwellenlänge von  $\lambda_{ref}$ :  $545\text{ nm}$  ( $\lambda$  analog zur Bestimmung des Brechungsindex) Resultate im Bereich von 85 bis 90 % erreicht wurden, die der Transmission von unbeschichtetem Glas recht nahe kamen. Über den gesamten Messbereich konnte beobachtet werden, dass nur im kurzwelligen Bereich kleiner 350 nm eine Abnahme der Strahlungsdurchlässigkeit auftrat. Mit steigender Prozessleistung war ein Anstieg der Transparenz bis annähernd auf den Wert von Glas zu erkennen, was aber bei 100 Watt sowie niedrigem Monomerfluss auch auf einen Rückgang der Schichtdicken zurückzuführen war (vgl. Tabelle 3.1).

In Abbildung 3.34 b ist eine vergleichbare Prozessreihe bei stärkerem Monomerfluss ( $T_P$ :  $60\text{ °C}$ ) abgebildet. Das Schichtwachstum war bei diesen Bedingungen effizienter, wodurch auch der strukturelle Aufbau differenzierter ausgeprägt war und höhere Streuung auftrat. Es war die Tendenz abzulesen, dass mit steigender Prozessleistung die Transparenz der Schichten abnahm. Lagen bei 35 und 50 Watt die Abweichungen zum reinen Glas noch im einstelligen Bereich vor ( $\Delta$ : 7%), so ergaben die Messungen bei Abscheidungsleistungen von 65 und 100 Watt für  $\lambda_{ref}$  einen Rückgang der Transmission um  $\Delta$ : 15%. Mit Leistung von 50 bis 65 Watt konnte beobachtet werden, dass in den Spektren leichte Transmissionsmaxima auftraten, die von Interferenzeffekten der Schichtgrenzflächen herrührten.<sup>139,140</sup> Bei 100 Watt waren diese nicht mehr erkennbar, wogegen ein stärkerer Rückgang der Transmissionswerte auffällig wurde. Erklärt werden können diese Beobachtungen mit den Erkenntnissen aus Untersuchungen der Schichtzusammensetzung und Topographie für Abscheidungen bei hohem Precursorfluss. Ein Grund ist dabei die in REM-Analysen beobachtete, kompaktere Schichtstruktur (vgl. S. 3.11), bei welcher stärkere Absorption und auch Streueffekte eintreten können. Weiterhin besteht bei starken Monomerflüssen das Risiko für den Einbau von Kohlenstoff durch Precursorfragmente, die die Transparenzeigenschaften mindern.

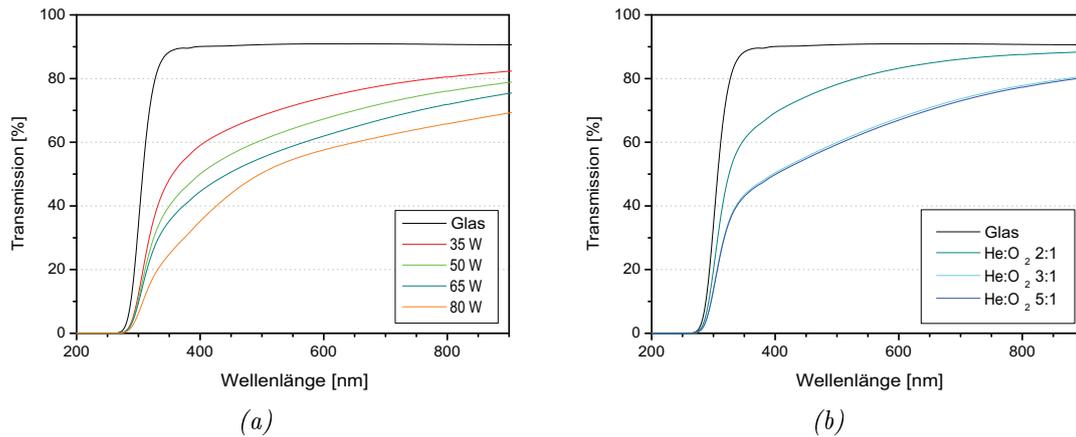


Abbildung 3.35: Bestimmung der Transmission von Zinnoxidschichten bei niedrigem Precursorfluss ( $T_P$ :  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ) aus (a) Argonprozessen bei veränderten Leistungen sowie (b) aus Prozessen mit unterschiedlichen Heliumverdünnungen des Prozessgemisches bei 50 W.

Schichtabscheidungen unter Verwendung hoher Argonkonzentrationen (Ar: 20 sccm) ergaben bräunlich-gelbe Tönungen, welche mit bloßem Auge auffällig und durch hohen Kohlenstoffgehalt bedingt waren (vgl. Tab. 3.2). Aus der Abbildung 3.35 a ist für die UV-Vis-Charakterisierung zu erkennen, dass in Argonprozessen folglich geringere Transmissionen vorlagen, als dies bei Sauerstoffplasmen der Fall war. In Abhängigkeit von der Prozessleistung sanken die Werte ( $\lambda_{ref}$ :  $545\text{ nm}$ ) von ca. 71 % (35 W), über 65 % (50 W) hin zu ca. 55 % (80 W).

Abbildung 3.35 b stellt die Analyse von Prozessen mit hohem Zusatz von Helium im Sauerstoffgemisch dar (P: 50 W). Es war zu sehen, dass ab einem Bestandteil von einem Drittel Sauerstoff im Gasgemisch ( $He:O_2$  2:1) eine Reduzierung der Durchlässigkeit um Differenzen von  $\Delta$ : 10 bis 12 % (82 % absolut) vorlag. Dabei war zu beachten, dass die Werte der Transmission für Wellenlängen kleiner 500 nm vergleichbar zu Argonprozessen deutlich zurückgingen. Mit höherem Verdünnungsgrad ( $He:O_2$  3:1 und 5:1) lag eine Transmission von nur noch 63 % vor.

Abbildung 3.36 a zeigt die Transmissionsbestimmung von unterschiedlichen Sauerstoffplasmen mit Variation des Edelgaszusatzes. Die Prozessbedingungen lagen in diesen

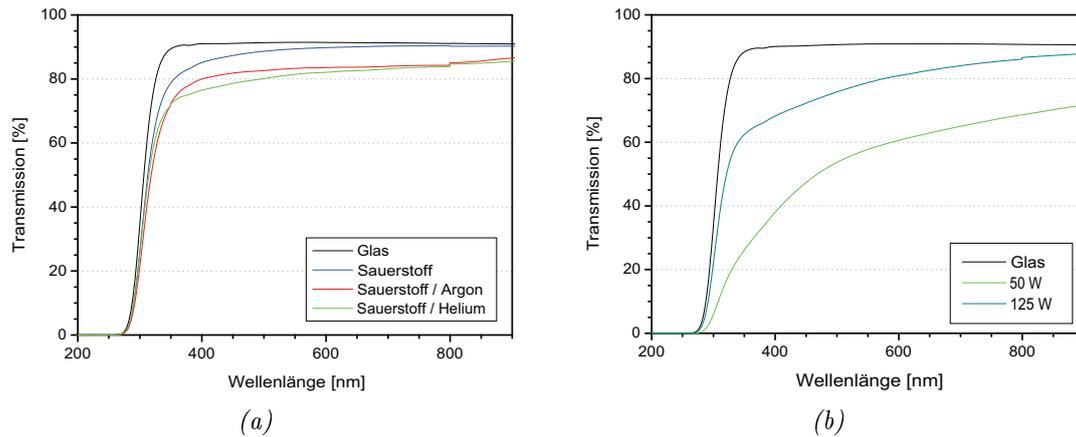


Abbildung 3.36: Bestimmung der Transmission (a) von Prozessen unterschiedlichen Sauerstoffgehalts und (b) von argondominierten Prozessen unterschiedlicher Leistungen bei  $T_P$ :  $55^\circ\text{C}$ .

Beispielen mit Leistungen von 35 Watt bei  $T_P$ :  $55^\circ\text{C}$  im Bereich von niedrigem Schichtwachstum, wobei für die Proben in allen Fällen Wachstumsraten von 70 bis 72 nm/h auf Glas erzielt wurden. Die Betrachtung der Transmissionskurven zeigte, dass für alle Schichten vergleichbar hohe Werte wie in reinen  $\text{O}_2$ -Prozeduren erreicht wurden, welche bei  $\lambda_{ref}$ :  $545\text{ nm}$  für den Sauerstoffprozess 89 % und für Prozesse mit Argonbeigabe 83 % bzw. Heliumbeigabe 81 % erreichten. Die zuvor beobachteten Tendenzen, dass Sauerstoffprozeduren die höchste Transmission aufwiesen, wurde bestätigt und es zeigte sich vor allem, dass die Verwendung von Helium, welches aufgrund seines geringen kinetischen Einflusses die Wirkung des Sauerstoffes nicht mindern sollte, am Ende im Beispiel der Transparenz sogar schlechter, bestenfalls gleichwertig zu Argonprozessen einzuordnen war (vgl. XPS Tab. 3.2). Der Brechungsindex dieser Proben lag bei niedrigen Werten zwischen  $n$ :  $1,59$  bis  $1,76$ .

Die Prozesse von argondominerten Plasmen sind in Abbildung 3.36 b dargestellt. Die Prozessbedingungen lagen bei  $T_P$ :  $55^\circ\text{C}$  und Leistungen von 50 Watt (Ar: 25 sccm) bzw. 125 Watt ( $\text{O}_2$ : 5 sccm; Ar: 25 sccm). Die Schichtdicken der Proben waren bei 30 Minuten Abscheidung mit 90 nm (50 Watt) und 65 nm (125 Watt). In der Auswertung der Trans-

missionseigenschaften der Probe waren deutliche Unterschiede zu finden. Der Prozess bei 50 Watt erreichte bei  $\lambda_{ref}$  nur einen Wert von 57,5 %, was in vergleichbarer Weise zuvor für Argon beschrieben wurde (s. Abb. 3.35 a). Hingegen wurde bei 125 Watt eine Transparenz von 78,5 % bestimmt, was weniger auf die hohe Leistung zurückzuführen war, als auf die Präsenz und die Wirkung des Sauerstoffes im Prozess, der für die Oxidation der organischen Fragmente und die verbesserte Transparenz verantwortlich war.

### 3.2.3 Elektrische Eigenschaften von SnO<sub>x</sub>-Schichten

Zur Untersuchung der Eignung von Zinnoxid-Abscheidungen für den Einsatz als elektrisch leitende Komponenten wurden *van der Pauw*-Tests durchgeführt. Schichtabscheidung mit Substrattemperaturen unter 100 °C lieferte amorphe Schichten (vgl. Abb. 3.29), welche nicht leitfähig waren. Um dennoch die Auswirkung unterschiedlicher Plasmaparameter auf die elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die Schichten im Bereich von 300 bis 600 °C getempert und elektrische Messungen durchgeführt. Tabelle 3.4 gibt die hierfür ermittelten Werte des elektrischen Widerstands der Zinnoxidschichten nach dem Ausheizen wieder.

*Tabelle 3.4:* Ermittelter elektrischer Widerstand von Zinnoxidschichten auf Glas nach verschiedenen Temperschritten unter Umgebungsbedingungen.

Temperatur [°C]	elektr. Widerstand [kΩ]
300	-
400	450
500	9000
600	Substratversagen

Bei einer Behandlungstemperatur von 300 °C fand noch keine Umwandlung der amorphen Struktur statt und es konnte dementsprechend keine Leitfähigkeit für die Probe ermittelt werden. Mit der Ausbildung einer kristallinen Matrix nach den Temperaturbe-

handlungen bei 400 und 500 °C wurde elektrische Leitfähigkeit der Proben nachgewiesen. Die jeweiligen Resultate lagen bei 450 bzw. 9000 kΩ, wobei auffällig war, dass der Widerstand der Proben mit steigender Ofentemperatur zunahm. Für den folgenden Temperaturschritt bei 600 °C war das Glassubstrat nach der Wärmebehandlung aufgeschmolzen und die Schicht für eine Leitfähigkeitsmessung ungeeignet.

Zur folgenden Charakterisierung von Zinnoxidschichten wurde als Erkenntnis aus der beschriebenen Temperaturreihe eine Behandlung im bestimmten optimalen Bereich von 400 °C durchgeführt. Nach dieser Prozedur konnten fünf Schichten mit einer deutlichen elektrischen Leitfähigkeit ausgewählt werden. Für diese Proben waren die zugehörigen spezifischen Prozesskonditionen bei der Plasmaabscheidung wie folgt:

**Prozess A** Abscheidung von Zinnoxid in sauerstoffdominiertem Plasma (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm) bei *50 Watt* Prozessleistung und einer Precursor-temperatur von 60 °C.

**Prozess B** Abscheidung von Zinnoxid in sauerstoffdominiertem Plasma (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm) bei *100 Watt* Prozessleistung und einer Precursor-temperatur von 60 °C.

**Prozess C** Zinnoxidabscheidung in reinem Sauerstoff (O<sub>2</sub>: 25 sccm) bei *100 Watt* Prozessleistung.

**Prozess D** Sequenzieller Prozess (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm, 50 W, 60 °C) mit Argonzwischenbehandlung bei *125 Watt*.

**Prozess E** Sequenzieller Prozess (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm, 50 W, 60 °C) mit Argonzwischenbehandlung bei *35 Watt*.

Mit den ermittelten elektrischen Widerständen  $R$  und den entsprechenden Schichtdicken  $d$  konnte mittels der *van der Pauw*-Beziehung (Gl. 3.1) der spezifische Widerstand  $\rho_{el}$  bestimmt werden:

$$\rho_{el} = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (3.1)$$

$$\rho_{el} \sim 4,532 d R \quad (3.2)$$

Die daraus erhaltenen experimentellen Werte der Plasmaschichten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Aus den Resultaten der spezifischen Widerstände ließ sich ablesen, dass abhängig von verschiedenen Prozesskonditionen divergierende Ergebnisse innerhalb einer Spanne von 10 bis 1500  $\Omega\text{cm}$  auftraten.

*Tabelle 3.5:* Charakterisierung des elektrischen und spezifischen Widerstandes von ausgewählten Zinnoxidproben bei optimierten Prozessbedingungen.

<b>Prozess</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
<b>Dicke [nm]</b>	100	49	57	70	96
<b>elektr. Widerstand [k<math>\Omega</math>]</b>	3000	120	3090	34	800
<b>spezif. Widerstand [<math>\Omega\text{cm}</math>]</b>	1360	25	800	10	350

Niedrigsten spezifischen Widerstand zeigten die **Proben B** und **D** mit jeweils 25 bzw. 10  $\Omega\text{cm}$ . Dies waren Schichten, welche in sauerstoffdominierten Bedingungen hergestellt wurden und zudem im Prozess Argon ausgesetzt waren, im einen Fall durch geringe Beigabe in das Prozessgemisch bei kontinuierlicher Abscheidung (**Probe B**), im anderen Fall durch sequenzielles Argonsputtern unter Sauerstoffausschluss zwischen der Abscheidung (**Probe D**).

Die weiteren Proben folgten einem Anstieg des spezifischen Widerstands in der Reihenfolge 350  $\Omega\text{cm}$  (**Probe E**, schwaches sequenzielles Sputtern mit Helium), 800  $\Omega\text{cm}$  (**Probe C**, Prozess in Sauerstoff,  $\text{O}_2$ : 25 sccm) und 1360  $\Omega\text{cm}$  (**Probe A**, Prozess bei mittlerer Plasmaleistung und hohem Precursorfluss).

Daraus ließ sich schließen, dass für die Funktionalität der dünnen Zinnoxidabscheidungen hohes Augenmerk auf die erzielte Schichtzusammensetzung gelegt werden musste und somit Prozesse in sauerstoffhaltiger Gaszusammensetzung bei hoher Prozessleistung (mindestens 50 Watt) erforderlich waren, um nach einem Ausheizen der Proben adäquate elektrische Eigenschaften zu erhalten. Als sehr hilfreich zeigte sich dabei zudem die Un-

terstützung der Abscheidung durch Sputterprozesse, wodurch die Schichten mit höchster Leitfähigkeit erhalten wurden.

### 3.2.4 Einsatz von Zinnoxidschichten in sensorischen Anwendungen

Von der Probe mit dem besten Leitfähigkeitswert (**Probe D**, Kapitel 3.2.3 ) wurden die Prozessparameter als Vorlage zu Messungen für den Nachweis der sensorischen Eignung herangezogen. Hierfür wurde mittels PECVD eine Sensorplattform mit einer einfachen SnO<sub>2</sub>-Schicht und ein zweiter Sensor mit dem mehrlagigen Aufbau SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> angefertigt, der eine mit dünnem Glas verkapselte Messeinheit bildete, welche als Schutz- und Barrierschicht für optische Sensorik dienen sollte. Abbildung 3.37 a zeigt hierzu die Ergebnisse einer Sensormessung mit dem Testgas Ethanol (90 ppm). Die Probe wurde

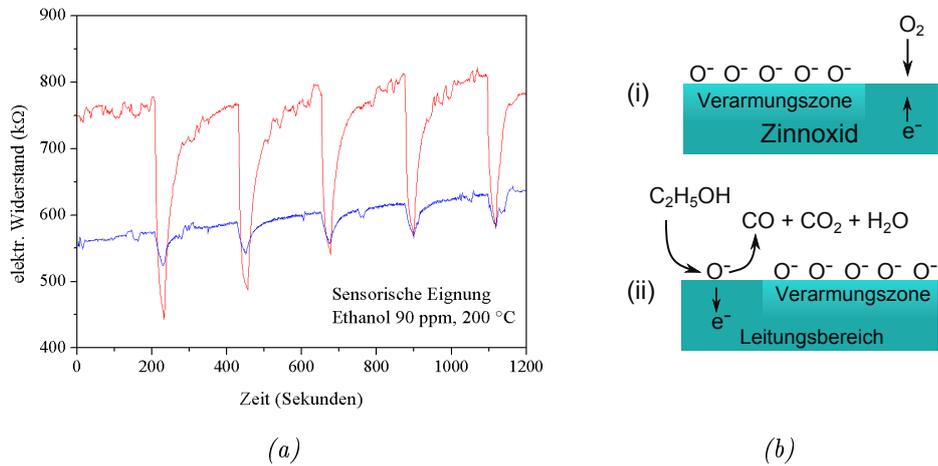
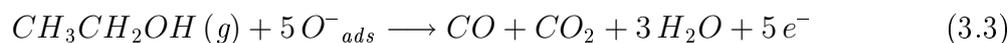


Abbildung 3.37: (a) Vergleich der sensorischen Eignung eines einlagigen Zinnoxidfilms aus dem PECVD-Prozess (rot) und nach Verkapselung mit einer Siliziumoxidschicht (blau). (b) Schematische Darstellung (i) der Chemisorption von O<sub>2</sub> und (ii) der Reaktion mit reduzierenden Gasen an der Zinnoxidoberfläche am Beispiel Ethanol.

bei einer Temperatur von 200 °C in mehreren Zyklen der Gasabfolge *Luft/Ethanol/Luft* getestet. Die Messung ergab, dass die Zinnoxidschicht durch Reaktion der Ethanol-Moleküle auf der Oberfläche mit der Erhöhung der Leitfähigkeit eine signifikante Antwort auf die Ethanol-Zugabe zeigte und nach ca. 3 Minuten Relaxationszeit ihren Ausgangswert wieder erreicht hatte. Der Änderung des Widerstandes liegen Elektronenübergänge

durch Redoxvorgänge zwischen dem Zinnoxid, adsorbiertem Sauerstoff und den Gasmolekülen auf der Schichtoberfläche zugrunde (Gl. 3.3), welche in der Messanordnung durch die Änderung der Leitfähigkeit aufgrund der freiwerdenden Elektronen detektiert werden können.<sup>121,123,127</sup>



Das Prinzip der Reaktion ist in Abbildung 3.37 b vereinfacht dargestellt. Sauerstoff aus der Umgebung adsorbiert und dissoziiert auf der Zinnoxidoberfläche (i), wodurch Elektronen aus dem Material gebunden werden und als Konsequenz eine oberflächen-nahe Verarmungszone entsteht, welche den Leitungsquerschnitt vermindert. Steigt die Konzentration von Ethanol, welches reduzierend wirkt, so kommt es zur Reaktion mit dem gebundenen Sauerstoff und es bilden sich die Produkte CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Das in der Folge wieder freiwerdende Elektron trägt zu einer Vergrößerung des Leitungsbereiches bei, was sich in den Sensormessungen als Abnahme des Widerstandes zeigt.

Der blauen Kurve aus Abbildung 3.37 a ist zu entnehmen, dass die verkapselte Probe bei gleichem Messaufbau in identischen Zeitintervallen auch auf die Änderungen der Gaskonzentration reagiert hat. Die Signalintensität war durch die aufgebrachte dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht nur noch etwa bei 20 %, jedoch lagen die Signale weiterhin deutlich auswertbar vor. Dies zeigt, dass die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht für den Versuch zur Verkapselung nicht ausreichend war oder aber auch Defekte zur Permeation von Ethanol beitrugen.

In einer zweiten Anwendung wurde die Photoleitfähigkeit der Zinnoxidsensoren untersucht. Die Photoleitfähigkeit beruht auf der Bestrahlung des Zinnoxidsensors mit UV-Licht, wobei die Energie der Strahlung Elektronen bzw. Ladungsträger im Material aktiviert und somit zu höherer Leitfähigkeit des Materials beiträgt.<sup>116,121</sup> In Abbildung 3.38

ist dies durch die Abnahme des Widerstands nach dem Einwirken von UV-Strahlung zu sehen. Dabei lag die Wellenlänge des anregenden Lasers bei 260 nm ( $E: 4,7\text{ eV}$ ) auf einem ausreichenden Energieniveau, um Zinnoxid mit einer Bandlücke von 3,4 - 3,6 eV anzuregen. (Bandlücke  $\text{SiO}_2$ : 9 eV) Auch in der zweiten Kurve des Graphen (rot) ist die deutliche Reaktion auf den Strahlungsimpuls zu sehen, welcher schwächer ausfällt. Erwartet wurde, dass die Reaktion des mehrlagigen Sensors vergleichbar ausfiel, jedoch lag die Widerstandsänderung nur im Bereich von 30 % der einfachen  $\text{SnO}_x$ -Schicht und zeigt, dass die getestete  $\text{SiO}_x$ -Schicht als Umhüllung ungeeignet war. Begründet liegen kann dies in Streueffekten an den Oberflächen und in dem Effekt einer verringerten Transparenz für niedrige Wellenlängen, welcher ähnlich in den UV-Vis-Messungen für Glassubstrate beobachtet wurde (vgl. S. 93).

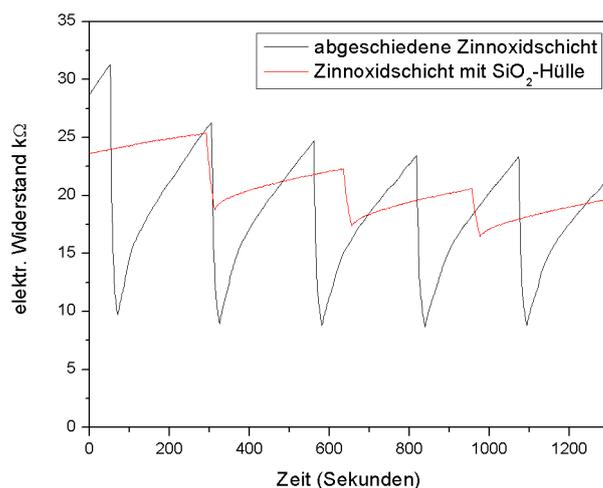


Abbildung 3.38: Vergleich der photoaktivierten Leitfähigkeit eines Zinnoxidfilms aus dem PECVD-Prozess (schwarz) und nach Verkapselung mit einer Siliziumoxidschicht (rot).

Mit den Beispielen aus den Abbildungen 3.37 und 3.38 konnte gezeigt werden, dass die Zinnoxidschichten aus dem PECVD-Prozess nach einer geringen Wärmebehandlung von 400 °C als Sensormaterial eingesetzt werden können. Dabei sind auch Mehrlagensysteme

aus leitfähigen ( $\text{SnO}_2$ ) und isolierenden Schichten ( $\text{MO}_2$ ;  $M = \text{Metall}$ ) möglich, um so beispielsweise funktionalisierte Sensoren mit einer Schutzschicht gegen Umwelteinflüsse, einer optisch aktiven Schicht zum Filtern bestimmter Strahlung oder aber komplett verkapselte Flächenelektroden durch serielle Dünnschichtprozeduren herzustellen.

### 3.2.5 Untersuchung der mechanischen Widerstandsfähigkeit

Die Härte von Zinnoxidschichten wurde mittels Nanoindentierung, unter Anlehnung an die Charakterisierung der Zirkoniumoxidschichten in Kapitel 4.2.3, bestimmt. Für zwei Proben aus *Sauerstoff:Inertgas*-Bedingungen (75 W,  $T_P$ : 60 °C) auf Polycarbonat, bei deren Schichtabscheidung ein Drittel der Gasmischung aus Argon ( $\text{O}_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) bzw. Helium ( $\text{O}_2$ : 20 sccm, He: 10 sccm) bestand, wurden Messungen durchgeführt. In Abbildung 3.39 ist zu erkennen, dass die Analysen beider Schichten einen vergleichbaren Verlauf der *Kraft-Eindringtiefe*-Kurven ergab. Lediglich bei der Probe mit Heliumzusatz war im Bereich ab Kräften über 60  $\mu\text{m}$  ein geringer Rückgang der Schicht Härte zu beobachten. Die maximalen Eindringtiefen lagen bei 52 nm ( $\text{O}_2$ :Ar) bzw. 57 nm ( $\text{O}_2$ :He) bei geringer plastischer Deformation von ca. 6 bis 8 nm.

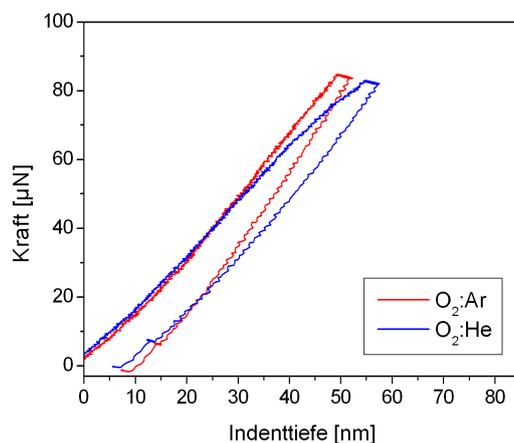


Abbildung 3.39: Nanoindenteranalyse von Zinnoxidschichten aus Prozessen mit *Sauerstoff:Inertgas*-Bedingungen.

Die erhaltenen Resultate für Härte und Elastizitätsmodul aus der mechanischen Analyse sind in Tabelle 3.6 wiedergegeben. Tendenziell war zu erkennen, dass die Ergebnisse der beiden Schichten vergleichbare Werte zeigten, entsprechend der Indentierungskurven mit geringfügig höherer Härte ( $H$ : 2,3 GPa) und niedrigerer Kontakttiefe ( $h_c$ : 28,2 nm) für den Prozess mit Argonbeimischung. In beiden Fällen betrug der Elastizitätsmodul bei knapp über 9,0 GPa. Damit lagen die Werte der Zinnoxidabscheidung relativ nahe den besten Ergebnissen von  $ZrO_x$ -Schichten auf Polycarbonat und es konnte gezeigt werden, dass unter Anpassung der Prozessbedingungen (*Sauerstoff:Inertgas*, 75 Watt, Elektrodentyp C,  $T_p$ : 60 °C) durchaus eine Optimierung der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Dünnschichten erreicht werden konnte.

*Tabelle 3.6:* Resultate für Härte und Elastizitätsmodul von Zinnoxidschichten ermittelt aus Nanoindentermessungen.

	<i>PC</i>	<i>O<sub>2</sub>:Ar</i>	<i>O<sub>2</sub>:He</i>
<b>Härte</b> [GPa]	0,4	2,3	2,1
<b>E-Modul</b> [GPa]	5,1	9,1	9,2
<b>h<sub>c</sub></b> [nm]	72,5	28,2	29,8

# 4 Plasmaunterstützte Abscheidung von Zirkoniumoxidschichten

## 4.1 Untersuchung der Wachstumsprozesse

### 4.1.1 Wachstumsraten von Zirkoniumoxidabscheidungen

Die Entwicklung des Schichtwachstums von PECVD-Abscheidungen mit dem Precursor Zirkonium-tetra-*tert*-butoxid  $[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  (Abb. 4.1) wurde mittels spektroskopischer Ellipsometrie charakterisiert, um das Verhalten des Precursors in der Gasphase zu studieren. Es sollten Prozessbedingungen identifiziert werden, unter welchen eine optimierte Umsetzung des molekularen Ausgangsstoffes zur Schichtbildung erfolgte. In den Analysen wurden die Parameter *Leistung*, *Precursorfluss*, *Prozesszeit*, *Zusammensetzung des Prozessgases* sowie *Substratart* berücksichtigt. (vgl. Kap. 6.3)

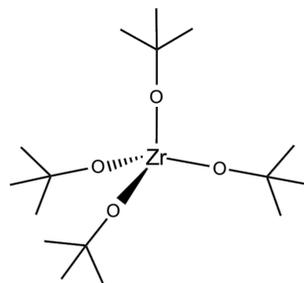


Abbildung 4.1: Molekülstruktur der eingesetzten Vorstufe Zirkonium-tetra-*tert*-butoxid.

## Wachstumsraten von $ZrO_x$ -Schichten auf Glassubstraten

Die Abhängigkeit der Schichtentwicklung von unterschiedlichen *Prozessleistungen* im Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 25 sccm) ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die ermittelten Wachstumsraten für Abscheidungsprozesse bei einer Precursortemperatur von  $T_P$ : 50 °C sind normiert auf die Einheit [nm/h] beschrieben und somit den Schichtdicken vergleichbar.

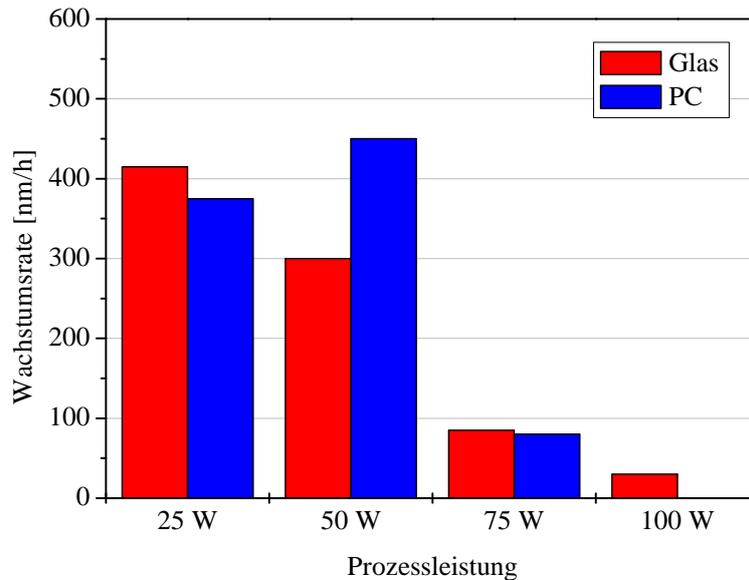


Abbildung 4.2: Wachstumsraten von Zirkoniumoxidschichten in Abhängigkeit von der Prozessleistung. Die Abscheidungen wurden auf Glas- und Polycarbonatsubstraten in Sauerstoffplasma bei einer Precursortemperatur von 50 °C geführt.

Für Abscheidungen auf *Glas* war deutlich erkennbar, dass mit knapp 420 nm/h die höchsten erreichten Schichtdicken im Sauerstoffplasma bei geringer Leistung (25 Watt) erhalten wurden. Mit zunehmender Leistung im Abscheidungsprozess reduzierten sich die gemessenen Schichtdicken, wodurch folglich bei 50 und 75 Watt Raten im Bereich von 300 bzw. noch maximal 100 nm/h realisiert werden konnten. Bei einer weiteren Erhöhung der Plasmaleistung in reiner Sauerstoffumgebung auf 100 Watt verringerten sich die Werte auf einen Bereich von nur noch 30 nm/h. Aus den Ergebnissen wurde eine sehr starke Abhängigkeit der Schichtdicke bzw. der Wachstumsrate von der eingebrach-

ten Plasmaleistung erkennbar, die zudem noch durch den Effekt der Umsetzung in reiner Sauerstoffatmosphäre verstärkt wurde. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Untersuchung der Abscheidung von Zinnoxidschichten mit dem Precursor  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  (Kap. 3.1.1).

Neben dem eher kontraproduktiven Effekt der verminderten Schichtabscheidung mit dem Einfluss höherer Prozessleistungen wurde beobachtet, dass sich das Schichtwachstum am unmittelbarsten durch den Faktor des *Precursorflusses* steuern ließ. Die Verfügbarkeit der molekularen Ausgangsstoffe im Prozess wurde an der in dieser Arbeit eingesetzten Plasmakammer indirekt über die Precursortemperatur ( $T_P$ ) und somit der Sublimationsrate der Verbindung gesteuert.

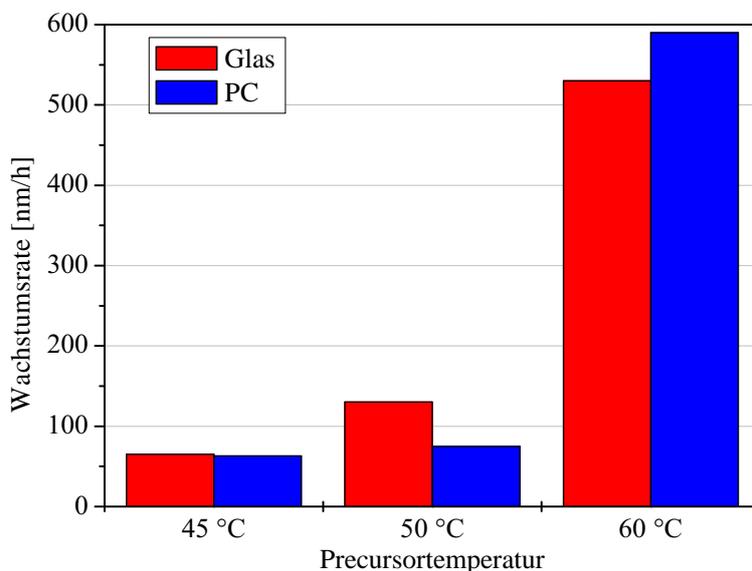


Abbildung 4.3: Wachstumsraten von Zirkoniumoxidschichten auf Glas und Polycarbonat abge-schieden bei unterschiedlichen Precursortemperaturen ( $T_P$ : 45, 50 und 60 °C) in  $\text{O}_2$ : $\text{He}$ -Plasmen bei 150 Watt Plasmaleistung.

Für das eingesetzte Monomer Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid wurde zur Schichtabschei-dung eine Temperatur von  $T_P$ : 50 °C identifiziert und die Prozesse in einem Temperatur-fenster bis  $\pm 10$  °C untersucht. Die dabei ermittelten Prozessdaten für die Temperaturab-hängigkeit der Wachstumsrate sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Die dargestellten Resultate

stammen von Prozessen in  $O_2:He$ -Mischungen bei einer Leistung von 150 Watt. Als niedrigster Wert, bei dem eine nachweisbare Druckänderung nach Precursorzufuhr erfolgte, wurde eine Temperatur von  $45\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt, wobei in den Beschichtungsprozessen eine Wachstumsrate von 60 bis  $70\text{ nm/h}$  erreicht wurde. Mit einer Erhöhung auf  $T_P: 50\text{ }^\circ\text{C}$  konnte diese verdoppelt und Schichtdicken von  $140\text{ nm}$  nach einer Stunde erhalten werden. Damit wurde deutlich, dass trotz hoher Prozessleistung mit wenigen Grad Celcius Unterschied in der Vorlage ( $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) deutliche Effekte im Schichtwachstum erzielt werden konnten.

In der Charakterisierung hoher Precursorflüsse bei der Temperatur  $T_P: 60\text{ }^\circ\text{C}$  traten Wachstumsraten im Bereich von über  $500\text{ nm/h}$  auf. Dies zeigte, dass der Prozess unter geeigneter Kontrolle von Gasphasenreaktionen und Monomerzuleitung bei Bedarf gesteigert und aufskaliert werden kann. Mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.3 lässt sich eine Art exponentielle Zunahme der Schichtdicken und Wachstumsraten mit dem Precursorfluss feststellen und damit die Abhängigkeit der Reaktion vom Massetransport beschreiben.<sup>141</sup> Es soll jedoch erwähnt werden, dass die Realisierung von hohen Beschichtungsraten bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  Precursortemperatur mit einem sehr hohen Einsatz und zudem Verlust an Monomer verbunden war. Im Rahmen der Untersuchungen wurden für einen effizienten Umsatz, unter Optimierung weiterer Prozessparameter, folglich Einstellungen von  $T_P: 45$  bis  $50\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, die einen moderaten und ausreichenden Bereich für die Precursorumsetzung und Schichtcharakterisierung darstellten.

Bereits in Abbildung 4.2 wurde gezeigt, dass es kritisch war, in reinen Sauerstoffplasma bei höherer Leistung Schichten herzustellen. Um diesen Einfluss zu reduzieren, wurden Untersuchungen vorgenommen, bei denen der Sauerstoffanteil im Plasma durch Zugabe von Helium verringert und somit zwei Effekte genutzt wurden: Zum einen die Reduzierung der reaktiven und bisweilen ätzenden Wirkung des Sauerstoffs und zum anderen der zusätzliche kinetische Effekt eines neutralen Gases auf die Schicht und auf

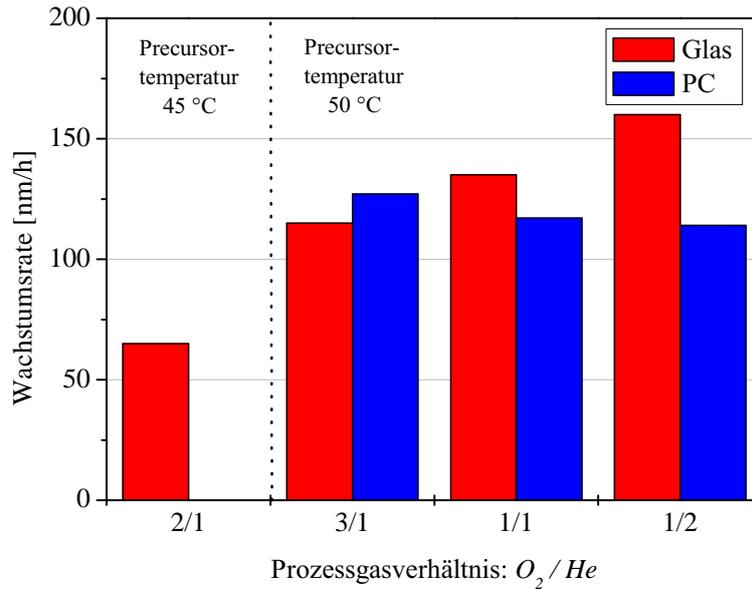


Abbildung 4.4: Wachstumsraten von Zirkoniumoxidschichten in Abhängigkeit von verschiedenen Sauerstoff-/Heliumplasma. Die Abscheidungen wurden bei 100 Watt Plasmaleistung und einer Precursortemperatur von 45 bzw. 50 °C geführt.

die Precursorfragmente in der Gasphase. Beispiele für das Schichtwachstum von Prozessen mit verschiedenen  $O_2:He$ -Gemischen bei 100 Watt auf *Glas* sind in Abbildung 4.4 beschrieben. Für Abscheidungen bei  $T_P$ : 50 °C war ersichtlich, dass mit hohem Sauerstoffanteil ( $O_2:He = 3:1$ ; 120 nm/h) die niedrigsten Abscheideraten gefunden wurden und diese bei ausgeglichenem Verhältnis (1:1; 135 nm/h) bzw. heliumdominierten Prozessgemischen (1:2; 150 nm/h) gesteigert werden konnten. Die Änderungen der Wachstumsraten waren dabei insgesamt geringfügiger, als bei anderen beobachteten Prozessparametern (z. B. Leistung, Temperatur,  $O_2$ -Plasma; vgl. Abb. 4.2 und 4.3), dennoch können durch die Wahl und das Verhältnis der Gase wichtige Schichteigenschaften, wie beispielsweise Morphologie, Dichte, Transparenz oder Härte beeinflusst und gezielt modifiziert werden.

Ein Vergleich mit Abscheidungen bei geringem Precursorfluss in Sauerstoffüberschuss ( $O_2:He = 2:1$ ;  $T_P$ : 45 °C; Abb. 4.4) zeigte, dass die Wachstumsrate mit 70 nm/h nur

noch bei etwa 50 Prozent des Referenzwertes lag und damit das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit vom Precursorangebot aus Abbildung 4.3 bestätigte.

### **Wachstumsraten von $ZrO_x$ -Schichten auf Polycarbonatsubstraten**

Die Resultate der Schichtdickenmessung auf *Polycarbonat* zeigten in der Tendenz ein vergleichbares Bild zu den Resultaten der Schichten auf Glas. Es konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Prozessleistung auch auf PC ein signifikanter Rückgang des Schichtwachstums stattfand, so zu sehen in Abbildung 4.2, wo bei einer Leistung von 75 Watt vergleichbare Wachstumsraten zu Glas von 80 bis 100 nm/h erreicht wurden. Ab 100 Watt bildeten sich im  $O_2$ -Plasma auf Polycarbonatsubstraten weißlich trübe Schichten aus, welche wegen der schlechten Transparenz mittels Ellipsometrie nicht mehr vermessen werden konnten. Die hohe Bildung von Agglomeraten durch starke Oxidation und Dissoziation der Monomere in der Gasphase war Grund für diesen Effekt.

Hohe Schichtdicken wurden hingegen bei Prozessen niedriger Leistung erzielt. Etwa 370 nm/h (25 Watt) oder 450 nm/h (50 Watt) waren hier die Aufwachsrate auf PC. Im Vergleich der Schichtdicken von Glas und Polycarbonat zeigte sich, dass auf PC kein linearer Abfall der Schichtdicken mit der Leistung erfolgte, sondern für mittlere Leistungen bis etwa 50 W eine hohe Effizienz in den Abscheidungen vorlag, die vergleichbar auch bei den Abscheidungen von Zinnoxid beobachtet wurden (Tab. 3.1, S. 45). Erst ab Leistungen darüber (75 bis 100 W) trat ein merklicher Rückgang des Wachstums ein, was neben dem höheren Schichtabtrag auch auf einer Erosion des Kunststoffsubstrates durch Sauerstoff beruhte.

Durch Einstellung unterschiedlicher Precursortemperaturen in  $O_2:He$ -Plasma war auf PC analog zu den Schichten auf Glas eine deutliche Abhängigkeit der Wachstumsraten von der Verfügbarkeit an Precursor zu sehen. So waren auf PC bei einer Heizung des Pre-

cursorzulaufes auf  $T_P$ : 45 °C (ca. 65 nm/h) und 50 °C (75 nm/h) moderate Wachstumsraten zu finden (Abb. 4.3), während eine Temperatureinstellung auf 60 °C den Umsatz im Plasma auf Wachstumsraten von bis zu 600 nm/h steigen ließ.

Abbildung 4.4 stellt die Untersuchungen zur Schichtentwicklung bei verschiedenen Anteilen von Sauerstoff und Helium im PECVD-Prozess dar. Für Polycarbonatsubstrate wurde deutlich, dass bei einer moderaten Precursorversorgung ( $T_P$ : 50 °C) das Schichtwachstum auf PC relativ unabhängig vom Anteil des Sauerstoffs im Gasvolumen war und im vorliegenden Beispiel vielmehr durch die Leistung beeinflusst wurde. Für Prozesse mit Sauerstoffüberschuss ( $O_2:He = 3:1$ ), gleichwertigen Mischungen (1:1) sowie für Heliumüberschuss (1:2) wurden jeweils Wachstumsraten im Bereich von 120 nm/h nachgewiesen.

Für die Prozessführung der Zirkoniumoxidschichten lässt sich damit zusammenfassend sagen, dass in reinen Sauerstoffplasmen eine starke Leistungsabhängigkeit der Wachstumsraten zu sehen war und Prozesse über 75 Watt, bei gleichzeitig hohem Bias, keinen effizienten Schichtaufbau mehr zeigten. Des Weiteren wurde ein signifikanter Einfluss des Precursorflusses augenscheinlich, durch welchen Schichtdicken von 50 nm/h ( $T_P$ : 45 °C) bis über 500 nm/h ( $T_P$ : 60 °C) bei sonst vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden.

Aus den Untersuchungen ergaben sich damit bevorzugte Prozesseinstellungen bei mittleren Leistungen, Gasmischungen aus  $O_2$  und einer Zumischung von Inertgasanteilen sowie einer Precursortemperatur von 50 °C.

## 4.1.2 Untersuchungen der $ZrO_x$ -Schichtmorphologie

### Schichtstruktur von Prozessen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Gasphase

Für die Abscheidungen mit Sauerstoff, Argon oder Gemischen beider Gase zeigten die Zirkoniumoxidschichten gleichmäßige Substratbedeckung. Wie in Abbildung 4.5 dargestellt, war die Schicht kompakt aufgebaut und bestand aus Partikeln mit einer Größenverteilung von etwa 50 bis 100 nm. Es galten Abscheidungsbedingungen von 50 °C Precursortemperatur und eine Plasmaleistung von 25 Watt. Reiner Sauerstoff als Prozessgas ( $O_2$ : 25 sccm) führte zu Schichten mit einer teilchenbestimmten Morphologie. Keimbildungs- und Keimwachstumsvorgänge waren sehr dominierend, so dass eine ausgeprägte granulare Struktur vorlag.

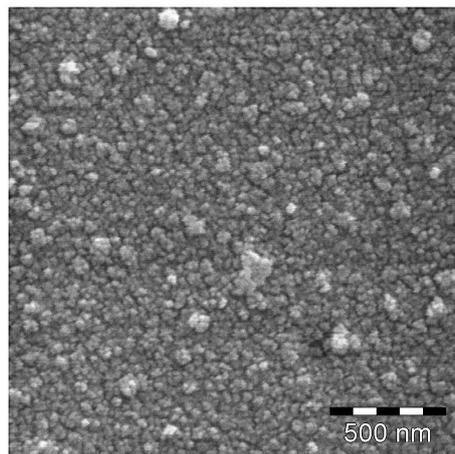


Abbildung 4.5: REM-Aufnahme einer Zirkoniumoxidschicht abgeschieden unter Sauerstoffatmosphäre ( $O_2$ : 25 sccm) bei 25 Watt Prozessleistung ( $T_P$ : 50 °C).

Wurde das Prozessgasgemisch durch teilweise Substitution des Sauerstoffs mit Argon ( $O_2$ : 20 sccm; Ar: 10 sccm) unter Beibehaltung der restlichen Parameter verändert, so war zu erkennen, dass die Schicht zwar weiterhin durch einen Aufbau aus feinen Einzelpartikeln bestimmt war, sich aber dennoch Unterschiede im Vergleich zur Prozessführung unter  $O_2$  feststellen ließen. Abbildung 4.6 a zeigt, dass die Teilchengröße nach der Bei-

mischung von Argon reduziert wurde, womit die Morphologie eine deutlich homogenere Größenverteilung aufwies und die Korngrößen auf nunmehr höchstens 50 nm zurückgingen. Die Schicht wirkte zudem kompakter und dichter im Vergleich zu Abscheidungen unter  $O_2$  (vgl. Abb. 4.5), was sich auch in den Untersuchungen des Brechungsindex<sup>142-144</sup> (Kapitel 3.2.1 und 4.2.1) und der Schichthärte (Kapitel 4.2.3) feststellen ließ.

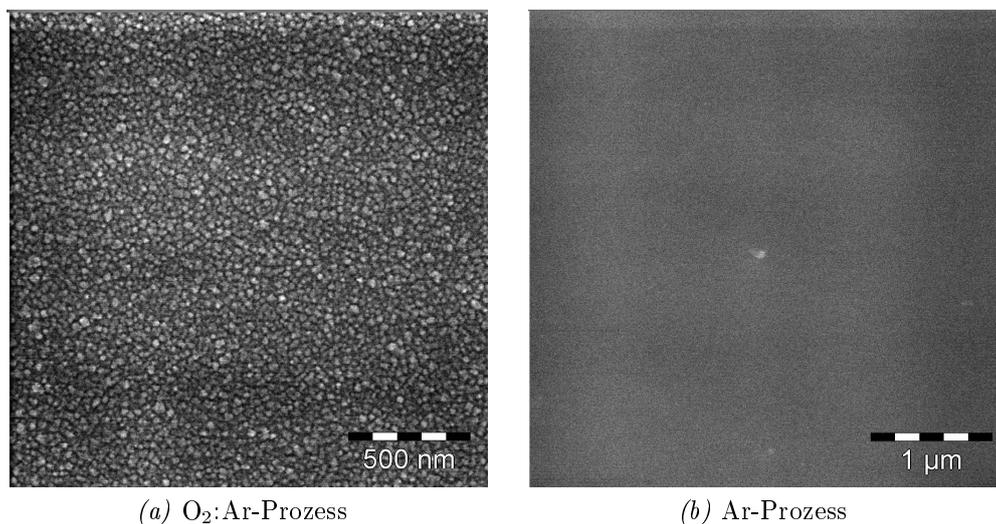


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme einer Zirkoniumoxidschicht abgeschieden (a) unter  $O_2:Ar$ -Atmosphäre bei 25 Watt Prozessleistung sowie (b) in Argonatmosphäre bei 25 Watt Prozessleistung ( $T_P$ : 50 °C).

Wurden die Abscheidungen von Zirkoniumoxidschichten in reiner Argonumgebung (Ar: 20 sccm) ohne Zugabe von  $O_2$ -Prozessgas durchgeführt, so änderte sich die Morphologie signifikant. Die REM-Aufnahme der Schicht in Abbildung 4.6 b zeigt eine sehr glatte, strukturarme Oberfläche der Probe, die mit den Schichtbildern von Prozessen unter Sauerstoffeinfluss keine Ähnlichkeit mehr aufwies. Die Rate der Teilchenbildung war stark minimiert und die Schicht setzte sich demzufolge nicht mehr aus definierten Einzelpartikeln zusammen, sondern war aus einer strukturlosen, dichten Matrix aufgebaut, was eine sehr glatte und homogene Schichtstruktur begründete.

Abscheidungsbedingungen für sauerstoffhaltige Plasmen, bei denen die Umsetzung mit höherer Leistung (50 W) erfolgte, zeigten in der REM-Analyse eine markante Veränderung der Strukturbildung der  $ZrO_x$ -Schichten. In Abbildung 4.7a ist hierfür die Analyse eines Prozesses in reinem Sauerstoff ( $O_2$ : 25 sccm) zu sehen aus der hervorgeht, dass eine für Sauerstoffplasmen charakteristische Morphologie vorlag, sich jedoch im Vergleich zu Abbildung 4.5 nach Verdopplung der Leistung ein weitaus homogeneres Schichtbild entwickelt hatte.

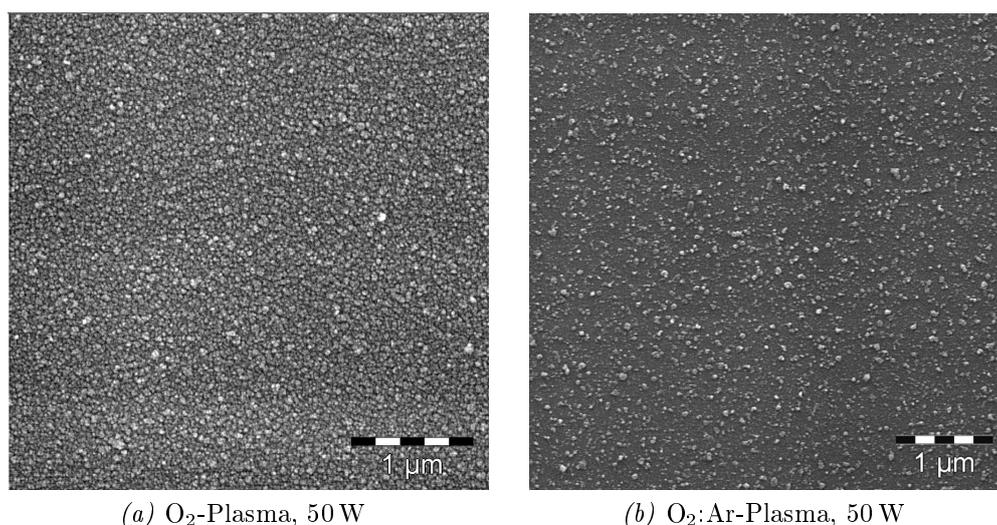


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme von Zirkoniumoxidschichten aus 50 Watt-Prozessen bei (a) sauerstoffhaltigem Plasma ( $O_2$ : 25 sccm) und (b)  $O_2$ :Ar-Prozessgemischen ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 15 sccm).

Die Untersuchung einer Zumischung von Argon ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 15 sccm; 50 Watt) zeigte vergleichbare Tendenzen bei der Verwendung höherer Plasmaleistung. Die Morphologie der Schicht aus Abbildung 4.7 b wies einen Rückgang der Teilchenzahl auf und zeigte kaum Veränderungen der Partikelgrößen gegenüber dem  $O_2$ -Prozess. Des Weiteren war die Schicht nicht mehr als kompakte Anordnung von  $ZrO_x$ -Partikeln aufgebaut, sondern besaß eine dichte Grundstruktur, in welcher die nun weniger dominanten Teilchen eingebettet waren. Es zeigte sich, dass die Reaktion mit Argon eine verminderte Bildung von Keimen zur Folge hatte und zum Aufbau einer dichten Schichtmatrix führ-

te (vgl. AFM S. 125). Für die  $O_2:Ar$ -Abscheidung entwickelte sich entsprechend eine Schichtstruktur, deren Morphologie einzuordnen war zwischen der Darstellung von sehr glatten (Abb. 4.6) und partikeldominierten Schichten (Abb. 4.5).

Damit wurde durch die REM-Analysen deutlich, dass die Morphologie und die Struktur der Zirkoniumoxidschichten sehr stark von der Prozessgaszusammensetzung bestimmt wurden, welches unterschiedliche Reaktivitäten und Abläufe der Gasphasenreaktionen hervorrief. Schichten aus  $O_2$ -Plasmen waren sehr geprägt durch einen granularen Aufbau, wogegen Argonprozesse nahezu glatte Schichten produzierten. Durch Änderung von Leistung oder Mischung der Gase zeigte sich, dass eine Anpassung hinsichtlich der Teilchengometrie und Kompaktheit der Schichten möglich war.

### 4.1.3 Querschnittsanalyse von Zirkoniumoxidschichten

#### Querschnitte von $ZrO_x$ -Schichten auf Glassubstraten

Das Wachstum und die Struktur der Schichten wurden durch Aufnahmen der Probenquerschnitte weiterführend charakterisiert. Abbildungen 4.8 a und b zeigen die Bruchkanten von Zirkoniumoxidschichten, die in sauerstoffhaltigen Plasmen abgeschieden wurden. Die Dicken beider Proben bewegten sich im Bereich von 250 bis 300 nm bei einer homogenen Schichtentwicklung. In beiden Beispielen war zudem eine sehr gute Anbindung der Schicht an das Glassubstrat erkennbar.

Durch den porösen Aufbau der Schicht war eine starke Verunreinigung der Kanten mit Zirkoniumoxidpartikeln aus der Bruchstelle gegeben. Wie in der Diskussion der Morphologien festgestellt wurde, bestand bei der Abscheidung in Sauerstoffplasmen ( $O_2$ : 25 sccm; 25 W) eine ausgeprägte Partikelentwicklung, wodurch sich in der Schicht eine Struktur mit geringerer Festigkeit einstellte. In der Querschnittsdarstellung von Abbildung 4.8 a trat dies anhand des körnigen Aufbaus der Bruchkante hervor.

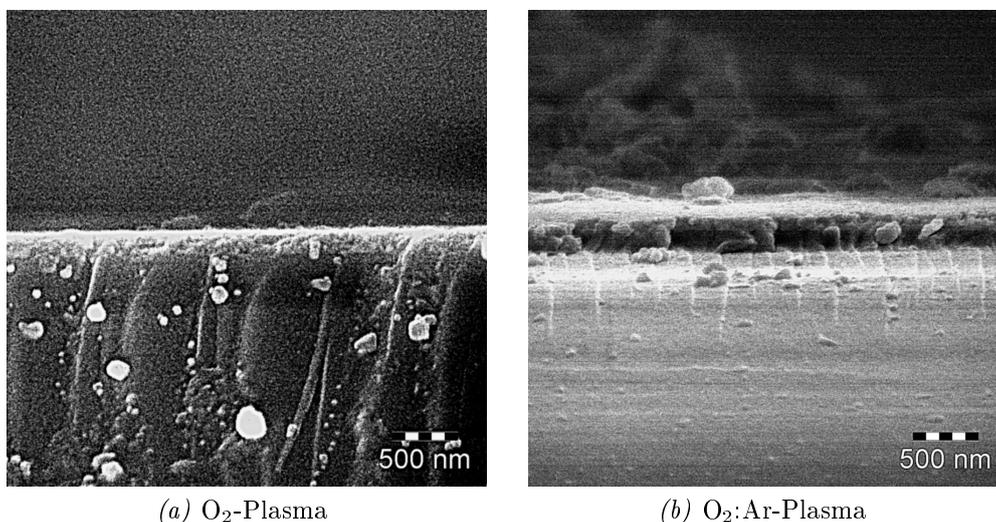


Abbildung 4.8: Querschnittsaufnahme von Zirkoniumoxidschichten auf Glas abgeschieden (a) in Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 25 sccm) und (b)  $O_2$ :Ar-Plasma ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) bei 25 Watt Prozessleistung und  $T_P$ : 50 °C.

Mit einem  $O_2:Ar$ -Gemisch im Abscheidungsprozess ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) ließ sich eine Änderung des Schichtaufbaus einstellen. Die Präsenz des Argons im Prozess ergab den Effekt einer reduzierten Keimbildung und Verdichtung der Schichtmatrix, die sich in Abbildung 4.8 b durch eine stärker definierte Bruchkante zeigte. Der Aufbau aus reinen Partikeln und Agglomeraten wechselte zu einer Schichtstruktur, die weniger porös war und einen stärkeren lateralen Zusammenhalt der Teilchen aufwies. Mit der teilweisen Substituierung des Sauerstoffanteils durch Argon konnte somit eine feingranulare in eine kompakte, dichte Struktur mit einer stärkeren Vernetzung gewandelt werden, welche verringerte Brüchigkeit und Sprödhheit aufwies und damit bessere Festigkeitseigenschaften hatte, wie auch durch Nanoindentierung bestätigt werden konnte (vgl. Kap. 4.2.3).

### **Querschnitte von $ZrO_x$ -Schichten auf Polycarbonat**

Vergleichbare Abscheidungen von Zirkoniumoxid auf *Polycarbonatsubstraten* untermauerten die für *Glas* beschriebenen Beobachtungen. Abbildungen 4.9 a und b zeigen die feingranulare Struktur von Abscheidungen im Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 25 sccm; 25 W), bei denen Schichtdicken von über 300 nm erreicht wurden. Durch die Ausbildung der teilweise säulenartigen Strukturen ergab sich der bereits diskutierte Effekt, dass die Verzahnung und der mechanische Halt lateral zur Wachstumsrichtung nur gering ausgeprägt waren und sich daher bei mechanischer Einwirkung leicht Bruchstellen und Risse bildeten. In Abbildung 4.9 zeigte sich dies an der hohen Anzahl von Schichtfragmenten, welche in der Bruchverformung des PC entstanden waren. In der Querschnittsaufnahme konnte zudem beobachtet werden, dass unterschiedliche Wachstumsmuster während der Abscheidung auftraten. Zu Beginn lag in Substratnähe eine sehr dichte Konsistenz der Schicht mit hoher Teilchenbildungsrate vor und mit fortschreitender Schichtentwicklung dominierte das Teilchenwachstum und es bildeten sich größere, agglomerierte Strukturen aus.

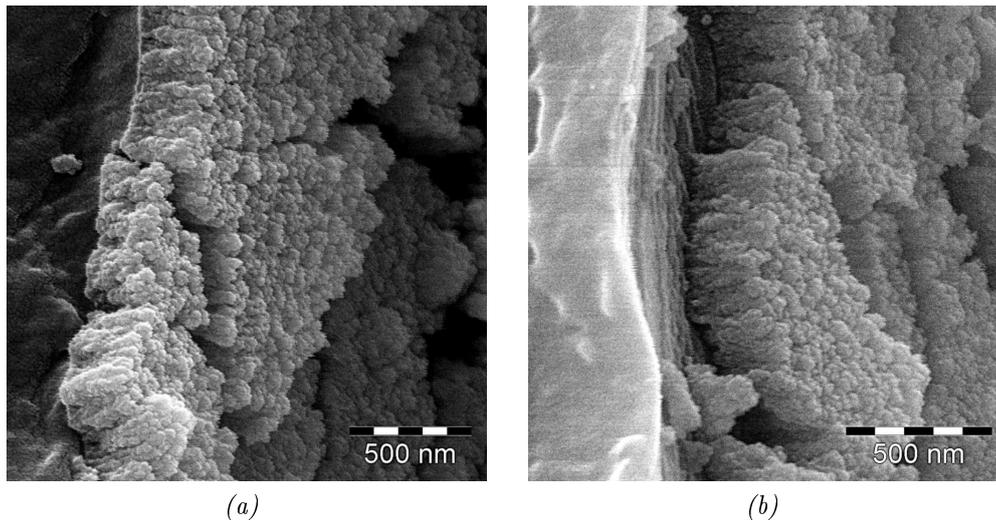


Abbildung 4.9: Querschnittsaufnahme einer Zirkoniumoxidschicht auf Polycarbonat aus dem Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 25 sccm,  $T_P$ : 50 °C).

Mit einem Eingriff in die Prozessgaszusammensetzung durch Zumischung von Argon ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) bei vergleichbarem Precursorfluss, Prozessdruck und Leistung waren analog zu den Morphologieuntersuchungen auch Änderungen im Schichtaufbau auszumachen. In Abbildung 4.10 a ist der Querschnitt für diese Prozesse dargestellt. Als Unterschied zu den Analysen von Sauerstoffabscheidungen (Abb. 4.9) sah man, dass die Bruchkanten glatter und weniger fragmentiert erschienen. Die Zahl der feinen Partikel lag deutlich niedriger, was eine geringere Keimbildung unter diesen Bedingungen aufzeigte. Insgesamt war das Wachstum der Schicht ähnlich ausgeprägt, wodurch eine Schichtdicke von etwa 300 nm unter der Voraussetzung vergleichbarer Prozessbedingungen erzielt wurde.

Die Analyse von Schichtquerschnitten, welche ausschließlich unter Argon abgeschieden wurden, ergab eine völlig neue Modifikation des Schichtwachstums (Abb. 4.10 b und c). Das REM-Bild zeigte eine Schichtstruktur, die sehr detail- und konturlos war. Die Schicht erschien dicht und kompakt, ohne erkennbare Entwicklung von Einzelstrukturen und wies dadurch auch keine Porosität auf, wie es unter Einfluss von Sauerstoff beobachtet wurde. Der Effekt der größeren Atommasse des Argon wirkte verdichtend auf das

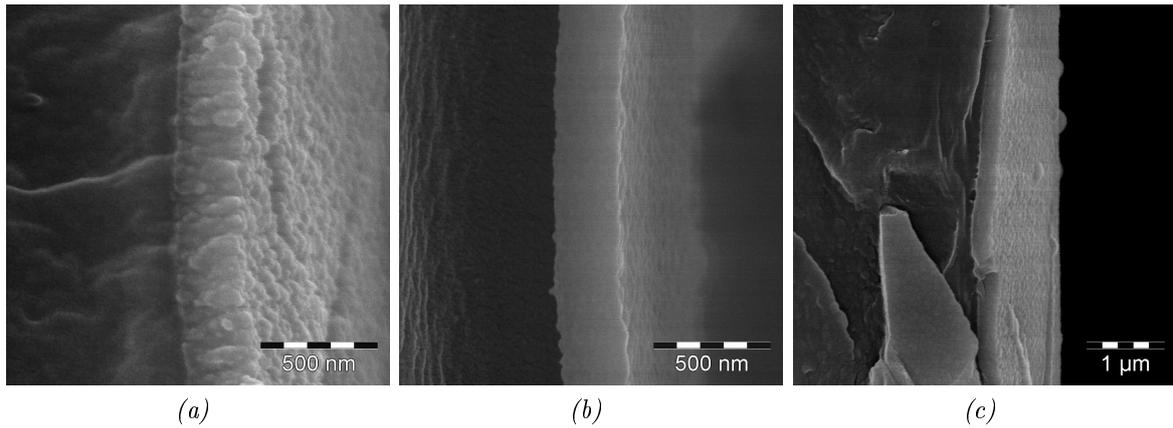


Abbildung 4.10: REM-Querschnitte von  $ZrO_x$ -Schichten auf Polycarbonatträger (a) aus einem  $O_2$ :Ar-Plasma ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) sowie (b,c) einem Argonprozess (Ar: 20 sccm) bei  $T_P$ : 50 °C.

Zirkoniumoxid und verlieh der Schicht folglich die beobachtete plattenartige Struktur. Dies zeigte sich insbesondere im Bruchverhalten der Zirkoniumoxidabscheidung. Die Festigkeit und der Zusammenhalt der Schicht, hier vor allem auch lateral, waren stärker und es bildeten sich Bruchstücke, die eine weitreichendere Ausdehnung hatten, als dies bei den körnigen, porösen Schichten im Sauerstoffplasma zu beobachten war (Abb. 4.10 c).

Die Eindrücke aus der Analyse der Morphologien konnten somit durch die Charakterisierung der Schichtquerschnitte bestätigt werden. Die Wachstumsmuster der  $ZrO_x$ -Schichten unter Verwendung oder unter Ausschluss von Sauerstoff lagen entsprechend zwischen porösen, membranartigen ( $O_2$ -Prozess) oder kompakten, plattenartigen Abscheidungen (Ar-Prozess).

## 4.1.4 Rasterkraftmikroskopie-Analyse von Zirkoniumoxidschichten

### AFM-Analyse des Leistungseinflusses in Sauerstoffplasmen

Die Erkenntnisse der umfangreichen AFM-Analyse von Zinnoxidabscheidungen in Abschnitt 3.1.4 waren auch auf die Prozeduren von  $[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  übertragbar und ein Schwerpunkt der Untersuchungen konnte auf sauerstoffhaltige Prozessmischungen gesetzt werden.

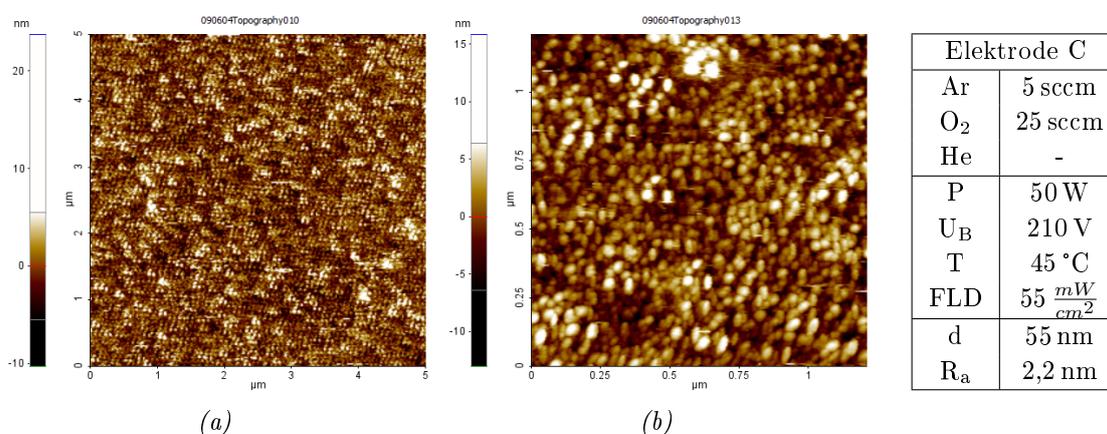


Abbildung 4.11: AFM-Abbildung einer Zirkoniumoxidschicht aus einem sauerstoffdominiertem Prozess (O<sub>2</sub>: 25 sccm, Ar: 5 sccm) bei 50 Watt und reduziertem Monomerfluss (T<sub>P</sub>: 45 °C).

Die Abbildungen 4.11 und 4.12 stellen hierfür AFM-Aufnahmen von PECVD-Schichten dar, die bei geringer Precursortemperatur (T<sub>P</sub>: 45 °C) in Sauerstoffplasmen abgeschieden wurden. In der AFM-Darstellung ihrer Oberflächen traten Unterschiede auf, die auf den Einfluss unterschiedlicher Leistungen zurückzuführen waren. Abbildung 4.11 a zeigt für eine 50 Watt-Abscheidung die Ausprägung einer aus feinen Partikeln zusammengesetzten Oberfläche, welche eine relativ homogene Größenverteilung und Substratbedeckung hatte. In dem höher aufgelösten AFM-Scan (Abb. 4.11 b) war die gleichmäßige

Struktur der Partikel und deren dichte Anordnung erkennbar und Partikelgrößen von 30 bis 40 nm sowie eine Rauigkeit der Probe von  $R_a$ : 2,2 nm wurden ermittelt.

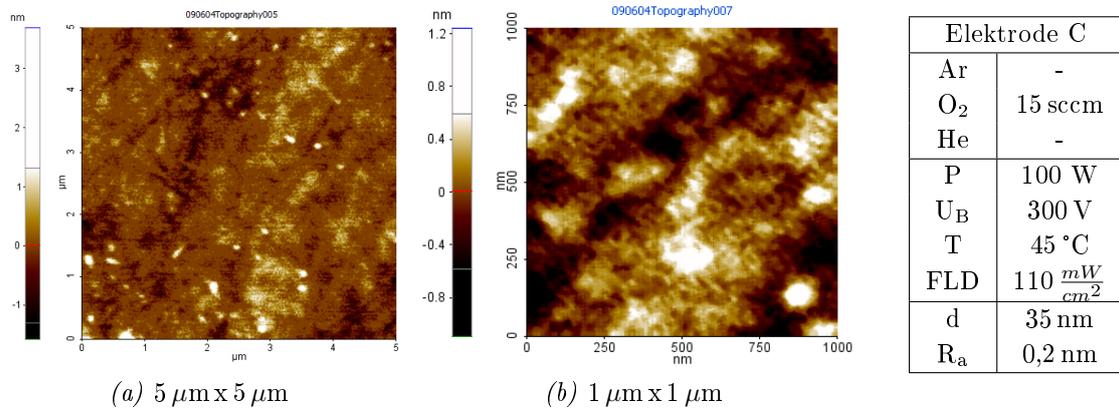


Abbildung 4.12: AFM-Abbildung einer  $ZrO_x$ -Schicht aus einem Sauerstoffprozess ( $O_2$ : 15 sccm) bei 100 Watt und reduziertem Monomerfluss ( $T_P$ : 45 °C).

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.12 Aufnahmen von Prozessen mit einer Plasmaleistung von 100 Watt dargestellt. Auffälligstes Merkmal war zunächst, dass der Aufbau der Schicht nicht primär durch eine dominante Partikelentwicklung bestimmt wurde, wie es im vorigen Beispiel der Fall war (Abb. 4.11), sondern diese eher kompakt und glatt aufgebaut war. Die strukturarme Schicht wies nur geringe Änderungen der Topographie von  $\pm 1$  nm auf und besaß an einzelnen Stellen Teilchenstrukturen mit einer Größe von bis zu 120 nm. Die ermittelte Rauigkeit zeigte mit  $R_a$ : 0,2 nm entsprechend geringe Werte, welche durch den Effekt verstärkter Nebenreaktionen in einem Sauerstoffplasma erreicht wurden.<sup>129</sup>

### AFM Messungen bei unterschiedlichen Monomerflüssen

Der Einfluss der Precursortemperatur auf die Schichtstruktur wurde bei gleichbleibender Prozessenergie untersucht. Im Bereich niedriger Plasmaleistungen wurde ein vom PECVD-System konstant geregelter Biaswert auf 150 Volt gesetzt, welcher Leistungen von 25 Watt entsprach. Für diese Prozesse wurden unter Verwendung von Sauerstoff als

Prozessgas ( $O_2$ : 40 sccm) verschiedene Precursorflüsse getestet, die durch Temperaturen zwischen 40 und 50 °C eingestellt wurden. Abbildung 4.13 a zeigt für sehr niedrige Flüsse die AFM-Darstellung der Probenoberfläche auf einem Glassubstrat ( $T_P$ : 40 °C). Es war zu erkennen, dass wenige entwickelte Strukturen in der Größenordnung von 100 nm in der Schicht vorlagen. Die Teilchenbildungsrate war sehr gering, was sich auch in den schwachen Auslenkungen der Z-Achse von durchschnittlich 1 bis 2 nm ausdrückte.

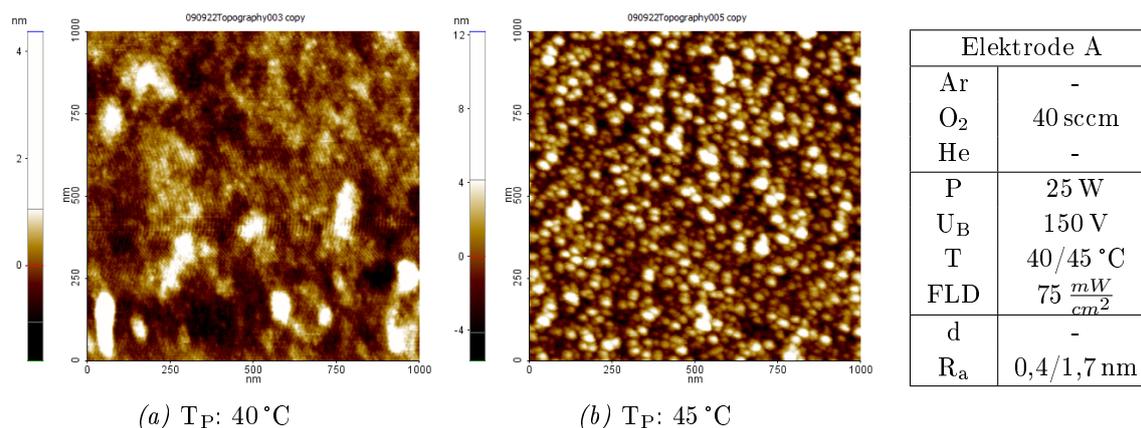


Abbildung 4.13: AFM-Abbildungen von Zirkoniumoxidschichten aus einem Sauerstoffprozess ( $O_2$ : 40 sccm) bei 25 Watt und reduziertem Monomerfluss ((a)  $T_P$ : 40 °C und (b)  $T_P$ : 45 °C).

Die Änderung des Precursorflusses durch eine Temperaturerhöhung auf  $T_P$ : 45 °C zeigte einen deutlichen Anstieg der Aktivitäten von Schicht- und Strukturbildung während des Abscheidungsprozesses von Zirkoniumoxid (Abb. 4.13 b). Die Substratfläche war komplett mit Partikeln bedeckt und ein definiertes und ausgeprägtes Schichtwachstum ließ sich erkennen, was im Kontrast zu Abbildung 4.13 a stand. Die Größenverteilung der Partikel lag bei 30 bis 50 nm in einem engen Bereich und die Rauigkeit der Probe hatte sich in Folge der stärkeren Strukturierung auf  $R_a$ : 1,7 nm erhöht.

Bei der folgenden Temperaturstufe von  $T_P$ : 50 °C war in den AFM-Aufnahmen zu erkennen, dass das Schichtwachstum durch dominantes Keimwachstum geprägt war (Abb. 4.14 a). Die Größe der Partikel variierte stärker (50 bis 150 nm) und der Auflösungs-

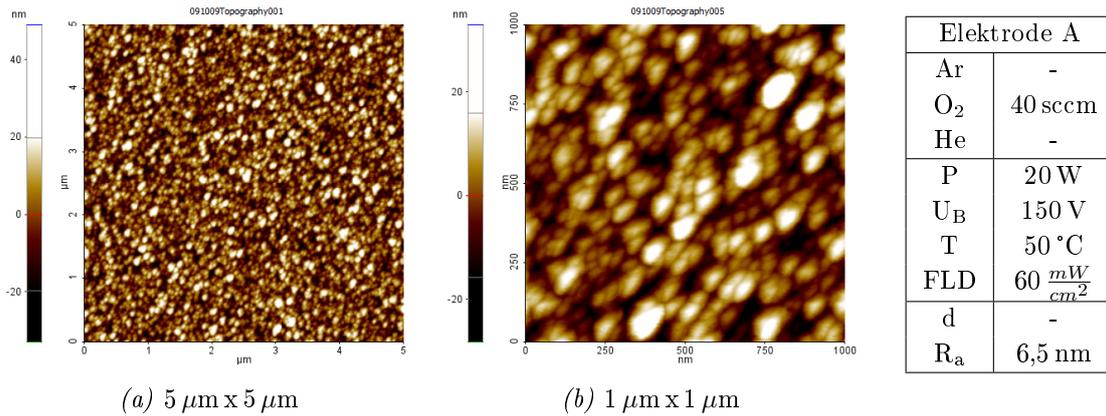


Abbildung 4.14: AFM-Abbildung einer Zirkoniumoxidschicht aus einem Sauerstoffprozess (O<sub>2</sub>: 40 sccm) bei 20 Watt und höherem Precursorfluss (T<sub>P</sub>: 50 °C).

bereich der Z-Achse war mit einer Spanne von über 40 nm weiter definiert, als es bei den Schichten mit niedrigerem Precursorfluss beobachtet wurde ( $Z < 10$  nm). In der Bewertung der Schichten bei T<sub>P</sub>: 50 °C ließ sich feststellen, dass die Keimbildungsrate zurückgegangen war und dagegen das Wachstum einzelner Keime durch das höhere Angebot an Precursor stärker vorstättenging (Abb. 4.14 b). Dies hatte zur Folge, dass vermehrt Partikel mit unterschiedlichen Größen in der AFM-Darstellung der Schicht auftraten und auch eine stärkere Tendenz zu Agglomeration von Keimen bei gleichzeitig höheren Schichtrauigkeiten festzustellen war (R<sub>a</sub>: 6,5 nm).

### AFM-Analyse von Prozessen unterschiedlicher Biaswerte

Der Einfluss von gesteigertem Bias durch Anpassung von Elektrodenfläche und Leistung wurde im Vergleich der Abbildungen 4.14 b (150 Volt) und 4.15 (250 Volt) deutlich. Die grundlegende Schichtstruktur aus Clustern sowie die Ausprägung von Größe, Rauigkeit (R<sub>a</sub>: 6,7 nm) und Porosität blieben bei der höheren Potenzialdifferenz vergleichbar, jedoch zeigte sich, dass bei 250 Volt Substratbias feine Körner von max. 20 nm Größe in einer hohen Zahl gebildet wurden, die sich zu Agglomeraten von 80 bis 100 nm zusammenlagerten und der Topographie feinere Konturen verschafften.

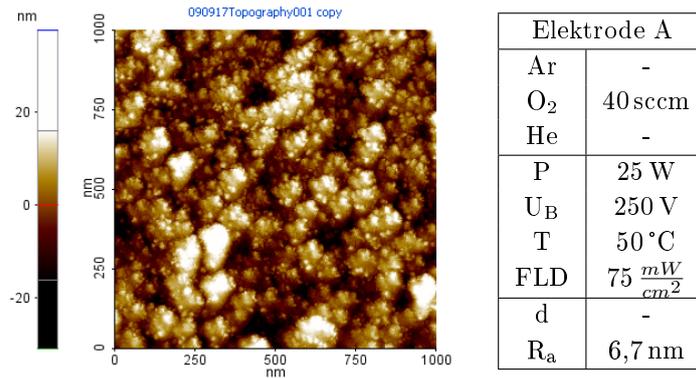


Abbildung 4.15: AFM-Abbildung einer Zirkoniumoxidschicht aus einem Sauerstoffprozess (O<sub>2</sub>: 40 sccm) mit vergleichsweise höherem Self-Bias bei einem Monomerfluss von T<sub>P</sub>: 50 °C.

### AFM-Analyse von ZrO<sub>x</sub>-Prozessen bei höheren Argon-Konzentrationen

Bei Abscheidungen mit einem sauerstoffdominierten Gemisch von O<sub>2</sub>:Ar (O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 10 sccm; Abb. 4.16 a) entwickelte sich hinsichtlich Partikelstruktur und Porosität eine vergleichbare Struktur der Topographie zu Schichten, welche in reinem Sauerstoffplasma umgesetzt wurden (vgl. Abb. 4.14). Unterschiede ließen sich jedoch festmachen an der maximalen Auslenkung der Höhe, die mit der Zumischung von Argon um einige Nanometer reduziert wurde (h: 10 nm, R<sub>a</sub>: 5,2 nm). Bei der Durchführung von Prozessen

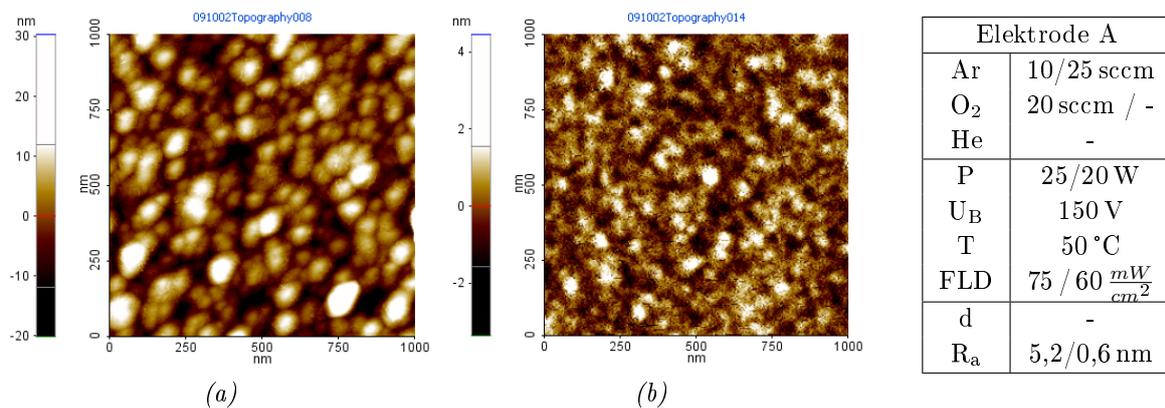


Abbildung 4.16: AFM-Abbildung von Zirkoniumoxidschichten aus Prozessen mit höherem Argonanteil. Die Einstellung der Gasmischungen waren (a) O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 10 sccm und (b) Ar: 25 sccm bei einer Precursortemperatur von T<sub>P</sub>: 50 °C.

in reinem Argonplasma verstärkte sich dieser Effekt und Abscheidungen mit höherer Kompaktheit und vermindertem Anteil an granularen Primärstrukturen traten auf (Ar: 25 sccm; Abb. 4.16 b). In der AFM-Darstellung zeigte die Schicht nur noch sehr geringe Auslenkungen und Unebenheiten ( $Z < 2 \text{ nm}$ ), was sich in einem Rauigkeitswert von  $R_a$ : 0,6 nm deutlich widerspiegelte.

### 4.1.5 XRD-Charakterisierung von Zirkoniumoxidabscheidungen

Untersuchungen der erhaltenen Zirkoniumoxidschichten durch Röntgendiffraktometrie (XRD) im streifenden Einfall ergaben für Prozesse mit den Standardparametern (50 bis 100 Watt bei 280 V,  $T_P$ : 50 °C) keine prägnanten Reflexe der abgeschiedenen Dünnschichten (Abb. 4.17a). Im Bereich zwischen 25 und 35° trat ein schwacher, breit ausgebildeter Peak auf, der aber in seiner geringen Intensität nicht interpretierbar war.

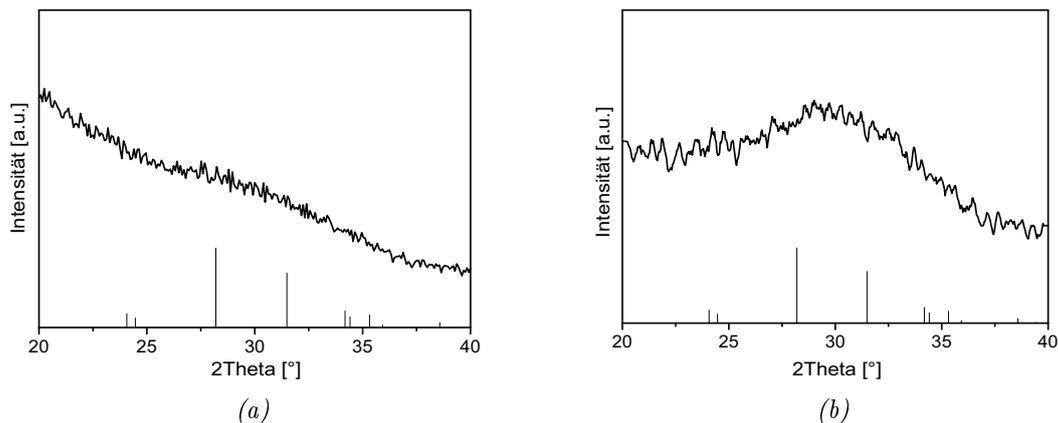


Abbildung 4.17: XRD-Diagramme von  $ZrO_x$ -Schichten aus sauerstoffdominierten Prozessen auf Stahl nach (a) Abscheidung bei hohem Precursorfluss ( $T_P$ : 50 °C) und 100 Watt Leistung sowie (b) nach Prozessen bei 150 Watt und reduzierter Precursorzugabe ( $T_P$ : 45 °C).

Unter Berücksichtigung der masselimitierten Wachstumsvorgänge wurde mit einer Einstellung der Temperatur auf  $T_P$ : 45 °C die Precursorflussrate reduziert und gleichzeitig die Leistung des Prozesses auf 150 Watt erhöht, um angepasste Prozesse für XRD-Untersuchungen bei verlängerter Prozessdauer zu untersuchen. In den Resultaten der Diffraktionsmessungen wurde die Modifikation der Prozessbedingungen durch eine deutlichere Ausprägung des Bereichs bei 25 bis 35° sichtbar (Abb. 4.17b). Die Form der relevanten Reflexe ließ noch keine eindeutige Zuordnung eines kristallinen Systems der Zirkoniumoxidphase zu, jedoch war der positive Effekt auf die Signalstärke durch die Änderung der Beschichtungsprozedur bei niedrigem Fluss erkennbar. Bei weniger zuströmenden Teilchen und damit geringeren individuellen Teilchenbewegungen auf der

Oberfläche wird eine höhere Organisation und Ordnung auf dem Substrat ermöglicht, die sich in den Beobachtungen der Messungen widerspiegelt.

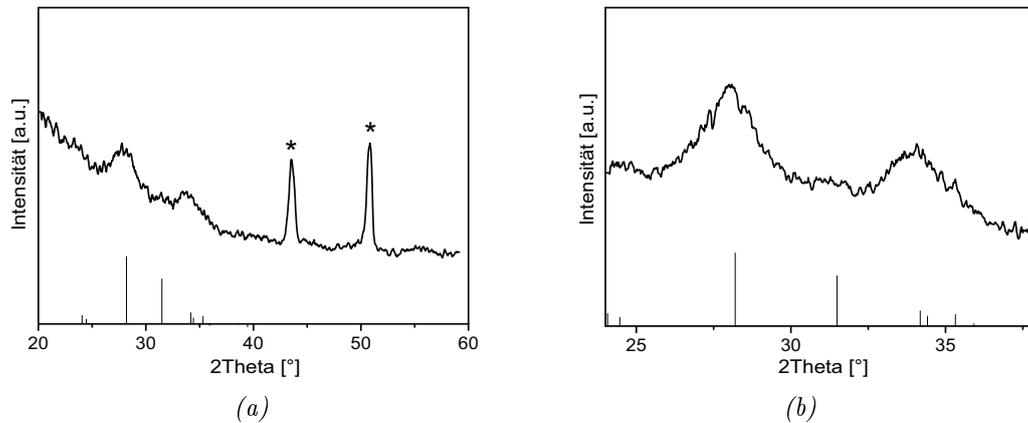


Abbildung 4.18: XRD-Diagramme von  $ZrO_x$ -Schichten aus sauerstoffdominierten Prozessen mit reduziertem Precursorfluss ( $T_P$ : 45 °C) und hohen Leistungen ( $P > 150$  Watt). Mit „\*“ sind die Reflexe des Stahlsubstrates markiert (Stahl: PDF 33-0397).

In einer weiteren Verfeinerung dieses Resultates konnte durch einen höheren Energieeintrag während des PECVD-Prozesses eine Verstärkung der Peakintensitäten erzielt werden. Abbildung 4.18 a zeigt ein XRD-Resultat bei  $T_P$ : 45 °C,  $O_2:He$ -Plasma und einer Leistung von 150 Watt (300 V). Im Vergleich zu den vorher diskutierten XRD-Ergebnissen war eine definiertere Ausprägung des Bereichs zwischen 25 und 35° zu beobachten, wobei speziell bei Winkeln von 28 bzw. 34° zwei markante Peaks im Diffraktogramm zu finden waren, die sich kristallinem Zirkoniumoxid (PDF: 72-1669) zuordnen ließen. Abbildung 4.18 b zeigt das ausgeprägte Röntgendiffraktogramm einer Probe, welche bei 250 Watt (430 V),  $T_P$ : 45 °C im Sauerstoffplasma erhalten wurde.

Als Erkenntnis für den Abscheidungsprozess lässt sich festhalten, dass die notwendigen Kriterien für die reproduzierbare Einstellung der nanokristallinen Zirkoniumoxidschichten folgende Faktoren bestimmen lassen: *reduzierter Precursorfluss, sauerstoffreiches Gasmisch, hoher Energieeintrag (Bias >300 V) und als Substratmaterial Stahl.*

## 4.1.6 Analyse der Schichtzusammensetzung

### Infrarotspektroskopie an $ZrO_x$ -Abscheidungen

Durch Infrarotspektroskopie (IR) wurden Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Prozessen im Sauerstoffplasma angefertigt (Abb. 4.19 a). Die Probe wurde unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wie zur Abscheidung von nanokristallinen Schichten ( $O_2$ : 35 sccm; 150 W,  $T_P$ : 45 °C). Im IR-Spektrum zeigte sich, dass ein starker Fingerprint für  $ZrO_2$ -Schwingungen bei  $640\text{ cm}^{-1}$  als intensivstes Signal deutlich hervortrat und es damit neben den Resultaten der XRD-Analyse ein weiteres Indiz für die Bildung von  $ZrO_2$ -Einheiten in der Schicht gab.<sup>145</sup> Augenscheinlich war, dass neben den metalloxidischen Signalen auch Schwingungen von organischen, funktionellen Gruppen auftraten.

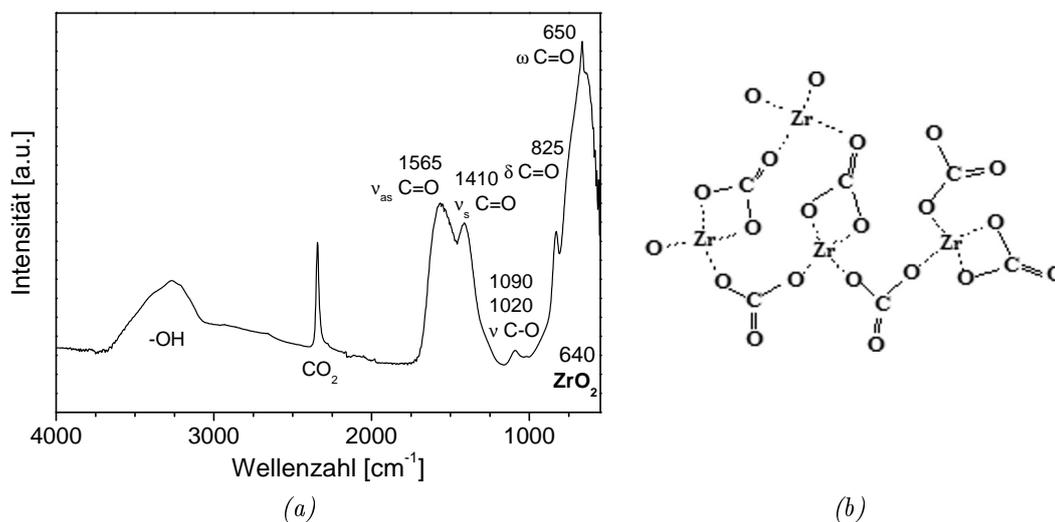


Abbildung 4.19: (a) IR-Analyse einer Zirkoniumoxidabscheidung in  $O_2$ -Plasma und (b) Schema eines ZrOC-Netzwerkes.<sup>145</sup>

Dies waren zum einen Hydroxylschwingungen im Bereich von Wellenzahlen zwischen  $3200$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$ , zum anderen Signale von verschiedenen  $C=O$ -Schwingungsmodi, welche darauf hindeuteten, dass sich im PECVD-Prozess auch Carbonate gebildet hatten und in der Schicht angelagert wurden.<sup>146, 147</sup> Es traten Carbonylschwingungen in  $\omega$  ( $650\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta$  ( $825\text{ cm}^{-1}$ ) oder  $\nu$  Modifikation ( $1410$  und  $1565\text{ cm}^{-1}$ ) auf und zu einem ge-

ringeren Anteil Signale von CO-Einfachbindungen ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ). Kohlenwasserstoffgruppen waren in der IR-Messung nicht zu detektieren.

Der Einbau organischer Gruppen kann zur Folge haben, dass hohe Konzentrationen der Zr/O/C-Verbindungen im Schichtvolumen vorliegen und sich ein [störendes] polymerartiges Netzwerk ausbilden kann,<sup>145,148</sup> das einer Kristallisation der Schichtbestandteile entgegenwirkt, wie es das Schema in Abbildung 4.19 b zeigt.

### Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie von $\text{ZrO}_x$ -Schichten

Für die Aufklärung der elementaren Schichtzusammensetzung wurden Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) erstellt. Die Proben stammten von Prozessen in Sauerstoffplasma (Probe A,  $\text{O}_2$ : 30 sccm) sowie Argonplasma (Probe B, Ar: 15 sccm). Die in Tabelle 4.1 dargestellte Analyse zeigte für Probe A mit 57,5 atm% einen hohen Sauerstoffanteil der Schicht bei 15,2 atm% Zirkonium. Dagegen wies die Schichtherstellung unter Argon mit 6,1 atm% Zirkonium eine signifikant geringere Menge des Metalls auf bei gleichzeitig 37,4 atm% Sauerstoff. In beiden Fällen lagen die Elementverhältnisse mit annähernd  $\text{Zr}:\text{O} = 1:4$  (Sauerstoffplasma) und  $\text{Zr}:\text{O} = 1:6$  deutlich über dem stöchiometrischen Wert des Zirkoniumdioxids. Mit dieser Analyse zeigte sich, dass die Resultate in Abhängigkeit der Prozessgase  $\text{O}_2$  und Ar auf einem vergleichbaren Level zu den Plasmaabscheidungen von Zinnoxid lagen (vgl. Kapitel 3.1.6).

*Tabelle 4.1:* XPS-Untersuchung von Zirkoniumoxidschichten aus der plasmaaktivierten chemischen Gasphasenabscheidung. Die Prozesse wurden jeweils in Sauerstoff- ( $\text{O}_2$ : 30 sccm) oder Argonmischungen (Ar: 15 sccm) durchgeführt.

Prozess	Zr [atm%]	O [atm%]	C [atm%]	Verhältnis O:Zr
<b>Probe A:</b> $\text{O}_2$	15.2	57.5	27.3	3.8:1
<b>Probe B:</b> Ar	6.1	37.4	56.5	6.2:1

Abbildung 4.20 beschreibt für die beiden Proben die Analyse des  $Zr_{3d}$ -Orbitals. Die Peaklagen der Schichten waren bei 181,80 eV (Probe A) und 182,28 eV (Probe B) und wiesen damit charakteristische Bindungsenergien im Bereich für  $ZrO_2$ -Verbindungen auf (BE: 182 - 183 eV).<sup>149,150</sup> Damit konnte für die jeweiligen Prozessarten aus Argon- und Sauerstoffmischungen, trotz signifikantem Einbau an Kohlenstoff, nachgewiesen werden, dass keine Bildung von Zirkoniumcarbid (BE: 179,5 eV)<sup>151</sup> vorlag. Die Abbildung zeigt für den Prozess in Sauerstoff (Probe A) einen geringen Shift zu niedrigeren Bindungsenergien, der vergleichbar auch in PVD-Untersuchungen zum Einfluss von Ar/ $O_2$ -Plasmen auf die Struktur des Zirkoniumoxids dokumentiert ist.<sup>152</sup>

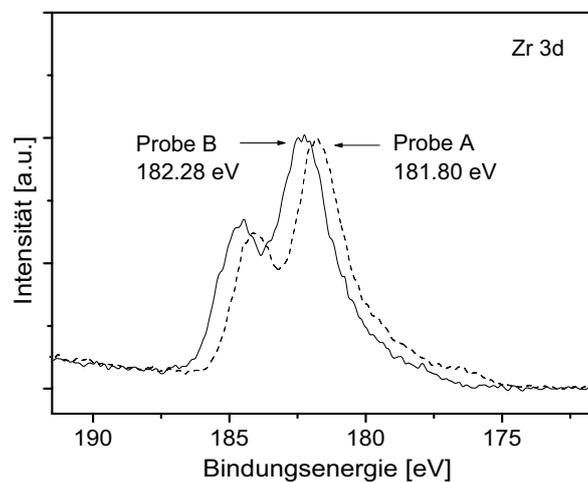


Abbildung 4.20: Hochauflöstes XP-Spektrum des  $Zr_{3d}$ -Peak von Zirkoniumoxidproben abge-  
schieden in Sauerstoff- (Probe A) und Argonplasma (Probe B).

## 4.2 Untersuchung der Schichtfunktionalitäten

### 4.2.1 Brechungsindizes von Zirkoniumoxidschichten

#### Refraktärindex der Plasmaabscheidungen auf Glassubstraten

Analog zur Bestimmung der Wachstumsraten mittels Ellipsometrie wurden die optischen Eigenschaften der Zirkoniumoxidschichten ermittelt. Abbildung 4.21 zeigt dabei die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Leistung bei Prozessen in Sauerstoffplasmen. Für Abscheidungen auf *Glassubstraten* wurden bei geringen Leistungen niedrige Werte erhalten (25 Watt,  $n: 1,62$ ). Bezieht man zudem die hohe Wachstumsrate der Schicht unter diesen Prozessbedingungen hinzu (vgl. Abb. 4.2), so lässt sich schließen, dass bei niedrigeren Leistungen ein hoher Materialumsatz erfolgte und dabei die Verdichtung der Schicht gering war. Dies spiegelte sich im Brechungsindex wider, der bei niedriger Dichte und ungleichmäßiger Partikelgröße (vgl. REM-Analyse, Abb. 4.5) kleinere Beträge annahm.<sup>139, 142, 153</sup> Abbildung 4.21 ist weiterhin zu entnehmen, dass für Prozesse auf Glas

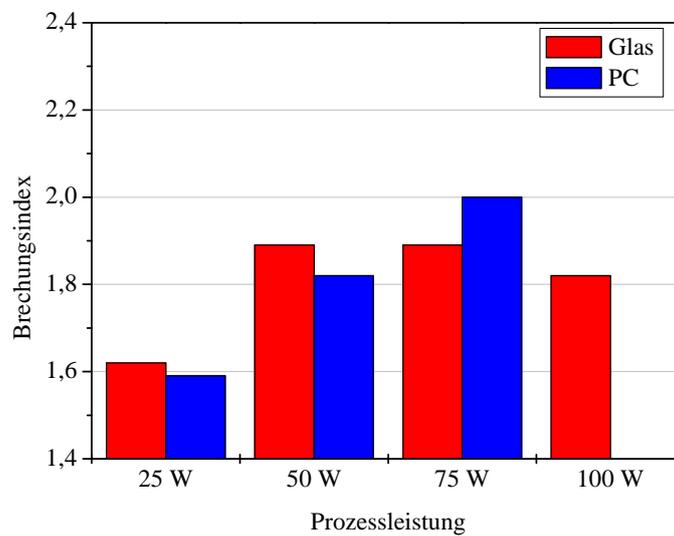


Abbildung 4.21: Brechungsindex von Zirkoniumoxidschichten auf Glas und Polycarbonat, abgeschieden unter verschiedenen Prozessleistungen in reinen Sauerstoffplasmen ( $O_2$ : 25 sccm;  $T_P$ : 50 °C).

bei Leistungen von 50 und 75 Watt ein Brechungsindex von  $n$ : 1,90 erreicht wurde und dieser bei 100 Watt-Abscheidungen mit  $n$ : 1,82 etwas niedriger vorlag, was zurückzuführen war auf den geringen Schichtumsatz bei hohen Leistungen unter reinem  $O_2$ -Plasma (vgl. Abb. 4.2).

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von unterschiedlich starken Monomerkonzentrationen ist in Abbildung 4.22 beschrieben. Auf den Glassubstraten konnten für Precursortemperaturen von  $T_P$ : 45 bis 60 °C in  $O_2:He$ -Plasma keine Unterschiede festgestellt und für die gesamte Temperaturspanne Werte zwischen  $n$ : 1,82 bis 1,84 erhalten werden. Dies galt, obwohl in der Bestimmung des Schichtwachstums für diese Prozesskonditionen stark variierende Raten zwischen 50 und 500 nm/h ermittelt wurden (vgl. Abb. 4.3). Damit

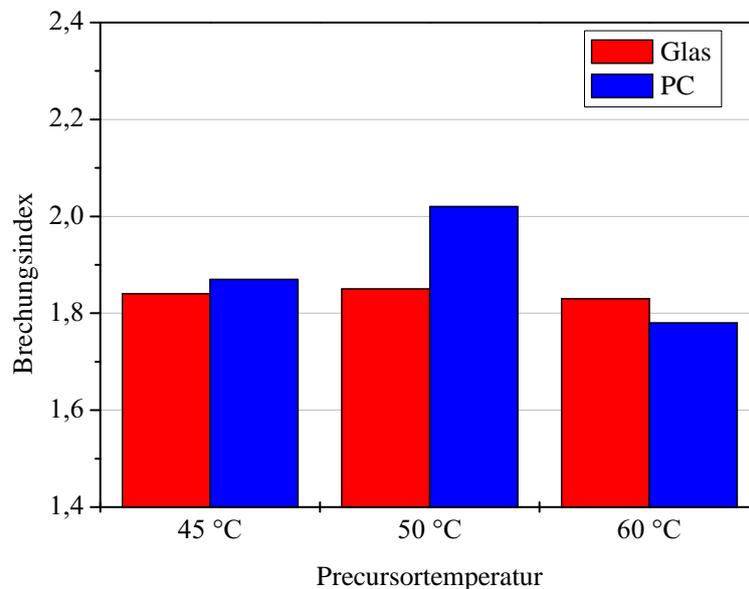


Abbildung 4.22: Brechungsindex von Zirkoniumoxidschichten auf Glas und Polycarbonat, abgelesen bei unterschiedlichen Precursortemperaturen ( $T_P$ : 45, 50 und 60 °C) in  $O_2:He$ -Plasmen bei 150 Watt Leistung.

konnte gezeigt werden, dass der Brechungsindex von der Monomerkonzentration unbeeinflusst blieb und bei gleichbleibendem Energieeintrag in den Prozess (hier 150 Watt) und veränderlichem Angebot an Precursor Schichten vergleichbarer optischer Qualität hergestellt werden konnten. Somit kommt der Steuerung der Precursorzufuhr speziell

für den Abscheidungsprozess optischer Funktionsschichten eine entscheidende Rolle zu, da neben der Prozesszeit auch der Faktor des Precursorflusses für die Herstellung von Schichten definierter Dicke und gleichbleibender optischer Eigenschaften herangezogen werden und zur Einstellung einer geeigneten Schichtstruktur dienen kann.

Für Veränderungen der Prozessgase ist in Abbildung 4.23 die optische Charakterisierung abgebildet. Es zeigte sich, dass bei  $T_P$ : 50 °C für Mischungen von Sauerstoff und Helium der Brechungsindex mit hohem  $O_2$ -Anteil im Bereich von  $n$ : 1,91 ( $O_2:He = 3:1$ ) und  $n$ : 1,89 (1:1) lag und bei Dominanz von Helium auf  $n$ : 1,79 (1:2) zurückging. Eine Vergleichsmessung bei geringem Monomerfluss ( $T_P$ : 45 °C) ergab bei einem  $O_2:He$ -Verhältnis von 2:1 einen Brechungsindex von  $n$ : 1,82.

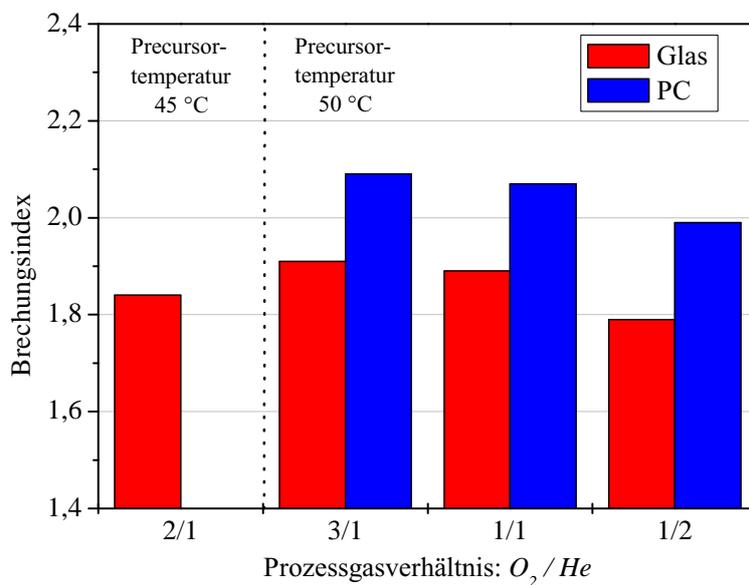


Abbildung 4.23: Brechungsindex von Zirkoniumoxidschichten auf Glas und Polycarbonat, abgelesen bei unterschiedlichen  $O_2:He$ -Mischungen mit 100 Watt Leistung und einer Precursortemperatur von 45 bzw. 50 °C.

## Refraktärindex von Abscheidungen auf Polycarbonat

Für die Beschichtungen von *Polycarbonat* ließ sich eine stetige Zunahme des Brechungsindex mit steigender Leistung sehen (Abb. 4.21). Wie bei der Schichtbildung auf Glas wurde bei 25 Watt ein Wert von  $n: 1,6$  ermittelt, der bei höheren Leistungen auf  $n: 1,8$  (50 W) und 2,0 (75 W) gesteigert werden konnte. Für hohe Leistungen (100 W) ließ sich aufgrund der opaken Schichtbeschaffenheit und der Reaktion mit dem Polymersubstrat kein Ergebnis bestimmen.

Abscheidungen in  $O_2:He$ -Plasmen bei variierender Monomerkonzentration zeigten für die Polycarbonatproben Ergebnisse zwischen  $n: 1,8$  und 2,0, wobei die höchsten Werte bei  $T_P: 50^\circ C$  auftraten. Auch Prozesse mit  $O_2:He$ -Mischungen ( $T_P: 50^\circ C$ ) in unterschiedlichen Sauerstoffanteilen ergaben Brechungsindizes von  $n: 2,0$  bis 2,1 bei einer leicht abnehmenden Tendenz unter steigendem Heliumanteil (Abb. 4.23).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die Realisierung hoher Brechungsindizes Leistungsbereiche von über 50 Watt ( $n: >1,9$ ) anzuwenden waren. Der Einfluss der Precursortemperatur auf die optischen Eigenschaften hat sich als nur geringfügig herausgestellt und für Mischungen verschiedener Prozessgase zeigte sich eine leicht abnehmende Tendenz des Brechungsindex mit zurückgehendem Anteil des Sauerstoffs in der Gasphase.

## 4.2.2 Bestimmung der Transparenz von $ZrO_x$ -Schichten

Wie gezeigt, wurden die Beschaffenheit und die optischen Eigenschaften der Schichten durch die Zusammensetzung der Gasphase mit unterschiedlichen Arten von Gasen gesteuert. Beschichtungen auf *Glas* wiesen dabei für Mischungen, bei welchen Sauerstoff einziger Bestandteil war ( $O_2$ : 25 sccm; Abb. 4.24), gute Transmissionswerte auf. Es war zu sehen, dass bei  $\lambda_{ref}$ :  $545\text{ nm}$  die Transmissionskurve einer unbeschichteten Glasreferenz (92 %) von Beschichtungen in reinem Sauerstoff sehr stark angenähert wurden und auch Prozesse in Mischungen von Argon und Sauerstoff ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 10 sccm) noch eine verhältnismäßig hohe Durchlässigkeit aufwiesen (ca. 87 %, Abb. 4.24 a). Proben, die

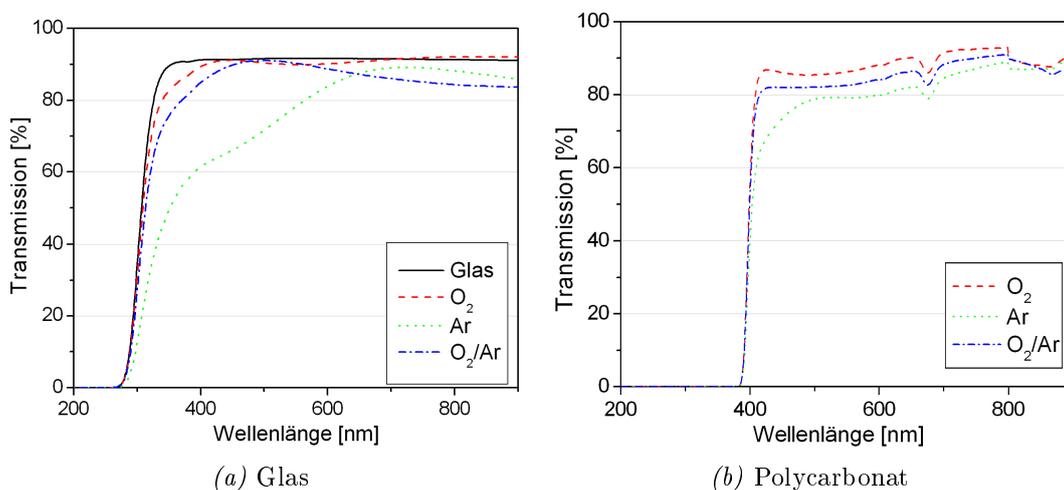


Abbildung 4.24: UV-Vis-Graphen zur Bestimmung der Transmission von Zirkoniumoxid-schichten aus Prozessen unterschiedlicher Zusammensetzung der Gasphase für Schichten auf (a) Glas und (b) Polycarbonat.

in einem Plasmaprozess mit Argon erhalten wurden (Ar: 15 sccm), wiesen dagegen eine verminderte Transparenz für Strahlung im sichtbaren Bereich auf (77 %) und zeigten erst für Wellenlängen ab 600 nm eine vergleichbare Transmission zu den Vergleichsmessungen mit sauerstoffhaltigen Prozessen auf.

Für Messungen auf *Polycarbonat* war zunächst festzustellen, dass die Absorptionskante des Substrates bei 400 nm lag und damit weiter in den sichtbaren Spektralbereich ver-

schoben war, als bei Glas (Abb. 4.24 b). Die entsprechenden Kurven der Beschichtungen zeigten in der Abfolge der Prozessgasmischungen  $O_2/O_2:Ar/Ar$  vergleichbare Resultate zu den Glasschichten, wobei der Kurvenverlauf für die Probe aus dem Argonprozess (79 %) deutlich geringere Differenzen zu den Transmissionswerten des Sauerstoffprozesses hatte (86 %) und das Resultat der  $O_2:Ar$ -Mischung zwischen beiden Ergebnissen lag (82 %). Die Unstetigkeiten in den Messkurven bei 690 und 800 nm waren substratbedingt.

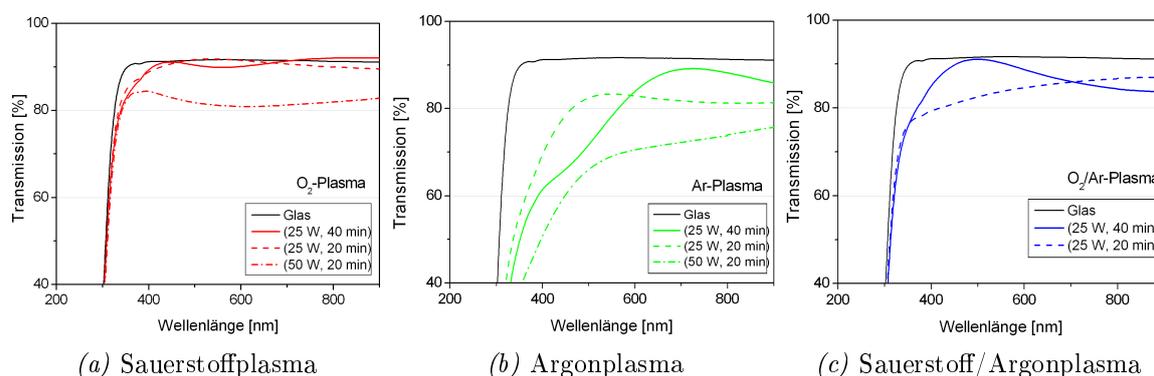


Abbildung 4.25: Transmissionskurven von Zirkoniumoxidschichten auf Glassubstraten in Abhängigkeit von unterschiedlicher Leistung und Prozesszeit.

Abbildung 4.25 zeigt die Resultate aus UV-Vis-Messungen nach Prozessgasen aufgeschlüsselt. Aufgeführt sind Analysen von Beschichtungen bei unterschiedlichen Leistungen (25 und 50 Watt) und unterschiedlichen Prozesszeiten (20 und 40 Minuten). Es konnte abgelesen werden, dass die Kurven für die Prozesse unter 25 Watt-Leistung im Transmissionbereich bis 85 % verliefen, unabhängig von der Beschichtungszeit. Mit längerer Prozessdauer (40 Minuten) wurden dabei die Interferenzeffekte in den Messkurven intensiver. Weiterhin ergab die Untersuchung, dass durch höhere Prozessleistung (50 Watt) die Transmission der Kurven um 10 bis 15 Prozentpunkte verringert wurde (Abb. 4.25 a und b). Dies zeigt, dass mit den Strukturänderungen Verdichtungseffekte in den Schichten eintraten, die auch mit den Brechungsindizes korrelierten.<sup>154, 155</sup>

Die Beträge der Transmissionsanalyse bei einer Referenzwellenlänge von  $\lambda_{ref}: 545 \text{ nm}$  sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Mit Ausnahme der trüben Abscheidungen auf Polycarbonat waren alle erhaltenen  $\text{ZrO}_x$ -Schichten transparent. Aus den experimentellen Werten der Tabelle 4.2 lässt sich entnehmen, dass für Schichten mit hoher optischer Transparenz ( $>85\%$ ) ein Sauerstoffanteil von mindestens  $50\%$  gewählt werden sollte. Dies nimmt bei der Abscheidung Einfluss hinsichtlich der Strukturierung der Probe und auch auf die Reduzierung des Kohlenstoffanteils.

*Tabelle 4.2:* Transmissionswerte von Zirkoniumoxidschichten aus UV-Vis-Messungen bei unterschiedlichen Prozesskonditionen auf Glassubstraten ( $\lambda_{ref}: 545 \text{ nm}$ ). Die Transmission für unbeschichtetes Glas lag bei  $92\%$ .

Prozess	Transmission [%]		
	$O_2$	$Ar$	$O_2:Ar$
25 W, 40 min	90	77	90
25 W, 20 min	92	84	84
50 W, 20 min	81	69	-

### 4.2.3 Mechanische Eigenschaften von Zirkoniumoxidschichten

#### Nanoindentierung von $ZrO_x$ -Abscheidungen auf unterschiedlichen Substraten

In Untersuchungen zur Schichtmorphologie (REM) und Topographie (AFM) wurde der bestimmende Einfluss unterschiedlicher Prozessgasmischungen auf Struktur und Eigenschaft der erhaltenen Zirkoniumoxidschichten deutlich und Entwicklungen bezüglich Partikelgrößen und Wachstumsmuster der Schichten festgestellt, die auch grundlegend für die Festigkeit waren. Zur Analyse dieses Zusammenhangs sollten die korrelierenden mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizität der  $ZrO_x$ -Schichten in Nanoindentierverfahren analysiert werden.<sup>156,157</sup>

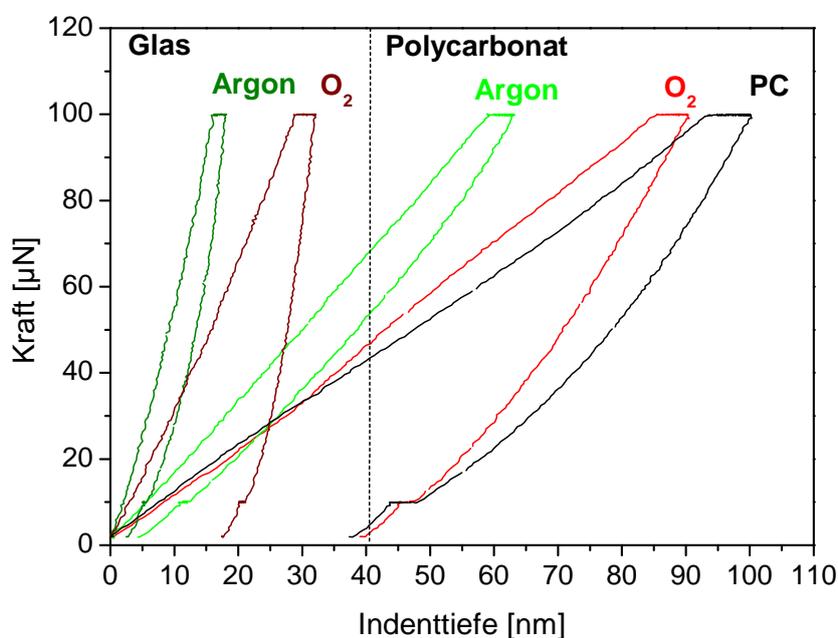


Abbildung 4.26: Kraft-Eindringtiefe-Kurven zur Darstellung des Substrateinflusses auf die Nanoindentierung von Zirkoniumoxidproben aus Sauerstoff- oder Argonprozessen.

Abbildung 4.26 zeigt die Be- und Entlastungskurven für die Nanoindentierung (NI) von Zirkoniumoxidschichten auf den eingesetzten Substrattypen *Glas* und *Polycarbonat*. Die Schichten entstammten aus jeweils derselben PECVD-Charge mit Argon (15 sccm) oder Sauerstoff (25 sccm) als Prozessgasen. Aus den Messungen ging hervor, dass zum

einen der Unterschied in der Indenttiefe zwischen den Schichten aus gleichen Prozeduren auf Glas und auf Polycarbonat signifikant ausgeprägt war und zum anderen zeigten sich, begründet durch den unterschiedlichen Aufbau der Schichtstruktur, deutliche Differenzen in Kurvenform und Kurvenverlauf zwischen den Proben verschiedener Abscheidebedingungen. Bei allen Experimenten trat elasto-plastische Verformung der Schicht auf, die abhängig von den Prozesskonditionen war.<sup>138, 158, 159</sup>

#### *Zirkoniumoxidschichten auf Glassubstraten*

Für Schichten auf Glas wiesen die NI-Kurven relativ geringe Eindringtiefen in die Probe auf, wobei die Indentierungstiefen bei maximaler Last von 100  $\mu\text{N}$  etwa 18 nm (Argon) bis 33 nm (Sauerstoff) betragen. Die Kurve einer Argonschicht hatte einen sehr steilen Anstieg und zeigte nach dem Halteintervall einen dazu vergleichbaren, parallelen Abfall der Entlastungskurve. Demzufolge wurde ein Großteil der Indentierungsarbeit durch elastische Verformung der Probe aufgefangen und die verbleibende plastische Verformung lag bei nur 3 nm. Bei der Probe aus dem Sauerstoffplasma war der Kurvenanstieg hingegen etwas flacher ausgeprägt. Für Be- und Entlastung waren aufgrund eintretender plastischer Deformation abweichende Steigungen erkennbar, woraus sich eine aufgebretete Form des Graphen im Vergleich zur Argonschicht ergab. Die Anteile der elastischen und plastischen Verformung der Schicht aus  $\text{O}_2$ -Plasma waren etwa gleich hoch und entsprachen 16 bis 17 nm.

#### *Zirkoniumoxidschichten auf Polycarbonat*

Für Abscheidungen auf Polycarbonatsubstraten zeigte sich in Abbildung 4.26 im Vergleich zu Glassubstraten ein deutlich abweichendes Bild der Messgraphen, was auf einen signifikanten Substrateinfluss schließen ließ. Die Indentierungskurven verliefen flacher und wiesen deutlich tiefere Eindringtiefen auf, die mit 65 nm für Argon- und 90 nm für

Sauerstoffprozesse nahezu das dreifache der Werte im Vergleich zu den Schichten auf Glas betragen. Die Argonprobe besaß weiterhin einen Verlauf mit einem hohen Anteil elastischer Verformung und wies nach Rückgang der Belastung eine bleibende Deformation von nur 5 nm auf, womit sie im Bereich der Argonschicht auf Glas lag. Die im Sauerstoffplasma erhaltene Schicht zeigte hingegen einen annähernd identischen Kurvenverlauf zum unbeschichteten Polycarbonat, mit einem signifikanten Grad an plastischer Verformung. Die Anteile an elastischer und plastischer Verformung entsprachen dabei je 50 und 40 nm.

### **Einfluss der Prozessgase auf die Schichthärte**

Abbildung 4.27 zeigt die NI-Messungen an Zirkoniumoxidschichten auf Polycarbonat, hergestellt jeweils in  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $O_2:Ar$  oder  $O_2:He$ -Plasmen. Aus den Indentierungskurven war zu sehen, dass die erreichten Eindringtiefen unter einer maximalen Last von  $100 \mu N$  bei den jeweiligen Schichten im Bereich von 60 nm bis 90 nm lagen, was jeweils den Indentierungstiefen der Argon- und der Sauerstoffprobe entsprach. Untersuchungen an  $ZrO_x$ -Schichten, die durch Mischungen von Sauerstoff mit Argon oder Helium erhalten wurden, beschrieben eine Variation des Indentierungsverlaufs und damit die Möglichkeit der Anpassung und Beeinflussung der Schichteigenschaften durch die gewählten Prozesseinstellungen. Beide Kurven mit  $He$ - oder  $Ar$ -Zusatz zeigten, dass die Widerstandsfähigkeit der Schichten geringer war, im Vergleich zur Probe mit Argon und unter höchster Belastung die Werte einer Abscheidung aus dem Sauerstoffplasma angenähert wurden.

Eine Prozessgasmischung mit Argon und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 ergab einen Kurvenverlauf, der sehr stark den Charakteristika einer PECVD-Prozedur in reinem Sauerstoff ähnelte und eine maximale Eindringtiefe von 85 nm erreichte. In der Entlastungskurve zeigte sich jedoch deutlich, dass durch die Prozessgasmischung eine Verbesserung in den elastischen Schichteigenschaften erzielt werden konnte und daher ein

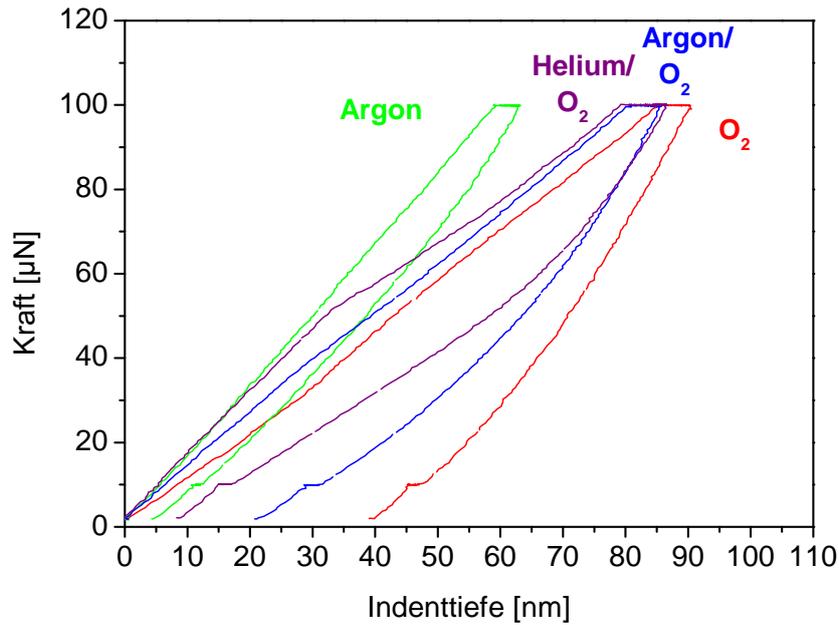


Abbildung 4.27: Kraft-Eindringtiefe-Kurven von  $ZrO_x$ -Schichten auf Polycarbonat von Prozessen in  $O_2$ , Ar,  $O_2:Ar$  und  $O_2:He$ -Plasmen (25 W,  $T_P$ : 50 °C).

engerer Verlauf von Be- und Entlastungskurve mit einem halbierten Anteil an verbleibender plastischer Verformung (20 nm) eintrat.

Ein etwas differenzierteres Bild zeigte sich bei der Charakterisierung der  $O_2:He$ -Probe in den NI-Messungen (Abb. 4.27). In der ersten Hälfte der Indentierung war der Graph bis zu einer Belastung von 50  $\mu N$  nahezu identisch zu dem Resultat der Charakterisierung einer reinen Argonschicht. Der Kurvenverlauf änderte sich jedoch ab diesem Punkt (50  $\mu N$ ; 30 nm) auffallend und zeigte ein Resultat vergleichbar mit einer  $O_2$ -Abscheidung. Die Eindringtiefe der Messung unter Maximallast von 100  $\mu N$  lag nach dem Haltepunkt bei 87 nm. Interessant war an der Probe zudem der Verlauf der Entlastungskurve. Trotz des aufgetretenen tieferen Eindringverhaltens wies die Probe einen hohen Anteil an elastischer Verformung auf und erreichte nach der kompletten Entlastung einen Bereich verbleibender Deformation, der mit 8 nm wieder sehr nahe an den Werten einer Argonprozedur lag. Der Grund liegt im verstärkt kolumnaren Aufbau von Schichten aus  $O_2$ /Inertgas-Mischungen (vgl. Abb. 4.10 a), welche der Indentierung besser widerstehen

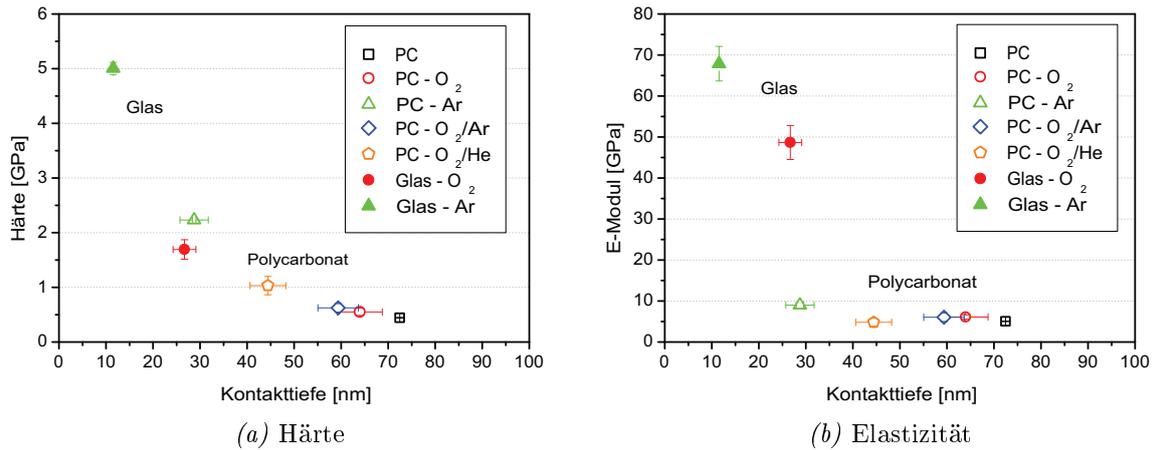


Abbildung 4.28: Verlauf von Schichthärte und Elastizität für Zirkoniumoxidabscheidungen auf Glas und Polycarbonat bei unterschiedlichen Prozessgemischen ermittelt aus Nanoindenteranalysen.

könnten, als ein granularer Aufbau. Nach Versagen der Struktur kann durch seitliches Nachgeben und Kompression der Säulen der Druck des Indenters ausgeglichen und die elastische Verformung bei Entlastung größtenteils wieder aufgehoben werden, was zu der verminderten plastischen Deformation der Schichten führt.

### Elastizitätsmodul und NI-Härte der Zirkoniumoxidschichten

Die ermittelten Härte- und E-Modulwerte der Nanoindenteranalyse sind in Abhängigkeit der zugehörigen Kontakttiefe  $h_c$  in Abbildung 4.28 a wiedergegeben. Es lassen sich daraus die Abhängigkeiten zwischen den *Abscheidebedingungen*, dem *Substratmaterial* und den *Schichteigenschaften* erkennen. Für unbeschichtetes, weiches Polycarbonat wurden entsprechend die geringsten Härte- und E-Modulwerte und höchsten Eindringtiefen ermittelt. Diese konnten abhängig vom Prozessgemisch in der Reihenfolge *PC/O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>:Ar/O<sub>2</sub>:He/Ar* für Untersuchungen auf den Kunststoffsubstraten verbessert werden. Als Vergleichsmessung sind in Abbildung 4.28 a zudem eine Sauerstoff- und eine Argonprozedur auf *Glas* angeführt, welche zeigen, dass deutliche Unterschiede der Schichthärten mit unterschiedlichen Substratmaterialien erzielt wurden. Anhand der Messwerte aus Tabelle 4.3 ist zu sehen, dass

Tabelle 4.3: Härte und Elastizitätsmodul für Zirkoniumoxideinzelschichten ermittelt aus Nanoin-  
dentermessungen.

Prozess	Polycarbonat					Glas	
	unbesch.	$O_2$	$O_2:Ar$	$O_2:He$	$Ar$	$O_2$	$Ar$
Härte [GPa]	0,4	0,6	0,6	1,0	2,2	1,7	5,0
E-Modul [GPa]	5,1	6,1	6,1	4,8	9,0	48,7	67,9
$h_c$ [nm]	72,5	64,0	59,4	44,4	28,7	26,7	11,6

durch die  $ZrO_x$ -Beschichtung die Härte des reinen PC von 0,4 GPa unter sauerstoffhaltigen Prozessen bis auf 1,0 GPa ( $O_2:He$ ) gesteigert werden konnte. Für eine Abscheidung in Argonplasma wurde eine Härte von 2,2 GPa erreicht. Durch den Substrateinfluss bedingt, lagen die gemessenen Härten für  $O_2$ - und Ar-Proben auf Glas bei jeweils 1,7 und 5,0 GPa und zeigten damit, wie auch für Prozesse auf PC, eine ausgeprägte Differenz der Schichthärten im Vergleich der beiden Prozessgastypen Argon und Sauerstoff.

In Abbildung 4.28 b sind analog zur Darstellung der Schichthärten die Werte für den Elastizitätsmodul der Schichten dargestellt. Es zeigte sich, dass dieser aufgrund der Schichtdicken von max. 300 nm noch erheblich vom vorliegenden Substratmaterial beeinflusst wurde. Demnach lagen alle Werte für Messungen auf PC in einem engen Bereich von ca. 5 bis 9 GPa. Betrachtet man die Untersuchungen auf PC, lässt sich feststellen, dass die höchsten Steigerungen des E-Moduls in reinen Argon- (9,0 GPa) bzw. Argonmischschichten (6,1 GPa) erreicht wurden. Interessanterweise lagen die Werte für  $O_2:He$ -Prozeduren (4,8 GPa) am unteren Ende der Werteskala, was aber durch den in Abb. 4.27 beschriebenen Effekt des Festigkeitsversagens der Säulenstruktur verfälscht sein kann.

In der Charakterisierung der Proben auf Glas wurden Resultate von 67,9 GPa (Ar) und 48,7 GPa ( $O_2$ ) erhalten, wobei die Schicht aus dem Argonprozess relativ nahe an dem Wert des E-Moduls für das Glassubstrat lag (72 GPa<sup>157</sup>).

## Nanoindentierung an ZrO<sub>x</sub>-Mehrlagensystemen

Zur Entwicklung von Zirkoniumoxidschichten mit verbesserter mechanischer Widerstandsfähigkeit wurden Mehrlagensysteme (**M1–M3**) hergestellt, die aus einer dickeren Grundschicht und zwei weiteren dünnen Lagen aufgebaut waren und durch Nanoindentierung untersucht wurden. Die Abfolge setzte sich, wie in Tabelle 4.4 beschrieben, aus der Kombination von Einzelschichten im O<sub>2</sub>-Plasma (30 sccm) oder Ar-Plasma (20 sccm) bei 100 Watt Leistung und 50 °C Precursortemperatur zusammen.

*Tabelle 4.4:* Prozessdaten zur Herstellung der Proben **M1** bis **M3** für die Charakterisierung von Mehrlagensystemen mittels Nanoindentierung (O<sub>2</sub>: 30 sccm; Ar: 20 sccm; P: 100 Watt; T<sub>P</sub>: 50 °C).

<b>Prozess</b>	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>
<b>Grundschicht</b>	Ar: 20 min	Ar: 24 min	O <sub>2</sub> : 20 min
<b>Toplayer 1</b>	O <sub>2</sub> : 5 min	O <sub>2</sub> : 3 min	Ar: 5 min
<b>Toplayer 2</b>	Ar: 5 min	Ar: 3 min	O <sub>2</sub> : 5 min

In Abbildung 4.29 a sind die *Kraft-Eindringtiefe*-Kurven der Proben **M1** bis **M3** auf Glas aufgeführt, die untereinander nur geringe Unterschiede erkennen ließen. Die absoluten Indentiefen lagen bei 16 bis 19 nm bei einer verbleibenden plastischen Verformung von 2 bis 4 nm. Dagegen wiesen die Untersuchungen der gleichen Beschichtung auf Polycarbonat gravierende Unterschiede auf (Abb. 4.29 b). Die Probe **M2** mit den dünneren Toplayer (je 3 Minuten) zeigte einen Verlauf hoher Schichtelastizität nahezu ohne plastische Verformung, der von der Art vergleichbar zu den Kurven für Messungen von Argonabscheidungen war und sogar eine geringere Indenttiefe als diese aufwies (Abb. 4.29 b). Die erzielten Resultate waren die höchsten auf Polycarbonat realisierten Werte (Tab. 4.5), wobei mit einer Härte von 3,7 GPa der Bereich für Schichthärten auf Glas (O<sub>2</sub>: 1,7 GPa; Ar: 5,0 GPa; vgl. Tab. 4.3) erreicht wurde und mit einem E-Modul von 12,1 GPa die Elastizität des Polycarbonats (E: 5,1 GPa) um den Faktor 2,4 und die einer Ar-Schicht (E: 0,9 GPa) um den Faktor 1,3 verbessert wurde. Die Ursache wird der

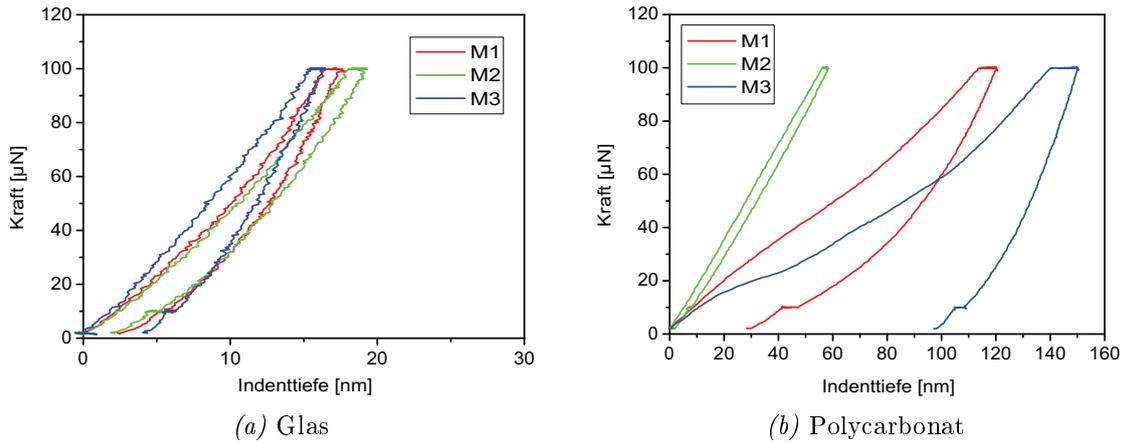


Abbildung 4.29: Kraft-Eindringtiefe-Kurven für optimierte  $ZrO_x$ -Gradientenschichten **M1**, **M2** und **M3** auf Glas und Polycarbonat.

dünnen Zwischenschicht aus einem Sauerstoffplasma zugeschrieben, die einen dämpfenden Effekt, jedoch keine bedeutende Deformation bewirkte. Die Gesamteindringtiefe war 54 nm bei einer Kontakttiefe  $h_c$  von nur 21 nm.

Proben mit längerer Abscheidedauer (5 Minuten) der Toplayer zeigten hingegen ausgeprägte Verformung (Abb. 4.29 b). Die Messung der Probe **M1** hatte eine Gesamtindringtiefe von 120 nm ( $h_c$ : 84,9 nm), wies jedoch nach Entlastung eine verbleibende plastische Verformung von ca. 30 nm auf, was rund 75 % elastischem Anteil an der Gesamtdeformation entsprach. Hingegen zeigte die Probe **M3** aus überwiegend sauerstoffdominierter Herstellung eine sehr starke Verformung mit verbleibendem plastischen Anteil von knapp 100 nm bei einer Eindringtiefe von 150 nm ( $h_c$ : 128,8 nm).

Tabelle 4.5: Härte und Elastizitätsmodul für modifizierte Zirkoniumoxidsysteme **M1** bis **M3** ermittelt aus Nanoindentermessungen.

Prozess	Polycarbonat			Glas		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Härte [GPa]	0,3	3,7	0,2	4,4	4,4	4,8
E-Modul [GPa]	3,4	12,1	3,9	68,6	58,2	74,4
$h_c$ [nm]	84,9	21,2	128,8	11,2	11,2	10,3

Die Analysen durch Nanoindentierung ergaben, dass mit der Entwicklung der Zirkoniumoxidschichten für Abscheidungen auf *Polycarbonat* durchaus harte und widerstandsfähige Schichten zu entwickeln waren. Es zeigte sich, dass durch Mischungen von reaktiven und inerten Gasen Abscheidungen mit höherem E-Modul und geringerer plastischer Verformbarkeit erhalten werden konnten, deren Änderungen trotz der geringen Schichtdicken signifikant waren. Zur Herstellung von Schichten mit hohem mechanischem Widerstand konnten Mehrlagensysteme demonstriert werden, die größtenteils in Argonbedingungen hergestellt wurden und sich durch dünne Schichten aus O<sub>2</sub>-Prozessen auszeichneten, welche bei angepasster Dicke das Eindringen des Indenters signifikant reduzieren konnten.

## 4.2.4 Scratch Test an Zirkoniumoxidoberflächen

### Scratch Test von $ZrO_x$ -Schichten aus dem Sauerstoffplasma

Die Beanspruchung von Zirkoniumoxidschichten durch Kratztests wurde für Prozesse auf Glassubstraten untersucht. In den mikroskopischen Aufnahmen 4.30 bis 4.33 sind die verursachten Einritzungen bei zunehmender Last dargestellt (Indenterbewegung von links nach rechts). Für Messungen an PC hat sich gezeigt, dass die Dimensionen der Schichten für einen solchen Belastungstest (Indenteradius:  $12,5\ \mu\text{m}$ ) zu dünn waren und dabei auch die Diskrepanz der Materialeigenschaften zwischen dem weichen Polycarbonat und der keramischen Beschichtung zu hoch lag, wodurch vornehmlich eine Deformation des Substrates erfolgte und keine relevanten Informationen aus der Schicht gewonnen werden konnten.

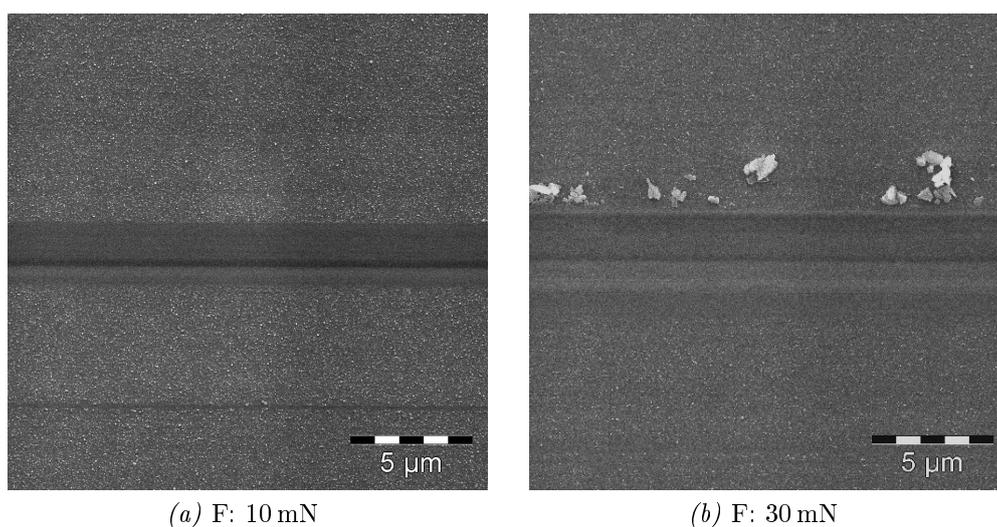


Abbildung 4.30: Aufnahmen des Scratch Tests einer Zirkoniumoxidschicht aus dem Sauerstoffplasma ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 15 sccm; 50 W,  $T_P$ : 50 °C) bei einer Kraft von (a) 10 mN und (b) 30 mN unter dynamisch ansteigender Last.

In Abbildung 4.30 ist die Untersuchung einer  $ZrO_x$ -Schicht aus einer Abscheidung in Sauerstoffüberschuss ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 15 sccm) beschrieben. Die Ritzspur in der Probe zeigte bei 10 mN eine hohe plastische Verformung durch den Indenter (Abb. 4.30 a). Die entstandene Spur verlief sehr gleichförmig und zeigte keine prägnanten Schädigungen,

wie z.B. Risse oder Abplatzen der Schicht. Bei einer Kraft von 30 mN (Abb. 4.30 b) war im Schadensbild keine grundlegende Änderung aufgetreten. Es war zu beobachten, dass der Indenter unter der Lasteinwirkung tiefer in das Material eingedrungen war und sich daraus stärkere Verformungen und Aufwerfungen am Rande der Einritzung gebildet haben. In der Spur waren bei zunehmender Kraft weiterhin keine Risse zu finden, was bedeutet, dass die wirkenden Kräfte hauptsächlich durch Verdichtung bzw. plastische Deformation der Probe aufgefangen wurden. Neben der Ritzspur war zu einem geringen Anteil abgetragenes Material zu finden, das sich während des Versuches an der Front des Indenters gebildet hatte und seitlich abgelagert wurde.

### Scratch Test von $ZrO_x$ -Schichten aus dem Argonplasma

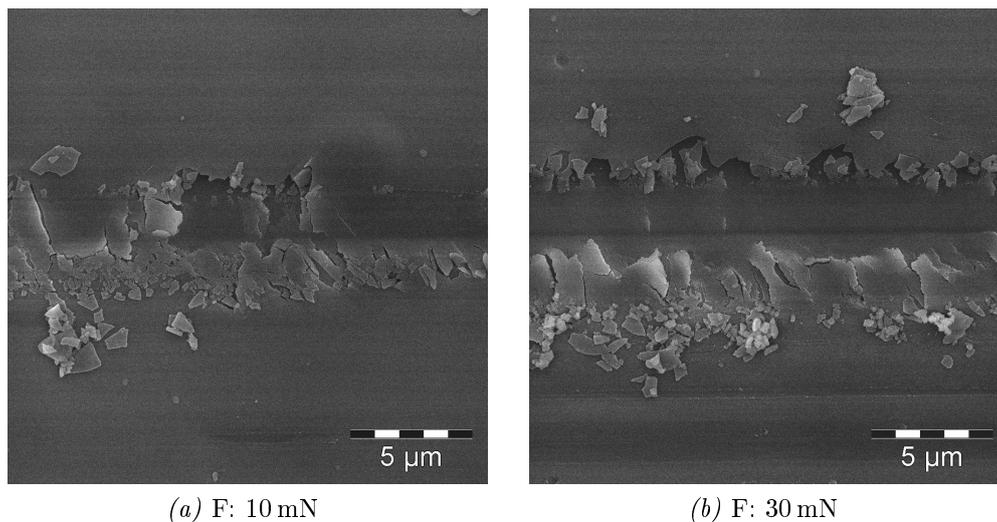


Abbildung 4.31: Aufnahmen des Scratch Tests einer Zirkoniumoxidschicht aus einem  $O_2$ :Ar-Plasma ( $O_2$ : 10 sccm, Ar: 30 sccm; 50 W,  $T_P$ : 50 °C) bei einer Kraft von (a) 10 mN und (b) 30 mN.

In Untersuchungen der Zirkoniumoxidschichten aus Prozessen in Argonüberschuss ( $O_2$ : 10 sccm, Ar: 30 sccm) zeigten die Bilder abweichende Effekte zu den Ergebnissen der Herstellung unter Sauerstoffplasma. Bei einer Krafteinwirkung von 10 mN wurde sicht-

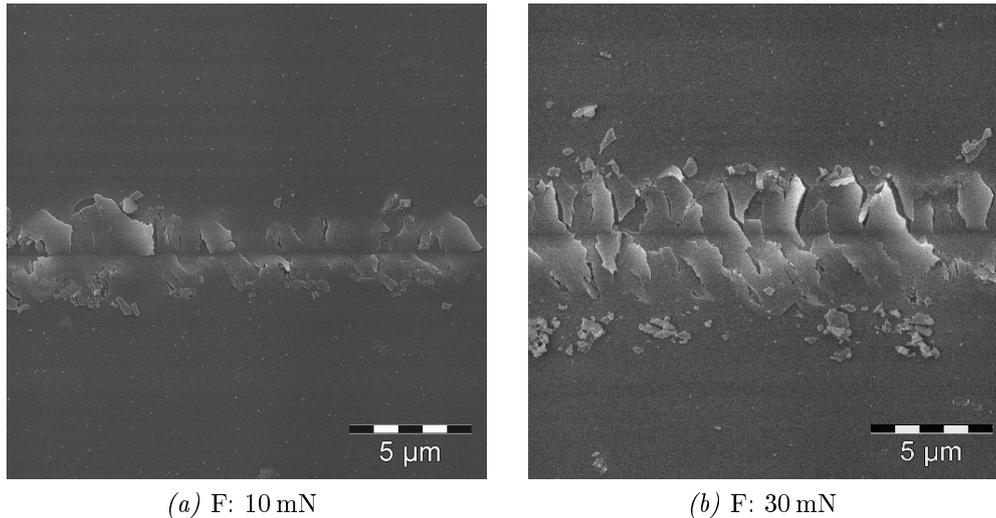
bar, dass die Schicht durch die Indentierung einer spröden Deformation unterworfen war (Abb. 4.31 a) und unter der Belastung nahezu zerbröselte und platzte. Auffällig war, dass im Scratchgrund weiterhin eine zusammenhängende Schicht bestand, in die die Spur des Indenters eingeprägt war. Das Versagen der Schicht trat im Bereich zwischen den Seitenflächen des Indenters und der Außenkanten des Ritzes auf. In diesem Bereich war die Schicht am stärksten belastet und es formten sich hohe Zugspannungen, welche zur Schädigung und zur Bildung vieler feiner Bruchstücke in Größenordnungen von 200 nm bis  $2\ \mu\text{m}$  führten.

Bei fortschreitender Krafteinwirkung (30 mN) ließ sich feststellen, dass die Deformation und Beschädigung der Scratchzone verstärkt war (vgl. Abb. 4.31 b). Es zeigte sich eine breite Übergangszone von belastetem Material und unbelasteter Schicht, in der ausgeprägte, senkrecht zur Belastung verlaufende Risse auftraten. Die Bruchkante war in unsteter Weise ausgeformt und ausgefrantzt.

### **Scratch Test von zweilagigen $\text{ZrO}_x$ -Schichten aus $\text{O}_2$ -/Argonplasmen**

Zur Optimierung und Weiterführung der geschilderten Versuche an  $\text{ZrO}_x$ -Schichten wurden diese als Doppelschichten kombiniert, um die Effekte unterschiedlicher Schichteigenschaften effektiver zu kombinieren. Die Schichten aus  $\text{O}_2$ - und  $\text{Ar}$ -Prozessen (Abb. 4.30 und 4.31) wurden in der Konstellation abgeschieden, dass in einem kontinuierlichen Prozess zunächst die weichere Schicht in einem Sauerstoffplasma erzeugt wurde und darauf durch Wechsel der Prozessgase in einem Argonplasma die härtere und elastischere Schicht aufgetragen wurde. Damit sollte die Adhäsion zum Substrat durch eine flexiblere Übergangsschicht effektiver gestaltet werden und schließlich ein Gradient mit höherer Widerstandsfähigkeit entstehen.

Die Betrachtung der Scratchbilder ließ erkennen, dass durch die Kombination der beiden Prozesse die Eigenschaften beider Schichtarten miteinander verbunden werden



*Abbildung 4.32:* Aufnahmen des Scratch Tests eines mehrlagigen  $ZrO_x$ -Systems, aufgebaut aus einer argondominierten Schicht ( $O_2$ : 10 sccm, Ar: 30 sccm), über einer sauerstoffdominierten Schicht ( $O_2$ : 25 sccm, Ar: 15 sccm) bei einer Kraft von (a) 10 mN und (b) 30 mN.

konnten und die Auswertung ein modifiziertes, verbessertes Schadensbild ergab. Bei einer Belastung von 10 mN (Abb. 4.32 a) zeigte sich, dass die Schicht eine entsprechende Schädigung aufwies, dabei jedoch die Ablösung vom Untergrund sowie der Grad der Flitterbildung verringert wurden. Im Vergleich zu einem Argonprozess entstanden weniger, dafür größere Bruchstücke, welche größtenteils mit dem Substrat verbunden blieben und so keine starke Delokation auftrat.

Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich im Experiment unter einer Kraft von 30 mN (Abb. 4.32 b), bei der die Beschädigung und Rissbildung deutlich zunahm. Es kam zur Ausbildung von langen Rissen, die meist sogar über die ganze Breite des Scratches verliefen. Jedoch kam es entlang der Indentereinwirkung nur zu einem geringen Abtrag der Schicht, was aufzeigte, dass durch die Kombination beider Prozesse ein einfacher Gradient in der Schicht erzeugt werden konnte, der zu verbesserten Adhäsionseigenschaften führte.

## Scratch Test von Schichtsystemen unter Kombination von SiO<sub>x</sub>- und ZrO<sub>x</sub>-Prozessen

Weiterführend wurde ein System untersucht, bei dem die ZrO<sub>x</sub>-Schicht aus einem Argonplasma auf eine durch Plasmapolymersation von HMDSO hergestellte SiO<sub>x</sub>-Schicht aufgebracht wurde.<sup>72</sup> Im Schadensbild bei 10 mN zeigte sich, dass ein Beitrag zur Schichtstabilität geleistet wurde, indem die Bildung von Querrissen im Scratchbereich deutlich reduziert werden konnte (Abb. 4.33 a). Der Verlauf der auftretenden Risse war nicht mehr quer zur Prüfbewegung ausgerichtet, sondern parallel zur Indenterrichtung. Stellenweise platzte die Schicht auf, jedoch bildeten sich aufgrund höherer Adhäsion keine abgelösten Bruchstücke. Bei steigender Belastung ( $F = 30$  mN) fand überwiegend eine Deformation des Substrates bzw. der SiO<sub>x</sub>-Schicht statt und als Schädigung war ein durchgängiger Längsriss an der Ritzkante festzustellen.

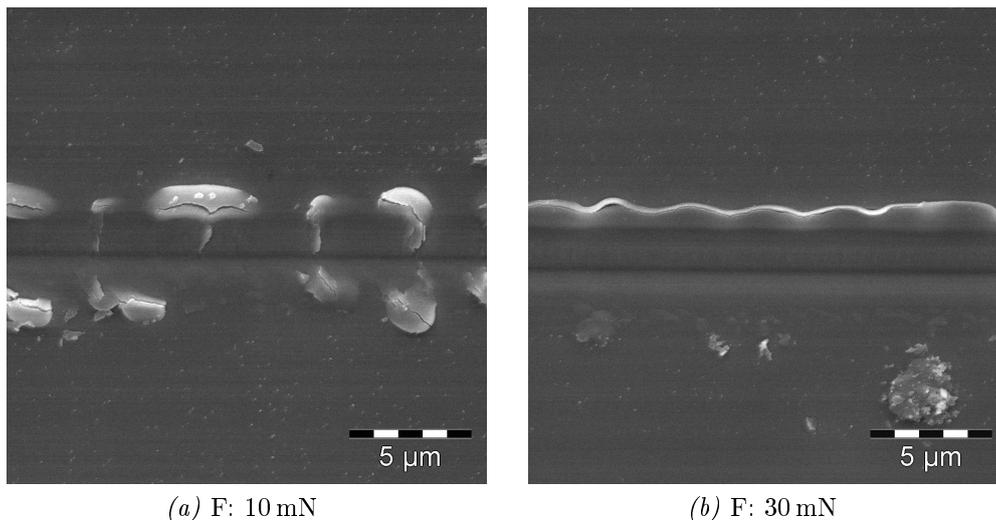


Abbildung 4.33: Scratch-Test eines mehrlagigen ZrO<sub>x</sub>-Systems, aufgebaut aus einer argondominierten Schicht (O<sub>2</sub>: 10 sccm, Ar: 30 sccm), über einer plasmapolymersierten Siliziumoxidschicht bei einer Kraft von (a) 10 mN und (b) 30 mN.

Die Ananalysen in den Scratch-Test-Verfahren haben gezeigt, dass mit der Prozessführung deutliche Unterschiede in der mechanischen Widerstandsfähigkeit und Adhäsion von Zirkoniumoxidschichten eingestellt werden können. Durch die Kombination eines

Mehrlagensystems mit einer festeren Topschicht (Ar-Prozess) und einer weicher gestalteten Zwischenschicht (O<sub>2</sub>-Prozess) konnte ein verbesserter Schichtverbund hergestellt werden. Weitere Optimierung brachte die Kombination mit einer Siliziumoxidschicht, die kratzfeste ZrO<sub>x</sub>/SiO<sub>x</sub>-Systeme beispielsweise zur Ausstattung von polymeren Oberflächen ermöglichten. Grundsätzlich decken sich dabei die Erkenntnisse der Scratch-Test-Analysen mit den Untersuchungen der Nanoindentierung, wobei in beiden Methoden eine Verbesserung des mechanischen Schichtwiderstandes durch geeignete Prozessgas-mischungen oder angepasste Mehrlagensysteme nachgewiesen wurde.

## 4.2.5 Modifikation von Nanowires durch Plasmaabscheidung

Als Beispiele für einen weitergehenden Einsatz von Plasmaprozessen sind in Abbildung 4.34 Modifikationen von SnO<sub>2</sub>-Nanowires<sup>160</sup> zur Bildung von Heterostrukturen gezeigt. Zirkoniumoxid kann in erster Linie aufgrund seines hohen Brechungsindex von  $n: 2,15$  als optische Deckschicht zur Filterung von Strahlung aufgebracht werden, wobei das sensorisch und optisch aktive SnO<sub>2</sub> gegen Umwelteinflüsse verkapselt und gegen chemische Degradierung der Oberfläche geschützt ist. Darüberhinaus kann die Zirkoniumoxidhülle insoweit optimiert werden, dass sie potenziell als sauerstoffaffiner Sensor,<sup>161,162</sup> wie ihn die Lamdasonde darstellt, oder als Stickoxidsensor<sup>163,164</sup> eingesetzt werden kann.

In Abbildung 4.34 a und b sind Beispiele für eine 10 Minuten lange ZrO<sub>x</sub>-Abscheidung (O<sub>2</sub>: 30 sccm, 50 W, T<sub>P</sub>: 50 °C) gegeben. Es war zu sehen, dass das Nanowire von feinen ZrO<sub>x</sub>-Partikeln von ca. 10 nm Größe umhüllt war. Unzureichend an diesem Versuch erschien, dass die Bedeckung eine stellenweise ungleichmäßige Dicke aufwies und demzufolge eine für eindimensionale Strukturen besser angepasste Beschichtungsprozedur zu entwickeln ist. Abbildung 4.34 c zeigt unter vergleichbarer Prozessführung die Abscheidung einer dünnen SiO<sub>x</sub>-Schicht auf einem Zinnoxidnanodraht.

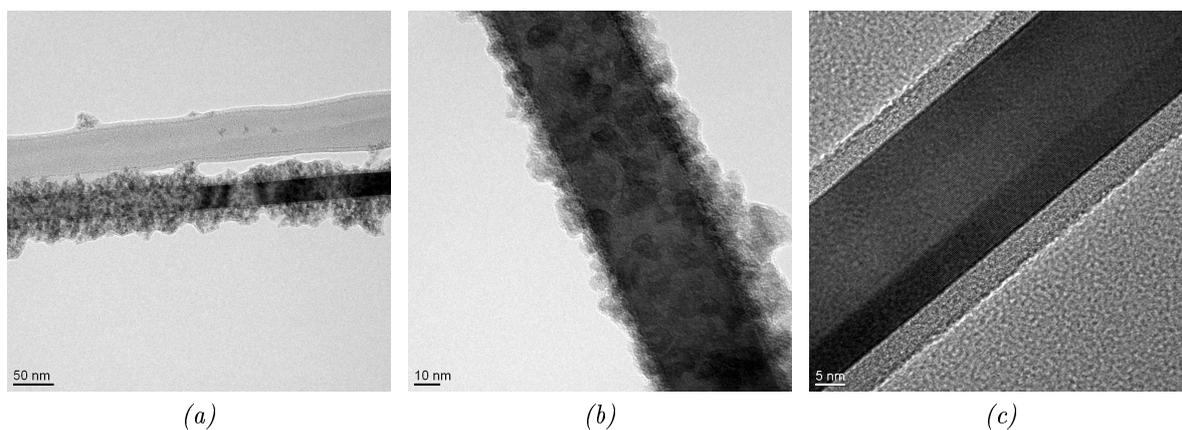


Abbildung 4.34: (a und b) TEM-Aufnahmen einer dünnen Zirkoniumoxidschicht auf einem Zinnoxidnanowire zur Demonstration der Herstellung von Hybridmaterialien. (c) Vergleichbare Abscheidung von Siliziumoxid auf einem Zinnoxidnanowire zur Modifikation der optischen Funktion.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung der metalloxidischen Verbindungen Zinnoxid und Zirkoniumoxid aus molekularen Vorstufen untersucht. Unter Verwendung der metallorganischen Vorstufen  $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  und  $[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$  konnte nachgewiesen werden, dass eine erfolgreiche Herstellung von dünnen Schichten in einem weiten Prozessfenster mit unterschiedlichen Einflussgrößen zuverlässig realisierbar war. Schwerpunkt der Arbeit war eine systematische **Untersuchung und Einordnung der Prozessparameter**, um Abhängigkeiten und Einflüsse von Größen wie Plasmaleistung, Art und Konzentration der Prozessgase, Rolle der Precursorkonzentration zu dokumentieren und kontrollierbar zu machen. Eine wichtige Erkenntnis war dabei, dass beide molekularen Verbindungen vergleichbare Prozesseignung und Reaktionsabläufe zeigten, was eine Gegenüberstellung der Abscheideprozeduren und einen Transfer der Prozesseinstellungen für die Herstellung von Zinnoxid- und Zirkoniumoxiddünnschichten ermöglichte.

- **Precursorkonzentration** Für beide Monomere ist die Einstellung und Kontrolle des Precursorflusses über die Steuerung der Precursorheizung vorgenommen worden. Es konnte beobachtet werden, dass mit dem beschriebenen Prozessaufbau eine optimale Prozessführung bei geringeren Monomerkonzentrationen erreicht wurde,

was sich in einer Temperaturspanne von 55 bis 60 °C für Zinnoxidprozesse und 45 bis 50 °C für Zirkoniumoxidabscheidungen widerspiegelte. Höhere Temperaturen wurden zur Steigerung der Schichtdicken analysiert, jedoch zeigten sich Nachteile, wie bspw. ein erhöhter Anteil an Kohlenstoffeinschlüssen und ein drastisch gesteigener Verbrauch bzw. Verlust an Precursor. Bei mittleren Temperaturen lag die Rate des Precursorverbrauches bei 2,0 bis 2,5 g/h. Die Precursorzufuhr erfolgte als reines Gas, ohne Einsatz von Trägergas.

- **Prozessleistung** Die in den Prozess eingebrachte Leistung stellte einen zentralen und sensiblen Parameter der Schichtherstellung dar, da mit ihr einerseits über einen hohen Energiebetrag die Ionisierung des Prozessgases erfolgte und andererseits direkt der Parameter des Self-Bias verbunden war, welcher das Gleichgewicht zwischen Abscheidung und Schichtabtrag bestimmte. Demzufolge wurde in den PECVD-Experimenten für die Leistung ein Prozessfenster von 25 bis 250 Watt untersucht, mit typischen Werten im Bereich von 50 bis maximal 150 Watt.
- **Elektrodengeometrie** Die Ausführung der eingesetzten Elektroden (Substrathalter) wurde im Laufe der Experimente modifiziert und angepasst, wobei deren Flächen zwischen 900 und 1600 cm<sup>2</sup> variierten. Dadurch konnten für größere Elektroden bei vergleichbaren Biaswerten höhere Leistungen eingestellt und höhere Plasmadichten bzw. stärkere Fragmentierung der Gasphase erzielt werden. Gleichzeitig wurde mit der Vergrößerung der Elektrodenfläche die Flächenleistungsdichte der Prozesse leicht verringert, was sich fördernd auf Oberflächenprozesse und Strukturbildung auswirkte.
- **Prozessgas** Ein definiertes Gasvolumen bei erforderlichen Prozessdrücken von 1,5 bis 2,0 Pa ist ein unerlässlicher Bestandteil für eine Plasmaentladung, welcher in den dokumentierten Prozessen zu einem Großteil durch die Gase *Sauerstoff*, *Argon*

oder *Helium* getragen wurde. Die Zugabe des Precursors in die Entladung ergab eine Änderung des Drucks im Bereich von 0,1 bis maximal 0,3 Pa, abhängig von der Precursortemperatur. Mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Prozessgasgemische wurden deutliche Abhängigkeiten in der Struktur und der Funktionalität der Schichten gefunden. Damit konnte zudem gezeigt werden, dass der verbreitete, großzügige Einsatz von (inerten) Trägergasen durchaus als kritisch betrachtet werden muss und dem Anwender zumindest der teilweise signifikante Einfluss der Gasmischungen auf die Schichtausprägung bewusst sein sollte.

Die Frage nach dem richtigen Prozessgas wurde dahingehend beantwortet, dass Prozesse unter Verwendung nur einer einzelnen der o. g. Gassorten keine ausreichend zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten und entsprechend Mischungen aus Prozessgasen mit hohem Sauerstoffanteil bevorzugt wurden (z. B.: O<sub>2</sub>: 20 sccm, Ar: 5 sccm).

- **Prozesszeit** Bei gleichbleibenden Prozessbedingungen konnte konstantes Schichtwachstum beobachtet werden, so dass über verschiedene Prozesszeiten (15 bis 90 Minuten) eine Kalibrierung von Wachstumsraten möglich war.

In der Prozessentwicklung von Zinn- und Zirkoniumoxidschichten haben die beschriebenen Parameter zu zuverlässiger und effizienter Schichtherstellung geführt. In umfassenden strukturellen und funktionellen Analysen der Abscheidungen konnten folgende Einflüsse auf **Struktur und Eigenschaften der Schichten** zusammengefasst werden.

**Morphologie** Die Schichtmorphologie wurde in REM- und AFM-Analysen intensiv studiert, wobei eine starke Abhängigkeit von Precursorkonzentration, Leistung und Prozessgasen offensichtlich wurde. Bei moderaten Leistungen (50 bis 100 Watt) und Temperaturen unter sauerstoffdominierter Prozessführung zeigte sich die für die

Schichten am besten geeignete, granulare Schichtstruktur mit hohen Keimbildungs- und Keimwachstumsraten bei Schichtauigkeiten von 2 bis 5 nm. Niedrige Monomerflüsse förderten einen Schichtaufbau aus agglomerierten Partikeln, wogegen höherer Leistungseintrag in den Prozess eine geringere Keimbildung und reduziertes Keimwachstum bedingte, wodurch feinere Schichtstrukturen bis hin zu sehr glatten Schichtoberflächen abgeschieden wurden.

Der Zusatz der Inertgase Argon und Helium in Sauerstoffplasmen ließ erkennen, dass die Keimbildung deutlich zurückging und bei teilweise gleichbleibendem Teilchenwachstum Schichten mit höherer Rauigkeit erhalten wurden. Die Verwendung der Inertgase in reiner Form oder in Gasgemischen hoher Konzentration zeigte die Entstehung strukturarmer, glatter Schichten, die einen kompakten und dichten Aufbau hatten.

**Zusammensetzung** Für eine optimierte Zusammensetzung der Metalloxidschichten waren die Parameter Prozessgas und Plasmaleistung verantwortlich. Schichten mit dem höchsten Kohlenstoffanteil wurden unter den Konditionen i) Prozessführung unter Argon, ii) Prozessleistungen geringer als 50 Watt, oder iii) Verwendung von Helium als Zusatz in Sauerstoffprozessen gefunden. Folglich stellten die Parameter *sauerstoffdominierter Prozess* und *Prozessleistung von 50 bis 100 Watt* die beste Einstellung für Schichten mit optimaler, elementarer Zusammensetzung dar. Bei Proben aus dem Sauerstoffplasma wurden die höchsten Anteile von Sauerstoff in den Schichten nachgewiesen und zudem nahm der Anteil an Zinn oder Zirkonium mit steigender Leistung zu.

Für das Verständnis der Zusammensetzung wichtig war die Erkenntnis aus der IR-Spektroskopie, dass unter bestimmten Prozessbedingungen Carboxide gebildet und in die Schicht eingebaut wurden. Metall-Carboxid-Komplexe waren daher ein Grund für eine hohe Kohlenstoffverunreinigung in den Schichten und wirkten zu-

dem einer kristallinen Phasenbildung entgegen. Maßnahmen zur Reduzierung bzw. Vermeidung dieses Phänomens stellten einen Ansatzpunkt für optimierte Schichtsysteme dar, wie durch die *sequenzielle Prozessführung* gezeigt werden konnte. Prozesse bei größerer Elektrodenfläche (Elektrode C und D, Zinnoxid) ermöglichten es, höhere Plasmaleistungen einzustellen, womit generell ein geringerer Kohlenstoffeinbau in den Schichten festgestellt wurde, als bei kleiner Elektrode (Elektrodentyp A, Zirkoniumoxid).

**Wachstumsrate** Die Wachstumsraten waren direkt abhängig vom Precursorfluss und ermöglichten, je nach Prozessdauer, Schichtdicken von grob 20 nm bis über 500 nm. Ein weiterer deutlicher Einfluss auf die Wachstumsraten ging von der Wahl der Prozessgase aus. So lagen in argondominierten Prozessen höhere Wachstumsraten vor, als bei Verwendung von Sauerstoff. Durch eine verstärkte Reaktion und Umsetzung der organischen Precursorfragmente mit dem Sauerstoff in der Gasphase wurde der Anteil an flüchtigen Komponenten erhöht und folglich geringere Schichtdicken erhalten, insbesondere bei niedrigen Monomerflüssen. Weiterhin zeigte sich, dass das Schichtwachstum für Prozesse ab Leistungen über 100 Watt vermindert ablief.

**Kristallinität** Aufgrund der Prozessführung von PECVD-Abscheidungen ohne Substratheizung wurden Schichten mit einem röntgenamorphem Aufbau erhalten. Durch eine Anpassung des Prozesses auf einen geringeren Stoffumsatz mit niedrigen Precursortemperaturen und verminderter Flächenleistungsdichte (Elektrode C), konnte für die beiden Verbindungen Zinnoxid und Zirkoniumoxid gezeigt werden, dass in den Niedertemperaturprozessen auf metallischen Substraten die Ausbildung einer Fernordnung und folglich nanokristalline Abscheidungen realisierbar waren. Amorphe Schichten konnten nach einer Wärmebehandlung bei 400 °C in einen kristallinen Zustand überführt werden. Dabei zeigte sich, dass dieser Vorgang durch

eine optimierte elementare Zusammensetzung zu verbessert werden konnte, was durch eine sequenzielle Prozessführung aus Beschichtungs- und kurzen Sputterphasen, zur Reduzierung des organischen Anteils in den Schichten, erreicht wurde.

**Optische Schichtcharakterisierung** Für beide Schichtsysteme, Zinnoxid und Zirkonioxid, konnten homogene und optisch transparente Abscheidungen auf den Substraten Glas und Polycarbonat hergestellt werden. Für den **Brechungsindex** wurden Werte zwischen  $n$ : 1,8 und 2,1 bestimmt, die von verschiedenen Faktoren beeinflusst wurden. So konnte für Prozesse mit ansteigender Leistung eine Zunahme der Werte beobachtet werden. Dabei zeigte der Einfluss der Precursortemperatur nur eine geringe bis mittlere Wirkung auf die Brechungsindizes, mit Ausnahme von Prozessen in Sauerstoff, wo bei niedrigem Monomerfluss nur geringe Schichtbildung auftrat. Der Einsatz von Inertgasen in den Prozessmischungen ermöglichte höhere Refraktärindizes im Bereich um  $n$ : 2,0.

In der Ermittlung der **Transparenz** wurde eine Abhängigkeit vom durchstrahlten Schichtvolumen (Dicke) und der Schichtzusammensetzung deutlich. Letztere wurde hauptsächlich von der Prozessgaszusammensetzung bestimmt, welche für Schichten mit hohem Sauerstoffanteil bessere Transmission erlaubte, als bei hohen Inertgaskonzentrationen.

**Mechanische Schichteigenschaften** Die mechanischen Eigenschaften der dünnen Oxidschichten wurden mittels **Nanoindentierung** charakterisiert. Für Beschichtungen auf Polycarbonat (Härte: 0,4 GPa; E-Modul: 5,1 GPa) konnte dabei eine deutliche Steigerung der mechanischen Widerstandsfähigkeit durch Schichten aus Argonprozessen nachgewiesen und eine Schichthärte von 2,2 GPa (E-Modul: 9,0 GPa) bestimmt werden. Durch die Erzeugung von Mehrlagensysteme wurde gezeigt, dass mit geeigneten Schichtdicken eine Optimierung dieser Daten erreicht und eine Härte bis zu 3,7 GPa realisiert werden konnte. Mit Mischungen von Sauerstoff und

Inertgasen in den Prozeduren wurden zudem Abstufungen der Schichthärte und eine weitere Einflussnahme auf die mechanischen Eigenschaften demonstriert.

Die Optimierung der Plasmaabscheidungen hin zu abrasionsresistenten Schichten konnte in **Scratch-Test**-Untersuchungen beschrieben werden. Durch Variation von weicheren (Sauerstoff) und härteren Schichtlagen (Argon) wurde die Wirkung und Effizienz von Gradientenschichten beschrieben und die Zunahme der mechanischen Widerstandsfähigkeit von Mehrlagensystemen nachgewiesen.

**Elektrische Schichteigenschaften** Durch thermische Behandlung von Zinnoxidschichten bei 400 °C konnte die Kristallisation und damit verbunden auch die elektrische Leitfähigkeit der Schichten eingestellt werden. Es hat sich gezeigt, dass eine Prozessführung unter Reduzierung des Kohlenstoffanteils in den Schichten nach der Kalzinierung die höchsten Leitfähigkeiten ergab. Dies wurde genutzt, um den Einsatz von Zinnoxidschichten in gas- und photosensorischen Anwendungen zu testen und die Eignung der Proben für elektrische Anwendungen zu zeigen.

## 5.2 Ausblick

In den vorliegenden Untersuchungen zur Entwicklung von Zinn- und Zirkoniumoxid-schichten auf transparenten Substraten wurde der erfolgreiche Einsatz von Metallalkoxid-Verbindungen in PECVD-Prozessen dokumentiert. Schichten mit unterschiedlichen Ausprägungen der strukturellen und funktionellen Eigenschaften wurden hergestellt und charakterisiert. Die daraus resultierenden Ergebnisse und Prozessroutinen demonstrieren das Potenzial der Plasmaunterstützten Schichterzeugung und stellen eine Grundlage für weitergehende Arbeiten dar. Die erhaltenen Erkenntnisse sollen dazu dienen in weiterführende Arbeiten und Konzepte einzufließen, deren potenzielles Themenfeld sich darstellen kann aus

- **Weiterentwicklung** der vorliegenden Prozeduren der Zinnoxid- oder der Zirkoniumoxidabscheidungen zur Vertiefung und Spezialisierung gezielter Schichtsysteme. Schwerpunkt der Entwicklung kann dabei u. a. die Analyse von Abläufen und Bedingungen der Gasphasenreaktionen durch geeignete Messmethoden (z. B. Massenspektroskopie, Optische Emissionsspektroskopie) darstellen.
- **Transfer** und Ausweitung der beschriebenen Prozessroutinen auf weitere molekulare Verbindungen. Die Untersuchung weiterer Precursoren kann dazu dienen neue Verbindungen in Plasmaprozessen zu etablieren und somit das Spektrum für funktionelle Schichten und Anwendungen zu ergänzen. Darüberhinaus kann durch Variation der Ligandensysteme die Handhabbarkeit und das Verhalten in der Gasphase modifiziert und angepasst werden.
- **Dotierung** von Schichtsystemen und Erzeugung von Gradientensystemen durch definierte Anwendung molekularer Verbindungen. Mit der kontrollierten Zumischung spezieller Precursoren können so Modifizierungen von bestehenden Plas-

maprozeduren erzielt werden, wie etwa die Entwicklung von Si/Zr- oder Si/Ti-Oxidschichten. Weiterhin können auf diesem Weg dotierte Abscheidungen für die Entwicklung von bioaktiven oder transparent leitfähigen Schichten entwickelt werden.

# 6 Experimenteller Teil

## 6.1 Synthese der molekularen Verbindungen

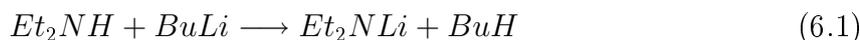
### 6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden die chemischen Synthesen an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur sowie die Handhabung der Precursoren für den Prozesseinsatz unter inerten Bedingungen (Stickstoff, Reinheit 5.0) durchgeführt. Die dazu notwendigen Lösungsmittel wurden durch Refluxieren über Natriumdraht und anschließender Destillation getrocknet.

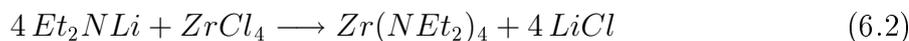
### 6.1.2 Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid

Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid [ $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ] wurde nach beschriebenem Syntheseweg unter Inertbedingungen an einer Stock'schen-Apparatur synthetisiert und aufgereinigt.<sup>165-167</sup> Entsprechend der Beschreibungen wurde hierbei zunächst durch die Metallierung von  $\text{Et}_2\text{NH}$  mit  $n\text{-BuLi}$  in Hexan die Zwischenverbindung  $\text{Et}_2\text{NLi}$  hergestellt (Gl. 6.1). Im zweiten Reaktionsschritt erfolgte unter Salzeliminierung mit  $\text{ZrCl}_4$  die Umsetzung in Toluol und THF zu  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  (Gl. 6.2), wonach die Zielverbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  schließlich durch Ligandenaustausch in der Alkoholyse von  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  mit  $\text{Bu}^t\text{OH}$  im Überschuss in Toluollösung erhalten wurde (Gl. 6.3).

Metallierung:



Salzeliminierung:



Ligandenaustausch:

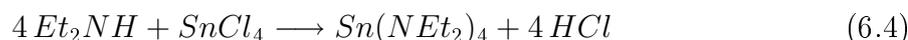


Die Verbindung lag nach Destillation als klare, farblose Flüssigkeit vor, welche unter einem dynamischem Vakuum von etwa 1 mbar bei 60 °C zum Verdampfen gebracht wurde.

### 6.1.3 Zinn-tetra-*tert*-Butoxid

Zinn-tetra-*tert*-Butoxid [Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] wurde nach beschriebenem Syntheseweg unter Inertbedingungen an einer Stock'schen-Apparatur synthetisiert und aufbereitet.<sup>168,169</sup> Die Verbindung lag nach Sublimation als weißes Pulver vor, welche unter einem dynamischen Vakuum von etwa 1 mbar bei 50 °C in die Gasphase gebracht wurde.

Metathese



Ligandenaustausch:



## 6.2 Experimentelle Voraussetzungen für die Plasmaunterstützte CVD

### Aufbau und Funktionsweise der PECVD-Anlage

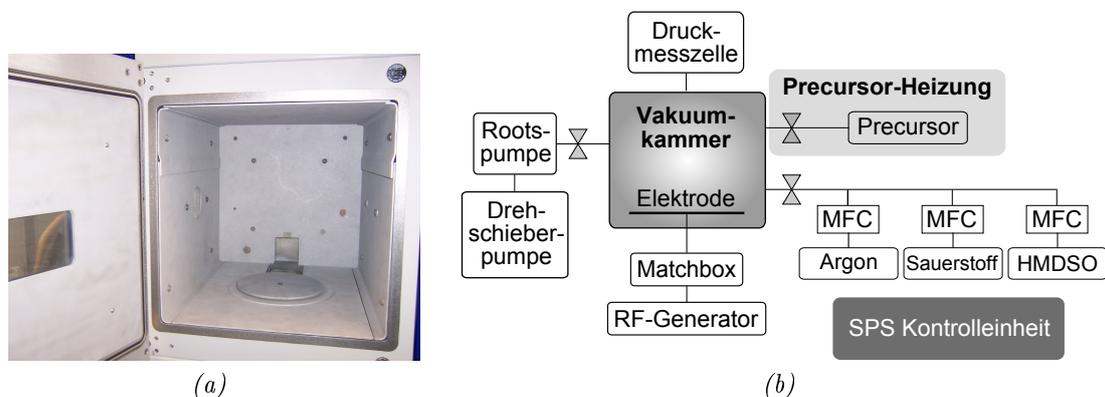


Abbildung 6.1: (a) Bild der eingesetzten Vakuummehmer und (b) schematischer Aufbau der gesamten PECVD-Anlage.

Die Abscheideprozeduren wurden in einer kommerziellen PECVD-Anlage vorgenommen (Typ: DOMINO; Fa. Plasma Electronic GmbH, Deutschland), welche standardmäßig für die Durchführung von Plasmabehandlungen oder der Abscheidung glasartiger Siliziumoxidschichten und diamantartiger Kohlenstoffschichten (DLC, diamond-like carbon) ausgerüstet war. Für den erweiterten Einsatz von metalloxidischen Precursoren im Plasmaprozess wurde zusätzlich eine beheizbare Zuleitung an die Anlage angeschlossen.

Die Anlage besitzt eine Vakuummehmer von 80 Liter Volumen mit einem asymmetrischen Elektrodenaufbau. Die gesteuerte Elektrode, auf welche die Substrate aufgelegt werden, befindet sich über dem Kammerboden angebracht, wie in Abbildung 6.1 a zu erkennen ist. Für die Erzeugung des Vakuums ist eine Kombination von Drehschieberpumpe und dazu wahlweise eine Turbomolekular- oder Wälzkolbenpumpe an den Rezipienten angeschlossen ( $p: < 0,01 \text{ Pa}$  bzw.  $< 1,0 \text{ Pa}$ ), wobei die Kontrolle des Prozessdrucks durch eine Pirani- bzw. Baratronmesszelle erfolgt. Die Radiofrequenzleistung (RF) wurde durch einen RF-Generator (13,56 MHz; Fa. Dressler, Deutschland) erzeugt, mittels einer

Matchbox angepasst und in die Kammer eingespeist.<sup>32,170</sup> Über Mass-Flow-Controller (MFC) und elektromagnetische Ventile konnte die Prozessgasversorgung mit Argon, Sauerstoff oder Helium eingestellt werden. Alle beschriebenen elektronischen Baugruppen waren durch einen Rechner mit SPS-Schnittstelle ansteuerbar und kontrollierbar, womit die Bedienung der Anlage durch Abrufen programmierter Prozeduren oder aber durch manuelle Eingabe der Prozesswerte in den Rechner betrieben werden konnte. Ausnahme stellte dabei die erwähnte zusätzlich angebaute Precursorzufuhr dar, deren Temperatur und Ventilstellungen durch den Bediener manuell kontrolliert wurden (Abb. 6.1 b).

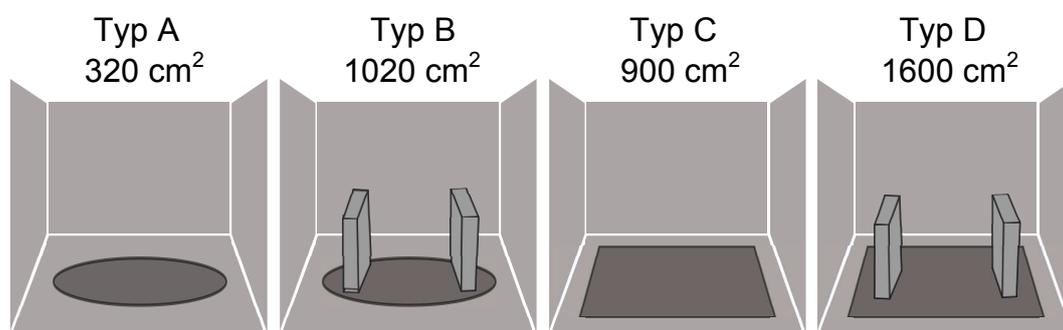


Abbildung 6.2: Darstellung von verschiedenen Ausführungen der gesteuerten Elektrode zur Modifikation der Plasmabedingungen.

Durch eine grundlegende Modifikation der Elektrodenanordnung in der Plasmakammer konnte eine Veränderung bzw. Anpassung der Konditionen im Plasmareaktor bewirkt werden (Abb. 6.2). Dies hatte zur Folge, dass für definierte Versuchsreihen eine Prozessumgebung mit „härteren“ oder „weicheren“ Abscheidungsbedingungen hinsichtlich des Energieeintrags eingestellt werden konnte. Konkret bedeutet dies, dass Einfluss auf die asymmetrische Konfiguration der Elektrodenanordnung (vgl. Abb. 2.3, S. 19) genommen wurde, indem die *Ausgangsfläche*  $A$  der ursprünglich eingebauten Elektrode (**Typ A**; rund,  $A: 320 \text{ cm}^2$ ) zum einen durch eine größere planare Ausführung ersetzt wurde (**Typ C**;  $A: 900 \text{ cm}^2$ ) oder zum anderen durch zusätzlichen Aufsatz von zwei Aluminiumblöcken vergrößert werden konnte (**Typ B**,  $A: 1020 \text{ cm}^2$ ; **Typ D**,  $A: 1600 \text{ cm}^2$ ). Die Anpassung der Elektrodenfläche hatte direkten Einfluss auf die elektrischen Kenn-

werte des Plasmaprozesses, welche in den Abbildungen 6.3 a und b für den *Self-Bias* und die *Flächenleistungsdichte* dargestellt sind. Anhand Gleichung 2.15 (S. 20) lässt sich verdeutlichen, dass Änderungen der Flächenverhältnisse signifikante Auswirkungen auf die herrschenden Potenziale und damit die Teilchenbeschleunigungen hatten. Da die Konstellationen B und C nur geringe Differenzen in den Elektrodenflächen aufwiesen, wurde die Anordnung B in den Experimenten nicht weiter berücksichtigt.

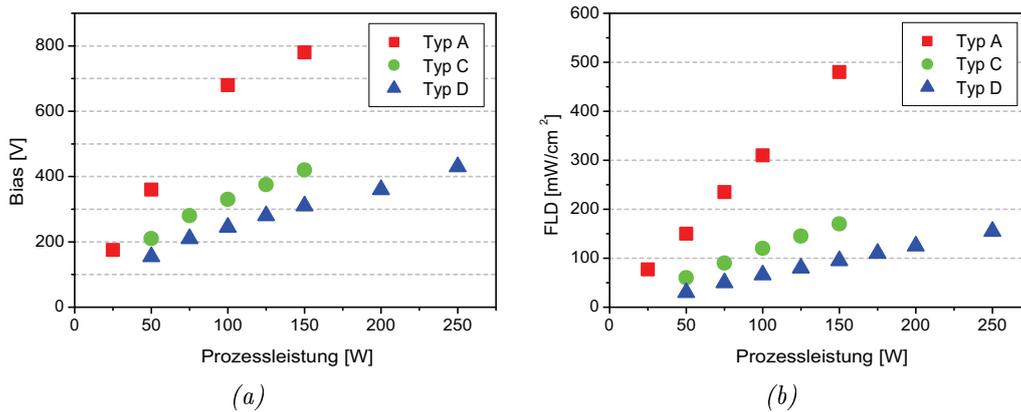


Abbildung 6.3: Darstellung von (a) Biaswerten und (b) Flächenleistungsdichten (PPD) aus dem Prozess von Zinnoxid und Zirkoniumoxid in Abhängigkeit von unterschiedlichen Elektrodenausführungen.

Es ist zu erkennen, dass für den ursprünglichen Kammeraufbau mit kleiner, runder Elektrode (Typ A) bereits bei durchschnittlichen Plasmaleistungen bis ca. 100 Watt hohe Biasspannungen erreicht wurden und damit ein intensiver energetischer Partikelbeschuss auf die Substrate wirkte. So wurde bei einem Prozess von 150 Watt bereits der vom Hersteller festgelegte Grenzwert der Bias-Spannung von 850 Volt angenähert, was für das Ziel der Schichtabscheidung unter Verwendung der beschriebenen metallorganischen Precursoren ungeeignet war und sich mit höherem Schichtabtrag auswirkte. In der Literatur wird dieses Phänomen als *growth-etch-competition* beschrieben, welches für ein effizientes Schichtwachstum folglich so zu kontrollieren ist, dass Fragmentierung der Gasspezies und Abscheidung der Partikel in einem richtigen Verhältnis zueinander stehen.<sup>54–56,81</sup>

Als Lösung wurde eine Elektrode mit einer vergrößerten, quadratischen Grundfläche (Typ C) sowie die optionale Aufstellung von Aluminiumquadraten auf diese Elektrode gewählt (Typ D). Aus Abbildung 6.3 ist zu erkennen, dass mit diesem Aufbau ein Prozessfenster von 50 bis 200 Watt und den damit gekoppelten Biaswerten von 200 bis maximal 500 Volt definiert werden konnte. Einhergehend mit dem gewählten Aufbau ist eine Reduzierung der Flächenleistungsdichte von maximal  $500 \text{ mW/cm}^2$  auf  $200 \text{ mW/cm}^2$ . Folglich konnten mit der Veränderung der Leistungsdichte über die Elektrodenfläche zusätzlich zu der Steuerung der Plasmaleistung an sich **harte** oder **weiche** Prozessbedingungen definiert werden, wie sie auch in den unterschiedlichen Wachstumsmodellen für Vakuumbeschichtungen diskutiert werden (vgl. Kapitel 2.1.5).

## 6.3 Prozessführung und Parameter

Die im PECVD-Prozess erhaltenen Dünnschichten aus Zirkoniumoxid und Zinnoxid wurden durch die Wahl und Optimierung der steuerbaren, externen Prozessparameter eingestellt. Bestimmende Einflussgrößen auf die Plasmaentladung, u. a. ob ein Plasma beschichtend oder ätzend ist, sind hauptsächlich die Gasart und die Zusammensetzung der Gasphase, die eingebrachte Leistung, das Biaspotenzial und der Gesamtprozessdruck, aber auch der Aufbau von Rezipient und Elektrode.

**Precursor:** Für die Untersuchungen neuartiger Prozeduren in der Plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung wurden die beiden Alkoxide Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid und Zinn-tetra-*tert*-Butoxid eingesetzt (s. a. Abschnitt 2.2.4). Nach der Synthese und Reinigung lagen die Precursoren als klare Flüssigkeit ( $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ) bzw. pulveriger Feststoff ( $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ) vor und wurden in Glaskolben unter Inertbedingungen gehalten, um an die Plasmaanlage angeschlossen zu werden. Die Zuführung in den Plasmaprozess erfolgte über die Regelung der Precursortemperatur

( $T_P$ ) zur Einstellung eines konstanten Flusses von reinem Precursorgas ohne einen zusätzlichen Einsatz von Trägergas.

**Precursortemperatur  $T_P$ :** Der Monomerfluss der chemischen Vorstufen wurde durch Erwärmen der Vorlage in Intervallen von 5 °C zwischen 40 und 60 °C für die Zirkoniumoxidvorstufe und zwischen 50 und 60 °C für die Zinnoxidverbindung eingestellt. Die Heizung des Precursorkolbens zur genauen Kontrolle von  $T_P$  erfolgte durch ein Wasserbad auf einem Magnetrührer, ergänzt durch ein Heizband für die Temperierung der metallischen Zuleitung zum Rezipienten.

**Elektrodengröße:** Für die Wahl der Elektroden standen zwei unterschiedliche Größen zur Verfügung, durch deren Einsatz eine Variation des Flächenverhältnisses zwischen Kathode und Anode ermöglicht werden konnte (vgl. Abb. 6.2). Dies hatte zum Ziel, bei vergleichbarer Leistungseinkopplung mit größerer(kleinerer) Elektrodenfläche einen niedrigeren(höheren) Bias-Wert zu erhalten und folglich Anpassungen der beiden Parameter *Prozessleistung* und resultierendem *Plasmapotential (Bias)* einstellen zu können (vgl. Abb. 6.3). Darüberhinaus konnte die Elektrodenfläche durch Platzieren von Aluminiumblöcken erweitert werden. Die Durchführung der Zirkoniumoxidprozesse wurde vornehmlich auf Elektroden des Typs A und C vorgenommen, wogegen Zinnoxid auf den Anordnungen C und D hergestellt wurde.

**Prozesszeiten:** Die Abscheidungen wurden typischerweise in Bereichen von 20 bzw. 30 Minuten gehalten, wogegen für die Ermittlung von Abscheideraten und für Proben zur XRD-Charakterisierung auch Prozesszeiten über einer Stunde gewählt wurden.

**Prozessgase:** Den größten Anteil im Gasgemisch der PECVD-Prozeduren machten die Prozessgase Sauerstoff, Argon oder Helium sowie Mischungen von diesen aus, wodurch ein Druck von ca. 1,5 bis 2,0 Pa im Prozessraum eingestellt wurde. Die an-

schließende Einleitung des Precursorstroms in die Kammer brachte eine Erhöhung von 0,1 bis 0,2 Pa. Neben der Aufrechterhaltung des erforderlichen Prozessdrucks nahmen die zugeleiteten Prozessgase auch Einfluss auf die Schichtbildung, was bedeutet, dass generell je nach eingesetztem *Reaktivgas* (z. B.  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $C_xH_y$ ) oder *Inertgas* (z. B.  $Ar$ ,  $He$ ) durch die elementare Zusammensetzung der Gasphasen Einfluss auf den Schichtaufbau genommen werden kann.

**Substrate:** Als Substratmaterialien wurden speziell die Abscheidungen der funktionellen Schichten auf transparentem Polycarbonat und Glassubstraten (Float- und Quarzglas) untersucht. Für spezifische Untersuchungen wurden Prozesse auf Silizium und Stahl durchgeführt.

**Plasmaleistung / Substratbias:** PECVD-Abscheidungen der metallorganischen Precursoren wurden bei *niedrigen* (25 Watt), *mittleren* (50-80 Watt) und *hohen* Leistungen (100-150 Watt) vorgenommen. Diese Einteilung richtete sich vor allem nach dem leistungsabhängigen Betrag des *Self-Bias*, welcher in den vorliegenden Untersuchungen in einem Bereich von 100 bis 500 V gehalten wurde (s. a. Kapitel 2.1.2 und 6.2).

**Sequenzieller Prozess:** Neben der Untersuchung definierter Parameter zur Optimierung der Schichtstruktur in kontinuierlichen Prozessen wurde durch die Kombination von Beschichtungs- und Sputtersequenzen während einer Plasmaabscheidung ein Weg gewählt, um prozesstechnisch Einfluss auf die Qualität und Kompaktheit der Schichten zu nehmen. Konkret wurde dabei im Wechsel nach 5 Minuten Beschichtungszeit die Precursorzufuhr geschlossen und für 30 Sekunden eine einfache Plasmabehandlung der vorliegenden Teilschicht bei 35 bzw. 125 Watt durchgeführt (Ar- oder He-Sputtern). Anschließend wurde die ursprüngliche Beschichtungsse-

quenz fortgesetzt und somit über iterative Abscheidungen Prozesse, beispielsweise über 20 oder 60 Minuten, durchgeführt.

Als Referenz wurde eine Abscheidung mit einer definiert ausgeprägten, granularen Struktur gewählt, wie sie in Abbildung 3.14 beschrieben ist ( $O_2$ : 20 sccm, Ar: 5 sccm, 50 W, 60 °C).

## 6.4 Eingesetzte analytische Methoden

**REM** Untersuchungen von Morphologie und Querschnitten der hergestellten Oxidbeschichtungen wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie an den Geräten JSM-6400F der Firma JEOL sowie NOVA NanoSEM 430 des Herstellers FEI vorgenommen. Wegen der geringen Leitfähigkeit wurden die Proben für die Messungen mit einer dünnen Goldschicht besputtert (20 bis 30 s, 10 mA).

**AFM** Die Charakterisierung der Schichttopographien erfolgte an einem Rasterkraftmikroskop XE-100 SPM von Park Systems Corp. im *Non-Contact*-Mode unter Verwendung von Standard Silizium-Cantilevern mit einem Spitzenradius von 10 nm.

**FTIR** Aufnahmen von Infrarotspektren wurden an einem Raman- und FT-IR-Mikroskop des Typs LabRAM Aramis von HORIBA Jobin-Yvon durchgeführt.

**UV-Vis** Die Untersuchungen der Transmissionseigenschaften von Zinnoxid- und Zirkoniumoxidschichten wurden an einem UV/Vis/NIR-Spektrometer CARY 5000 von Varian (Shropshire, U.K.) vorgenommen.

**XRD** Die Analyse der Phasenzusammensetzung der Plasmaschichten erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie an einem Diffraktometer der Firma Siemens (D-500) unter Verwendung von  $CuK_\alpha$ -Strahlung bei Einstrahlwinkeln von  $0,5^\circ$  bis  $1,0^\circ$  zwischen Substrat und Strahlungsquelle.

**XPS** Die Analysen der chemischen Schichtzusammensetzung wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an einem Surface Science Instrument (SSI, M-Probe) mit monochromer  $AlK_{\alpha}$ -Strahlung (1486,6 eV) unter einer Auflösung von 0,8 eV aufgenommen.

**Ellipsometer** Zur optischen Bestimmung der Schichtdicken sowie der Ermittlung der Brechungsindizes wurde ein Ellipsometer ESM-300 der Firma Woollam bei variablen Einstrahlwinkeln von  $60^{\circ}$ ,  $65^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  eingesetzt. An den transparenten Substraten wurde zur Reduzierung der Reflektion die Rückseite mit Schleifpapier aufgeraut und schwarz eingefärbt. Die Bestimmung der Brechungsindizes der Schichten erfolgte bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{ref}: 545\text{ nm}$ .

**Profilometer** Das Profilometer Tencor P-10 Surface Profiler der Firma Tencor Instruments mit einem Spitzenradius von  $12,5\ \mu\text{m}$  wurde als Referenzmethode zur mechanischen Bestimmung von Proben mit höheren Schichtdicken eingesetzt.

**Nanoindenter** Nanointentierung der Dünnschichten wurde an einem Hysitron *Triboscope* mit kombiniertem Digital Instruments *Nanoscope* mit einer Berkovich-Diamantspitze durchgeführt. Die Belastung wurde dabei kontinuierlich auf eine Maximallast von  $100\ \mu\text{N}$  erhöht, danach folgte eine kurze Haltephase bei konstanter Kraft und nachfolgend die Entlastung der Schicht mit einer weiteren kurzen Haltephase bei  $10\ \mu\text{N}$ .

**Scratchtest** Zur Untersuchung des Ritzwiderstandes und der Hafteigenschaften der Schichten wurde ein Nanoscratch-Tester der Firma CSEM mit einer Rockwell-Diamantspitze (Spitzenradius  $2\ \mu\text{m}$ ) als Indenter eingesetzt. Für den Test der mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Zirkoniumoxidschichten wurden Messungen an einem Nanoscratchtester unter dynamischer Belastung durchge-

führt. Die Ritzlänge wurde dabei auf 1 cm festgelegt und die Beanspruchung der Schicht während der lateralen Belastung von 0 bis 40 mN gesteigert.

**Elektrische Charakterisierung** Die Analysen zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit wurden mittels einer KEITHLEY Source Measure Unit 2400 nach der *van der Pauw*-Methode vorgenommen. Die Proben wurden in eine geschlossenen Messzelle eingebaut, womit die Kontrolle konstanter Arbeitstemperaturen und das Einbringen definierter Gasmischungen möglich war. Zur Charakterisierung der Leitfähigkeit getemperter Zinnoxidproben wurden quadratische Stücke mit 1 cm Kantenlänge angefertigt, welche mit Silberdraht kontaktiert und in den 4-Punkt Messversuchen eingesetzt wurden.

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\alpha$ .....	Ionisationsgrad
$\epsilon_0$ .....	Elektrische Feldkonstante
$\lambda$ .....	Mittlere freie Weglänge
$\lambda_D$ .....	Debye-Länge
$\lambda_{\text{ref}}$ .....	Gewählte Referenzwellenlänge für optische Kenngrößen
$\nu$ .....	Stoßfrequenz
$\omega_p$ .....	Plasmafrequenz
$\bar{v}$ .....	Durchschnittliche Molekülgeschwindigkeit
$\rho_{\text{el}}$ .....	Spezifischer Widerstand
$\sigma$ .....	Kollisionswirkungsquerschnitt
$\tau$ .....	Mittlere Zeit zwischen Teilchenkollisionen
$n$ .....	Brechungs-/Refraktäriindex
A .....	Fläche
a.u. ....	willkürliche Einheit ( <i>arbitrary unit</i> )
AFM .....	Rasterkraftmikroskopie
APCVD .....	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
atm% .....	Atomprozent
BE .....	Bindungsenergie
c .....	Konstante
CCP .....	Kapazitiv gekoppeltes Plasma ( <i>Capacitive Coupled Plasma</i> )
$\text{cm}^{-1}$ .....	Wellenzahl
cp .....	Composite Parameter
CVD .....	Chemische Gasphasenabscheidung ( <i>Chemical Vapor Deposition</i> )
DC .....	Gleichstrom
e .....	Elementarladung
eV .....	Elektronenvolt
FLD .....	Flächenleistungsdichte
FTIR .....	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie

GHz	.....	Gigahertz
Gl.	.....	Gleichung
$h_c$	.....	Kontakttiefe
HF	.....	Hochfrequenz
HMDSO	.....	Hexamethyldisiloxan
Hz	.....	Hertz
ICP	.....	Induktiv gekoppeltes Plasma ( <i>Inductive Coupled Plasma</i> )
K	.....	Kelvin
$k\Omega$	.....	Kiloohm
$k_B$	.....	Boltzmannkonstante
Kap.	.....	Kapitel
kHz	.....	Kilohertz
LPCVD	.....	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
M	.....	Metall
$m_e$	.....	Masse des Elektrons
MFC	.....	Mass Flow Controller
MHz	.....	Megahertz
MOCVD	.....	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
MW	.....	Mikrowelle
$n$	.....	Dichte
$n_i$	.....	Plasmadichte
$N_D$	.....	Ladungsträgerzahl
NI	.....	Nanoindentierung
nm	.....	Nanometer
OES	.....	Optische Emissionsspektroskopie
p	.....	Druck
Pa	.....	Pascal
PC	.....	Polycarbonat
PECVD	.....	Plasmaunterstützte Chemische Gasphasenabscheidung ( <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> )
ppm	.....	Parts per Million
PVD	.....	Physikalische Gasphasenabscheidung ( <i>Physical Vapor Deposition</i> )
R	.....	Elektrischer Widerstand
$R_a$	.....	Durchschnittliche Rauigkeit
REM	.....	Rasterelektronenmikroskop

RF .....	Radiofrequenz
sccm .....	Standard Kubikzentimeter pro Minute
SnO <sub>x</sub> .....	Zinnoxid
SZM .....	Structure Zone Model
T .....	Temperatur
T <sub>e</sub> .....	Elektronentemperatur
T <sub>i</sub> .....	Ionentemperatur
T <sub>p</sub> .....	Precursortemperatur
TCO .....	Transparent Conductive Oxide
TEM .....	Transmissionselektronenmikroskop
U <sub>B</sub> .....	Biasspannung
UV .....	Ultraviolett
V .....	Volt
W .....	Watt
XPS .....	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD .....	Röntgendiffraktometrie
ZrO <sub>x</sub> .....	Zirkoniumoxid

# Literaturverzeichnis

- [1] Schulz, U. *Metalloberfläche* **2009**, 63(1-2), 15–18.
- [2] Angelini, E.; Grassini, S.; Plano, S.; Micucci, E.; Fracassi, F.; Palumbo, F. *la metallurgia italiana* **2006**, 4, 15–20.
- [3] Chu, P. K. *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203(17-18), 2793–2798.
- [4] Klimek, K.; Gebauer-Teichmann, A.; Kaestner, P.; Rie, K.-T. *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201(9-11), 5628–5632.
- [5] Mathur, S.; Hao, S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 4; American Scientific Publishers, **2004**.
- [6] Braithwaite, N. S. J. *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, 9(4), 517–527.
- [7] Sun, F.; Sturgeon, R. E. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, 14, 901–912.
- [8] Cho, B.-O.; Wang, J.; Chang, J. P. *Journal of Applied Physics* **2002**, 92(8), 4238–4244.
- [9] Baronova, E. O.; Vikhrev, V. V. *Contributions to Plasma Physics* **2010**, 50(3-5), 313–318.
- [10] Uhm, H. S.; Choi, E. H.; Cho, G. *Japanese Journal of Applied Physics* **2001**, 40, 3429–3430.
- [11] Goto, M.; Sawada, K.; Fujimoto, T. *Physics of Plasmas* **2002**, 9(10), 4316–4324.
- [12] Fantz, U.; Lotter, A. *Physik in unserer Zeit* **2002**, 33(1), 16–19.
- [13] Gougousi, T.; Golde, M. F.; Johnsen, R. *Chemical Physics Letters* **1997**, 265(3-5), 399–403.

- [14] Grill, A. *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals To Applications*; IEEE Computer Society Press, **1994**.
- [15] Yan, X.; Lin, Y.; Huang, R.; Hang, W.; Harrison, W. W. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*(4), 534–543.
- [16] Morris, J. C.; Krey, R. U.; Bach, G. R. *Physics Review* **1967**, *159*(1), 113–119.
- [17] Sinha, B. K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1980**, *13*(7), 1253–1265.
- [18] Pu, Y.-K.; Guo, Z.-G.; Kang, Z.-D.; Ma, J.; Guan, Z.-C.; Zhang, G.-Y.; Wang, E.-G. *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*(3), 459–464.
- [19] Snyder, S. C.; Reynolds, L. D.; Fincke, J. R.; Lassahn, G. D.; Grandy, J. D.; Repetti, T. E. *Physical Review E* **1994**, *50*(1), 519–525.
- [20] Feinberg, B.; Gross, R. A. *Journal of Nuclear Materials* **1974**, *53*, 111–114.
- [21] Perraut, S.; Roux, A. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* **1975**, *37*(3), 407–418.
- [22] Galechyan, G. A. *Laser Physics* **1995**, *5*(4), 731–732.
- [23] Inspektor-Koren, A. *Surface and Coatings Technology* **1987**, *33*, 31–48.
- [24] Pulker, H. K. *Vakuum in Forschung und Praxis* **1995**, *1*, 11–15.
- [25] Chapman, B. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*; John Wiley & Sons, **1980**.
- [26] Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*; John Wiley & Sons, **2005**.
- [27] Ostrikov, K. *Reviews of Modern Physics* **2005**, *77*(2), 489–511.
- [28] Bogaerts, A.; Neyts, E.; Gijbels, R.; van der Mullen, J. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2002**, *57*(4), 609–658.
- [29] Schram, D. C. *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*(3), 369–380.
- [30] Hess, D. W. *Annual Review of Materials Science* **1986**, *16*, 163–183.
- [31] Veprek, S. *Thin Solid Films* **1985**, *130*(1-2), 135–154.

- [32] Ganguli, A.; Tarey, R. D. *Current Science* **2002**, *83*(3), 279–290.
- [33] Kersten, H.; Deutsch, H.; Steffen, H.; Kroesen, G. M. W.; Hippler, R. *Vacuum* **2001**, *63*, 385–431.
- [34] Sherman, A. *Thin Solid Films* **1984**, *113*(2), 135–149.
- [35] Musil, J.; Kadlec, S.; Vyskocil, J.; Poulek, V. *Surface and Coatings Technology* **1989**, *39-40*(Part 1), 301–314.
- [36] Schneider, J. M.; Rohde, S.; Sproul, W. D.; Matthews, A. *Journal of Physics D-applied Physics* **2000**, *33*(18), R173–R186.
- [37] Reichelt, K.; Jiang, X. *Thin Solid Films* **1990**, *191*(1), 91–126.
- [38] Matthews, A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2003**, *21*(5), S224–S231.
- [39] Pelletier, J.; Anders, A. *IEEE Transactions On Plasma Science* **2005**, *33*(6), 1944–1959.
- [40] Bunshah, R. F.; Deshpandey, C. V. *Surface and Coatings Technology* **1986**, *27*(1), 1–21.
- [41] Li, G.; Wang, B.; Liu, Y.; Tan, T.; Song, X.; Yan, H. *Applied Surface Science* **2008**, *255*(5, Part 2), 3112–3116.
- [42] Levchuk, D. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*(13), 6071–6077.
- [43] Subhash, G.; Hittepole, P.; Maiti, S. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *30*(3), 689–697.
- [44] Preauchaat, B.; Drawin, S. *Surface and Coatings Technology* **2001**, *142-144*, 835–842.
- [45] Guillou, L.; Supiot, P.; Le Courtois, V. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*(17), 4233–4241.
- [46] Grüniger, A.; Bieder, A.; Sonnenfeld, A.; von Rohr, P. R.; Müller, U.; Hauert, R. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*(14-15), 4564–4571.
- [47] Griffiths, H.; Xu, C.; Barrass, T.; Cooke, M.; Iacopi, F.; Vereecken, P.; Esconjauregui, S. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*(22-23), 9215–9220.

- [48] Bucher, V. *Galvanotechnik* **2006**, *4*, 814–818.
- [49] Giangregorio, M. M.; Losurdo, M.; Capezzuto, P.; Bruno, G. *Applied Surface Science* **2009**, *255*(10), 5396–5400.
- [50] Cho, J. S.; Han, S.; Kim, K. H.; Beag, Y. W.; Koh, S. K. *Thin Solid Films* **2003**, *445*(2), 332–341.
- [51] Jaleh, B.; Parvin, P.; Sheikh, N.; Hajivaliei, M.; Hasani, E. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*(17-18), 2759–2762.
- [52] McKenzie, D. R.; McFall, W. D.; Sainty, W. G.; Yin, Y.; Durandet, A.; Boswell, R. W. *Surface and Coatings Technology* **1996**, *82*(3), 326–333.
- [53] Shim, J.; Yoon, H. G.; Na, S.-H.; Kim, I.; Kwak, S. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*(13), 2844–2849.
- [54] Ambrosone, G.; Bruno, G.; Capezzuto, P.; Cicala, G.; Oscia, C. *Philosophical Magazine Part B* **2000**, *80*(4), 487–496.
- [55] Cavallotti, C.; Di Stanislao, M.; Carra, S. *Progress In Crystal Growth and Characterization of Materials* **2004**, *48-9*, 123–165.
- [56] Favia, P.; Lamendola, R.; d’Agostino, R. *Plasma Sources Science and Technology* **1992**, *1*(1), 59–66.
- [57] Rovagnati, B.; Mashayek, F. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*(6), 063303–7.
- [58] Thornton, J. A. *Thin Solid Films* **1983**, *107*(1), 3–19.
- [59] Thornton, J. A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1986**, *4*(6), 3059–3065.
- [60] Movchan, B. A.; Demchishin, A. V. *Physics of Metals and Metallography* **1969**, *28*, 83–89.
- [61] Hess, D. W.; Graves, D. B. *Plasma-Enhanced Etching and Deposition*, Vol. 221 of *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, **1989**.
- [62] Bucher, V. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2007**, *19*(S1), 7–11.
- [63] Zhang, X. D.; Zhang, F. R.; Amanatides, E.; Mataras, D.; Zhao, Y. *Thin Solid Films* **2008**, *516*(20), 6912–6918.

- [64] Teshima, K.; Inoue, Y.; Sugimura, H.; Takai, O. *Thin Solid Films* **2002**, *420-421*, 324–329.
- [65] Pihan, S.; Tsukruk, T.; Förch, R. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *203*(13), 1856–1862.
- [66] Sajejev, U. S.; Joseph Mathai, C.; Saravanan, S.; Ashokan, R. R.; Venkatachalam, S.; Anantharaman, M. R. *Bulletin of Material Science* **2006**, *29*(2), 159–163.
- [67] Hallil, A.; Despax, B. *Thin Solid Films* **2000**, *358*(1-2), 30–39.
- [68] Gordiets, B. F.; Andujar, J. L.; Corbella, C.; Bertran, E. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **2005**, *35*(3), 505–511.
- [69] Thornton, J. A. *Annual Review of Materials Science* **1977**, *7*(1), 239–260.
- [70] Dumay, B.; Finot, E.; Theobald, M.; Legaie, O.; Durand, J.; Baclet, P.; Goudonnet, J. P. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*(11), 6572–6581.
- [71] Rouessac, V. *Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>:H et autres membranes poreuses* PhD thesis, Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc, **2007**.
- [72] Hegemann, D.; Schütz, U.; Fischer, A. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200*(1-4), 458–462.
- [73] Kim, M. T. *Thin Solid Films* **1999**, *347*(1-2), 99–105.
- [74] Mraz, S.; Schneider, J. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2006**, *26*(2), 197–203.
- [75] Rosen, J.; Mraz, S.; Kreissig, U.; Music, D.; Schneider, J. M. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2005**, *25*(4), 303–317.
- [76] Rosen, J.; Anders, A.; Mraz, S.; Atiser, A.; Schneider, J. M. *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, 123303–7.
- [77] Rosen, J.; Persson, P.; Ionescu, M.; Pigott, J.; McKenzie, D.; Bilek, M. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2007**, *27*(5), 599–608.

- [78] Snyders, R.; Jiang, K.; Music, D.; Konstantinidis, S.; Markus, T.; Reinholdt, A.; Mayer, J.; Schneider, J. M. *Surface and Coatings Technology* **2009**, *204*(1-2), 215–221.
- [79] Wallin, E.; Munger, E. P.; Chirita, V.; Helmersson, U. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*(12), 125302.
- [80] Tong, G. B.; Gani, S. M. A.; Muhamad, M. R.; Rahman, S. A. *Thin Solid Films* **2009**, *517*(17), 4945–4949.
- [81] Cola, B. A.; Karru, R.; Cheng, C.; Xu, X.; Fisher, T. *IEEE Transactions on components and packaging technologies* **2008**, *31*(1), 45–53.
- [82] Choi, I. H.; Barrat, S.; Bauer-Grosse, E. *Diamond and Related Materials* **2003**, *12*(3-7), 361–364.
- [83] Fantz, U. *Plasma Sources Science and Technology* **2006**, *15*(4), S137–S147.
- [84] Crintea, D. L.; Czarnetzki, U.; Iordanova, S.; Koleva, I.; Luggenhölscher, D. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*(4), 045208.
- [85] Hoffmann, V.; Kasik, M.; Robinson, P. K.; Venzago, C. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *381*(1), 173–188.
- [86] Bhaduri, A.; Kole, A.; Chaudhuri, P. *physica status solidi (c)* **2010**, *7*(3-4), 774–777.
- [87] Kaneko, T.; Miyakawa, N.; Sone, H.; Yamazaki, H. *Journal of the Japanese Association of Crystal Growth* **1999**, *26*(2), 98–103.
- [88] Kaneko, T.; Nemoto, D.; Horiguchi, A.; Miyakawa, N. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *275*(1-2), e1097–e1101.
- [89] Ortiz, A.; Alonso, J. C.; Garcia, M.; Toriz, J. *Semiconductor Science and Technology* **1996**, *11*(2), 243–247.
- [90] Raniero, L.; Ferreira, I.; Pimentel, A.; Goncalves, A.; Canhola, P.; Fortunato, E.; Martins, R. *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 295–298.
- [91] Dapkus, P. D. *Annual Review of Materials Science* **1982**, *12*(1), 243–269.
- [92] Bryant, W. A. *Journal of Materials Science* **1977**, *12*(7), 1285–1306.

- [93] Choy, K. L. *Progress in Materials Science* **2003**, *48*(2), 57–170.
- [94] Fahlman, B. D. *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*(10), 1021–1033.
- [95] Mathur, S.; Sivakov, V.; Shen, H.; Barth, S.; Cavelius, C.; Nilsson, A.; Kuhn, P. *Thin Solid Films* **2006**, *502*(1-2), 88–93.
- [96] Mathur, S.; Altmayer, J.; Shen, H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, *630*(12), 2042–2048.
- [97] Mathur, S.; Ruegamer, T.; Grobelsek, I. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*(1), 42–47.
- [98] Mathur, S.; Barth, S.; Shen, H. *Chemical Vapor Deposition* **2005**, *11*(1), 11–16.
- [99] Mathur, S.; Shen, H.; Donia, N.; Rügamer, T.; Sivakov, V.; Werner, U. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*(31), 9746–9752.
- [100] Mathur, S.; Veith, M.; Ruegamer, T.; Hemmer, E.; Shen, H. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1304–1312.
- [101] Zhang, Z.; Shakerzadeh, M.; Tay, B.; Li, X.; Tan, C.; Lin, L.; Guo, P.; Feng, T.; Sun, Z. *Applied Surface Science* **2009**, *255*(12), 6404–6407.
- [102] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin - New York, 101 ed., **1985**.
- [103] Manicone, P. F.; Rossi Iommetti, P.; Raffaelli, L. *Journal of Dentistry* **2007**, *35*(11), 819–826.
- [104] Nawrocki, J.; Rigney, M.; McCormick, A.; Carr, P. *Journal of Chromatography A* **1993**, *657*(2), 229–282.
- [105] Piconi, C.; Maccauro, G. *Biomaterials* **1999**, *20*(1), 1–25.
- [106] Walawalkar, M. G.; Kottantharayil, A.; Rao, V. R. *Synthesis and Reactivity In Inorganic Metal-organic and Nano-metal Chemistry* **2009**, *39*(6), 331–340.
- [107] Moslang, A.; Adelhelm, C.; Heidinger, R. *International Journal of Materials Research* **2008**, *99*(10), 1045–1054.
- [108] Vagkopoulou, T.; Koutayas, S. O.; Koidis, P.; Strub, J. R. *European Journal of Esthetic Dentistry* **2009**, *4*(2), 130–51.

- [109] Nakamura, K.; Kanno, T.; Milleding, P.; Ortengren, U. *International Journal of Prosthodontics* **2010**, *23*(4), 299–309.
- [110] Kokubo, T.; Kim, H.-M.; Kawashita, M.; Nakamura, T. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2004**, *15*, 99–107.
- [111] Ormerod, R. M. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*(1), 17–28.
- [112] Vandrish, G. *Advanced Ceramic Materials* **1996**, *122*, 185–224.
- [113] Eranna, G.; Joshi, B. C.; Runthala, D. P.; Gupta, R. P. *Critical Reviews In Solid State and Materials Sciences* **2004**, *29*(3-4), 111–188.
- [114] Chen, L. B. *Surface Review and Letters* **2006**, *13*(5), 535–544.
- [115] Cao, X. Q.; Vassen, R.; Stoeber, D. *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, *24*(1), 1–10.
- [116] Batzill, M.; Diebold, U. *Progress in Surface Science* **2005**, *79*, 47–154.
- [117] Rhee, S.-W.; Yun, D.-J. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*(45), 5437–5444.
- [118] Qiao, Q.; Beck, J.; Lumpkin, R.; Pretko, J.; Mcleskey, J. T. J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*(7-8), 1034–1040.
- [119] Granqvist, C. G. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*(17), 1529–1598.
- [120] Chopra, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V. *Progress in Photovoltaic Research and Applications* **2004**, *12*, 69–92.
- [121] Kolmakov, A.; Moskovits, M. *Annual Review of Materials Research* **2004**, *34*(1), 151–180.
- [122] Albonetti, S.; Blanchard, G.; Burattin, P.; Cavani, F.; Masetti, S.; Trifiro, F. *Catalysis Today* **1998**, *42*(3), 283–295.
- [123] Fuller, M. J.; Warwick, M. E. *Journal of Catalysis* **1973**, *29*(3), 441–450.
- [124] Tiemann, M. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*(30), 8376–8388.
- [125] Comini, E.; Sberveglieri, G. *Materials Today* **2010**, *13*(7-8), 36–44.

- [126] Barth, S.; Hernandez-Ramirez, F.; Holmes, J. D.; Romano-Rodriguez, A. *Progress in Materials Science* **2010**, *55*(6), 563–627.
- [127] Barsan, N.; Koziej, D.; Weimar, U. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *121*(1), 18–35.
- [128] Cho, B.-O.; Lao, S.; Sha, L.; Chang, J. P. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2001**, *19*(6), 2751–2761.
- [129] Fonash, S. J. *IBM Journal of Research and Development* **1999**, *43*(1-2), 103–107.
- [130] Hurley, R. E.; Gamble, H. S. *Vacuum* **2001**, *63*(4), 627–639.
- [131] Mattox, D. M. *Plating and Surface Finishing* **2001**, *88*(5), 106–108.
- [132] Wagatsuma, K.; Hirokawa, K. *Analytical Sciences* **1993**, *9*, 83–88.
- [133] Jonkers, J.; van de Sande, M.; Sola, A.; Gamero, A.; van der Mullen, J. *Plasma Sources Science and Technology* **2003**, *12*, 30–38.
- [134] Fuhs, W.; Gall, S.; Rau, B.; Schmidt, M.; Schneider, J. *Solar Energy* **2004**, *77*, 961–968.
- [135] Jin, Z.; Bhat, G. A.; Yeung, M.; Kwok, H. S.; Wong, M. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*(1), 194–200.
- [136] Voutsas, A. T. *Applied Surface Science* **2003**, *208-209*, 250–262.
- [137] Nast, O.; Hartmann, A. J. *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*(2), 716–724.
- [138] Wong, T. K. S.; Liu, B.; Narayanan, B.; Ligatchev, V.; Kumar, R. *Thin Solid Films* **2004**, *462-463*, 156–160.
- [139] Lee, W. G.; Woo, S. I.; Kim, J. C.; Choi, S. H.; Oh, K. H. *Thin Solid Films* **1994**, *237*, 105–111.
- [140] Martinet, C.; Paillard, V.; Gagnaire, A.; Joseph, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *216*, 77–82.
- [141] Hampden-Smith, M. J.; Kodas, T. T. *Chemical Vapor Deposition* **1995**, *1*(1), 8–23.
- [142] Vallee, C.; Goulet, A.; Granier, A.; van der Lee, A.; Durand, J.; Marliere, C. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *272*, 163–173.

- [143] Alayo, M. I.; Pereyra, I.; Scopel, W. L.; Fantini, M. C. A. *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 154–161.
- [144] Dominguez, C.; Rodriguez, J. A.; Munoz, F. J.; Zine, N. *Vacuum* **1999**, *52*, 395–400.
- [145] Cho, B.-O.; Lao, S. X.; Chang, J. P. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*(11), 9345–9351.
- [146] Koltunski, L.; Devine, R. A. B. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*(3), 320–322.
- [147] Bachiller-Baeza, B.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 3556–3564.
- [148] Hertl, W. *Langmuir* **1989**, *5*, 96–100.
- [149] Bera, M. K.; Chakraborty, S.; Saha, S.; Paramanik, D.; Varma, S.; Bhattacharya, S.; Maiti, C. K. *Thin Solid Films* **2006**, *504*, 183–187.
- [150] Grehk, T. M.; Engkvist, J.; Bexell, U.; Richter, J. H.; Karlsson, P. G.; Sandell, A. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 875–879.
- [151] Cocke, D. L.; Owens, M. S. *Applied Surface Science* **1988**, *31*, 471–476.
- [152] Gottardi, G.; Laidani, N.; Micheli, V.; Bartali, R.; Anderle, M. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*(11), 2332–2337.
- [153] Kumar, S.; Dixit, P. N.; Sarangi, D.; Bhattacharyya, R. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*(7), 3866–3876.
- [154] Losurdo, M.; Barreca, D.; Capezzuto, P.; Bruno, G.; Tondello, E. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *151-152*, 2–8.
- [155] Zhou, H.; Kim, H. K.; Shi, F. G.; Zhao, B.; Yota, J. *Microelectronics Journal* **2002**, *33*, 999–1004.
- [156] Carneiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Dub, S. N.; Shmegeera, R. *Review of Advanced Materials Science* **2004**, *7*, 83–90.
- [157] Cao, Z.; Zhang, X. *Thin Solid Films* **2008**, *516*(8), 1941–1951.
- [158] Favia, P.; d'Agostino, R.; Fracassi, F. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*(6), 1373–1380.

- [159] Chan, C. M.; Cao, G. Z.; Fong, H.; Sarikaya, M.; Robinson, T.; Nelson, L. *Journal of Material Research* **2000**, *15*(1), 149–154.
- [160] Mathur, S.; Barth, S. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2008**, *222*, 307–318.
- [161] Riegel, J.; Neumann, H.; Wiedenmann, H. M. *Solid State Ionics* **2002**, *152-153*, 783–800.
- [162] Maskell, W. C. *Solid State Ionics* **2000**, *134*(1-2), 43–50.
- [163] Zhuiykov, S.; Miura, N. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *121*(2), 639–651.
- [164] Miura, N.; Shiraishi, T.; Shimanoe, K.; Yamazoe, N. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*(2), 77–80.
- [165] Thomas, I. M. *Canadian Journal of Chemistry* **1961**, *39*, 1386–1388.
- [166] Bradley, D. C.; Thomas, I. M. *Journal of the Chemical Society* **1960**, (no765), 3857–3861.
- [167] Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Metal Alkoxide*; Academic Press - New York, **1978**.
- [168] Hampden-Smith, M. J.; Wark, T. A.; Rheingold, A.; Huffman, J. C. *Canadian Journal of Chemistry* **1991**, *69*, 121–128.
- [169] Chandler, D. C.; Fallon, G. D.; Koplich, A. J.; West, B. O. *Australian Journal of Chemistry* **1987**, *40*, 1427–1432.
- [170] Eskildsen, S. S.; Mathiasen, C.; Foss, M. *Surface and Coatings Technology* **1999**, *116-119*, 18–24.