

Untersuchungen zum reaktiven Pulsmagnetronspütern von ITO von metallischen Targets

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium

vorgelegt

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Wolf-Michael Gnehr
geb. am 30.03.1976 in Querfurt

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gobsch / TU Ilmenau
Prof. Dr. E. Schultheiß / TU Dresden
Prof. Dr. G. Bräuer / TU Braunschweig

Eingereicht am 09.12.2005
Verteidigt am 15.06.2006

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2006000040

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundbegriffe der Plasmaphysik | 4 |
| 2.1 | Wichtige Größen und Phänomene | 4 |
| 2.2 | Die Niederdruck- Glimmentladung | 6 |
| 3 | Die Technologie des Zerstäubens | 8 |
| 3.1 | Grundlagen und historische Entwicklung | 8 |
| 3.2 | Das reaktive Sputtern | 10 |
| 4 | Eigenschaften und Anwendung von Indiumoxid | 16 |
| 4.1 | Eigenschaften | 16 |
| 4.2 | Technologien der Herstellung | 17 |
| 5 | Grundzüge der Monte Carlo Simulation des Partikelstromes | 20 |
| 5.1 | Überblick über die Entwicklung der Simulationsmodelle | 20 |
| 5.2 | Implementierung und Besonderheiten der verwendeten Simulation | 21 |
| 6 | Experimenteller Aufbau der Sputteranlage HZS | 27 |
| 6.1 | Anlagengrundkörper | 27 |
| 6.2 | Pumpsystem und Prozessregeltechnik | 29 |
| 7 | Erste experimentelle Ergebnisse und Analysemethoden | 31 |
| 7.1 | Motivation der experimentellen Untersuchungen | 31 |
| 7.2 | Charakterisierung des OED-Regelkreises | 32 |
| 7.3 | Die Langzeitstabilität des OED-Regelkreises | 35 |
| 7.4 | Hallmessung der Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten | 40 |
| 7.5 | Optische Untersuchungen an ITO-Schichten | 43 |
| 7.6 | Stöchiometrische Zusammensetzung und Schichtmorphologie | 46 |
| 8 | Der Einsatz neuartiger DC-Puls und Pulspakettechnologien | 53 |
| 8.1 | Das Zerstäuben mit DC-Pulsen | 53 |
| 8.2 | Preferential Sputtering | 54 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 9 | Simulation der Sputterkinetik in gepulsten Plasmen | 56 |
| 9.1 | Betrachtete Neutralteilchen beim Sputterprozess | 56 |
| 9.2 | Mittelungsprozedur zur Bestimmung der durchschnittlichen Partikelenergie in gepulsten Plasmen | 57 |
| 10 | Anwendung der MC-Simulation auf das Sputtern mit Pulspaketen | 60 |
| 10.1 | Experimente mit Pulsen und Pulspaketen | 60 |
| 10.2 | Simulation | 62 |
| 11 | Weitere Methoden zur Schichtoptimierung | 70 |
| 11.1 | Einfluss des Target-Substrat-Abstandes | 70 |
| 11.2 | Beschichtung vorgeheizter Substrate | 72 |
| 11.3 | Ausheizen der ITO-Schichten | 73 |
| 12 | Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur großflächigen Schichtcharakterisierung | 77 |
| 12.1 | Berechnung optischer Schichtsysteme | 77 |
| 12.2 | Algorithmus zur Schichtcharakterisierung auf großen Substraten . . | 82 |
| 12.3 | Modelle für die dielektrische Funktion | 87 |
| 13 | Anwendung des neuen Fit-Algorithmus auf unterschiedliche Prozesskammerbauarten | 91 |
| 13.1 | Reaktive ITO-Abscheidung mit Mittlgaseinlass | 91 |
| 13.2 | Reaktive ITO-Abscheidung mit doppeltem Seitengaseinlass | 100 |
| 14 | Zusammenfassung und Thesen | 111 |

Kapitel 1

Einleitung

Für viele moderne Technologien und Anwendungen spielen dünne Schichten eine entscheidende Rolle. Die gesamte Mikroelektronik ist nur das offensichtlichste Beispiel. Aber auch in anderen Bereichen hat die Nanotechnologie und hier insbesondere die Verwendung dünner Schichten im Bereich von einigen Nanometern bis Mikrometern an Bedeutung gewonnen. Ob es sich um die Verwendung dünner SiO_2 oder Al_2O_3 Schichten als Diffusionsbarriere in organischen Verpackungsmaterialien oder den Einsatz bestimmter Nitridschichten auf stark beanspruchten Werkzeugen handelt; Dünnschichttechnologie hat viele Einsatzmöglichkeiten.

Die Vielzahl möglicher Anwendungen dünner Filme führte zur Entwicklung der unterschiedlichsten Abscheidungstechnologien. Dazu gehören diverse CVD¹ und PVD² Verfahren. Da der Umgang mit den zum Teil stark toxischen organischen Precursorsubstanzen bei vielen CVD Prozessen ein Risiko darstellt, gewinnen die PVD Verfahren an Bedeutung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem der vielseitigsten PVD Verfahren zur Herstellung dünner Schichten, nämlich dem Magnetronspütern. Mit dieser Methode kann eine Vielzahl von Materialien abgeschieden werden. Für viele Anwendungsbereiche wie zum Beispiel die Herstellung dielektrischer Dünnschichtfilter für den Einsatz in Optik und Lasertechnik oder die Metallisierung von Datenträgerrohlingen müssen nur vergleichsweise kleine Substrate zuverlässig beschichtet werden. Andererseits wird zum Beispiel für die aus Klimaschutzgründen immer interessanter werdende Herstellung von Wärmeschutzverglasung die zuverlässige Beschichtung großer Flachsubstrate gefordert. Gleiches gilt für Anwendungen im Displaybereich oder für Solarzellen.

Für die beiden letztgenannten Beispiele sind transparente Elektrodenschichten unabdingbar. Zu den hierfür in Frage kommenden Materialien, sogenannten TCO³s, gehört auch zinndotiertes Indiumoxid oder ITO⁴, dessen Abscheidung mittels eines reaktiven Sputterprozesses im Zentrum der vorliegenden Untersuchungen steht. Die

¹engl. Chemical Vapour Deposition - chemische Abscheidung aus der Gasphase

²engl. Physical Vapour Deposition - physikalische Abscheidung aus der Gasphase

³engl. Transparent Conductive Oxide - transparentes leitfähiges Oxid

⁴engl. Indium Tin Oxide - Indiumzinnoxid

reaktive Abscheidung von ITO von metallischen Targets ist ein Prozess, der für die großflächige Anwendung im Gegensatz zur Verwendung keramischer Sputtertargets bislang kaum etabliert ist. Es ist also das Ziel dieser Arbeit, diesen Prozess im Hinblick auf eine etwaige Anwendung zur Beschichtung großer Flachglassubstrate zu charakterisieren. Prozessparameter, mit denen sich Filmeigenschaften beeinflussen lassen, sollen identifiziert werden. Dabei soll auch auf die neuerdings verfügbaren gepulsten Plasmatechnologien eingegangen werden. Durch geeignete theoretische Modellrechnungen soll versucht werden, die physikalischen Mechanismen zu verstehen, die verantwortlich für den Einfluss der Pulsparameter auf die Schichteigenschaften sind. Weil im Vordergrund des Interesses die praktische Anwendbarkeit des Beschichtungsprozesses steht, sind detaillierte Studien zu seiner Langzeitstabilität unbedingt erforderlich. Gegebenenfalls sind die Ursachen für langfristige Prozessdriften aufzuklären.

Ein wichtiges Charakteristikum der vorliegenden Arbeit ist es, dass sie sich mit der Beschichtung großer Substrate beschäftigt. Prinzipiell sollten sich die Resultate auf kommerzielle Beschichtungsanlagen übertragen lassen. Es liegt jedoch auf der Hand, dass dann zur Prozesscharakterisierung zum Teil erst geeignete Methoden entwickelt werden müssen. Auch dies soll im Rahmen der Untersuchungen erreicht werden.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt also auf der Charakterisierung eines reaktiven Sputterprozesses zur ITO-Abscheidung hinsichtlich der Eigenschaften der deponierten ITO-Filme. Obwohl eine Vielzahl von Prozessparametern und ihr Einfluss auf die Schichteigenschaften untersucht wird, gilt den Pulsparametern bei der Abscheidung aus gepulsten Plasmen besondere Aufmerksamkeit. Zur Interpretation dieser Experimente sind umfangreiche Simulationen des Partikelstromes in gepulsten Plasmen notwendig, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden.

Da sich herausstellte, dass die Qualität der ITO-Filme auch von konstruktiven Details der Prozesskammer beeinflusst wird, liegt der zweite Schwerpunkt der Arbeit auf der Entwicklung einer geeigneten Methode zur Untersuchung dieser Effekte. Spektralphotometrische Messungen, die dann mit einem neuentwickelten verbundenen Fit-Algorithmus analysiert werden, haben sich hier als geeignetes Verfahren herausgestellt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Gliederung der Arbeit. Auf die Motivation und die Einordnung der vorliegenden Untersuchungen in den größeren Bereich der Dünnschichttechnologien folgen dann einige Kapitel (Kap. 2-5), in denen die Grundlagen zum Verständnis der weiteren Resultate gelegt werden. So wird in Kapitel 2 eine kurze Einführung in diverse plasmaphysikalische Größen unternommen. Das Kapitel beschränkt sich im Wesentlichen auf Parameter, die für die Plasmabeschichtung von Bedeutung sind. Im folgenden Kapitel (Kap. 3) wird das im Verlauf der Untersuchungen eingesetzte Beschichtungsverfahren, das Magnetron Sputtern, vorgestellt. Neben den Grundlagen des Plasmazerstäubens und einem knappen historischen Abriss wird hier vor allem auf das reaktive Sputtern eingegangen, da sich hieraus die

Notwendigkeit erschließt, beim reaktiven Sputtern den Reaktivgasfluss zu regeln. Mit Eigenschaften und Herstellung von ITO beschäftigt sich Kapitel 4. Insbesondere das hier vorgestellte Störstellenmodell für ITO ist für das weitere Verständnis der experimentellen Resultate unumgänglich. Da sich zur Interpretation der Beschichtungsergebnisse bei Variation der Pulsparameter Simulationsrechnungen als notwendig erwiesen, folgt in Kapitel 5 eine knappe Darstellung der Monte-Carlo-Simulation des Partikelstromes. Dies ist die Grundlage für die Simulation gepulster Plasmen, wie sie später in Kapitel 9 entwickelt wird. Nach diesen einführenden Abschnitten wird dann in Kapitel 6 der Aufbau der Beschichtungsanlage und insbesondere des verwendeten Regelkreises erläutert. In den folgenden Kapiteln (Kap. 7-11) wird dann die Frage beantwortet, wie bestimmte Prozessparameter die Schichteigenschaften beeinflussen. Dabei geht es in Kapitel 7 um den offensichtlich wichtigsten, nämlich den Arbeitspunkt des Regelkreises. In diesem Zusammenhang wird auch die Langzeitstabilität des Abscheideprozesses untersucht. Die unterschiedlichen Analysemethoden, die für diese Untersuchungen zum Einsatz kommen, werden erläutert. In den darauf folgenden Kapiteln (Kap. 8-10) werden die Resultate zum Einfluss der Pulsparameter dargestellt. Während in Kapitel 8 die Konsequenzen des Sputterns mit gepulsten Plasmen diskutiert werden, wird in Kapitel 9 eine Methode entwickelt, mit der die Sputterkinetik auch in gepulsten Plasmen mit Hilfe der bereits erläuterten Monte-Carlo-Technik simuliert werden kann. Diese Methode wird dann im folgenden Kapitel auf das Sputtern mit Pulspaketen angewendet. Kapitel 11 stellt eine Zusammenstellung weiterer Prozessgrößen dar, die die Schichteigenschaften beeinflussen. Von besonderem Interesse ist hier vor allem die ortsabhängige Untersuchung des Verhaltens von ITO-Schichten beim post-process-annealing. Die folgenden beiden Kapitel (Kap. 12-13) sind der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Kammerkonstruktionen auf das Beschichtungsergebnis gewidmet. Dabei wird in Kapitel 12 eine Untersuchungsmethode vorgeschlagen, die auf optischen Messungen und einem neuartigen verbundenen Fit-Algorithmus basiert. Auch die verschiedenen Ansätze für dielektrische Funktionen, die später zum Einsatz kommen, werden diskutiert. Die Methode wird dann in Kapitel 13 auf zwei verschiedenen Kammerbauarten angewendet. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sowie die wichtigsten Thesen gibt Kapitel 14.

Kapitel 2

Grundbegriffe der Plasmaphysik

2.1 Wichtige Größen und Phänomene

Unter dem Begriff des Plasmas versteht man ein hochgradig ionisiertes Gas. Die Dichte der darin vorhandenen positiven und negativen Ladungen ist gleich hoch, infolgedessen ist das Plasma nach außen hin elektrisch neutral. Aufgrund der hohen Ladungsträgerdichten ist ein Plasma elektrisch leitfähig.

Um unterschiedliche Plasmen miteinander vergleichen zu können, führt man den Ionisierungsgrad X ein. Er gibt an, wie groß der Anteil der ionisierten Teilchen im Plasma ist. Bezeichnet man mit n_{ion} die Dichte der ionisierten Teilchen und mit n_{ges} die Gesamteilchendichte, so erhält man:

$$X = \frac{n_{ion}}{n_{ges}} \quad (2.1)$$

Bei Niederdruck- Glimmentladungen ist der Anteil ionisierter Teilchen klein, weshalb der Ionisierungsgrad in diesem Fall nur etwa 0,1% beträgt.

Will man nun diesen Ionisierungsgrad erhöhen, wie es für Sputteranwendungen vorteilhaft ist, und versieht die Kathode mit einem geeigneten Magnetfeld, erreicht man zumindest in Kathodennähe Werte von ca. 1 – 10%. Die mittlere Energie der einzelnen im Plasma vorhandenen Spezies wird oftmals durch ihre Temperatur angegeben, für die nach der kinetischen Gastheorie der bekannte Zusammenhang gilt:

$$\bar{E}_{kin} = \frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.2)$$

Setzt man weiterhin voraus, dass das Energiespektrum der Teilchen im Plasma einer Maxwellverteilung entspricht, kann aus den mittleren Quadraten der Geschwindigkeit \bar{v}^2 die mittlere Geschwindigkeit selbst bestimmt werden. Für \bar{v} gilt:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.3)$$

Die mittlere Distanz, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt, wird als mittlere freie Weglänge λ bezeichnet. Für eine Glimmentladung in Argon bei einem

Druck von 3 μbar beträgt λ ungefähr 2 cm [1]. Die Wahrscheinlichkeit eines Stoßereignisses wird durch den Stoßquerschnitt σ angegeben. Für den Zusammenhang zwischen σ und der Teilchendichte n sowie der mittleren freien Weglänge λ gilt:

$$\frac{1}{\lambda} = n\sigma \quad (2.4)$$

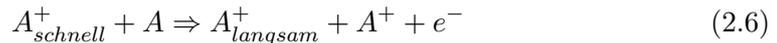
Wie üblich, können die Stoßprozesse inelastisch, also unter Verlust kinetischer Energie oder elastisch erfolgen. Inelastische Stöße haben dann elektronische Anregungen, Ionisierungen etc. der Stoßpartner zur Folge. Diese Ionisierungen liefern einen bedeutenden Beitrag zur Ladungsträgererzeugung und deshalb zur Aufrechterhaltung der Entladung. Dabei sind im allgemeinen drei Fälle zu unterscheiden:

- Ionisierung durch Elektronenstoß
- Ionisierung durch Stoß mit Ion
- Photoionisierung

Beim Prozess der Ionisierung durch einen Elektronenstoß wird die zur Ionisierung eines Atoms nötige Energie durch ein Elektron aufgebracht. Der Stoßprozess wird wie folgt dargestellt:



Einen ganz ähnlichen Mechanismus, der in technisch eingesetzten kalten Plasmen jedoch kaum eine Rolle spielt (vergl. [2]), stellt die Ionisierung durch Ionenstöße dar:



Sind schließlich Photonen mit Energien jenseits der Ionisierungsenergie von Argon, also 15,8 eV, vorhanden, tragen auch sie zur Ladungsträgererzeugung bei:

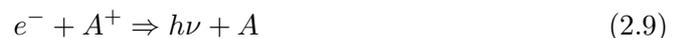


In sauerstoffhaltigen Plasmen spielen auch Mechanismen wie Elektronenattachement, also der Einfang eines Elektrons durch ein elektronegatives Atom eine Rolle [2].



Zu vielen der genannten Ionisationsprozesse existieren analoge Anregungsprozesse. Wenn also die beim Stoß übertragene Energie nicht zur Ionisierung ausreicht, findet eine Anregung statt. An Stelle eines Ions steht dann ein angeregtes Atom.

Komplettiert werden die bisher aufgezählten Ionisierungs- und Anregungsprozesse natürlich durch die zugehörigen Relaxations- und Rekombinationsmechanismen. So ist die Strahlungsrekombination eine wesentliche Ursache der Plasmaemission:



Ein Beispiel für die Rekombination ohne Photonenemission stellt die 3-Körper-Rekombination dar.



Findet die Rekombination unter dem Einfluss elektronegativer Gase statt, wie es zum Beispiel bei reaktiven Sputterprozessen der Fall ist, kommt es auch zur Ionen-Ionen-Rekombination.



2.2 Die Niederdruck- Glimmentladung

Legt man zwischen zwei Elektroden, zwischen denen sich ein Gas mit hinreichend kleinem Druck befindet, eine Spannung an, so bildet sich eine Gasentladung aus. Abhängig vom Verlauf der Strom- Spannungs- Kennlinie unterscheidet man drei Bereiche der Entladung.

- Dunkel- oder Townsend- Entladung
- Glimmentladung
- Bogenentladung

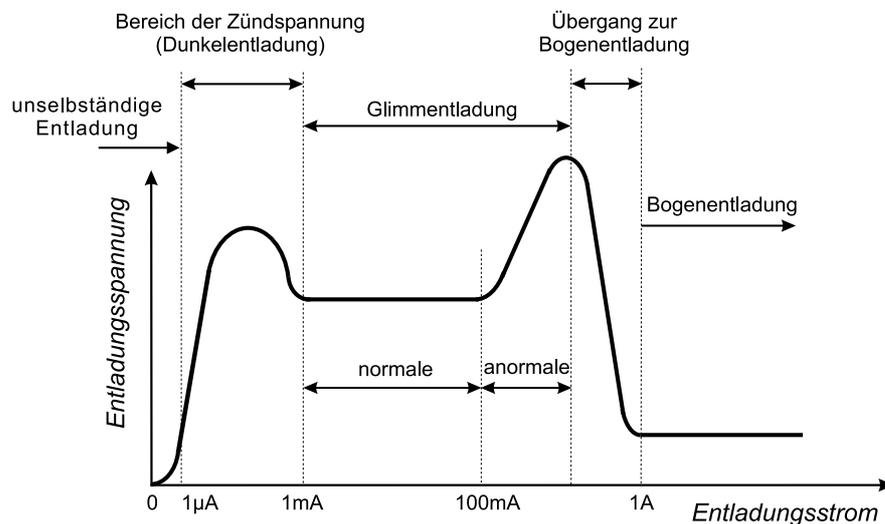


Abbildung 2.1: Spannungs-Strom-Kennlinie für eine Gasentladung

Ein Beispiel für die Kennlinie einer Niederdruck-Entladung findet sich in Abbildung 2.1.

Sofort bei Anlegen einer Spannung kommt es zur Beschleunigung der vorhandenen Ladungsträger zwischen den Elektroden. Diese ionisieren weitere Ladungsträger durch Stoßprozesse. Die Anzahl der erzeugten Ladungsträger ist jedoch zu klein für einen selbständigen Erhalt der Ladung.

Eine weitere Erhöhung der Spannung führt in den Bereich der selbständigen Entladung, der dadurch charakterisiert wird, dass die in primären Stoßprozessen erzeugten Ladungsträger genug Energie besitzen, um ihrerseits weitere Ladungsträger zu generieren. Die Anzahl der erzeugten Ladungen überschreitet die Anzahl der durch Rekombinationen vernichteten. In diesem Spannungsbereich bilden sich noch keine Raumladungen aus und die Entladung weist keinerlei Leuchterscheinungen auf. Sie wird deshalb als Dunkel- oder Townsend-Entladung bezeichnet.

Der Übergang zur Glimmentladung, der bei weiterer Erhöhung der Spannung stattfindet, wird von der Größe der Zündspannung geregelt. Nach dem Gesetz von Paschen gilt für diese Spannung [3]:

$$U_Z = \frac{K_1 \cdot pd}{\ln(pd) + \ln K_2 - \ln(\ln(1 + \frac{1}{\gamma}))} \quad (2.12)$$

Die Zündspannung U_Z wird also im wesentlichen durch Gasdruck p und den Elektrodenabstand d beeinflusst. K_1 und K_2 sind gas- und temperaturabhängige Konstanten, während γ die Sekundärelektronenausbeute des Elektrodenmaterials beschreibt. Ein wesentliches Merkmal der Glimmentladung ist die Entstehung von Raumladungszonen, deren Ursache in der unterschiedlichen Beweglichkeit der Ladungsträger, also der Elektronen und Ionen liegt.

Kapitel 3

Die Technologie des Zerstäubens

3.1 Grundlagen und historische Entwicklung

Als Sputtern oder Zerstäuben bezeichnet man einen Prozess, bei dem mit Hilfe von Ionen von hinreichender Energie Partikel aus einer Oberfläche abgetragen werden, um dann auf einem Substrat zu kondensieren.

Schon frühzeitig bemerkte man, dass sich die Kathode nach längerem Betrieb einer Glimmentladung in einer evakuierten Glasröhre auflöste, wobei sich gleichzeitig ein Belag auf dem Glas in Kathodennähe bildete [4]. Nur kurze Zeit später wurde der an sich unerwünschte Prozess der Kathodenzerstäubung bereits zur Beschichtung von Spiegeln verwendet [5]. Spätere industrielle Anwendungen ließen nicht lange auf sich warten und schon in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden Sputterprozesse zur Metallisierung wächserner Schallplattenmatrizen eingesetzt [6]. Vorausgegangen waren dem erste theoretische Untersuchungen des Phänomens durch Stark [7, 8]. In diesen Untersuchungen wurde erstmals der Unterschied des Kathodenzerstäubens zu Evaporationsmethoden, der im Impulsaustausch zwischen Sputtergasion und Targetpartikel besteht, deutlich herausgestellt.

Arbeitete man anfangs noch ausschließlich mit kapazitiv gekoppelten Plasmen, die also nur das Abstäuben von leitfähigen Targetmaterialien erlaubten, so wurde das Sputtern von isolierenden Materialien nach der Entwicklung von RF-Sputteranlagen, also induktiv gekoppelter Plasmen, ebenso möglich [2].

Die vorerst noch sehr kleinen erreichbaren Raten beim DC-Sputtern wurden durch Verwendung von magnetfeldunterstützten Anordnungen wesentlich verbessert. In diesen nunmehr "Magnetron" genannten Anordnungen wird mit Hilfe von Permanentmagneten, die hinter dem eigentlichen Target angebracht sind, ein Magnetfeld parallel zur Targetoberfläche erzeugt.

Die Feldstärke dieses Magnetfeldes ist so berechnet, dass die in der Kathode erzeugten Elektronen infolge der Lorentzkraft auf Zykloidenbahnen in Targetnähe gebracht, die wesentlich schwereren Arbeitsgasionen jedoch kaum beeinflusst werden. Diese künstliche Verlängerung der Elektronenbahnen in Targetnähe führt sofort zu einer erhöhten Ionisierungswahrscheinlichkeit für Gasatome in diesem Bereich und

somit zu einer erhöhten Ionendichte, die wiederum die Sputterausbeute (sputter yield) erhöht. Ein willkommener Zusatzeffekt ist die Verringerung der Spannung zwischen den Elektroden bei gleicher Leistung, die ebenso auf die Erhöhung der Ladungsträgerdichte zurück zu führen ist.

Allerdings wird durch die Inhomogenität des Magnetfeldes auch die Sputtererosion sehr ungleichmäßig erfolgen und zwar in Form charakteristischer Sputtergräben, die infolge ihrer Ähnlichkeit mit einer Rennbahn als "race tracks" bezeichnet werden. Da die race tracks herkömmlicher Magnetrons nur ca. 30% des gesamten Targetvolumens ausmachen, wird deshalb nur dieser Bruchteil des Targetmaterials genutzt.

Es wurden aber Anordnungen wie Magnetrons mit beweglichen Magnetfeldern, rotierenden Targets (vergl. z. Bsp.[9]) oder gekippten Magnetrons wie das TwinMagTMII entwickelt, die diesem Problem abhelfen.

Mit der Notwendigkeit, funktionelle und isolierende Dünnschichten auf immer größeren Flächen zu produzieren, wie sie zum Beispiel die Entwicklung von low-E Systemen für Wärmeschutzverglasung hervorrief (vergl. z. Bsp. [10]), wurde für die Sputtertechnik ein neues Aufgabenfeld erschlossen. Die Beschränkung der bislang verwendeten DC Sputtertechnik auf leitfähige Targetmaterialien beruht auf der Tatsache, dass jegliche Bildung isolierender Schichten auf der Anode bzw. auf den Rückstäubzonen der Kathode die Entladung selbst beeinträchtigt. Die sogenannten "verschwindenden" Anoden führen letztendlich zum Verlöschen der Entladung, während die andauernde Abscheidung isolierender Schichten auf der Kathode in Verbindung mit der Ladungsakkumulation in diesen Schichten die Entstehung von Bogenentladungen (Microarcs) und daraus resultierende Target- und Schichtschäden begünstigt [11, 12].

Beiden Problemen kann jedoch begegnet werden, wenn in geeigneten Intervallen die Anode von ihren isolierenden Deckschichten befreit und die auf der Kathodenoberfläche angesammelten Ladungen neutralisiert werden [13]. Beides wird durch den Übergang zur Mittelfrequenztechnik erreicht, die vor allem durch das Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik mit der Dual-Magnetron®-Technologie [14, 15, 16] sowie die Firma Leybold Systems mit ihrer TwinMag®Baureihe [17, 18, 19] propagiert wurde.

Hierbei werden im wesentlichen zwei Targets an einer Wechselspannung von einigen Kilohertz betrieben. Abwechselnd stellt so ein Target die Kathode dar und wird erodiert während etwaige positive Anlagerungen neutralisiert werden. Die in diesem Zyklus allmählich bedeckte Anode wird während der folgenden Halbwelle zur Kathode, wodurch alle abgelagerten Schichten wieder entfernt werden.

Auf diese Art und Weise erreicht man die Langzeitstabilität des Prozesses bei gleichzeitiger Gewährleistung einer kontinuierlichen Beschichtung. Diese Technologien werden auch zur zuverlässigen Schichtabscheidung in reaktiven Sputterprozessen eingesetzt.

Unter einem reaktiven Sputterprozess versteht man einen Zerstäubungsprozess, bei dem mindestens eine Komponente der abzuschneidenden Schicht aus der Gasphase

und nicht vom Target selbst stammt. So wird beispielsweise für die Abscheidung von Metalloxiden oder Nitriden durch Abstäuben vom metallischen Target dem inerten Prozessgas ein reaktives Gas wie Sauerstoff oder Stickstoff beigemischt [20].

Zusammen mit diversen Verdampfungstechniken stellen die eingangs erwähnten Varianten des Zerstäubens oder Sputterns die technologisch relevantesten PVD-Verfahren dar. Im direkten Vergleich zwischen Sputtern und Verdampfen bietet das Sputtern jedoch einige Vorteile:

- Die Form der Sputtertargets und ihre Größe begünstigt die homogene Beschichtung großer Substrate, wie sie zum Beispiel Architekturglasscheiben darstellen.
- Interfaces zwischen zwei Schichten lassen sich im Allgemeinen leichter realisieren.
- Die Herstellung größerer Schichtsysteme ist leichter handhabbar. Prinzipiell können auch Gradientenschichten zuverlässig abgeschieden werden [21].
- Die Energie von Partikeln, die durch ihre Wechselwirkung mit der wachsenden Schicht deren strukturelle Eigenschaften beeinflussen [22], kann leichter geändert werden. Damit ist bei hinreichender Kenntnis der entsprechenden Wechselwirkungen eine Möglichkeit gegeben, die Schichteigenschaften zu variieren.

Nachteile stellen sicherlich die in praxi notwendigen aufwendigen Prozessregelungen sowie die im Vergleich zu Verdampfern schlechtere Materialausnutzung dar. Ebenso ist in manchen Anwendungsfällen die unvermeidbare Inkorporation von Sputtergasen in die erzeugten Schichten von Nachteil [9]. Ein weiteres Problem ist der vereinzelt auftretende Einbau von metallischen Tröpfchen des Targetmaterials, die als Folge von lokaler Lichtbogenentladungen auf der Targetoberfläche entstehen können, in die Schichten.

3.2 Das reaktive Sputtern

Das reaktive Sputtern stellt eine Sonderform des Zerstäubens dar und soll daher getrennt erläutert werden. Obwohl die Modellierung der Targetbedeckung nicht Gegenstand der Untersuchungen ist, ist eine knappe Darstellung der wesentlichen Vorgänge notwendig. Das in diesem Abschnitt erläuterte Verhalten der Targetoberflächen ist die Ursache dafür, dass für die Prozessstabilisierung reaktiver Sputterprozesse Regelkreise verwendet werden müssen.

Es lässt sich nicht vermeiden, dass beim Sputtern Ionen des Arbeitsgases mit in die abgeschiedenen Schichten eingebaut werden. Aus diesem Grund werden als Arbeitsgas möglichst chemisch inerte Elemente, nämlich Edelgase verwendet.

Man kann diese unvermeidbare Kontamination der Schichten aber auch zur gezielten Modifizierung einsetzen. Durch die Beimischung unterschiedlicher Anteile von Sauerstoff zum Arbeitsgas können so Schichten vom reinen Metall über unterstöchiometrische Metalloxide bis hin zum reinen Oxid deponiert werden. Gleiches gilt für die Beimischung von Stickstoff, wodurch die Abscheidung von Nitriden möglich wird. Eine Vielzahl von Anwendungen, von denen nur einige aufgezählt werden sollen, beruht auf reaktiv gesputterten Oxiden und Nitriden.

- Optische Schichtsysteme zur Reflexionsminderung beruhen sehr oft auf gesputterten TiO_2 oder Al_2O_3 Schichten.
- Diverse elektrisch leitfähige transparente Schichten basieren auf reaktiv gesputtertem ITO oder ähnlichen TCOs.
- Stabile Isolatorschichten wie zum Beispiel SiO_2 oder Si_3N_4 lassen sich ebenfalls durch Reaktivsputtern darstellen.

Im Prinzip ist es möglich, das benötigte Zusatzgas über ein Nadelventil und ein geeignetes System zur homogenen Verteilung des Gases im Prozessraum in die Zerstäubungskammer einzulassen. Diese simple Methode wird aber allenfalls bei sehr kleinen Anlagen zu stabilen Zerstäubungsprozessen führen. Die Ursache dafür ist in der Reaktion des Reaktivgases mit der Targetoberfläche zu suchen. Dort entsteht sehr schnell eine Schicht aus dem Reaktionsprodukt von Targetmaterial und Reaktivgas. Da die Gitterenergie dieses Stoffes meistens größer ist als die des reinen Metalls, wird dieser Belag also mit einer wesentlich kleineren Rate abgestäubt als das Metall. Das führt zu zwei Resultaten:

- Der bedeckte Bereich auf dem Target vergrößert sich.
- Die Abscheiderate des Metalloxides(nitrides) auf dem Substrat verringert sich unter Umständen erheblich.

Es gibt mehrere Versuche, Gasflüsse, Partialdrücke und elektrische Parameter des reaktiven Sputterprozesses zu beschreiben, deren erfolgreichster das Larsson-Modell [23] ist. Hierin werden Bilanzgleichungen für das Sputtern eines Metalls Me zu einem Metalloxid Me_xO_y unter Einfluss des Reaktivgases O beschrieben. Dabei werden alle Sputter- und Gettereffekte sowohl direkt an Substrat und Target als auch an allen anderen exponierten Flächen (Kammerwände) berücksichtigt. Für das Reaktivgas mit dem Partialdruck p_O und Teilchenzahl N_O gilt mit k_B als Boltzmannkonstante und T und V als Prozessraumtemperatur bzw. Volumen die Gasgleichung:

$$p_O V = N_O k_B T \quad (3.1)$$

Die Änderung der Teilchenanzahl im konstanten Prozessraumvolumen und die damit verknüpfte Partialdruckänderung stellt Larsson wie folgt dar.

$$V \frac{\partial p_O}{\partial t} = T k_B (q_O - L_O p_O - A_K F_O \alpha_K (1 - \Theta_K) - A_T F_O \alpha_T (1 - \Theta_T)) \quad (3.2)$$

In dieser Formulierung sind A_K und A_T die Flächen von Kammerwand und Target. Der Bedeckungsgrad Θ gibt an, welcher Anteil der bezeichneten Fläche von einer Oxidschicht bedeckt ist. F ist die Gasstromdichte des Sauerstoffflusses und die α bezeichnen die Sauerstoffhaftkoeffizienten an der jeweiligen Wand. Es wird angenommen, dass der Sauerstoff nur an unbedeckten Flächen haftet, α bezieht sich also nur auf diesen Bereich. Weiterhin gibt q_O den Partikelstrom der Reaktivgasmoleküle an, die in die Kammer strömen. L_O schließlich bezeichnet das Teilchensaugvermögen der Pumpen für Sauerstoff. Für die Partikelstromdichten gilt weiterhin:

$$F_x = \frac{p_x}{\sqrt{2\pi k_B T m_x}} \quad (3.3)$$

Hierbei sind für Sauerstoff und Arbeitsgas (Argon) jeweils die entsprechenden Partikeldrücke und Massen zu verwenden. Mit der Umrechnung des Partikelsaugvermögens in das Pumpensaugvermögen $S_O = L_O k_B T$ wird die fundamentale Bilanzgleichung 3.2 zu:

$$V \frac{\partial p_O}{\partial t} = -S_O p_O + T k_B \left\{ q_O - A_K \frac{p_O}{\sqrt{2\pi k_B T m_O}} \alpha_K (1 - \Theta_K) - A_T \frac{p_O}{\sqrt{2\pi k_B T m_O}} \alpha_T (1 - \Theta_T) \right\} \quad (3.4)$$

Die Bedeckungsgrade Θ_x sind keine experimentell zugänglichen Größen, können aber laut Larsson wie folgt dargestellt werden.

$$\delta_{oxid} \frac{\partial \Theta_T}{\partial t} = 2F_O \alpha_T (1 - \Theta_T) \frac{1}{y} - \Theta_T (j_{Ar} B_{Ar}^{oxid} + j_O B_O^{oxid}) \quad (3.5)$$

Darin wird die Änderung der Oxidteilchenanzahl, die aus der konstanten Oxidteilchenflächendichte δ_{oxid} und der Änderung des Targetbedeckungsgrades Θ_T dargestellt wird, als Differenz aus auf dem Target gegetterten (linker Term) und durch Argon- oder Sauerstoffionen wieder vom Target abgesputterten Partikeln (rechter Term) ausgedrückt.

Da ein O_2 -Molekül zwei Sauerstoffatome liefert, muss die Partikelstromdichte mit ebendiesem Faktor multipliziert werden. Weil das diskutierte Metalloxid $Me_x O_y$ y Sauerstoffatome benötigt, muss auch diese Größe berücksichtigt werden. Das Abputtern der Oxidschichten schließlich wird durch die Ionenstromdichten j und die jeweiligen Sputterausbeuten B_x^{oxid} beschrieben, die angeben, wie viele Oxidteilchen durch ein Argon- bzw. Sauerstoffion vom Target abgestäubt werden.

Eine ganz ähnliche Beziehung kann auch für die Bedeckung der Kammerwände formuliert werden. Allerdings sind in diesem Fall weitere Beiträge zu berücksichtigen als in 3.5. Zum einen werden noch unbedeckte Bereiche der Kammerwände durch den Partikelstrom F_O bedeckt, zum anderen spielen am Target abgestäubte Partikel eine Rolle. Dies können entweder Oxidpartikel sein, die den Oxidbedeckungsgrad der Wand nur ändern, wenn sie sie auf einem bisher unbedeckten Teil landen. Es kommen andererseits auch abgesputterte Metallpartikel infrage, falls sie auf einem

oxidbedeckten Wandbereich deponiert werden.

$$\begin{aligned} \delta_{oxid} \frac{\partial \Theta_K}{\partial t} = & 2F_O \alpha_K (1 - \Theta_K) \frac{1}{y} + \Theta_T (j_{Ar} B_{Ar}^{oxid} + j_O B_O^{oxid}) \frac{A_T}{A_K} (1 - \Theta_K) \\ & - (1 - \Theta_T) (j_{Ar} B_{Ar}^{metall} + j_O B_O^{metall}) \frac{A_T}{A_K} \frac{\delta_{oxid}}{\delta_{metall}} \Theta_K \end{aligned} \quad (3.6)$$

Zusätzlich zu den bereits eingeführten Größen bezeichnet hier δ_{metall} die Flächendichte der Metallteilchen. Weiterhin werden zusätzliche Sputterausbeuten für das Abstäuben von Metallpartikeln eingeführt. Die Quotienten aus Target- und Wandfläche bzw. aus den Flächen und ihren Metall- oder Oxidflächendichten gewährleisten die Umrechnung des Targetbedeckungsgrades auf den Wandbedeckungsgrad.

Um die Differentialgleichungen für Target- und Wandbedeckung vollends auf leicht bestimmbare Variablen zu transformieren, bedarf es noch der Darstellung der Ionenstromdichten für Argon und Sauerstoff durch leichter messbare Größen. Mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit einer Spezies x ϕ_x und ihrer Partikelstromdichte F_x gilt $j_x = \phi_x * F_x$.

Sei $\eta = \frac{\phi_O}{\phi_{Ar}}$, dann gilt für die Ionenstromdichten:

$$j_{Ar} = j_G \frac{F_{Ar}}{F_O \eta + F_{Ar}} \quad j_O = j_G \frac{\eta F_O}{F_O \eta + F_{Ar}} \quad (3.7)$$

Die Stromdichte ist nach Kenntnis der Sekundärelektronenausbeuten für oxidierte und metallische Gebiete γ_O bzw. γ_{metall} durch folgende Beziehung mit dem am Target gemessenen Strom I verknüpft:

$$j_G = \frac{I}{A_T e} * \frac{1}{1 + \Theta_T \gamma_O + (1 - \Theta_T) \gamma_{metall}} \quad (3.8)$$

Die Gleichungen 3.4 bis 3.6 sind geeignet, unter Verwendung der Beziehungen 3.7 und 3.8 das technisch interessante Verhalten des Reaktivgasflusses sowie des Partialdruckes zu beschreiben.

Dazu kann das System gewöhnlicher Differentialgleichungen 3.4 bis 3.6 numerisch gelöst werden [24, 25]. Hierzu kann zum Beispiel ein verbessertes Runge-Kutta-Verfahren [26] verwenden, wie es die in der `GNU Scientific Library` [27] implementierte Runge-Kutta Prince-Dormand Methode darstellt. Das Resultat ist natürlich stark von den konstruktiven Gegebenheiten der betrachteten Anlage abhängig, Bild 3.1 gibt das prinzipielle Verhalten wieder.

Die Daten wurden numerisch berechnet, wobei zum einen von einem völlig metallischen zum anderen von einem vollständig oxidierten Target ausgegangen wurde. Die Integration erfolgte über zwei unterschiedlich große Bereiche (Zeiten). Damit wird das Verhalten bei schnellerer (t) und etwas langsamerer ($t*1.18$) Variation des Sauerstoffflusses dargestellt.

Aus der obersten Darstellung entnimmt man, wie die Kammerwand mit einer Oxidschicht bedeckt wird. Fließt erst einmal Sauerstoff in das System, so steigt bei konstantem Fluss der Wandbedeckungsgrad mit der Zeit an (gepunktete Linie). Die für die Berechnung gewählten Parameter sind offenbar so, dass es bei hohen Flüssen

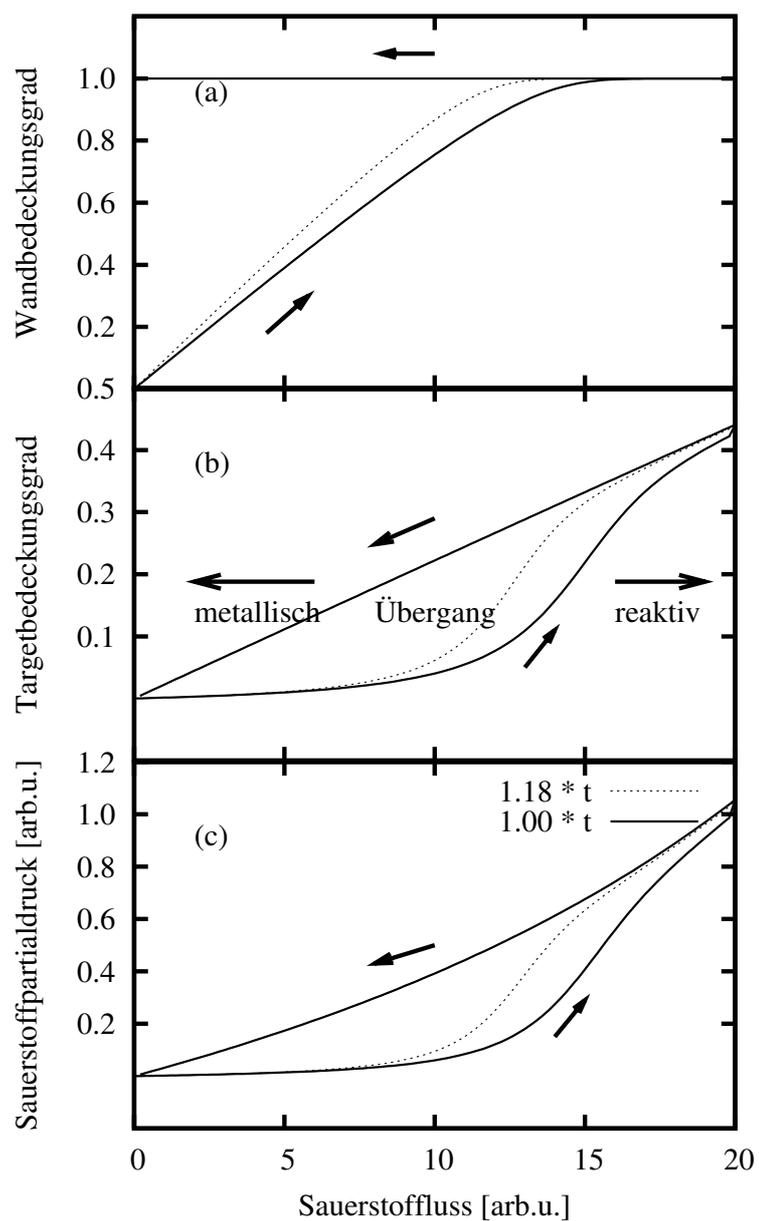


Abbildung 3.1: Hysterese für Kammerwandbedeckungsgrad (a), Targetbedeckungsgrad (b) und Sauerstoffpartialdruck (c) bei Variation des Sauerstoffflusses . Prinzipielles Verhalten in willkürlichen Einheiten. Lage der 3 prinzipiellen Bereiche des reaktiven Sputterprozesses

zu einer vollständigen Bedeckung der Kammerwand mit einer Oxidschicht kommt. Eine Verringerung des Sauerstoffeintrages bewirkt keine merkliche Verringerung des Wandbedeckungsgrades. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die Wand nicht freigesputtert wird und sich ihr Bedeckungsgrad nur durch Deposition von Metallpartikeln auf vormals oxidierten Flächen ändern kann.

In der mittleren Abbildung 3.1 (b) ist der Targetbedeckungsgrad dargestellt. Bei Erhöhung des Reaktivgasflusses steigt der Targetbedeckungsgrad erst langsam an. In diesem Bereich werden viele Metallpartikel vom praktisch noch unoxidierten Target freigestäubt, die den Sauerstoff in der Kammer gettern, wodurch kaum Sauerstoff für die Targetbedeckung übrig bleibt. Der Anstieg der Kurve erhöht sich dann, um im rechten Bereich aufgrund des vermehrten Abpumpens von Sauerstoff wieder abzufallen. Dieses Verhalten bildet sich auch auf den Reaktivgaspartialdruck in Bild (c) ab.

Aus Anwendersicht ist es erstrebenswert, den Targetbedeckungsgrad möglichst niedrig zu halten, da das zu einer immensen Erhöhung der Sputterausbeute und somit der Rate führt. In der entsprechenden Grafik ist allerdings das damit verbundene Problem bereits angedeutet. Wenn aufgrund der gewünschten Schichtstöchiometrie ein bestimmter Mindestsauerstofffluss gefordert ist, kommen je nachdem, ob man bei voll oxidiertem (rechts) oder völlig freiem Target (links) startet, unterschiedliche Arbeitspunkte infrage. Beginnt man mit einem vollkommen unoxidierten Target und erreicht den geforderten Fluss, findet die Zerstäubung am wenig oxidierten Target und deshalb unter optimalen Bedingungen statt. Leider wird sich die Targetbedeckung mit der Zeit weiter erhöhen, wie es mit der gepunkteten Linie gezeigt wird. Einen praktikablen Ausweg bietet hier eine aktive Regelung der Reaktivgaszufuhr. Für diese Aufgabe wiederum kommen diverse Regelgrößen in Frage. Mit der vorangegangenen Beschreibung der Vorgänge an der Targetoberfläche sind die Grundlagen für das Verständnis des in Abschnitt 7.2 untersuchten Regelkreises gelegt. Eine detaillierte und sehr umfangreiche Untersuchung dieser Fragestellung findet sich zum Beispiel in [11].

Kapitel 4

Eigenschaften und Anwendung von Indiumoxid

4.1 Eigenschaften

Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften wie hohe Transparenz und Leitfähigkeit, der problemlosen Haftung auf Substraten und seiner chemischen Beständigkeit ist zinndotiertes Indiumoxid (ITO) ein häufig eingesetztes Material. Die Einsatzmöglichkeiten erstrecken sich von energieeffizienten Fenstern [28] über Elektroden für OLEDs [29, 30] bis hin zu elektrochromen Schichtsystemen [31, 32] und Gassensoren zum Nachweis von Ethanol [33]. Die Kombination von ITO mit indiumdotiertem Zinnoxid und der somit entstehende transparente n-p-Übergang, wie er kürzlich von einer Gruppe um Ji demonstriert wurde [34], eröffnet neue Möglichkeiten für die Anwendung zum Beispiel in aktiven Plasmadisplays. Zur weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials können zum Beispiel Silberpartikel in die ITO-Matrix eingebaut werden [35].

Wenn es auch in neuerer Zeit Bestrebungen gibt, andere TCOs oder auch dünne perforierte Metallschichten [36] als Transparentelektroden einzusetzen, ist ITO das für diese Zwecke am häufigsten eingesetzte Material.

Obwohl sich das Material seit seiner ersten Erwähnung im Jahr 1965 in einer Arbeit von Groth und Kauer [37, 38] eines regen Forschungsinteresses erfreut, bestehen noch große Lücken im theoretischen Verständnis [31].

So findet man erst in neuerer Literatur Versuche, die Bandstruktur von ITO aufzuklären. Odaka et al. [39] stellten fest, dass die Substitution von Sn an Indiumpositionen im In_2O_3 Gitter zur Entstehung von drei Störstellenbändern mit s-Symmetrie führt. Eines dieser Bänder überlappt sich mit dem Leitungsband von In_2O_3 , in dem auch das Fermi-niveau liegt, und ist somit die Ursache der Leitfähigkeit.

Die Ursache dafür, dass Versuche, die Bandstruktur von ITO zu berechnen, erst in neueren Arbeiten erfolgten, dürfte wohl in der recht komplizierten Kristallstruktur liegen, bei der eine Elementarzelle aus über 40 Atomen besteht. Diese vom CaF_2

bekannte Bixbyite-Struktur besteht aus einem fcc-Gitter der Kationen, wobei sich die Anionen auf 3 von 4 tetrahedrischen Zwischengitterplätzen befinden.

Die direkte Berechnung der Gitterkonstante aus den Radien der beteiligten Ionen ergibt einen Wert von $d = 1,088$ nm, der sich aber durch Relaxation des Gitters zu den Gitterfehlstellen etwas verringert (vergl. z. Bsp. [40]).

ITO ist ein n-leitender Oxidhalbleiter mit großer Bandlücke. Es werden Werte wie für In_2O_3 zwischen 3,5 eV [41, 42] und 3,75 eV [28, 43] angegeben. In ihrer bis heute grundlegenden Arbeit haben Frank und Köstlin [44] die folgenden Störstellen postuliert.

- Sn^{\cdot} :
 Sn^{4+} Ion auf einem In^{+3} Gitterplatz - einfach geladener Donator
- $(Sn_2O_i)^{\cdot}$ ($\equiv I$):
 O^{2-} Ion auf Zwischengitterplatz, dass an zwei Sn^{4+} Ionen gebunden ist, die sich nicht auf benachbarten In^{3+} Gitterplätzen befinden - neutraler Defekt
- $(Sn_2O_4)^x$ ($\equiv C$):
 Stark gebundener Komplex, der aus zwei benachbarten Sn^{4+} Ionen sowie den nächsten O^{2-} Ionen auf regulären Gitterplätzen und einem weiteren O^{2-} Ion auf einem benachbarten Zwischengitterplatz besteht. Die Struktur entspricht Ca_2O_4 . - neutraler Defekt
- $((Sn_2O_i)(Sn_2O_4))^x$ ($\equiv A$):
 Assoziierte Störstelle, die aus den Komplexen I und C besteht - neutraler Defekt
- $V_{\ddot{O}}$:
 Sauerstofffehlstelle im regulären Gitter - zweifach geladener Donator

Im allgemeinen wird der assoziierten Störstelle nur eine geringe Bedeutung beimessen.

4.2 Technologien der Herstellung

Als mögliche Substrate kommen neben Glas auch Polymere und Polymergewebe zum Einsatz [45]. Die Technologien zur Beschichtung sind vielfältig und wirken sich auf die Schichteigenschaften aus [46].

So wurde in der Vergangenheit über mehrere Varianten der Evaporation berichtet (z. Bsp. [47, 48]), die immer auf irgendeine Weise von In_2O_3 ausgehen. Neuerdings sind auch diverse Dip Coating Technologien Gegenstand der Forschung [49].

Indiumoxid ist auch das Ausgangsprodukt, wenn ITO von keramischen Targets gesputtert wird (vergl. etwa [50, 51]). Der große Nachteil aller Technologien, die Gebrauch von Indiumoxidtargets machen, ist jedoch der hohe Preis des Materials.

Die Produktionskosten könnten durch die Verwendung metallischer Legierungstargets beträchtlich gesenkt werden [52]. Hinzu kommt noch, dass die Sputterausbeute bei Metallen meist wesentlich höher ist, als die ihrer Oxide (vergl. [14]).

Die Lösung besteht in der Einführung eines reaktiven Sputterprozesses, bei dem die Zerstäubung an einem Metalltarget stattfindet und erst die abgesputterten Partikel durch in den Prozessraum einfließenden Sauerstoff oxidiert werden. Man versucht also, den Zerstäubungsprozess zwischen dem sauerstofffreien Extrem (metallic mode) und dem Zerstäuben am vollständig oxidierten Target (oxide mode) zu halten. Der dazwischenliegende und aufgrund der hohen Rate technologisch interessante Bereich wird transition mode genannt. Eine übersichtliche Darstellung dieser unterschiedlichen Bereiche aus technologischer Sicht findet man in [14].

Im transition mode werden also auf dem Substrat Oxide deponiert, wobei der eigentliche Zerstäubungsvorgang am zumindest teilweise noch nicht oxidierten Target stattfindet, was aufgrund der höheren Sputterausbeute dann zu größeren Raten führt.

Dieser einleuchtende Gedanke birgt bei der Realisierung leider einige Schwierigkeiten. Vor allem bei größeren Targets ist es nicht möglich, den Sauerstofffluss in den Rezipienten einfach über einen konstanten Fluss einzustellen. In diesem Fall stellt sich nach einiger Zeit entweder der metallische oder der oxidische Modus ein [53].

Eine Erklärung dieses Phänomens lieferten erst die Arbeiten von Berg, Larsson et al. [54, 55], die im wesentlichen ein nichtlineares Gleichungssystem aus Sputterausbeuten, Bedeckungsgraden und Pumpensaugvermögen modellierten (vergl. Abschnitt 3.2).

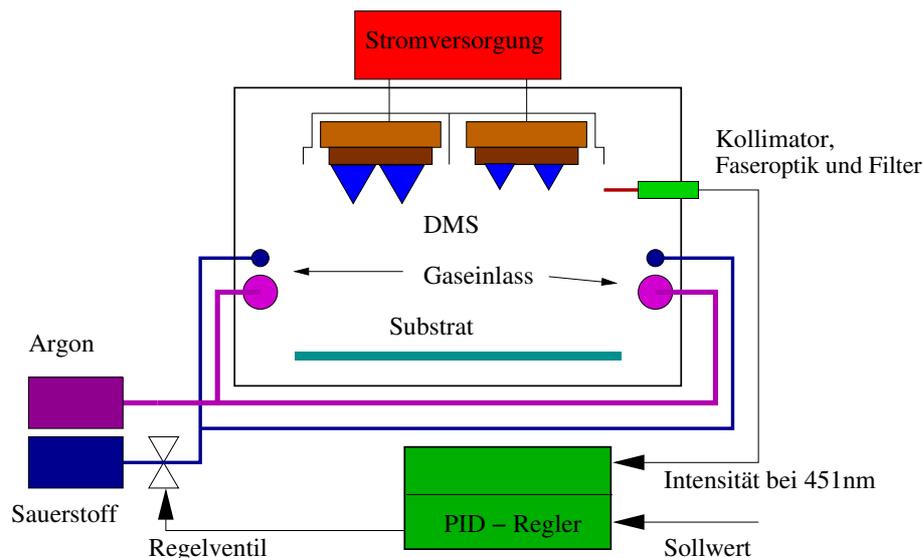


Abbildung 4.1: Regelkreis für reaktives Sputtern von ITO von metallischen Legierungstargets

Der Sauerstofffluss in den Prozessraum muss also aktiv geregelt werden. Für diese Regelung gibt es mehrere Möglichkeiten, wobei sich schon sehr früh bei ITO die

Regelung mittels Plasmaintensität bewährt hat [56]. Ein entsprechender Regelkreis ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Im Rahmen der Experimente mit dieser Anordnung ist es zu keiner Zeit zu Problemen mit einer allmählichen Targetbedeckung gekommen, wie sie von Lippens et al. in [57] untersucht wurden.

Wohl aber stellte sich die Notwendigkeit der ständigen Neukalibrierung des Regelkreises bei Variation der Prozessparameter als nachteilig heraus. Als Ausweg deutet sich die zusätzliche Verwendung eines Massenspektrometers zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes an, wie sie in der Arbeit von Patel [45] beschrieben wurde. Eine ähnliche Idee findet sich zum Beispiel in [58], hier wird anstelle eines Massenspektrometers eine Lambdasonde eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Beschichtungen unter Benutzung der in Abb. 4.1 dargestellten PID-Regelung an einer Inline-Anlage mit horizontalen 600 mm-Targets durchgeführt. Während die Größe der Anlage einerseits mitunter zu experimentellen Schwierigkeiten führt, sollten sich andererseits alle Resultate leicht auf industriell eingesetzte Systeme mit wesentlich größeren und gegebenenfalls auch gekippten Targets, wie sie zum Beispiel in [59] beschrieben werden, übertragen lassen.

Kapitel 5

Grundzüge der Monte Carlo Simulation des Partikelstromes

5.1 Überblick über die Entwicklung der Simulationsmodelle

Das Prinzip der Monte-Carlo-Simulation, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, beruht auf der Kenntnis der Energieverteilung, der Impulsverteilung und der Ortsverteilung der vom Target emittierten Teilchen. Bei zusätzlicher Kenntnis des Streupotentials zwischen emittiertem Partikel und Atom des Arbeitsgases kann man dann Streuwinkel, Stoßparameter und freie Weglänge berechnen und die Trajektorie des emittierten Partikels bis zu seinem Auftreffen auf dem Substrat oder der Wand des Prozessraumes nachvollziehen. Im folgenden soll die Verfahrensweise in groben Zügen dargestellt werden.

Die lokale Emissionswahrscheinlichkeit des Partikels hängt von vielen Größen ab. Das Magnetfeld des Magnetrons, der lokale Druck und auch die Targettemperatur spielen eine Rolle. Diese Parameter können zum Teil sehr schwer unter realen Bedingungen, das heißt während des Sputterns gemessen werden.

Eine bequeme Alternative bietet die Analyse des Erosionsprofils direkt auf dem Target, auf dem sich Magnetfeldverläufe, Gasgradienten etc. direkt abbilden. Das Profil eines gebrauchten Targets kann also vermessen werden und führt dann zur Kenntnis der lokalen Emissionswahrscheinlichkeit.

Die Energieverteilung der abgesputterten Partikel wurde von Thompson 1968 [60] untersucht. Am Beispiel von Gold bestimmte er bei mehreren Energien der Arbeitsgasionen das Energiespektrum der am Target austretenden Partikel. Das Modell einer Stoßkaskade führte dann zur Thompsonverteilung, einer Beschreibung der Energieverteilung abgesputterter Partikel beim Austritt aus der Targetoberfläche.

$$f(E)dE = \frac{1 - (m + m_g)\sqrt{\frac{E_b + E}{4mm_g E_i}}}{E^2(1 + E_b/E)^3} \quad (5.1)$$

Hierin bezeichnen m und m_g die Massen des emittierten Partikels bzw. des Gasatoms. E_b bezeichnete in der Originalarbeit die Bindungsenergie des Targetmaterials und ist wesentlich für die Lage des Maximums der Verteilung. E_i schließlich gibt die Energie der auf das Target auftreffenden Arbeitsgasionen an.

Schon bald versuchte man, aus den Energien der emittierten Partikel den Energieeintrag in das Substrat zu bestimmen. Beim Sputtern bestimmter Supraleiter war aufgefallen, dass hohe Gasdrücke zu niedrigeren Widerständen führten [61]. Das begründete man mit einer verbesserten Thermalisierung der auf das Substrat auftreffenden Teilchen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Streuprozesse zwischen Sputterpartikeln und Arbeitsgas genauer zu modellieren.

Erste Arbeiten (vgl.[62]) dazu gingen noch von sehr vereinfachten Vorstellungen wie konstanten Stoßquerschnitten und konstantem Energieverlust pro Stoßereignis aus. Eine entscheidende Verbesserung dieser frühen Modelle stellte die Arbeit von Meyer et al. [63] dar, die neben der Energieabhängigkeit nach Thompson (siehe 5.1) auch die starke Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge in ihre Berechnungen einbezogen.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Arbeit von Robinson [64], der den Einfluss der Energie der Stoßpartner auf den Stoßquerschnitt herausstellte.

All die bisherigen Resultate wurden dann von Somekh [65] zu Berechnung optimaler PD-Parameter (pressure*distance) für vorgegebene durchschnittliche Energieverluste in Sputterprozessen verwendet.

Den nächsten Schritt stellte die Anwendung der bisher entwickelten Techniken zur Analyse des Sputterpartikelflusses am Substrat dar [66, 67]. Die zunehmende Verbreitung von Magnetrons führte dann dazu, dass die für diese Art von Targets charakteristische inhomogene Sputtererosion berücksichtigt wurde [68].

Eine schöne Zusammenfassung der bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Methodik war die Arbeit von Macak et al. [69]. Die wesentlichen Vorgehensweisen sind bis heute unverändert geblieben und werden auch in dieser Arbeit angewendet.

5.2 Implementierung und Besonderheiten der verwendeten Simulation

Im Vorfeld der eigentlichen Simulationen werden Streutabellen erstellt. Dazu wird für Anzahl von Relativgeschwindigkeiten v_{rel} und Stoßparametern b der Streuwinkel ϕ für die Streuung eines Sn-Atoms an einem Argonatom im Laborkoordinatensystem berechnet. Die Behandlung der Streuung erfolgt so, wie sie zum Beispiel bei Landau [70] dargestellt wird. Hierzu muss natürlich das Wechselwirkungspotential bekannt sein. Meist wird ein Lennart-Jones-Potential modelliert. Kuwata et al. haben allerdings gezeigt, dass im Druckbereich unter $10 \mu\text{bar}$ das Resultat der Simulation nur unwesentlich vom verwendeten Potentialmodell beeinflusst wird [71].

Zuerst wird für den erwähnten Satz von Stoßparametern und Relativgeschwin-

digkeiten der minimale Abstand r_0 zum Streuzentrum im Schwerpunktkoordinatensystem berechnet. Dafür muss numerisch jeweils die Nullstelle der Funktion $D(r)$ gefunden werden.

$$D(r) = 1 - \frac{U(r)}{E_{SP}} - \frac{b^2}{r^2} \quad (5.2)$$

Hierin sind E_{SP} die Energie der Stoßpartner im Schwerpunktkoordinatensystem und $U(r)$ das Streupotential. Die Kenntnis von r_0 ermöglicht dann die Bestimmung des Streuwinkels ϕ_{SP} im Schwerpunktkoordinatensystem.

$$\phi_{SP} = \pi - \int_{r_0}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 \sqrt{1 - U(r)/E_{SP} - b^2/r^2}} \quad (5.3)$$

Für die Umrechnung des Streuwinkels ϕ_{SP} in den Streuwinkel ϕ im Laborkoordinatensystem wird folgende Beziehung verwendet.

$$\tan(\phi) = \frac{m_g \sin(\phi_{SP})}{\left(\frac{mm_g}{m+m_g}\right) + m_g \cos(\phi_{SP})} \quad (5.4)$$

Aus dem auf diese Weise erstellten Feld $\phi(b, E_{SP})$ wird dann für jedes E_{SP} der Wert b_{max} ausgewählt, für den der Streuwinkel kleiner als ein vorher festgelegtes ϕ_{min} würde. Der Streuquerschnitt $\sigma(E_{SP})$ wird dann bestimmt als:

$$\sigma = \pi * b_{max}^2 \quad (5.5)$$

Dieser energieabhängige Stoßquerschnitt bildet letztendlich die Basis für die Berechnung einer energieabhängigen mittleren freien Weglänge λ_m . In der eigentlichen Simulation werden dann am Target Teilchen mit den folgenden Eigenschaften generiert:

1. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Emissionsorte folgt der bekannten Targeterosion.
2. Ihre Energieverteilung ist die Thompsonverteilung.
3. Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Targets und ihrem Austrittsvektor folgt einer Verteilung der Form $f(\theta)d\theta \sim \cos(\theta)^n$.

Eine erwähnenswerte Besonderheit stellt die Modellierung des rechteckigen Magnetrons dar [72]. Hier wird die Generierung der Emissionsorte über eine Reihe einzelner Zufallsgeneratoren vorgenommen. Wie in Abb. 5.1 dargestellt, wird die gesamte Targetfläche in die dargestellten Sektoren unterteilt. Entsprechend der integrierten Emissionswahrscheinlichkeit des Partikels wird der Emissionsort des Partikels einem Sektor zugeordnet. Innerhalb des Sektors wird dann von zwei weiteren Zufallsgeneratoren der genaue Ort festgelegt. Der Vorteil dieses Algorithmus besteht darin, dass so durchgehend gleichverteilte oder gaußverteilte Zufallsgeneratoren Verwendung finden können, für die optimierte Routinen zur Verfügung stehen. Das zeitraubende Sampeln aus einem zweidimensionalen Histogramm mit der modellierten Targeterosion entfällt daher.

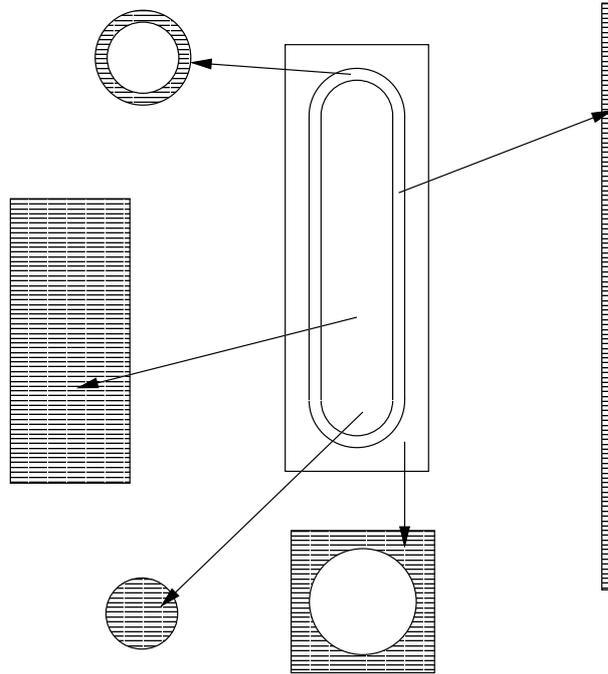


Abbildung 5.1: Aufteilung der Emissionswahrscheinlichkeit aus dem Target in Sektoren mit eigenen Zufallszahlengeneratoren

Nachdem das zu streuende Teilchen hinsichtlich Emissionsort und Impuls modelliert wurde, wird nun ein Argonatom mit einer Geschwindigkeit generiert, deren Verteilung der Maxwellverteilung bei der Temperatur des Argons (meist Raumtemperatur) entspricht. Aus den Geschwindigkeitsvektoren von Argonatom und Sputteratom wird die Relativgeschwindigkeit berechnet. Für diese Relativgeschwindigkeit folgt aus den Streutabellen ein Streuquerschnitt σ_{max} , aus dem sich wegen

$$\lambda_m = \frac{kT}{p\sigma_{max}} \quad (5.6)$$

die mittlere freie Weglänge ergibt. Mit Hilfe des bekannten Streuquerschnittes kann nun ein Stoßparameter generiert werden, während die Kenntnis der mittleren freien Weglänge die Generierung einer exponentialverteilten freien Weglänge erlaubt. Aus allen Größen werden dann nach einigen Transformationen des Koordinatensystems ein Streuort sowie ein neuer Geschwindigkeitsvektor bestimmt. Dieser Prozess wird wiederholt, bis eine vorgegebene Anzahl von Partikeln entweder auf dem Substrat oder auf den Kammerwänden gelandet ist. Das Ergebnis sind je zwei zweidimensionale Histogramme für alle beteiligten Ebenen, in denen die Partikelanzahl und die mittlere Aufschlaggeschwindigkeit gespeichert sind.

Als ein erster Test wurde dieser Algorithmus für eine aus zwei gegeneinander verkippten Rundtargets bestehende Anordnung implementiert (vergl. Abb. 5.2), um zu verifizieren, dass die Ergebnisse prinzipiell physikalisch vernünftig sind. Die simulierten Verteilung sowohl der Partikelenergie als auch der Häufigkeit sind in den Abbildungen 5.3 bis 5.5 dargestellt.

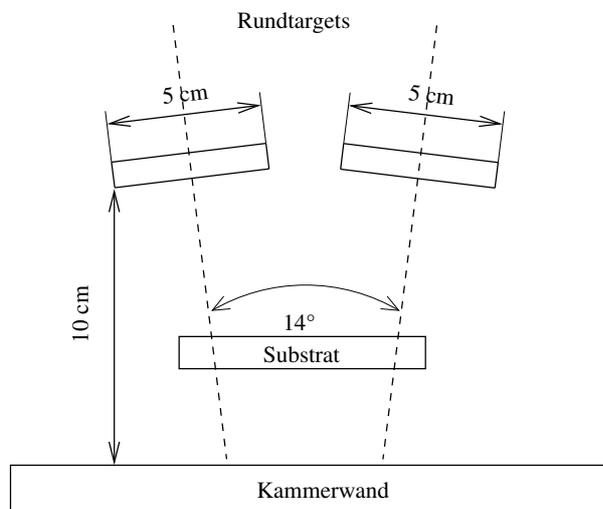


Abbildung 5.2: Sputteranordnung aus zwei gegeneinander gekippten Rundtargets

Die Emission erfolgt vornehmlich aus den Erosionsgräben der Rundtargets. Aufgrund der Verkippung dieser Targets gegeneinander erhält man auf dem Substrat zwei Maxima der Sputterrate, die mit zunehmendem Substrat-Target-Abstand schnell ineinander laufen. Der aus der Targetverkippung resultierende verkürzte Abstand von Targetaussenkante zum Substrat führt zum Anstieg der Partikelenergie in diesem Bereich (Abb. 5.4).

Simuliert man den Partikelstrom hinter dem (quadratischen) Substrat, so erkennt man eine deutliche Abschattung (Abb. 5.5).

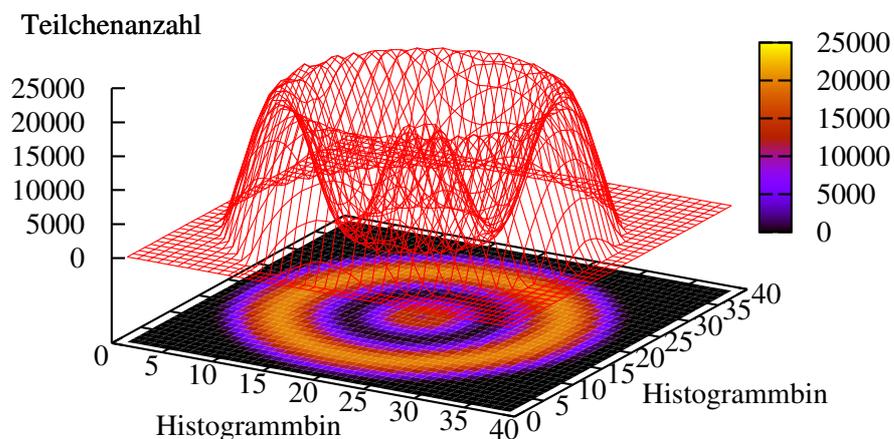
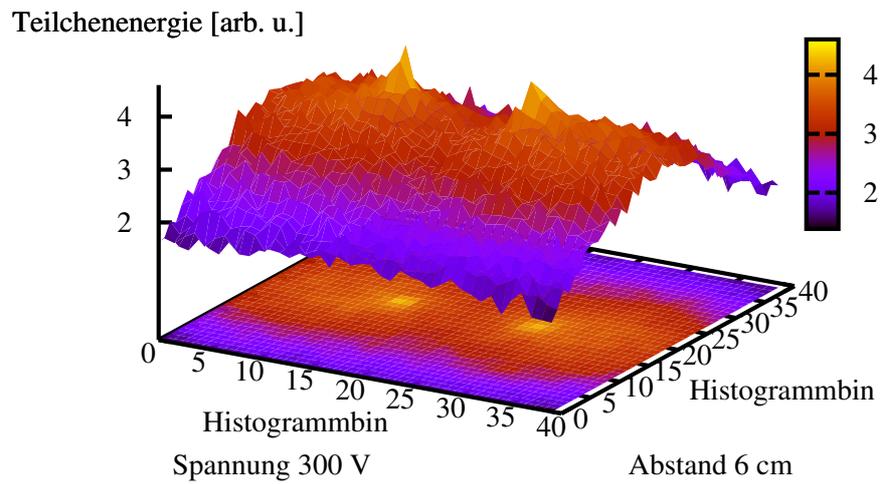
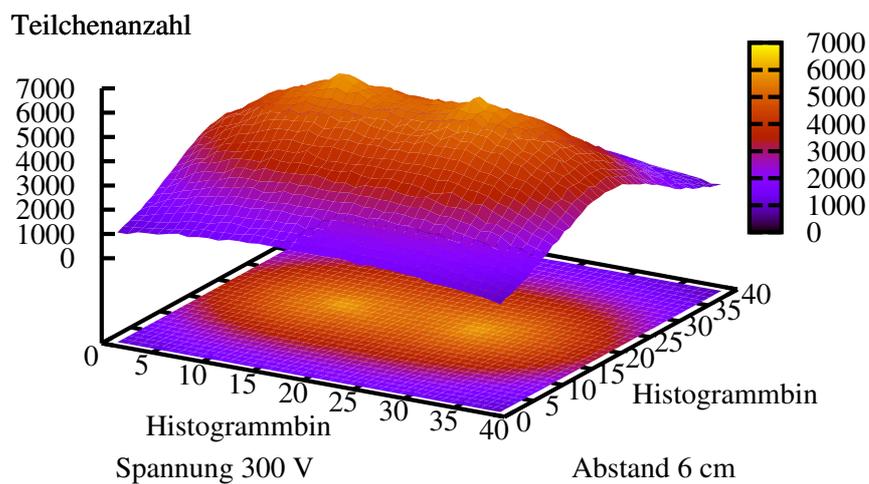


Abbildung 5.3: Emission aus Rundmagnetron



(a)



(b)

Abbildung 5.4: Energieverteilung (a) und Häufigkeit (b) auf einem Substrat in 6 cm Entfernung von einer Magnetronanordnung, die aus zwei gegeneinander verkippten Rundtargets wie in Abb. 5.3 besteht

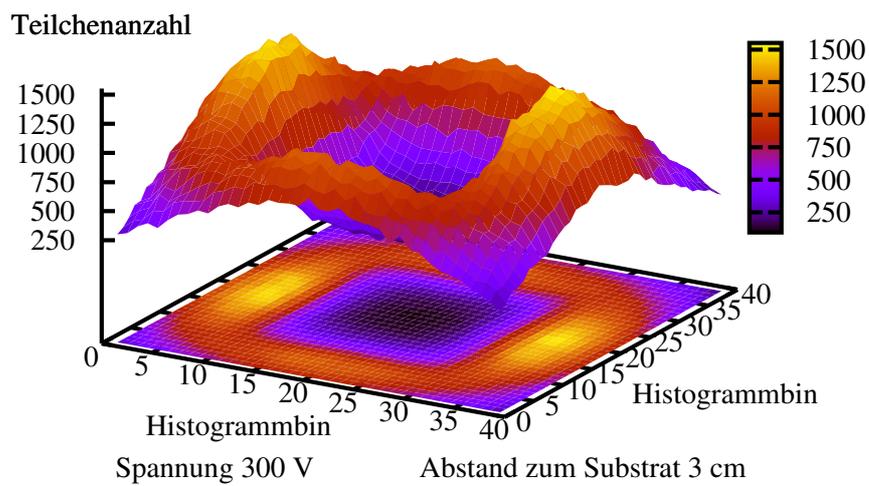


Abbildung 5.5: Abschätzung des Partikelstromes durch quadratische Substratebene

Kapitel 6

Experimenteller Aufbau der Sputteranlage HZS

6.1 Anlagengrundkörper

Die Versuchsanlage HZS¹ (vergl. Abb. 6.1) gleicht in ihrem Aufbau prinzipiell industriell eingesetzten Inline-Beschichtungsanlagen. Ursprünglich zur dynamischen Beschichtung von Substraten der Maximalgröße von $800 \times 580 \text{ mm}^2$ konzipiert, diente sie nach diversen An- und Umbauten vor allem der Entwicklung von Einzel- und Mehrschichtsystemen und der Überführung der damit verbundenen Technologien auf Großsysteme.

Da die Anlage über eine programmierbare Steuerung für Transportmechanik, Pump- und Gaszufuhrsystem sowie Stromversorgungen verfügt, können die technologischen Abläufe weitgehend automatisiert werden.

Der Anlagenkörper setzt sich aus 6 einzelnen Kammern zusammen, deren erste und letzte zum Ein- und Ausschleusen der Substrattransportwagen dienen (vergl. Abb. 6.3). An die Einschleuskammer schliesst sich eine Vorbehandlungskammer an, die bei Bedarf mit einem Infrarotheizler oder einer Vorrichtung zum Glimmen der Substrate bestückt werden kann. Durch Kammerventile getrennt, befinden sich zwischen dieser Vorbehandlungskammer und der Ausschleuskammer zwei Prozesskammern sowie eine weitere Transferkammer. Eine Abtrennung dieser Kammern untereinander ist nicht möglich.

Während die Transferkammer dazu benutzt werden kann, diverse Messtechnik wie Baratron oder In-Situ-Transmissionsmessköpfe zur Entwicklung aufwendigerer Mehrschichtsysteme aufzunehmen, findet die Schichtabscheidung in den beiden Prozesskammern statt. Jede dieser beiden Kammern verfügt über 3 Kathodenplätze. Hiervon können zwei Kathoden als Dualmagnetron betrieben werden und die verbleibende im Einzelbetrieb (DC oder unipolar).

In der in Abb. 6.2 dargestellten Konfiguration ist das DMS-System mit Alu-

¹Hochrate Zerstäubungs System



Abbildung 6.1: Versuchsanlage HZS: Anlagengrundkörper mit Einschleusammer

miniumtargets bestückt, während das einzelne DC-Magnetron am linken Bildrand abgedeckt ist, um Kontamination durch Aluminium bzw. Aluminiumoxide zu verhindern.



Abbildung 6.2: Versuchsanlage HZS: Magnetronanordnung in Kammer 2

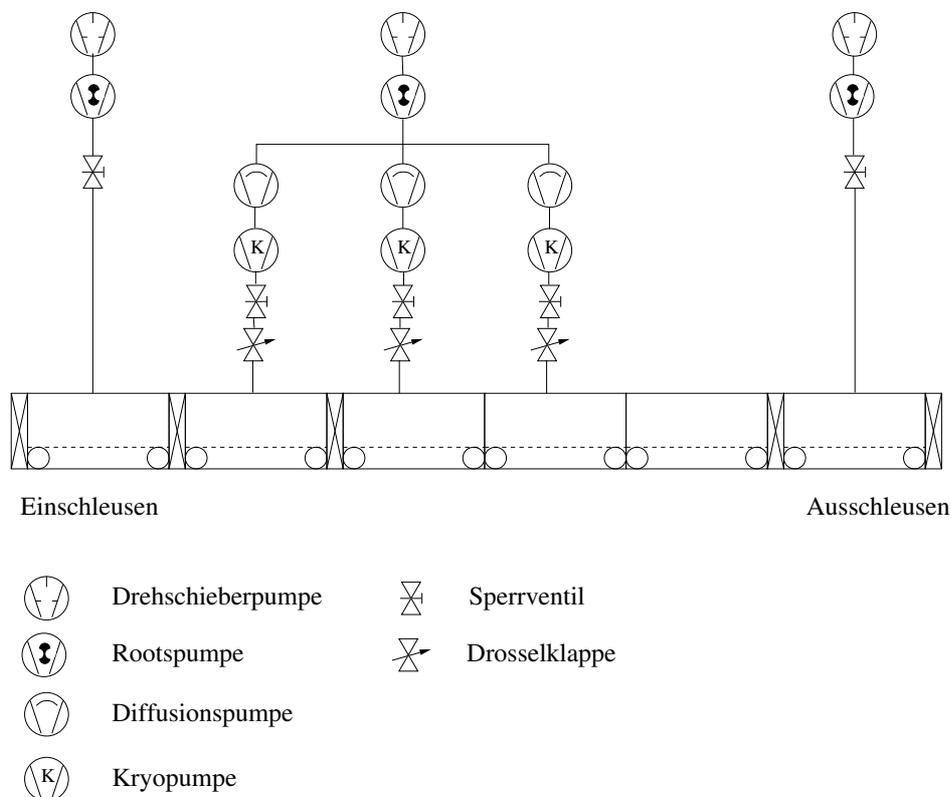


Abbildung 6.3: Prinzipskizze der Versuchsanlage HZS

6.2 Pumpsystem und Prozessregeltechnik

Das Pumpsystem besteht aus einer Kombination von Drehschieber- und Rootspumpen für den Vorvakuumbereich sowie Öldiffusionspumpen für das Hochvakuum. Wie in Abb. 6.4 dargestellt, ist die Hochvakuumseite jeder dieser Öldiffusionspumpen mit einer zusätzlichen stickstoffgekühlten Kryopumpe versehen, die die Kontamination des Prozessraumes durch eindiffundierendes Pumpenöl, Wasser, etc. verhindern soll.

Durch elektrisch verstellbare Durchlassventile kann die Pumpanordnung von der Anlage getrennt werden. Das Saugvermögen dieses Pumpsystems kann mittels manuell verstellbarer Drosselklappen variiert werden. Es wird ein Restdruck von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht. Die Bestückung der Kathodenplätze erfolgt mit Planarmagnetrons der Größe $160 \times 610 \text{ mm}^2$. Bei DC- und Unipolarbetrieb stellen Anodenkästen, die die Magnetrons einschließen und auf Erdpotential liegen, die Anode dar. Der übliche Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 110 mm, kann aber durch den Einsatz von Zwischenringen um bis zu 40 mm erhöht werden.

Der Gaseinlass wird durch Piezoventile realisiert, die Gasmenge wird dabei von vorgeschalteten Massflowcontrollern bestimmt. Im Falle des Reaktivgases ist eine möglichst targetnahe und gleichzeitig homogene Gaszufuhr unabdingbar. Zu diesem Zweck erfolgt die Reaktivgaszufuhr über einen Mittelgaseinlass mit variabler Düsenbestückung.



Abbildung 6.4: Versuchsanlage HZS: Kombination aus Öldiffusionspumpe und Kryopumpe

Zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes steht eine Lambdasonde der Firma Zirox zur Verfügung, die über eine eigene Turbopumpe zur differentiellen Pumpung verfügt und bei Bedarf an der ersten Kathodenposition installiert werden kann. Als eigentliches Sensorelement verwendet diese Sonde eine potentiometrische ZrO_2 -Zelle, die bei hohen Temperaturen einen Ionenleiter darstellt. Die Arbeitstemperatur des Sensorelements liegt bei 700°C . Der Sensor ist als Rohrsonde aufgebaut, dessen Außenseite sich direkt in der Prozesskammer befindet, während die Innenseite mit Hilfe einer Pumpe mit dem Referenzgas gespült wird und den Heizer umschließt. Die Elektrodenspannung, die proportional zum Logarithmus des Quotienten der Sauerstoffpartialdrücke an den Elektroden ist, liegt zwischen 0 und $400/1200\text{ mV}$ und wird auf einen Ausgangsstrom zwischen 0 und 20 mA verstärkt.

Die Anlage verfügt über zwei Kollimatorköpfe, die sich jeweils seitlich neben den Dualmagnetronsystemen befinden und zur Analyse der Plasmaemission dienen. Diese wird von Lichtleitfasern zu einer Kombination aus Filter und Sekundärelektronenvervielfacher geführt und vorverstärkt, bevor sie als Eingangssignal einer Steuereinheit PCU² dient. Diese PCU stellt den Regelkreis dar, der in Abschnitt 4.2 besprochen wurde und steuert die Piezoventile zum Reaktivgaseinlass.

²Process Control Unit

Kapitel 7

Erste experimentelle Ergebnisse und Analysemethoden

7.1 Motivation der experimentellen Untersuchungen

Da ein geregelter reaktiver Sputterprozess zur ITO-Abscheidung untersucht werden sollte, musste erst einmal die Eignung des gewählten Regelverfahrens evaluiert werden. An den Regelkreis werden vor allem Anforderungen hinsichtlich Reproduzierbarkeit des Beschichtungsergebnisses und hinsichtlich seiner Stabilität über längere Zeiträume gestellt. Folgerichtig begannen die Experimente mit Versuchen zur Klärung dieser Fragen. In den folgenden Abschnitten findet man daher Untersuchungen zum Verhalten der Regelung in möglichst anwendungsnahen Szenarien. Der Arbeitspunkt des Regelkreises stellt den wichtigsten Parameter zur Beeinflussung der Eigenschaften der erzeugten ITO-Schichten dar. Im den weiteren Untersuchungen wurde daher die Frage beantwortet, wie ein gewählter Arbeitspunkt bestimmte Eigenschaften des Materials beeinflusst. Der technologische Einsatz von ITO führt dazu, dass die elektrischen Eigenschaften der Schichten besonders interessant sind. Eine geeignete Untersuchungsmethode stellt daher die Hallmessung dar, wie in den folgenden Abschnitten belegt wird. Es wird gezeigt werden, dass sich viele Hallmessungen durch optische Untersuchungen ersetzen lassen. In weiteren Versuchen wurde der Einfluss des Arbeitspunktes auf Schichtstöchiometrie und Morphologie untersucht. Eine Standardmethode für Morphologieuntersuchungen ist die Atomkraftmikroskopie. Die Schichtstöchiometrie schliesslich ist sowohl arbeitspunkt- als auch schichtdickenabhängig. Als Untersuchungsmethoden kommen hier sowohl Rutherford-Rückstreu-Messungen als auch modernere Rückstreuverfahren infrage. Aufgrund der besseren Auflösung wurde hierfür ein Verfahren der Streuung schwerer Ionen gewählt.

7.2 Charakterisierung des OED-Regelkreises

Die vergleichsweise niedrigeren Materialkosten lassen die Verwendung metallischer Targets an Stelle der herkömmlichen Keramiktargets [73], die bereits aus Indium- und Zinnoxid bestehen, wünschenswert erscheinen. In diesem Fall muss der für die Oxidation der Metalle benötigte Sauerstoff über Flowcontroller in den Prozessraum eingelassen werden. Da der Sauerstoffgehalt für die elektrischen Eigenschaften, vor allem die Ladungsträgerdichte von ITO eine entscheidende Rolle spielt [44], ist die Regelung des Sauerstoffflusses im Falle des reaktiven Sputterns von metallischen Targets besonders wichtig.

Während bei kleinen Anlagen die Stabilisierung des Flusses über die vergleichsweise hohe Saugleistung der Pumpen erreicht werden kann, muss der Fluss normalerweise durch eine aktive Regelung stabilisiert werden [14, 11]. Hierzu kann ein Regelkreis verwendet werden, dessen Regelgröße die Intensität einer geeigneten Emissionslinie ist (OED-Regelkreis).

Für ITO kann die Indiumlinie bei 451 nm verwendet werden. Diese Art der Regelung bietet einige Vorteile. So kann das Regelsignal über geeignete Lichtleiter leicht aus dem Prozess ausgekoppelt werden, was den Einfluss elektromagnetischer Störungen reduziert, die in Entladungsnähe unweigerlich auftreten. Dem stehen allerdings auch deutliche Nachteile gegenüber, da die Intensität der gewählten Linie von einer Vielzahl von Parametern abhängt und daher der Regelkreis vor Prozessbeginn kalibriert werden muss. Dies geschieht üblicherweise mit dem Signal der Entladung im metallischen Modus. Diese Methode kann allerdings aus einer Reihe von Gründen zu Fehlern führen.

- Zum Zeitpunkt der Kalibrierung ist die Targetoberfläche unter Umständen nicht restlos von Oxiden befreit. Daher führen wiederholte Beschichtungszyklen, die aus einer metallischen Einsputterphase mit anschließender reaktiver Beschichtungsphase bestehen, zu einer Drift des Targetbedeckungsgrades und damit des Regelsignales. Das bewirkt sofort eine Drift der Schichteigenschaften.
- Manche Autoren wie Lippens et al. [57] berichten über die schleichende Vergiftung (target poisoning [74, 75, 76]) metallischer In/Sn-Targets durch In_2O , das im ungünstigsten Fall nach gewisser Zeit mechanisch entfernt werden muss. Auch dieser Effekt erfordert letztlich das Nachführen des Arbeitspunktes.

Aus den aufgeführten Gründen ist es notwendig, den Regelkreis um zusätzliche Regelgrößen zu erweitern [45], um oben genannten Nachteilen zu begegnen. Prinzipiell bietet sich hierfür der Sauerstoffpartialdruck im Restgas an. Zur Erfassung dieser Größe wurde in unmittelbarer Targetnähe eine Lambdasonde der Firma Zirox installiert. Um bessere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, wurde die Sonde mit Hilfe einer weiteren Turbopumpe differentiell gepumpt. Für das Ausgangssignal der Lambdasonde folgt aus der Nernst-Gleichung:

$$U \sim \ln \frac{p_{O_2ref}}{p_{O_2mess}} \quad (7.1)$$

Hierin ist U die Ausgangsspannung. Diese Spannung ist also proportional dem Logarithmus des Quotienten zweier Sauerstoffpartialdrücke, nämlich eines Referenzpartialdruckes p_{O_2ref} , hier der Raumluft, und des zu bestimmenden Partialdruckes p_{O_2mess} im Inneren des Rezipienten.

Der beschriebene Einbau der Lambdasonde ist geeignet, Prozessstörungen, wie sie zum Beispiel bei Durchfahrt des Substratwagens durch die Plasmazone entstehen, aufzuzeichnen.

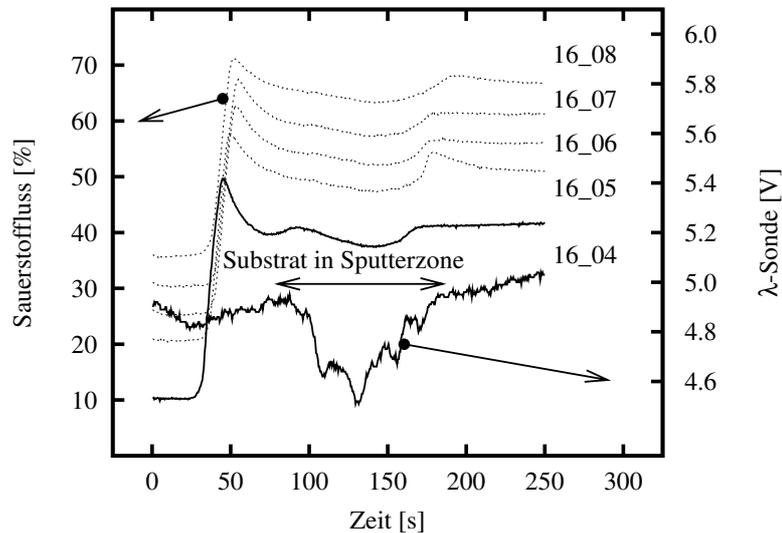


Abbildung 7.1: Antwort des OED-Regelkreises auf Prozessstörungen bei Durchfahrt des Substratwagens durch die Plasmazone

Abb. 7.1 ist zu entnehmen, dass trotz empfindlicher Störung des Prozesses, wie am Sauerstoffpartialdruck deutlich wird, kein instabiles Verhalten der Stellgröße Sauerstofffluss auftritt.

Nachdem nun die prinzipielle Stabilität der Regelung überprüft wurde, soll die Frage beantwortet werden, ob durch die Einstellung des Arbeitspunktes unterschiedliche Schichteigenschaften reproduzierbar eingestellt werden können. Es muss auch noch untersucht werden, ob sich die Drift des Regelsignals, wie sie zum Beispiel durch schleichende Vergiftung der Targets hervorgerufen werden kann, auf die Reproduzierbarkeit der eingestellten Schichtparameter auswirkt.

Dazu wird ein Experiment durchgeführt, bei dem zuerst der Regelkreis im metallischen Modus kalibriert wird. Dann wird eine Reihe von Schichten abgeschieden, wobei der Arbeitspunkt schrittweise erhöht wird. Bei dieser Prozedur wird der Oxidbedeckungsgrad des Targets kontinuierlich abnehmen. Anschliessend werden die gleichen Arbeitspunkte in umgekehrter Reihenfolge eingestellt, wobei wiederum Schichten deponiert werden. Durch diese Arbeitsweise kann die Reproduzierbarkeit

der über den Regelkreisarbeitspunkt eingestellten Schichteigenschaften überprüft werden.

Um eine langsame Drift des Regelsignals zu simulieren, wird anschliessend der Regelkreis dekalibriert, um dann die gesamte Prozedur zu wiederholen. Daraufhin werden die aufgesputterten Schichten auf zwei Eigenschaften analysiert, die stark abhängig vom Arbeitspunkt sind, nämlich die Schichtdicke und der spezifische Widerstand der Filme.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Abb. 7.2 dargestellt.

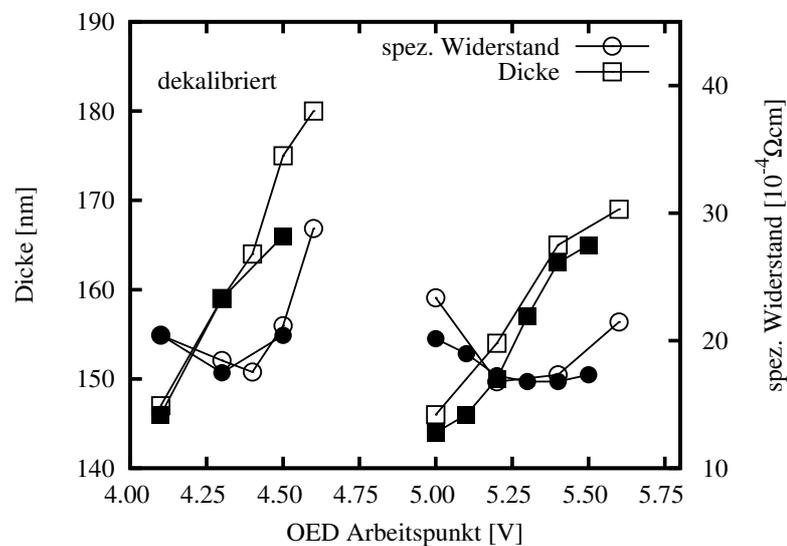


Abbildung 7.2: Spez. Widerstände und Schichtdicken bei unterschiedlichen Arbeitspunkten (Offene Symbole entsprechen Messwerten von Proben, die bei steigenden Arbeitspunkten beschichtet wurden, geschlossene Symbole bezeichnen die entsprechende Messreihen mit fallenden Arbeitspunkten)

Offenbar sind die Dicken der deponierten Schichten sehr gut reproduzierbar. Das bedeutet nichts anderes, als dass sich die Targetbedeckungsgrade und damit die Sputterrate zuverlässig einstellen lassen. Auch die spez. Widerstände zeigen im Prinzip das gleiche Verhalten. Allerdings führt bereits ein Fehler des Regelsignals von lediglich 10% zu beachtlichen Abweichungen von den gewünschten Eigenschaften.

Der charakteristische Verlauf der Ausgangsspannung der Lambdasonde erlaubte die Bestimmung des Wertes unmittelbar bei der Beschichtung jeder Probe. Dazu musste lediglich das Minimum des in Abb. 7.1 dargestellten Verlaufes bestimmt werden. Trägt man nun alle Widerstände und Dicken der Messreihen sowohl vor als auch nach der Dekalibrierung des OED-Regelkreises über dieser Spannung auf, ergibt sich das in Abb. 7.3 dargestellte Verhalten.

Aus diesen Resultaten resultiert eine Verbesserung des ursprünglich konzipierten Regelkreises. Mit Hilfe der Ausgangsspannung der Lambdasonde könnte zu geeigneten Zeitpunkten, wie zum Beispiel unmittelbar nach den Phasen des metallischen Einsputterns, der optische Regelkreis periodisch neukalibriert werden. Durch diese

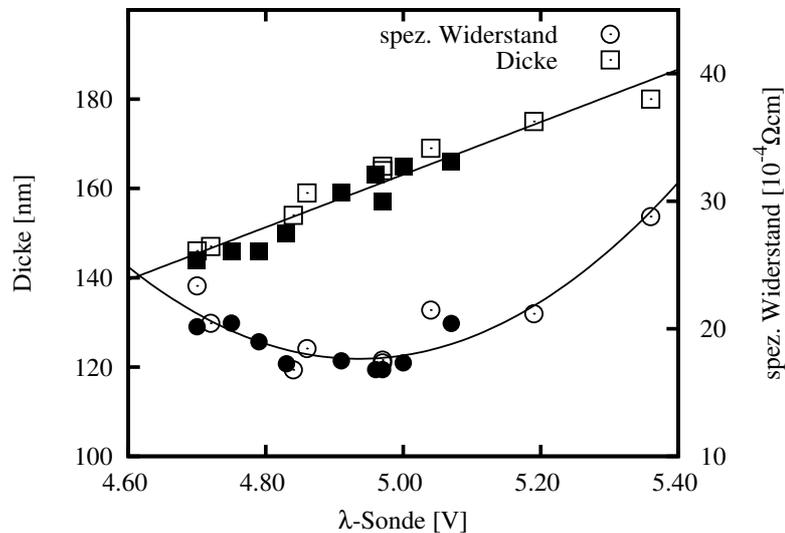


Abbildung 7.3: Spez. Widerstände und Schichtdicken über dem Signal der Lambdasonde zum Zeitpunkt der Beschichtung (Offene Symbole entsprechen Messwerten von Proben, die bei steigenden Arbeitspunkten beschichtet wurden, geschlossene Symbole bezeichnen die entsprechende Messreihen mit fallenden Arbeitspunkten)

Maßnahme kann dem Driften des Arbeitspunktes und damit der Schichteigenschaften effektiv begegnet werden.

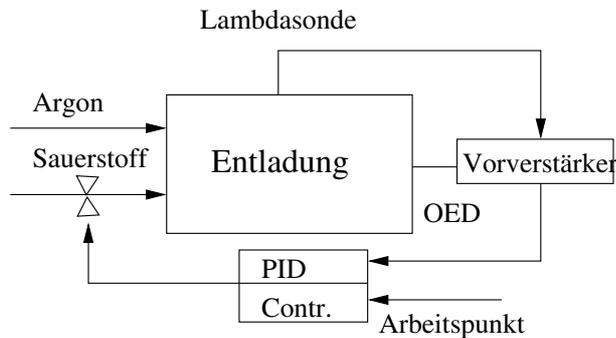


Abbildung 7.4: OED-Regelkreis mit Einbindung einer λ -Sonde zur Arbeitspunktnachführung

7.3 Die Langzeitstabilität des OED-Regelkreises

Während die Abscheidung von ITO vom metallischen Target prinzipiell funktioniert, bleibt der Nachweis der Stabilität über einen längeren Zeitraum unter möglichst realistischen Bedingungen noch zu erbringen. Zu diesem Zweck wurden nun über eine Dauer von 3 Tagen ITO-Schichten abgeschieden. Als Substrat diente Polykarbonat (PC) mit Dicken von 1,0 mm und 1,5 mm. Die dünneren Substrate wurden sowohl auf Vorder- als auch auf der Rückseite beschichtet. Hinsichtlich Transmission und

Schichtwiderstand waren über den gesamten Zeitraum Vorgabewerte einzuhalten.

Vor dem eigentlichen Beschichtungsvorgang wurden die Targets für jeweils 20 s metallisch freigesputtert. Anschließend wurde Sauerstoff in den Prozessraum eingelassen und der Fluss optisch auf einen eingestellten Wert geregelt. Nach hinreichender Zeit wurde dann der Substrattransport in Gang gesetzt.

Alle relevanten Prozessgrößen wurden aufgezeichnet. Ein exemplarischer Beschichtungszyklus ist in Abb. 7.5 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, wie direkt

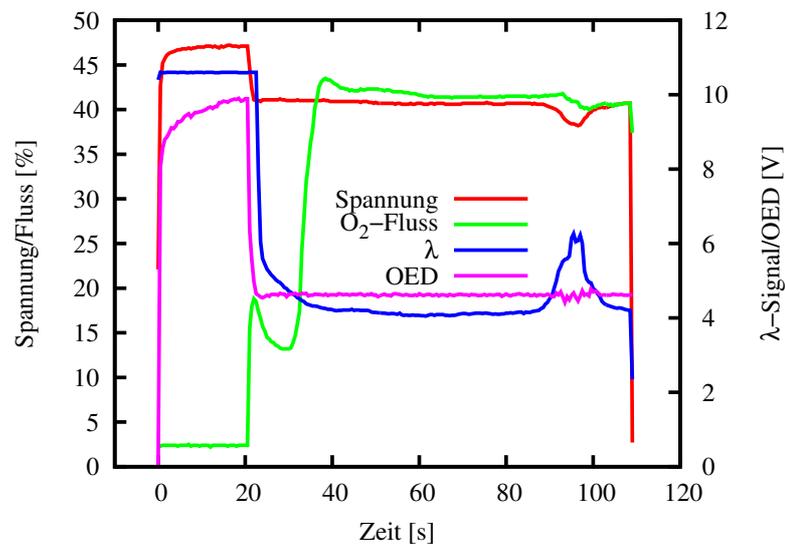


Abbildung 7.5: Wichtige Prozessparameter während der Beschichtung

nach Erreichen der Brennspannung mit metallischen Kathoden die Intensität der Indiumlinie (OED) langsam ihren Maximalwert erreicht. Das deutet darauf hin, dass in dieser Zeit die Targets allmählich von Oxiden befreit werden. Der Grund für den stark nichtmonotonen Verlauf des Sauerstoffflusses nach Aktivierung des Regelkreises ist in der Art der Zuführung über Flowcontroller und Piezoventile zu suchen. Der Sauerstoffpartialdruck im Restgas steigt langsam an, bis die Targetbedeckung mit Oxiden einen stabilen Zustand erreicht hat, daher nimmt die korrespondierende Spannung der Lambdasonde ab. Wenn alle Parameter hinreichend stabil sind, wird der Substrattransport gestartet und die Beschichtung eingeleitet. Die Durchfahrt des Substratwagens unter den Targets stellt durch die Einschnürung des Plasmas und die Veränderung der Gasströmungsverhältnisse sowie Ausgaseffekte der organischen Substrate eine Störung des Prozesses dar, der der Regelkreis begegnet, wie am rechten Bildrand von Abb. 7.5 deutlich zu sehen ist.

Während der prinzipielle Ablauf des Beschichtungsvorganges, also Dauer des Einsputterns, Leistung, Substratgeschwindigkeit usw. immer gleich ist, so werden langfristige Driften der Targeteigenschaften sowie notwendige Korrekturen des Arbeitspunktes doch zu kleinen Änderungen im Verlauf der Prozessparameter führen. Um diese langsamen Driften der Prozessgrößen sichtbar zu machen, wurde der in Abb. 7.5 dargestellte Zeitraum für die im Verlauf der Experimente 285 vorgenom-

menen Einzelbeschichtungen ausgewählt und farbcodiert dargestellt.

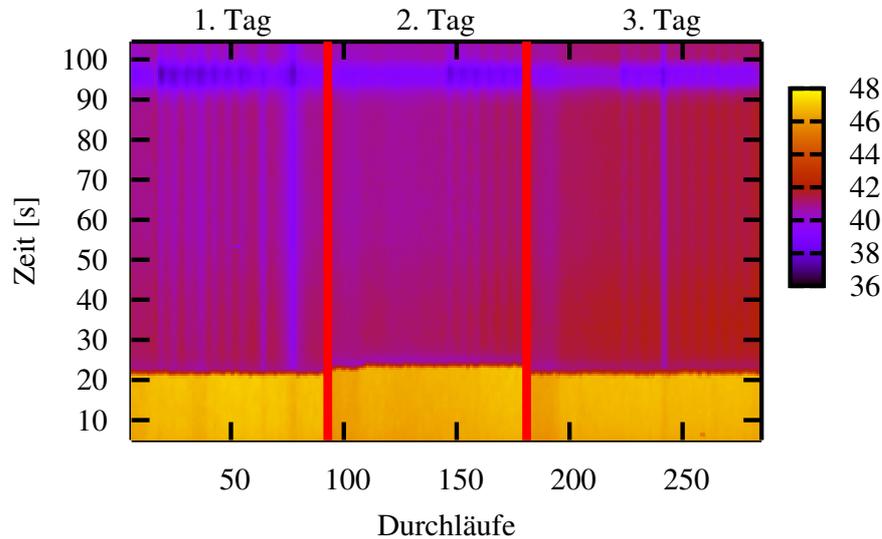


Abbildung 7.6: Verlauf der Spannung während der Langzeitexperimente, Angabe in % des Maximalwertes des Generators

Abb. 7.6 ist der Spannungsverlauf zu entnehmen. Deutlich tritt am unteren Bildrand der Bereich des metallischen Einsputterns hervor. An allen drei Tagen wechseln sich homogene Bereiche mit deutlich gestreiften Gebieten ab - ein Umstand, der später noch erläutert wird. Interessant ist auch der zeitliche Versatz, der am gesamten zweiten Tag zu beobachten ist. Da der ausgewählte Zeitraum für jede Beschichtung anhand der Ein- und Ausschaltflanken der Spannung ausgewählt wurde, ist zu vermuten, dass am zweiten Tag das Zündverhalten der Entladung anders war als sonst. Ursache hierfür könnte ein an diesem Tage veränderter Druck sein.

Diese Vermutung bestätigt sich bei Betrachtung von Abb. 7.7. Tatsächlich ist der Druck am zweiten Tag leicht erhöht. Ebenso ist deutlich zu erkennen, dass der Gesamtdruck im Laufe eines Tages leicht sinkt. Dies ist auf Gettereffekte zurück zu führen. Auch das erste Befüllen der Kryopumpen jeweils zu Tagesbeginn erscheint in der Darstellung.

Der Darstellung der Spannung der Lambdasonde entnimmt man zwei deutlich ausgeprägte helle Streifen am ersten und dritten Tag, die nur durch Substratanomalien zu erklären sind. Wiederum treten deutlich voneinander abgegrenzte Streifen mit unterschiedlichen Strukturen auf. Die Unterschiede sind besonders deutlich zum Zeitpunkt der Wagendurchfahrt unter der Beschichtungszone. Dort hat das Signal ein Maximum.

Der Verlauf dieses Maximums ist in Abb. 7.8 dargestellt. Auch hier sind zwei Bereiche zu unterscheiden. Zum einen findet man Zeiträume, in denen die Sonden-

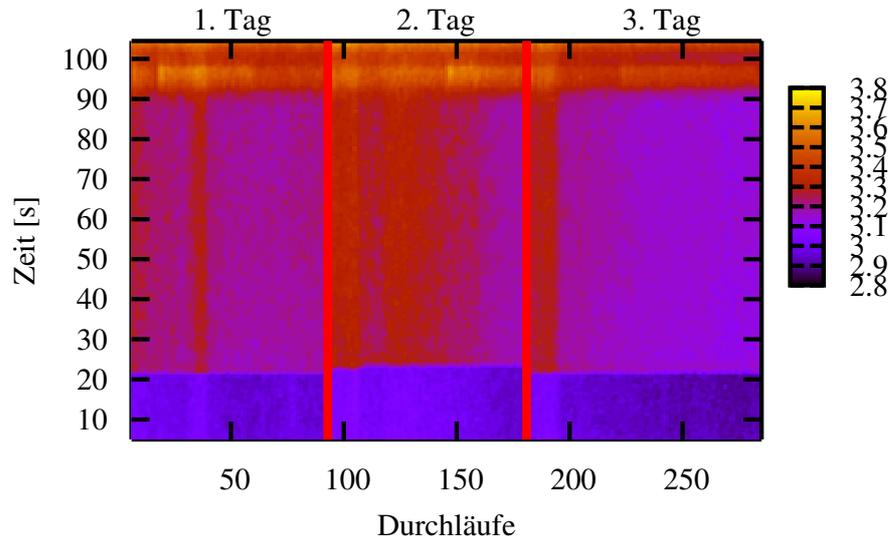


Abbildung 7.7: Verlauf des Gesamtdrucks während der Langzeitexperimente, Angabe in μbar

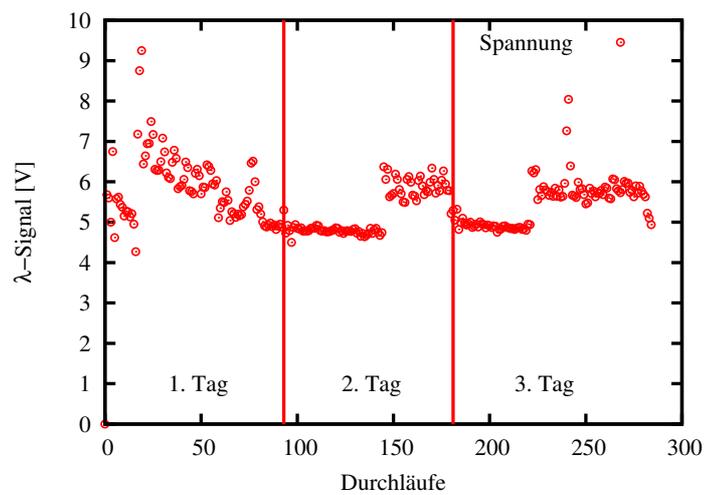


Abbildung 7.8: Verlauf des Signals der Lambdasonde bei Wagendurchfahrt während der Langzeitexperimente

ausgangsspannung kaum streut. Andererseits gibt es Bereiche starker Streuung und erhöhter Spannung. Während in ersteren Substrate einseitig beschichtet wurden, hat man in letzteren sowohl Vorder- als auch Rückseiten der Substrate mit einer ITO-Schicht versehen. Der Wechsel zwischen Vorder- und Rückseitenbeschichtung, der gleichzeitig auf allen drei eingesetzten Substratträgern erfolgte, führt dann zum beobachteten periodischen Verhalten. Dass die Substrate sich bei der ersten Beschichtung anders unter Plasmaeinfluss verhalten als bei der zweiten, erklärt die Streuung der Spannungen in diesem Bereich.

Allen drei Tagen gemein ist, dass die Spannung über den Tag gesehen langsam sinkt, wobei dieser Trend am letzten Tag kleiner ist als am ersten. Dieses Verhalten spricht für eine sehr langwierige Konditionierung der eingesetzten Substratträger.

Entscheidend für die Zuverlässigkeit des Regelkreises ist jedoch, ob über die gesamte Zeit gleiche Schichteigenschaften realisiert werden konnten, ohne dass Korrekturen am Arbeitspunkt erforderlich waren. Um diese Frage zu beantworten, ist in Abb. 7.9 die Regelgröße, also die Intensität der ausgewählten Indiumlinie dargestellt. Offensichtlich waren am ersten und gleich zu Beginn des nächsten Tages

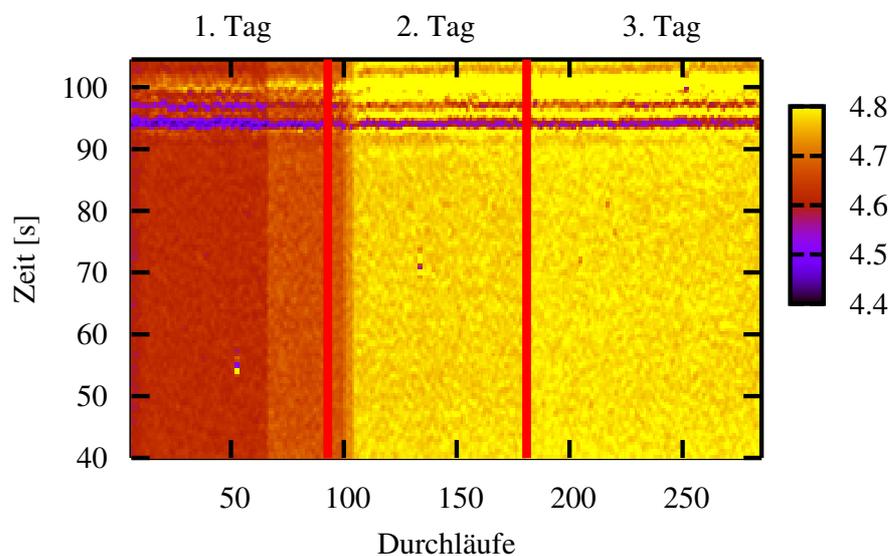


Abbildung 7.9: Verlauf des OED-Signals während der Langzeitexperimente, Angabe in Volt (kalibriert auf 9 V)

Korrekturen erforderlich. Deren Ursache erschließt sich aus Abb. 7.10. Im Laufe des gesamten ersten Tages steigt die Intensität vor Aktivierung des Regelkreises langsam an. Das bedeutet mit anderen Worten, dass es diese Zeit in Anspruch nahm, um die Targetoberfläche von Oxiden zu befreien und so zu stabilen Ausgangsbedingungen für den Beschichtungszyklus aus Einsputtern und geregelterm Oxidieren zu gelangen. Diese langsame Drift der Intensität ist dann natürlich Ursache für die notwendigen

Nachkorrekturen.

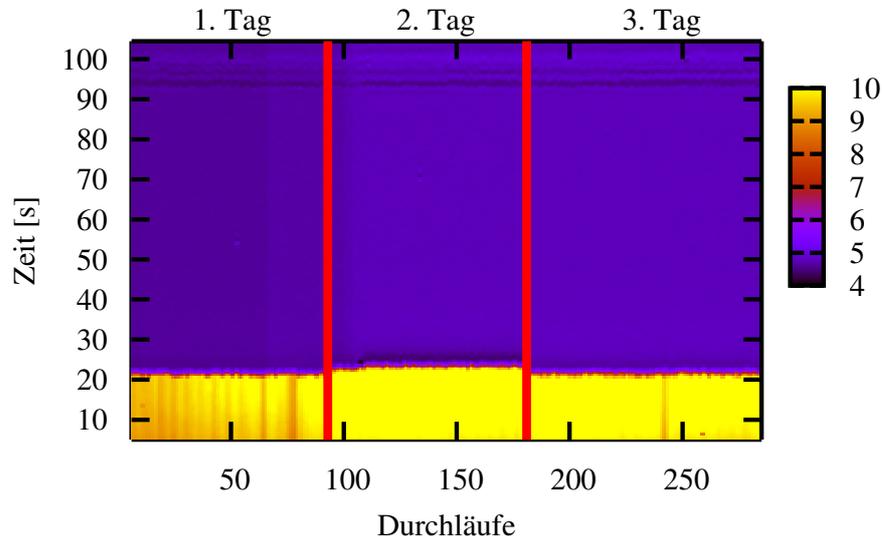


Abbildung 7.10: Verlauf des OED-Signals während der Langzeitexperimente, Angabe in Volt (kalibriert auf 9 V)

Unter realistischen Bedingungen konnte somit die Zuverlässigkeit der optischen Regelung zur reaktiven Abscheidung von ITO von metallischen Targets demonstriert werden. Das ist umso beachtlicher, da eine starke Beeinflussung des Beschichtungsprozesses durch das Substrat selbst festgestellt werden konnte. Trotz diesem Einfluss und leichten Druckschwankungen war die Abscheidung dünner ITO-Filme von gleichbleibender Qualität über große Zeiträume gewährleistet. Die wenigen Korrekturen des Arbeitspunktes, die dennoch notwendig waren, können auf die langsame Konditionierung des Targets zurückgeführt werden.

7.4 Hallmessung der Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten

Die einfachste Methode, um die elektrischen Eigenschaften wie spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit eines Halbleiters zu untersuchen, stellt die Hallmessung dar. Die wesentlichen Zusammenhänge sind in Abb. 7.11 angedeutet. Für die Hallspannung U_H gilt der einfache Zusammenhang:

$$U_H = -\frac{1}{en} \frac{IB}{d} \quad (7.2)$$

In dieser Beziehung ist d die Dicke der Probe, wie in Abb. 7.11 eingezeichnet, und e ist die Elementarladung. Aus der Kenntnis von Magnetflussdichte B und der Hallspannung U_H kann sofort die Ladungsträgerdichte n bestimmt werden. Aus der

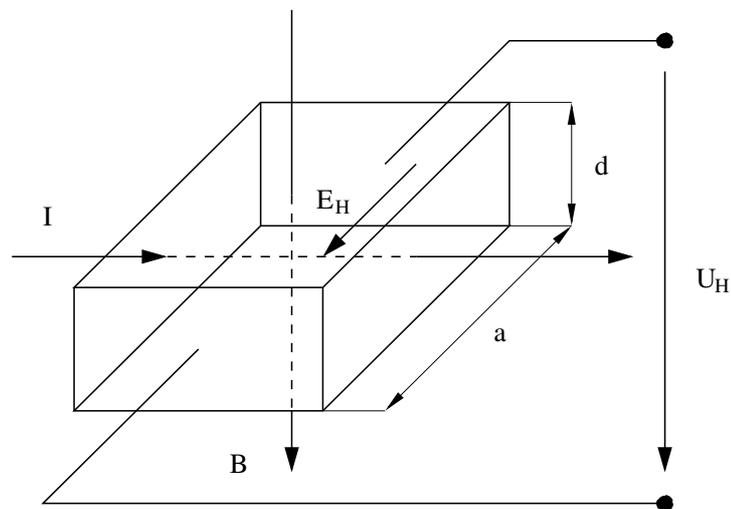


Abbildung 7.11: Prinzip des Halleffekts

Ladungsträgerdichte n und dem spezifischen Widerstand ρ folgt dann die Ladungsträgerbeweglichkeit μ , denn es gilt:

$$\rho = \frac{1}{en\mu} \quad (7.3)$$

Für die Hallexperimente wurde eine Magnetanordnung konstruiert (vergl. Abb. 7.12) und aus einer Keithley SMU237 Konstantstromquelle und einem hinreichend empfindlichen Voltmeter eine Messanordnung aufgebaut.

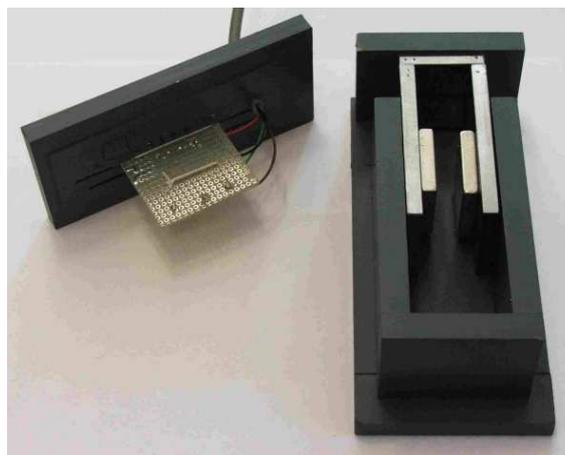


Abbildung 7.12: Einfache Magnetanordnung für Hallmessungen bei Raumtemperatur mit Probenhalter

Da die Verwendung von Permanentmagneten mit kleinem Querschnitt dazu führte, dass die Spaltbreite lediglich 1 cm betrug, konnten zur Probenkontaktierung keine Spitzen verwendet werden. Die Kontakte mussten vielmehr mit einem Lot aus Indium und Zinn aufgebracht werden. Die Proben wurden in der van der Pauw Geometrie präpariert [77]. Wie Abb. 7.13 belegt, waren die resultierenden Kontakte ohmsch.

Der genaue Wert der magnetischen Flussdichte wurde mit Proben, deren elektrische Parameter aus anderen Messungen bekannt waren, kalibriert.

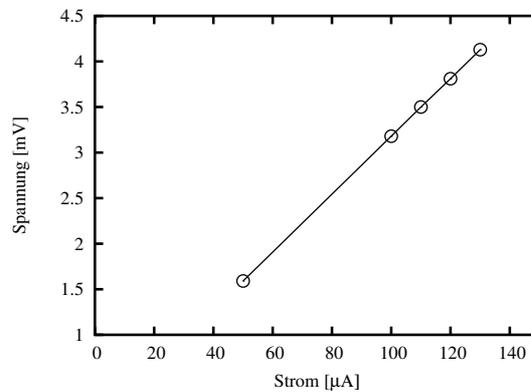


Abbildung 7.13: Spannungs-Stromkennlinie eines In/Sn Kontaktes auf ITO

Die Änderung des Arbeitspunktes des Regelkreises bei Schichtabscheidung bewirkt den charakteristischen Verlauf des spezifischen Widerstandes, wie er in Abb. 7.14 zu sehen ist. Je höher der Arbeitspunkt gewählt wird, desto höher wird die Ladungsträgerdichte. Dieses Verhalten verläuft in schöner Übereinstimmung mit dem Störstellenmodell. Ein höherer Arbeitspunkt ist gleichbedeutend mit weniger Sauerstoff im Plasma und somit mit mehr Sauerstofffehlstellen und weniger Zinn-Sauerstoff-Komplexen der Typen I und C in der ITO-Schicht. Diese Sauerstoffvakanzanzen sowie die Verringerung der Anzahl der durch besagte Komplexe passivierten Substitutionsstörstellen tragen zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte bei.

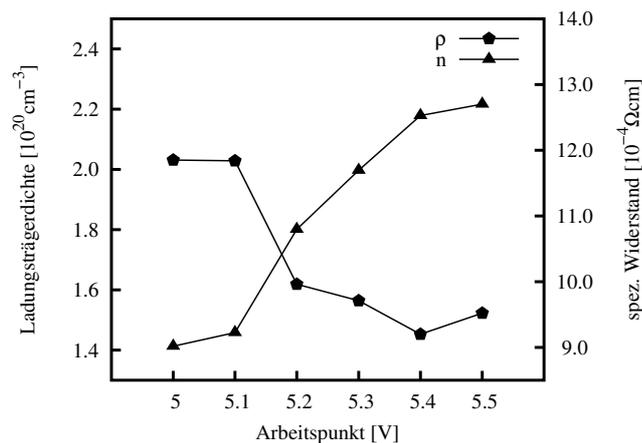


Abbildung 7.14: spez. Widerstand und Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit vom Arbeitspunkt

Würde lediglich die Ladungsträgerdichte mit steigendem Arbeitspunkt erhöht werden, müsste der spezifische Widerstand natürlich sinken. Sein nichtmonotones Verhalten erschließt sich aus Abb. 7.15. Mit steigender Dichte der Ladungsträger fällt deren Beweglichkeit stark ab. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die

Streuung an ionisierten Störstellen eine wesentliche Rolle spielt.

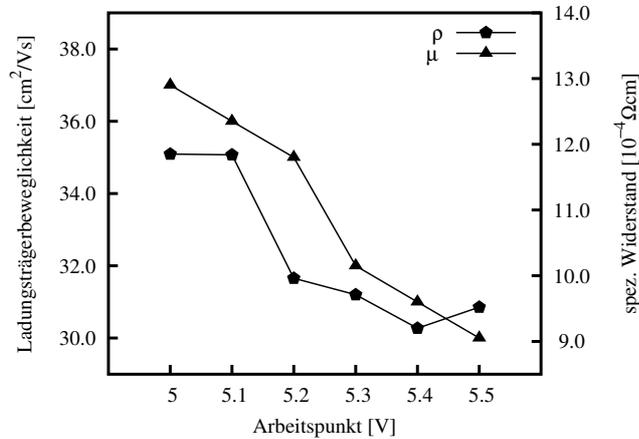


Abbildung 7.15: spez. Widerstand und Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit vom Arbeitspunkt

Diese Messwerte erscheinen vernünftig, wenn sie mit Resultaten anderer Gruppen verglichen werden. Eine sehr ausführliche Darstellung findet man in der Arbeit von Tahar et al. [46]. Für DC-gesputtertes Indiumzinnoxid führt er die aus Tabelle 7.1 zu entnehmenden Werte an. Die Probe mit dem niedrigsten Widerstand aus der in Abb. 7.14 aufgetragenen Messreihe weist die in Tabelle 7.2 wiedergegebenen Parameter auf.

Diese Probe ist am ehesten mit der in [79] angeführten zu vergleichen, da auch sie auf unbeheiztem Substrat abgeschieden und nicht ausgeheilt wurde. Die Ursache für den höheren Widerstand ist offenbar vor allem in der niedrigeren Ladungsträgerdichte zu suchen. Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte ist das wesentliche Resultat der Heiz- und Annealingtechniken.

7.5 Optische Untersuchungen an ITO-Schichten

Sind Hallmessungen auch hervorragend geeignet, um die elektrischen Eigenschaften der ITO-Schichten zu studieren, so müssen sie doch zwingend durch weitere Verfahren ergänzt werden, die auf irgendeine Weise die Schichtdicke liefern. Hierzu sind

| ρ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) | n (10^{20}cm^{-3}) | μ (cm^2/Vs) | Substrattemp. ($^{\circ}\text{C}$) | Annealing ($^{\circ}\text{C}$) | Quelle |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|--------|
| 1,63 | 9,28 | 41,0 | 350 | | [78] |
| 5,46 | 7,13 | 16,0 | RT | as depos. | [79] |
| 1,46 | 10,10 | ~ 40 | 400 | 500 | [80] |
| 3,70 | 7,00 | 24,5 | 235 | as depos. | [81] |

Tabelle 7.1: Elektrische Eigenschaften von ITO-Schichten sowie Heiz- und Annealingparameter aus [46]

| ρ ($10^{-4}\Omega\text{cm}$) | n (10^{20}cm^{-3}) | μ (cm^2/Vs) | Substrattemp. ($^{\circ}\text{C}$) | Annealing ($^{\circ}\text{C}$) | Quelle |
|--|----------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------|
| 9,20 | 2,20 | 31 | RT | as depos. | eigener Wert |

Tabelle 7.2: Elektrische Eigenschaften von ITO-Schichten sowie Heiz- und Annealingparameter aus eigenen Versuchen

mechanische Dickenmessungen gut geeignet, allerdings bringen sie den Nachteil mit sich, dass entweder durch Maskierungen oder Ätzverfahren Profilstufen hergestellt werden müssen.

Diese Notwendigkeit besteht nicht, wenn die Schichtdicke aus optischen Messungen bestimmt wird. Zwar existieren spezielle Algorithmen wie die modifizierte Envelopenmethode MEM [82], um lediglich aus Transmissionsmessungen hinreichend transparenter und hinreichend dicker Einzelschichten die Schichtdicke und die pseudodielektrischen Funktionen abzuleiten, meist werden jedoch sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen durchgeführt.

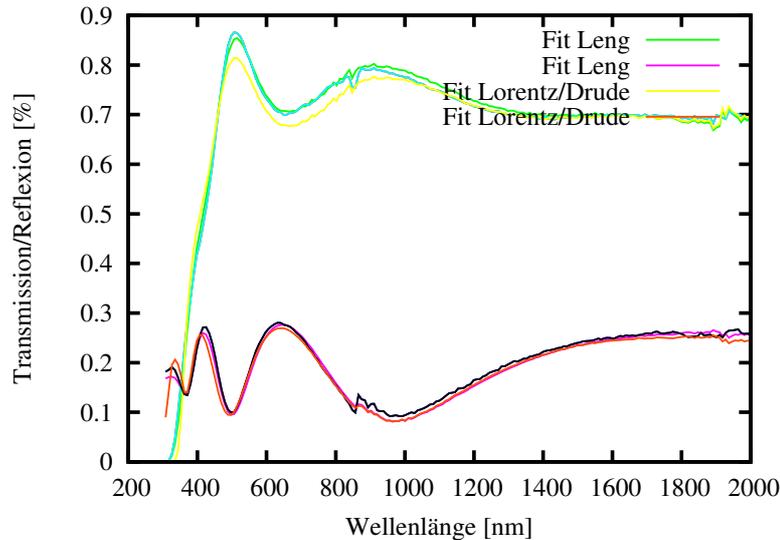


Abbildung 7.16: Transmissions- und Reflexionsspektren von ITO mit Ergebnissen der Simulation für diverse Ansätze für die dielektrische Funktion

Aus Spektren der in Abb. 7.16 dargestellten Art, die mit einem Perkin-Elmer Lambda 19 Spektrophotometer gemessen wurden, konnten mit der in Kapitel 12 erläuterten Methode sowohl die Schichtdicke als auch die pseudodielektrischen Funktionen extrahiert werden. Die Parametrisierung der dielektrischen Funktion erfolgte in der üblichen Form aus Drude- und Lorentzoszillatoren [83, 84]) wie in Gleichung 7.4 angegeben.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{A_1}{\omega^2 + iB_1\omega} + \sum_{i=1}^2 \frac{f_i\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma_i\omega} \quad (7.4)$$

Von Interesse sind dabei vor allem die Parameter A_1 und B_1 . Im Modell des frei-

en Elektronengases ist A_1 mit der Plasmafrequenz ω_p und daher letztlich mit der Elektronendichte n verknüpft, denn es gilt:

$$A_1 = \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_r \epsilon_0 m^*} \quad (7.5)$$

B_1 entspricht der Kollisionsfrequenz $\omega_\tau = \frac{2\pi}{\tau}$ mit der Relaxationszeit τ , die im Drudemodell über die folgende Beziehung mit der Leitfähigkeit zusammenhängt:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (7.6)$$

Wegen $\sigma = ne\mu$ erhält man für die Beweglichkeit:

$$\mu = \frac{e * 2\pi}{m^* B_1} \quad (7.7)$$

Um die Homogenität des spezifischen Widerstandes zu untersuchen, wurde auf einem direkt unterhalb der Targets ruhenden Floatglassubstrat eine ITO-Schicht aufgebracht. Aus dem gesamten Substrat wurde hinterher senkrecht zur Targetausrichtung (also parallel zur Fahrtrichtung des Substrates) ein Streifen herausgeschnitten, der dann sowohl optisch als auch mit Hallmessungen untersucht wurde.

Das Substrat wies insbesondere zwischen den beiden Targets ein deutliches Widerstandsmaximum auf. Abb. 7.17 zeigt die Verteilung des spezifischen Widerstandes und der optisch bestimmten Dicke. Die genaue Lage des Sauerstoffeinlasskanals zentral zwischen den Kathoden ist hier wie in den folgenden Abbildungen durch den offenen Kreis am unteren Bildrand markiert.

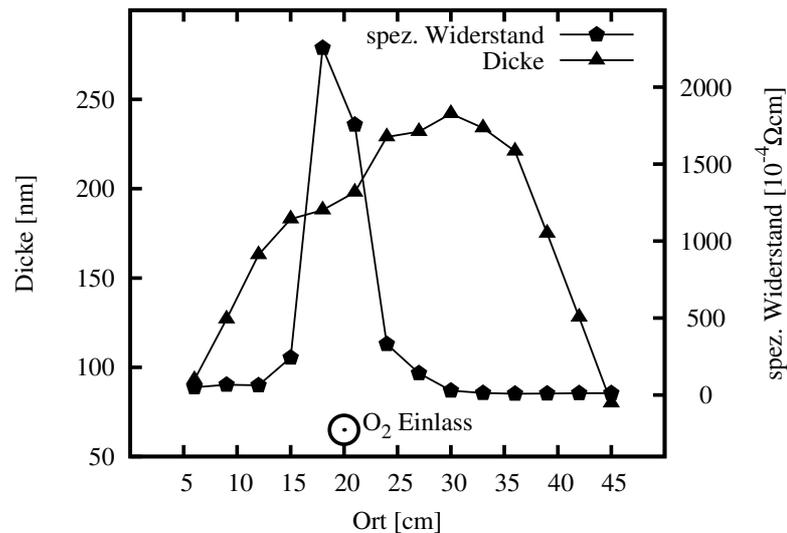


Abbildung 7.17: Schichtdicke und spez. Widerstand unterhalb der Targets in der Nähe des Sauerstoffeinlasses

Bei der Auswertung der Parameter der dielektrischen Funktion wird deutlich, dass der Ort maximalen Widerstands mit einem Minimum des Parameters A_1 im

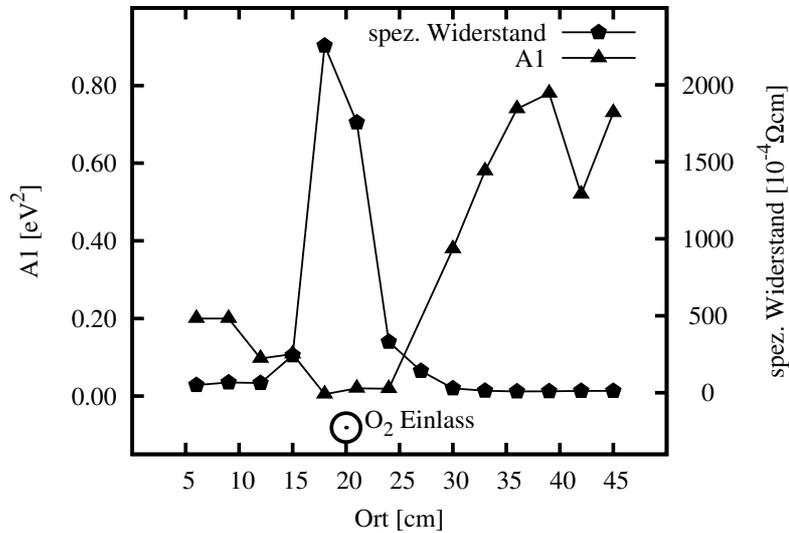


Abbildung 7.18: Spez. Widerstand und Parameter A_1 des Drude-Anteils der dielektrischen Funktion unterhalb der Targets in der Nähe des Sauerstoffeinlasses

Drude-Anteil der pseudodielektrischen Funktion zusammenfällt. Den Verlauf beider Größen zeigt Abb. 7.18.

Besonders interessant war jedoch der Vergleich der gemessenen Ladungsträgerdichte mit dem Wert des Parameters A_1 aus der Drude-Lorentz-Parametrisierung der pseudodielektrischen Funktion. Offensichtlich ist die lokal verminderte Ladungsträgerdichte die Ursache für den hohen Widerstand an dieser Stelle. Die Ladungsträgerdichte kann sehr gut auf optischem Wege bestimmt werden, wie Abb. 7.19 eindrucksvoll belegt. Das heißt nichts anderes, als dass sich die dielektrische Funktion von ITO im wesentlichen wie die dielektrische Funktion eines Elektronengases verhält. Aus den Gleichungen 7.5 bis 7.7 folgt sofort, dass $\rho \sim \frac{B_1}{A_1}$. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 7.20 eindrucksvoll bestätigt.

7.6 Stöchiometrische Zusammensetzung und Schichtmorphologie

Da die elektrischen Eigenschaften der ITO-Schichten in hohem Maße von ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt werden, soll die Stöchiometrie von mittels reaktiven Sputterns hergestellter Proben untersucht werden. Die Standardmethode für diese Art von Untersuchungen ist die Rutherford'sche Rückstreuungsspektrometrie (RBS). Hierbei werden Protonen oder leichte Ionen mit Energien von einigen 100 keV auf die zu untersuchende Probe geschossen. Diese Ionen treten mit den Targetmaterialien in Wechselwirkung, was wiederum zu charakteristischen Energieverlusten führt. Die an der Probe reflektierten Ionen werden dann hinsichtlich ihrer Austrittswinkel und Energien untersucht. Da diese Art der Streuung theoretisch gut verstanden ist, erlaubt die Auswertung der Messdaten dann Rückschlüsse auf Pro-

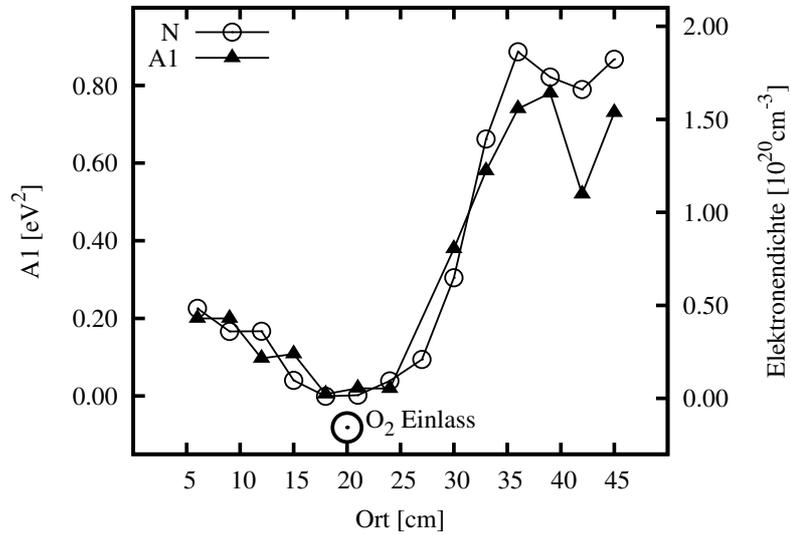


Abbildung 7.19: Ladungsträgerdichte und Parameter A_1 des Drude-Anteils der dielektrischen Funktion unterhalb der Targets in der Nähe des Sauerstoffeinlasses

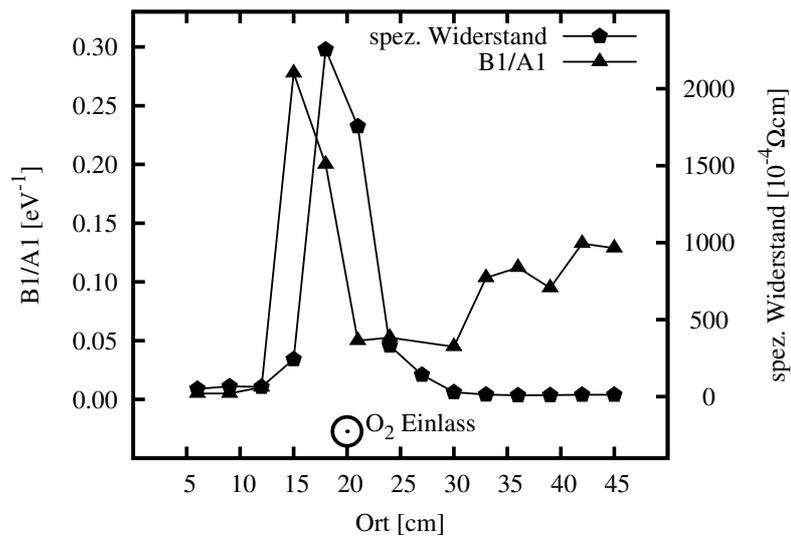


Abbildung 7.20: Spez. Widerstand und Quotient B_1/A_1 des Drude-Anteils der dielektrischen Funktion unterhalb der Targets in der Nähe des Sauerstoffeinlasses

benzusammensetzung und Tiefenprofil. Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist ihre Beschränkung auf schwere Targetmaterialien, da es sonst zu unelastischen Stößen kommt, und keine Reflexion auftritt. Abhilfe schafft hier die Analyse des Streuverhaltens schwerer Ionen, ERDA¹. Bei diesem Verfahren werden schwere Ionen wie Cl oder Au auf Energien von ca. 35 MeV beschleunigt. Der Ionenstrahl wird dann in einem flachen Winkel auf das zu untersuchende Substrat gelenkt. Sowohl die reflektierten Ionen als auch die aus dem Festkörper geschlagenen Atome werden hinsichtlich ihres Austrittswinkels und ihrer Energie untersucht. Ein Vorteil gegenüber herkömmlichen RBS-Messungen liegt darin, dass direkt Atome des Targets analysiert werden und eben nicht nur die reflektierten Ionen. Um die Schichtzusammensetzung reaktiv gesputterter ITO-Filme zu untersuchen, wurden an einer Anzahl statisch beschichteter Proben ERDA-Messungen vorgenommen [85]. Die geringe Massendifferenz von Zinn und Indium führt allerdings dazu, dass das Verfahren zwischen diesen beiden Elementen nicht unterscheiden kann. Die Messungen liefern Tiefenprofile, wie sie in Abb. 7.21 zu sehen sind. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Stöchiometrie mit zunehmender Schichtdicke ändert. Ebenfalls scheint die Dichte abzunehmen, da sowohl die Intensität des Metall- als auch des Sauerstoffsignals leicht abfällt.

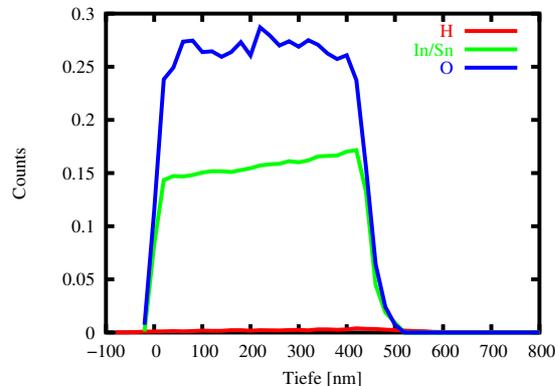


Abbildung 7.21: ERDA-Profil einer ca. 550 nm dicken, statisch gesputterten ITO-Schicht

Bei dünnen Schichten mit Schichtdicken unter 200 nm tritt ein leicht erhöhtes Wasserstoffsignal auf (vergl. Abb. 7.22). Das ist vermutlich auf Wassereinlagerungen nach der Abscheidung zurückzuführen, die verstärkt bei kleinen Schichtdicken auftreten.

Der charakteristische Verlauf der In/Sn-Dichte war bei allen untersuchten Proben zu beobachten. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Profile der einzelnen Proben direkt miteinander vergleicht (Abb. 7.23).

AFM²-Aufnahmen [86] belegen kaum eine Verringerung der Korngröße mit Erhöhung des Sauerstoffflusses (kleinerer Arbeitspunkt), wie sie von Mergel et al. [87] beobachtet wurde. Insgesamt scheint sich die Kristallinität zu verbessern, wenn anstelle von

¹Elastic Recoil Detection Analysis

²Atomic Force Microscopy

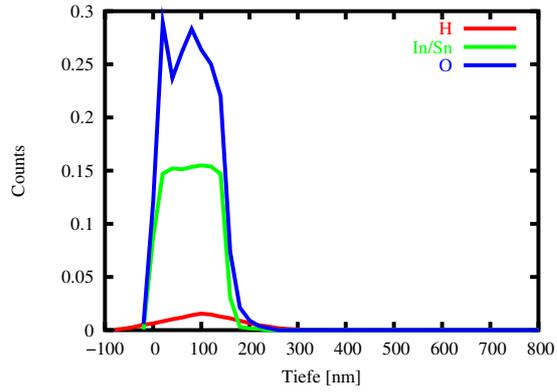


Abbildung 7.22: ERDA-Profil einer ca. 170 nm dicken, statisch gesputterten ITO-Schicht

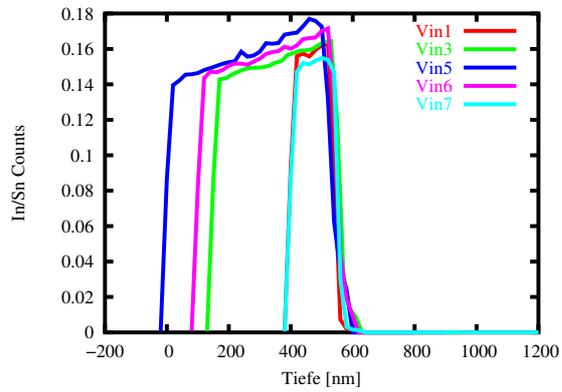


Abbildung 7.23: In/Sn-Profile mehrerer statisch beschichteter ITO-Proben

Glassubstraten Silizium verwendet wird, wie man es auch erwarten würde, da in diesem Fall die Bildung einer polykristallinen Schicht begünstigt wird [88]. Auf allen AFM-Aufnahmen sind unabhängig vom Arbeitspunkt bei der Schichtabscheidung längliche Körner mit Dimensionen von ca. 30×50 nm zu erkennen.

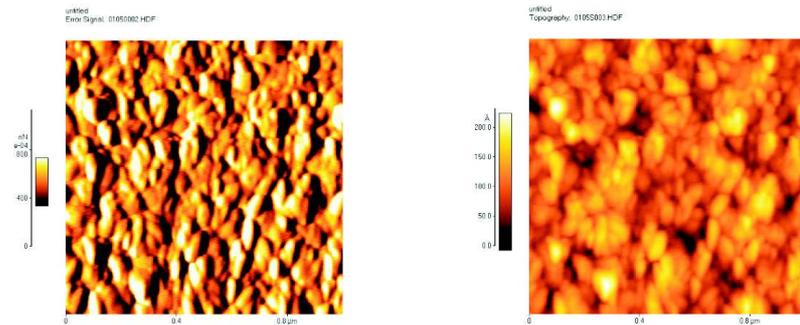


Abbildung 7.24: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Glas; Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,55 V

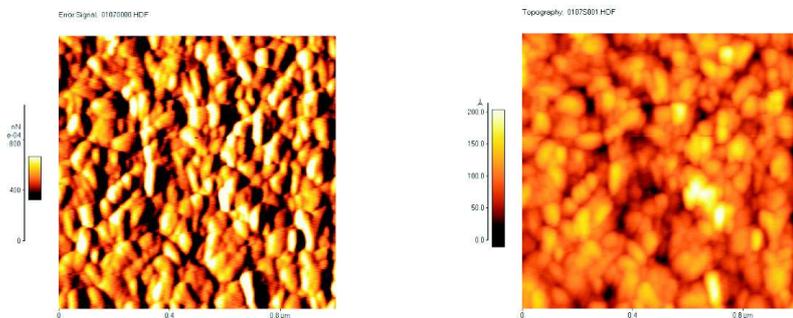


Abbildung 7.25: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Glas; Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,75 V

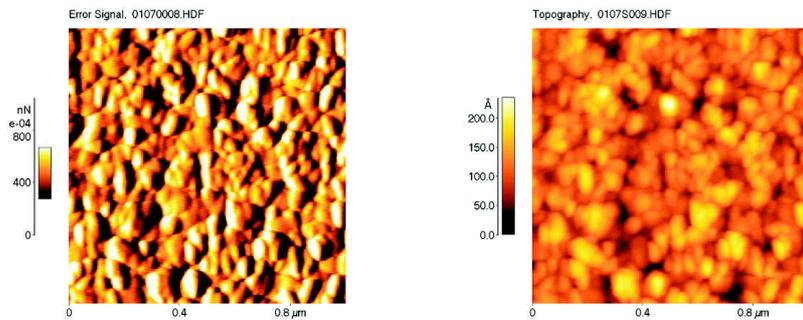


Abbildung 7.26: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Glas; Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,85 V

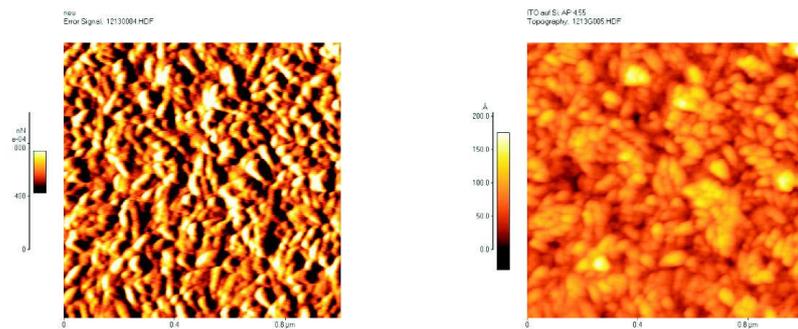


Abbildung 7.27: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Silizium; Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,55 V

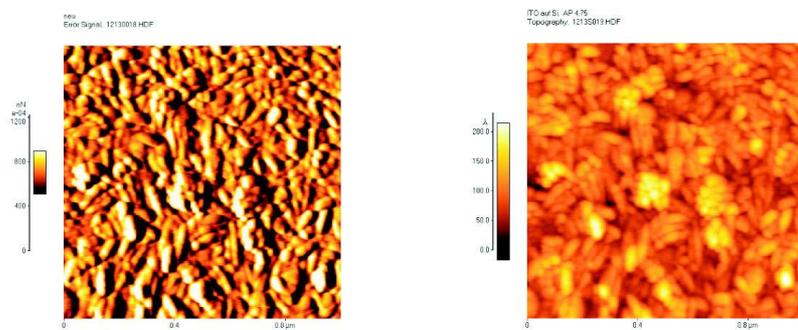


Abbildung 7.28: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Silizium; Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,75 V

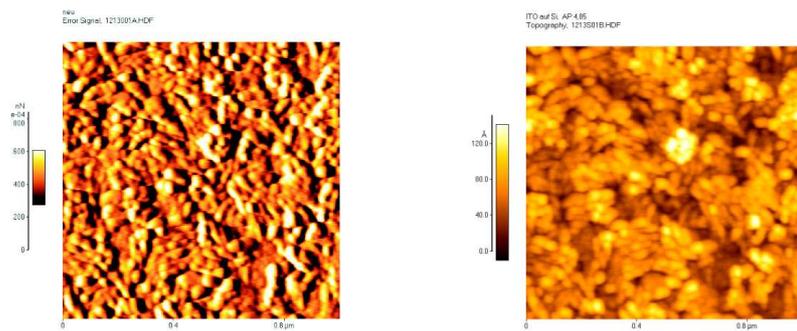


Abbildung 7.29: AFM-Aufnahmen gesputterter ITO-Schichten (ca. 200 nm) auf Silizium;
Arbeitspunkt bei Schichtabscheidung 4,85 V

Kapitel 8

Der Einsatz neuartiger DC-Puls und Pulspakettechnologien

8.1 Das Zerstäuben mit DC-Pulsen

Das Sputtern mit MF-Sinus-Spannungen ist eine äußerst erfolgreiche Technologie, bedingt aber beim reaktiven Sputtern von Materialien, die zum vermehrten Auftreten von Bogenentladungen neigen, ein aufwendiges Arcmanagement. Eines dieser Materialien ist Zink.

Nach längerem reaktiven Sputtern im Übergangsbereich treten auf der Oberfläche von Zinktargets sogenannte Pickel auf. Es handelt sich dabei um kegelförmige metallische Strukturen im Submillimeterbereich. Aufgrund ihrer Form kommt es an der Spitze dieser Kegel zu Erhöhungen der Feldstärke. Das wiederum bedingt eine Erhöhung der Plasmadichte und kann zur Ausbildung einer lokalen Bogenentladung führen. Je nachdem, ob sich die Bogenentladung auf einem Targets oder zwischen zwei Kathoden bzw. Kathode und Wand ausbildet, spricht man von unipolaren bzw. bipolaren Arcs. Ähnliche Probleme treten nicht ausschließlich bei Zink, sondern bei einer Vielzahl weiterer Targetmaterialien auf.

Die Stromdichten an den Fußpunkten dieser Arcs können, zumal bei niedrigschmelzenden Materialien, zum lokalen Aufschmelzen des Targets führen. Im günstigsten Fall verschwindet dadurch der Pickel, also die Ursache des Arcs und die Bogenentladung verlöscht wieder. Leider ist dies oftmals nicht der Fall, und es kommt zu inakzeptablen Prozessstörungen sowie im schlimmsten Fall zur völligen Zerstörung des Targets.

Um das zu verstehen, muss man bedenken, dass bei vielen reaktiven Sputterprozessen die Stöchiometrie von entscheidender Bedeutung für die gewünschten Eigenschaften eines dünnen Filmes ist. Besagte Stöchiometrie wird aber durch Arcs völlig verändert, da zum Zeitpunkt der Bogenentladung mehr Metallpartikel emittiert werden und sich weiterhin die optische Intensität und Plasmaimpedanz plötzlich ändern, worauf der Reaktivgasfluss natürlich reagiert. Es ist daher unbedingt erforderlich,

dass auftretende Arcs möglichst schnell verlöschen.

Es existiert eine Vielzahl schaltungstechnischer Möglichkeiten, um dieses Problem zu lösen. Im wesentlichen wird die Leistung der Stromversorgung für kurze Zeit reduziert oder ganz abgeschaltet und daraufhin wieder erhöht. Das führt in der Regel auch zum Verlöschen der Bogenentladung, ist allerdings mit einem kritischen Mangel behaftet. Da es im Zeitraum des Abschaltens natürlich nicht zum Schichtauftrag auf dem Substrat kommt, die Arcs wiederum unregelmässig auftreten, entstehen so unweigerlich Inhomogenitäten in der Schichtdicke.

Hieraus folgte nun die Idee, die Entladung von vornherein periodisch abzuschalten, also mit DC-Pulsen im Mittelfrequenzbereich zu arbeiten. Somit wird die Entstehung größerer Bogenentladungen ausgeschlossen bei gleichzeitiger Gewährleistung einer kontinuierlichen Beschichtung.

8.2 Preferential Sputtering

War das auch der offenkundigste Vorteil der DC-Pulstechnologie, so erhofft man sich ausserdem noch weitere Vorteile. Ein erster ist sicherlich das Auftreten des „preferential sputtering“, also des bevorzugten Abstäubens isolierender Rückstäubbereiche von metallischen Targets. Dieses Phänomen wird von Sellers [13] am Beispiel des asymmetrischen bipolaren gepulsten DC-Sputterns beschrieben. Während der Autor noch von einem einzelnen DC-Magnetron ausgeht, sind die Resultate ebenso auf ein Dualmagnetron übertragbar.

Sellers beschreibt den Effekt des Targetpoisoning eines Aluminiummagnetrons beim reaktiven DC-Sputtern von Al_2O_3 . Aufgrund von Streuprozessen kommt es in den Rückstäubbzonen des Targets zur Bildung einer isolierenden Schicht aus Al_2O_3 mit daraus resultierendem Einbruch der Sputterrate - das Target wird vergiftet wie in Abb. 8.1 (1) gezeigt. Auf der Oberfläche dieser dielektrischen Schicht werden positive Ladungen aus langsamen Argonionen akkumuliert.

Aufgrund der elektrostatischen Abstossung führt dies zu einer Reduktion der Energie der Argonionen, die diesen Bereich noch erreichen. Als Folge werden die Oxidschichten also nicht vom Target abgesputtert und stellen daher eine dauerhafte Beeinträchtigung der Zerstäubungsrate dar.

Wird jetzt ein positiver DC-Puls an das Target geschaltet (Abb. 8.1 (2)), liegt die Targetseite des parasitären Kondensators, den die isolierende Oxidschicht darstellt, auf einem positiven Potential und die entgegengesetzte Plasmaseite demzufolge auf einem ebenso großen negativen.

Folgt nun ein weiterer negativer DC-Puls (Abb. 8.1 (3)), so stellt die nun negativ aufgeladene Seite der Oxidschicht eine Potentialsenke dar. Sie wird daher bevorzugt abgestäubt. Dauerhaftes Targetpoisoning wird somit ausgeschlossen.

Ein weiterer, sicherlich weniger offensichtlicher Vorteil gepulster Plasmen besteht in der höheren Leistung während der Pulsanzzeit verglichen mit DC-Plasmen [89]. Das wiederum führt unter anderem zu höheren Ionisierungsgraden. In Verbindung mit

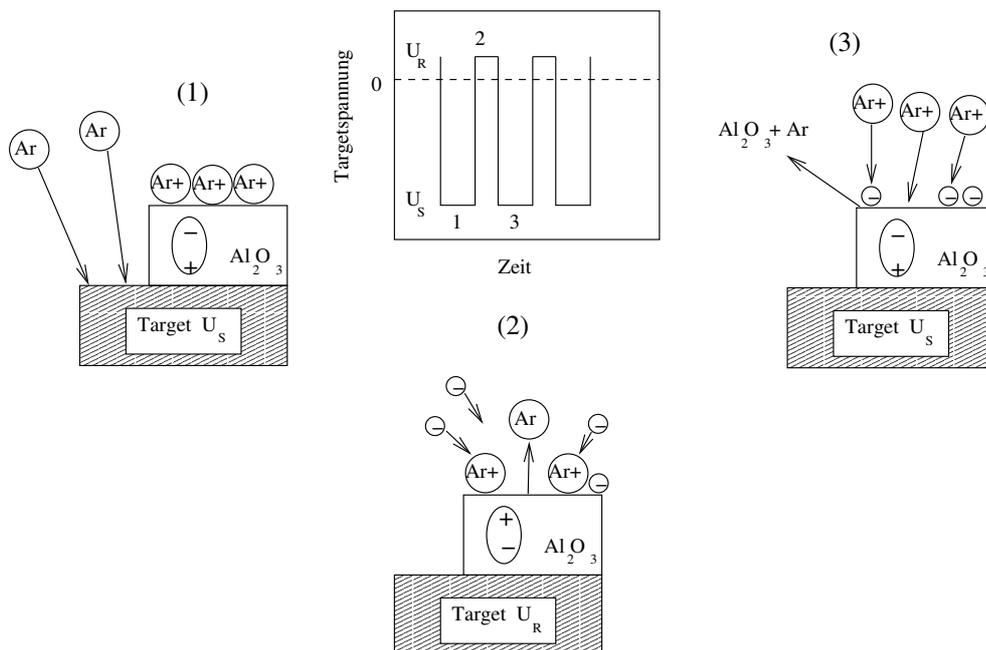


Abbildung 8.1: Preferential sputtering am Beispiel des asymmetrischen bipolaren Puls-sputterns nach [13]

einem definierten Substratpotential (substrate biasing) können Plasmaionen zum definierten Energieeintrag auf das Substrat benutzt werden [90]. Der Beschuss der aufwachsenden Schichten mit energetischen Ionen wird für diverse Effekte verantwortlich gemacht. So führen einige Autoren die Verringerung der Oberflächenrauigkeit aufgrund verbesserter Mobilität der auf der Schichtoberfläche ankommenden Partikel auf den Einfluss von Plasmaionen zurück [91]. Auch Schichtstress und Mikrostruktur glaubt man über den Energieeintrag durch Plasmaionen beeinflussen zu können [92, 93].

Von besonderem Interesse ist die Erhöhung des Ionisierungsgrades der Metallionen beim reaktiven Sputtern, wie sie beim Übergang von DC-Plasmen zu gepulsten Plasmen auftreten kann. Während ein Teil dieser Metallionen das Substrat erreicht, und mit ihrer Energie Filmeigenschaften modifiziert werden können, werden andere in Richtung Target beschleunigt und führen dort zu einem Effekt, der als „self-sputtering“ bekannt ist [89]. Auch hierdurch werden die Plasmaeigenschaften und daraus folgend die Eigenschaften der deponierten Schichten modifiziert.

Da das Sputtern mit gepulsten Plasmen noch eine relativ junge Disziplin ist und sich die Forschung aufgrund der komplexen Physik weitestgehend empirisch gestaltet, liegen bislang kaum allgemein gültige Ergebnisse vor. Durch die einzigartige Möglichkeit, in den Pulsen hohe Plasmadichten und somit eine Modifikation der Schichteigenschaften zu erreichen, gleichzeitig aber durch beliebige Verlängerung der Pulsauszeiten die mittlere thermische Belastung der Substrate gering zu halten, hat sie zumindest in Nischenanwendungen bereits heute ihre Berechtigung trotz der mit ihr verbundenen Nachteile der aufwendigeren Hardware.

Kapitel 9

Simulation der Sputterkinetik in gepulsten Plasmen

9.1 Betrachtete Neutralteilchen beim Sputterprozess

Wenn man davon ausgeht, dass die Schichtqualität beim Sputtern von ITO durch die Sputterkinetik der Neutralteilchen beeinflusst wird, sollte es möglich sein, den Einfluss verschiedener Pulsparameter mittels einer MC-Simulation der oben dargestellten Art zu untersuchen. Dabei sollen nicht nur die abgesputterten Neutralteilchen berücksichtigt werden, wie sie in Abb. 9.1 angedeutet sind.

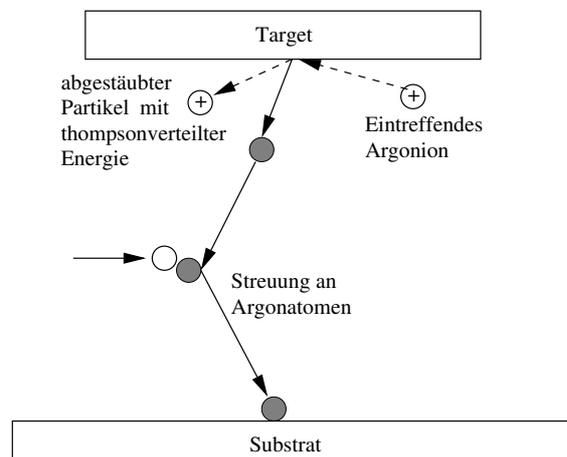


Abbildung 9.1: Emission durch Zerstäubung am Target

Auch die reflektierten und neutralisierten Argonionen sollen in die Simulation eingehen. Diese Teilchen weisen eine wesentlich höhere Energie als die abgesputterten Partikel auf und sind daher für die Schichtbildung von besonderem Interesse. Für die eigentliche Abregung und Neutralisierung der Argonionen kommen mehrere Mechanismen wie ein- oder mehrstufige Augerprozesse infrage [94]. Der prinzipielle Vorgang ist in Abb. 9.2 dargestellt.

Das grundsätzliche Problem besteht darin, den Spannungs- und Stromverläufen,

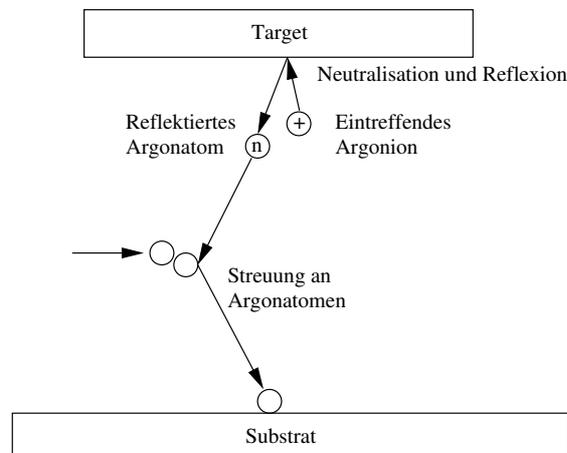


Abbildung 9.2: Entstehung hochenergetischer Argonatome durch Neutralisierung und Reflexion am Target

wie sie bei unterschiedlichen Pulsformen entstehen, eine mittlere Teilchenenergie zu zuordnen. Dazu wird die Sputteranordnung aus zwei Magnetrons, Rezipient und Substrat modelliert. Sowohl die Anzahl der am Substrat auftreffenden Partikel als auch ihre mittlere Geschwindigkeit sind abhängig von der Energie der Argonionen nach dem Durchqueren des Kathodenfalls und damit von der Spannung. Das hat zwei Ursachen:

- Die Thompsonverteilung und somit die Energie der emittierten Partikel hängt von der Energie der beschleunigten Argonionen ab. Die elastisch am Target gestreuten reflektierten Argonatome sind ebenfalls spannungsabhängig.
- Die gesamte Streuung der Sputteratome zwischen Target und Substrat ist aufgrund der energieabhängigen Streuquerschnitte etc. ebenfalls von der Energie der emittierten Sputteratome und somit auch von der Spannung abhängig

9.2 Mittelungsprozedur zur Bestimmung der durchschnittlichen Partikelenergie in gepulsten Plasmen

Um Aussagen über den Einfluss verschiedener Pulsgeometrien auf die Sputterkinetik treffen zu können, müssen also die Anzahl der auf dem Substrat auftreffenden Partikel $n(U)$ sowie die mittlere Aufschlaggeschwindigkeit $\bar{v}(U)$ spannungsabhängig berechnet werden. Der Wertebereich, in dem dies geschieht, muss mindestens so groß sein wie die maximal zu erwartenden Spannungen im Pulsbetrieb.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Emission pro Puls immer nur von einem Target erfolgt. Nimmt man zum Beispiel anstelle von DC Pulsen eine sinusförmige Spannung zwischen den Targets an, so würde die Emission während der ersten Halbwelle von einem Target und während der zweiten vom anderen erfolgen. Die Simulationsrechnungen müssen also so gestaltet werden, dass jeweils nur ein Target

emittiert. Das Ergebnis der Berechnungen ist somit:

- $n_1(U)$ Teilchenanzahl nach Emission von Target 1
- $n_2(U)$ Teilchenanzahl nach Emission von Target 2
- $\bar{v}_1(U)$ Teilchengeschwindigkeit nach Emission von Target 1
- $\bar{v}_2(U)$ Teilchengeschwindigkeit nach Emission von Target 2

Natürlich benötigt man noch die Verläufe von Strom und Spannung, also $U(t)$ und $I(t)$. Dabei ist zu beachten, dass der Wertebereich mindestens eine Periode T umfasst. Prinzipiell lässt sich dann die gesuchte, über n Perioden gemittelte Geschwindigkeit \bar{v}_m wie folgt darstellen:

$$\bar{v}_m = \int_0^{nT} \bar{v}(U(t)) f(t) dt \quad (9.1)$$

Hierbei ist $f(t)$ eine noch zu benennende Wichtungsfunktion. Es muss natürlich berücksichtigt werden, wie viele Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt t_n und deshalb bei $U(t_n)$ einen Beitrag liefern. Diese Anzahl hängt von der Anzahl der am Target emittierten Teilchen $n_T(t)$ ab. Für $n_T(t)$ kann man annehmen:

$$n_T(t) \sim I(t) \quad (9.2)$$

Die Anzahl der emittierten Partikel ist also proportional zum Kathodenstrom. Allerdings muss noch in Betracht gezogen werden, dass nur ein Bruchteil der emittierten Teilchen am Substrat ankommt, wobei dieser Bruchteil wiederum energie- und damit spannungsabhängig ist. Dieser Zusammenhang ist aber mit $n_1(U)$ und $n_2(U)$ ebenfalls berechnet worden. Damit folgt für die vorerst noch unnormierten Wichtungsfunktionen $f_1(t)$ und $f_2(t)$ mit der Festlegung, dass bei positiven Spannungen von Target 1 und bei negativen Spannungen von Target 2 gesputtert wird:

$$f_1(t) = \begin{cases} I(t) * n_1(U(t)) & \text{falls } I(t) > 0 \quad \wedge \quad U(t) > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$f_2(t) = \begin{cases} |I(t)| * n_2(|U(t)|) & \text{falls } I(t) < 0 \quad \wedge \quad U(t) < 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Diese Wichtungsfunktionen werden dann normiert, wobei sich die Normierungskonstante K aus folgendem Integral ergibt:

$$K = \int_0^{nT} f(t) dt \quad \text{mit} \quad f(t) = \begin{cases} f_1(t) & \text{falls } U(t) > 0 \\ f_2(t) & \text{falls } U(t) \leq 0 \end{cases} \quad (9.3)$$

Bezeichnet man mit $f_{01}(t)$ und $f_{02}(t)$ nunmehr die normierten Wichtungsfunktionen, so erhält man die durchschnittliche Aufschlaggeschwindigkeit \bar{v}_m aus der Beziehung:

$$\bar{v}_m = \int_0^{nT} \bar{v}(t) f(t) dt \quad (9.4)$$

Dabei gelten wiederum die Bedingungen:

$$f(t) = \begin{cases} f_{01}(t) & \text{falls } U(t) > 0 \\ f_{02}(t) & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\bar{v}(t) = \begin{cases} v_1(U(t)) & \text{falls } U(t) > 0 \\ v_2(|U(t)|) & \text{sonst} \end{cases}$$

Auf diese Weise kann für beliebige Pulsformen eine Größe bestimmt werden, die Aussagen über die Sputterkinetik zulässt und damit erlaubt, die Unterschiede der Schichtqualität zu verstehen, wie sie beim Magnetronsputtern mit unterschiedlichen Pulsformen auftreten (vergl. [95, 96]). Da die Simulationsrechnungen keine direkten Aussagen über die absoluten Partikelströme zum Target zulassen, ist es zweckmäßig, diese Größe aus der Schichtdicke etc. abzuleiten und dadurch die Energie pro Teilchen bzw. eine äquivalente Größe zu berechnen.

Kapitel 10

Anwendung der MC-Simulation auf das Sputtern mit Pulspaketen

10.1 Experimente mit Pulsen und Pulspaketen

Bei der Anwendung bipolarer DC-Pulse wird für eine bestimmte Pulszeit t_{ON1} eine Gleichspannung zwischen zwei Magnetrons angelegt und anschliessend für die Dauer von t_{OFF1} abgeschaltet. Dann wird die Polarität der Spannung umgekehrt, so dass das Target, das während t_{ON1} als Kathode gedient hat, nun für die Dauer von t_{ON2} zur Anode wird. Nach der Dauer von t_{OFF2} beginnt der Zyklus erneut.

Durch die ständigen Wechsel von Anode und Kathode wird eine kontinuierliche Beschichtung bei gleichzeitiger Vermeidung von Bogenentladungen und anderer lästiger Effekte wie der berühmten "verschwindenden Anode" erreicht. Leider führt der Wechsel der Polarität mit jedem Puls zum Auftreten hoher Zündspitzen (siehe Abbildung 10.1). In Abbildung 10.1 sind sehr deutlich die Spannungsspitzen bei Polaritätsumkehr zu erkennen. Die Ströme und Spannungen wurden direkt an den Targets gemessen. Die jeweiligen Pulsparameter sind direkt in den Oszillogrammen angegeben. Die Argondruck betrug ca. $4,6 \mu\text{bar}$, als mittlere Leistung wurden 5 kW verwendet.

Eine elegante Methode zur Verringerung dieser Zündspitzen bot hier die Verwendung einer neuartigen Pulstechnik, des sogenannten Pulspaketes. Hierbei wird das herkömmliche DC-Puls-Sputtern dergestalt modifiziert, dass die Polarpolarität erst nach einer Anzahl von n_1 Pulsen der Dauer t_{ON1} , die jeweils durch Auszeiten t_{OFF1} unterbrochen werden, umgekehrt wird. Der Zyklus wird dann mit umgekehrter Polarität mit n_2 Pulsen und den Puls- bzw. Pausenzeiten t_{ON2} und t_{OFF2} wiederholt [93].

Auf diese Weise soll die Anzahl der Spannungsspitzen beim Umpolen reduziert werden (vergl. Abbildung 10.2).

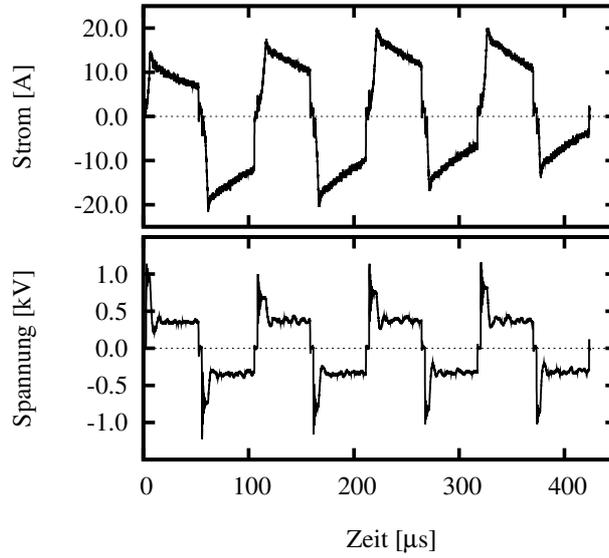


Abbildung 10.1: Oszillogramm von Kathodenstrom und Spannung mit den Pulsparametern : $P = 5,0 \text{ kW}$, $t_{ON} = 50 \mu\text{s}$, $t_{OFF} = 3 \mu\text{s}$, $n = 1$

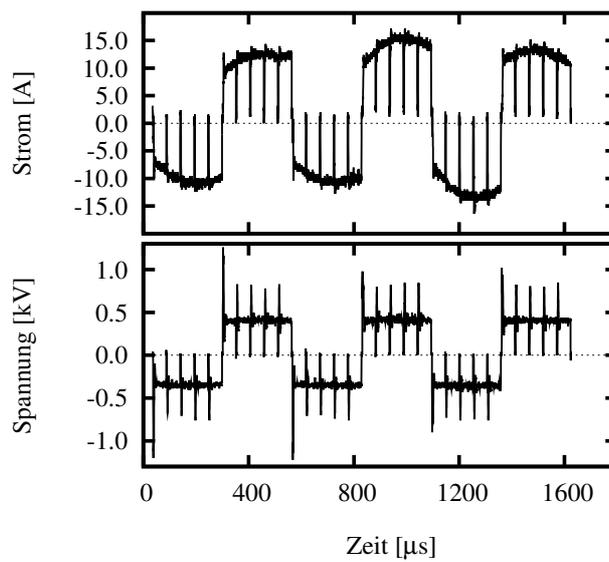


Abbildung 10.2: Oszillogramm von Kathodenstrom und Spannung mit den Pulsparametern : $P = 5,0 \text{ kW}$, $t_{ON} = 50 \mu\text{s}$, $t_{OFF} = 3 \mu\text{s}$, $n = 5$

Lediglich der erste Puls eines Paketes weist noch eine Zündspitze auf, wie anhand des vergrößerten Ausschnittes in Abb. 10.3 zu erkennen ist.

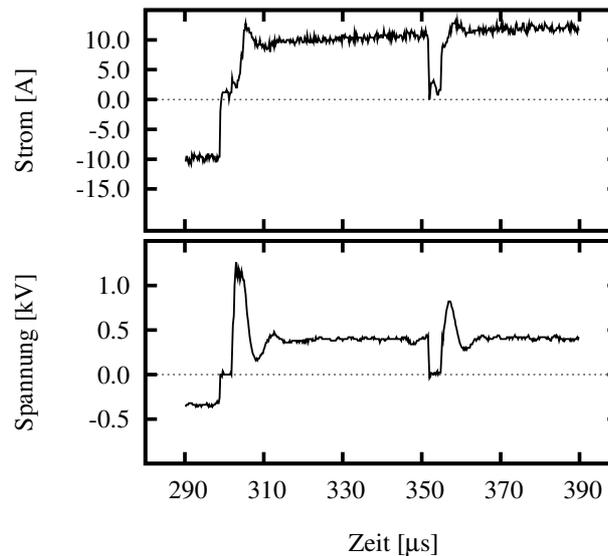


Abbildung 10.3: Ausschnitt aus Oszillogramm von Kathodenstrom und Spannung mit den Pulsparametern : $P = 5,0 \text{ kW}$, $t_{ON} = 50 \text{ } \mu\text{s}$, $t_{OFF} = 3 \text{ } \mu\text{s}$, $n = 5$

Die erforderlichen Pulsgeneratoren wurden am Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik entwickelt und unter anderem für das reaktive Sputtern von ITO von metallischen Targets eingesetzt [58].

Für diverse Pulsvarianten wurde nun der optimale Arbeitspunkt der eingangs beschriebenen Regelung gesucht und ITO-Schichten abgeschieden. Für die diversen Pulsgeometrien ergaben sich die in Abb. 10.4 dargestellten Widerstände. Da der Arbeitspunkt, bei dem der optimale Widerstand erreicht wurde, je nach Pulsgeometrie unterschiedlich war, sind die relativen Werte bezogen auf das jeweilige Minimum angegeben. Das jeweils erreichbare Optimum war je nach verwendeter Pulstechnik unterschiedlich. Die Interpretation der in Abbildung 10.4 dargestellten Ergebnisse war ohne weiteres nicht möglich. Erst die Berechnung der mittleren Partikelenergien erlaubte die Deutung dieses Verhaltens.

10.2 Simulation

Unter der Annahme, dass im Kathodenfall ungefähr 90% der gesamten Spannung abfallen [97], ergibt sich der Wertebereich für die Simulation aus den Spannungsozillogrammen. In diesem Intervall müssen nun die Verteilungen der auf dem Substrat deponierten sowie der reflektierten Partikel und ihrer kinetischen Energien berechnet werden.

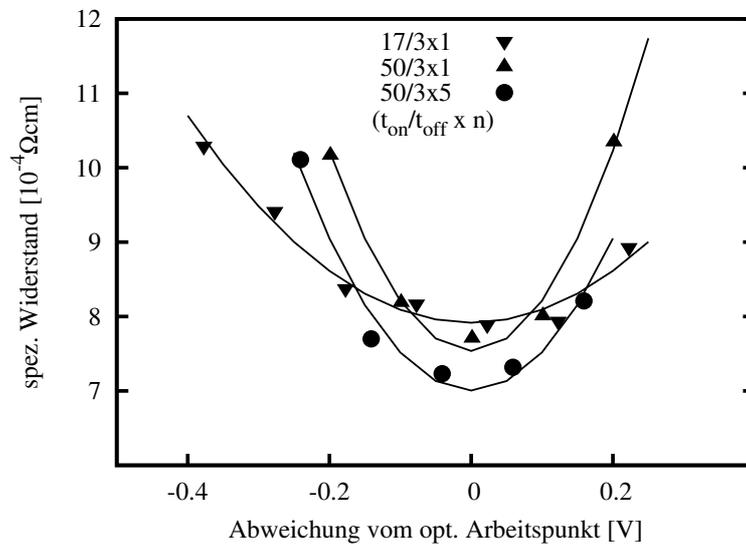


Abbildung 10.4: Spezifische Widerstände von ITO-Schichten, die mit unterschiedlichen Pulsgeometrien abgeschieden wurden

Hierbei sind die beiden Szenarien der emittierten Partikel und der reflektierten Neutralen völlig getrennt zu behandeln [98]. Beispiele für simulierte Verteilungen sind in Abb. 10.5 bis 10.8 zu finden. Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energien weisen die resultierenden Verteilungen selbstverständlich Unterschiede auf, die auch durch die in beiden Fällen stark differierende mittlere freie Weglänge bedingt wird.

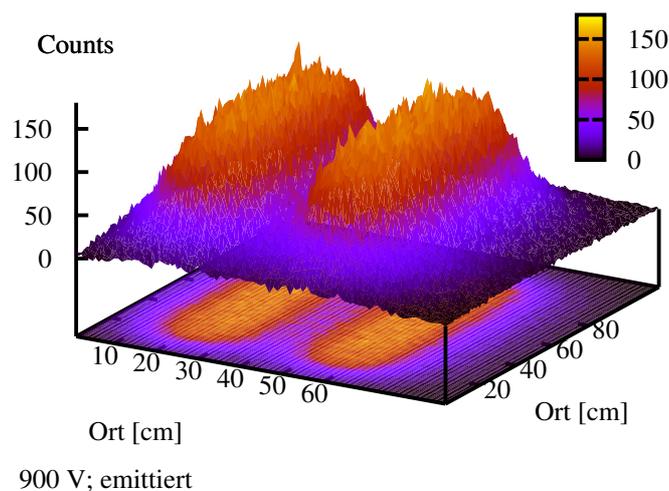


Abbildung 10.5: Verteilung der Partikelanzahl der emittierten Partikel auf dem Substrat bei $U_{\text{Target}} = 900 \text{ V}$

Während die Verteilung der Partikel in beiden Fällen (reflektiert und emittiert)

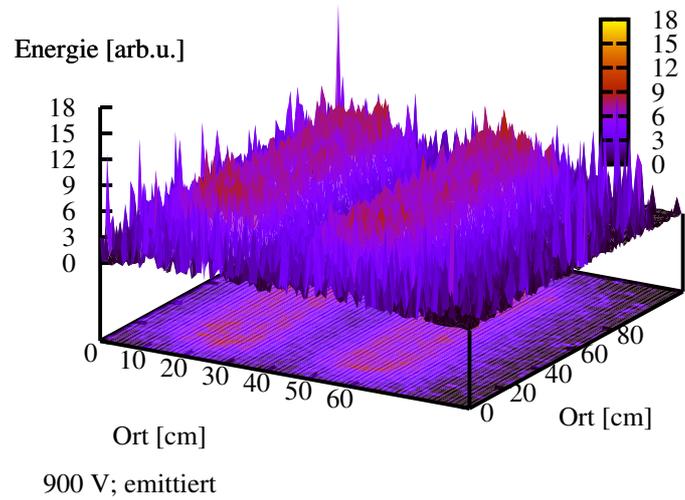


Abbildung 10.6: Verteilung der Energie der emittierten Partikel auf dem Substrat bei $U_{Target} = 900$ V

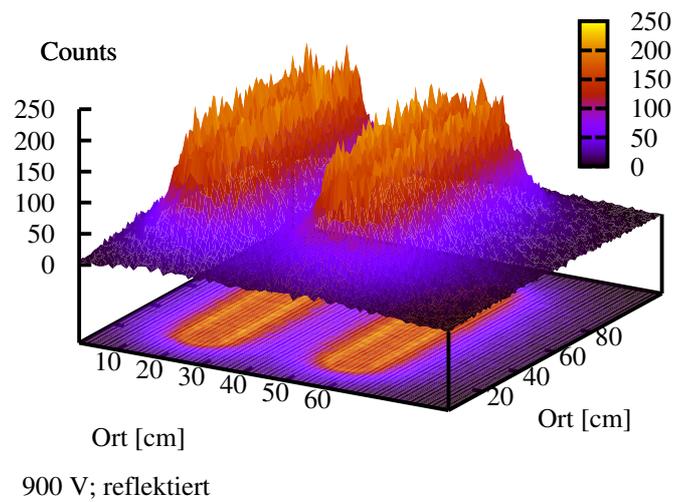


Abbildung 10.7: Verteilung der Partikelanzahl der reflektierten Partikel auf dem Substrat bei $U_{Target} = 900$ V

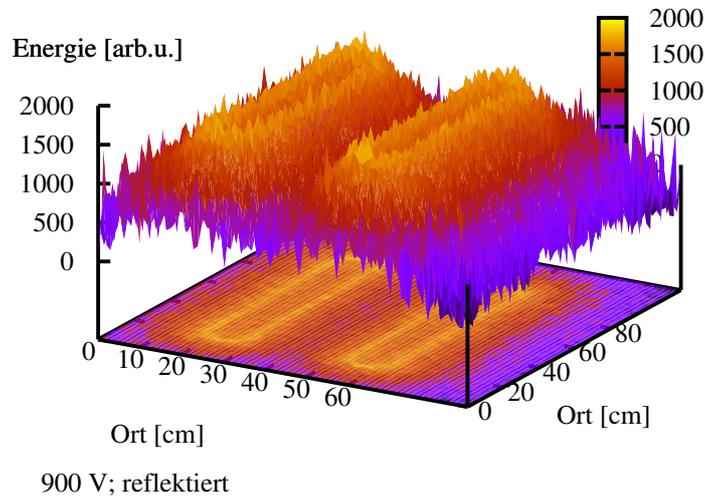


Abbildung 10.8: Verteilung der Energie der reflektierten Partikel auf dem Substrat bei $U_{Target} = 900 \text{ V}$

kaum spannungsabhängig ist, besteht eine starke Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Kathodenspannung, zumal im Falle der reflektierten Partikel, was aufgrund der Modellierung als elastischer Stoß auch sofort verständlich ist (vergl. Abb. 10.9 mit Abb. 10.8).

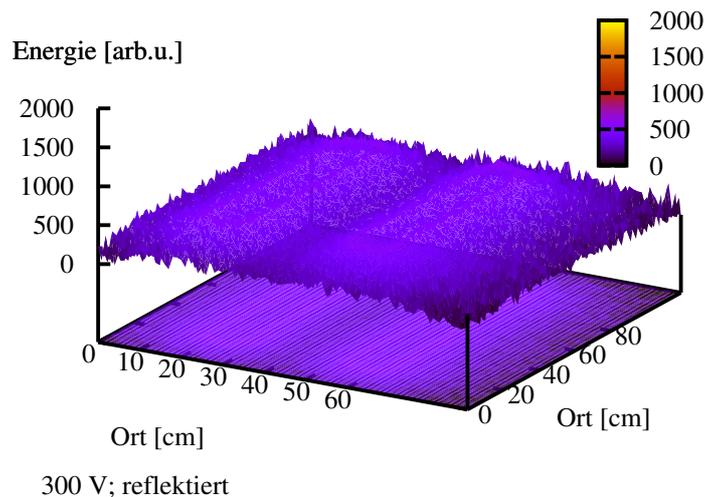


Abbildung 10.9: Verteilung der Energie der reflektierten Partikel auf dem Substrat bei $U_{Target} = 300 \text{ V}$

Da die eigentlichen Verteilungen von untergeordnetem Interesse sind, genügt es, die gemittelten Partikelanzahlen und Energien anzugeben. Hierbei erfolgt die Mittelung über die Fläche, unter der das Substrat bei Beschichtung entlang fahren

würde.

Das wesentliche Ergebnis der Simulation ist somit der Zusammenhang zwischen Energie der Argonionen (bzw. der Spannung zwischen den Kathoden) und der Energie bzw. Anzahl der am Substrat ankommenden Teilchen für die beiden Fälle der reflektierten und emittierten Partikel. Diese Größen wurden für beide Targets getrennt berechnet, sind aber bei symmetrischen Anordnungen natürlich gleich. Ein Beispiel für ihren Verlauf findet sich in den Abb. 10.10 und 10.11.

Offenbar erreicht ein größerer Anteil der reflektierten Partikel das Substrat, als es bei den emittierten Teilchen der Fall ist. Die Ursache ist die höhere Startenergie der Reflektierten. Sie erleiden somit weniger Stöße auf dem Weg zum Substrat und nur vergleichsweise wenige werden aus der Target-Substrat-Richtung herausgestreut.

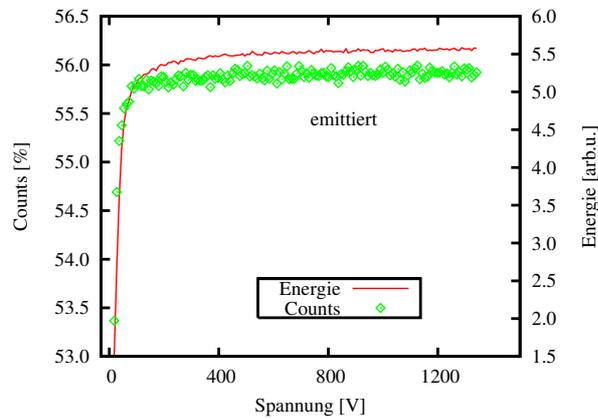


Abbildung 10.10: Simulierte mittlere Geschwindigkeiten und Teilchenströme in Abhängigkeit von der Kathodenspannung : emittierte Partikel

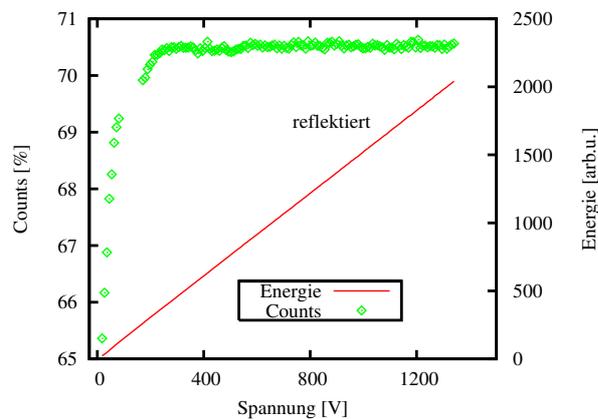


Abbildung 10.11: Simulierte mittlere Geschwindigkeiten und Teilchenströme in Abhängigkeiten von der Kathodenspannung : reflektierte Partikel

Mit dem in Kapitel 9 entwickelten Verfahren kann nun für jede Pulsform eine mittlere kinetische Energie bestimmt werden, die abgestäubte bzw. reflektierte Partikel bei Erreichen des Substrates besitzen. Es liegt auf der Hand, dass die Kinetik

der abgesputterten Partikel am Substrat einen Einfluss auf die wachsende Schicht haben muss. Das wurde gelegentlich auch schon von anderen Autoren behauptet [99], allerdings blieb diese kinetische Energie bislang eine eher unzugängliche Größe zumal bei gepulsten Plasmen. Die entsprechenden Resultate für eine Vielzahl von Schichten, die bei unterschiedlichen Pulsgeometrien und Leistungen deponiert wurden, sind in Abb. 10.12 und 10.13 ersichtlich.

Besonders aufschlussreich ist der Vergleich der berechneten Energien mit den optimal erreichbaren spezifischen Widerständen, wie sie in Abb. 10.12 und 10.13 dargestellt ist. Für alle Gruppen von Proben, die in unterschiedlichen Versuchsreihen und unter leicht modifizierten Bedingungen abgeschieden wurden und deshalb nicht untereinander verglichen werden können, ist eine Korrelation zwischen Widerstand und mittlerer kinetischer Energie zu erkennen.

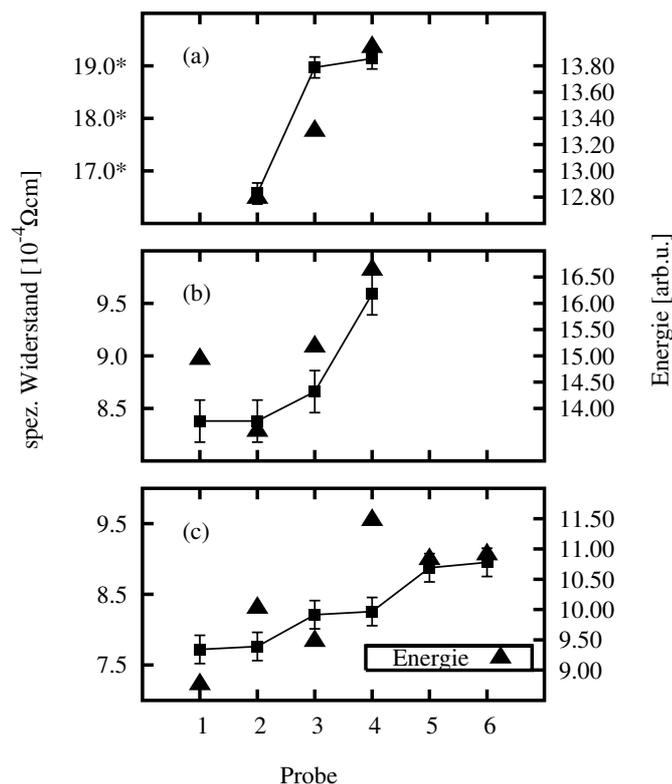


Abbildung 10.12: Spez. Widerstand und mittlere kinetische Energie für ITO, das mit unterschiedlichen Pulsgeometrien abgeschieden wurde : emittierte Partikel

Die genauen Pulsparameter und Leistungen in Abb. 10.12 und 10.13 können Tabelle 10.1 entnommen werden.

Der Vergleich von Einzelpulsen einer gegebenen Geometrie mit Pulspaketen in Abb. 10.14 belegt, dass durch die Verwendung kurzer Pulspakete die Energie der neutralen Sputterpartikel im Vergleich zu Einzelpulsen reduziert werden kann.

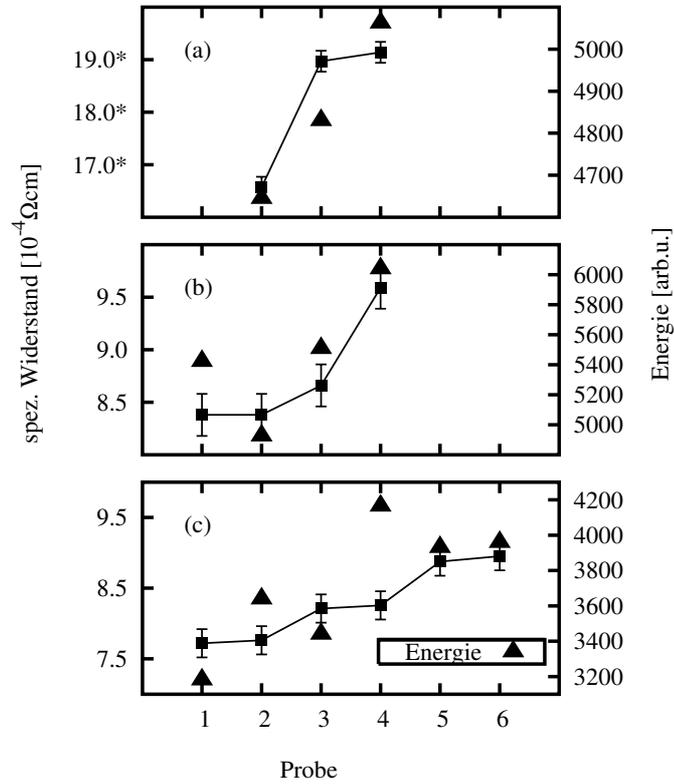


Abbildung 10.13: Spez. Widerstand und mittlere kinetische Energie für ITO, das mit unterschiedlichen Pulsgeometrien abgeschieden wurde : reflektierte Partikel

| P = 2.5 kW | | | P = 2.0 kW | | |
|------------|----------------------------|----|------------|----------------------------|----|
| Probe | ton/toff [μs] | n | Probe | ton/toff [μs] | n |
| a2 | 50/3 | 1 | b4 | 30/5 | 40 |
| a3 | 17/3 | 4 | c1 | 50/3 | 5 |
| a4 | 50/3 | 5 | c2 | 50/20 | 1 |
| b1 | 30/5 | 20 | c3 | 50/3 | 1 |
| b2 | 30/5 | 40 | c4 | 17/3 | 1 |
| b3 | 30/5 | 40 | c5 | 17/3 | 5 |
| | | | c6 | 17/3 | 40 |

Tabelle 10.1: Pulsparameter der in den Abbildungen 10.12 und 10.13 dargestellten Proben; Probenbezeichnung folgt aus dem Probenindex und der Bezeichnung des Diagramms

Unberücksichtigt bleiben in dieser Diskussion die Energien der diversen ionisierten Spezies, die ebenfalls einen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben [100, 101, 102].

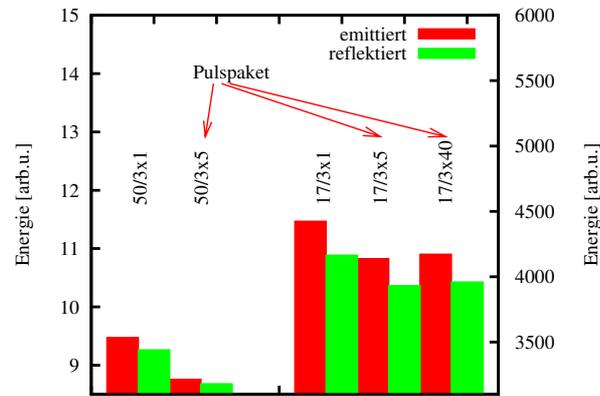


Abbildung 10.14: Vergleich der mittleren kinetischen Energien beim Sputtern mit Einzelpulsen und Pulspaketen; Verringerung der Energie bei Verwendung kurzer Pulspakete

Kapitel 11

Weitere Methoden zur Schichtoptimierung

11.1 Einfluss des Target-Substrat-Abstandes

Eine der Methoden, um die Schichteigenschaften gesputterter Dünnschichten zu variieren, ist die Änderung des Substrat-Target-Abstandes. Eine neuere Arbeit zu diesem Thema am Beispiel von ITO liefern Meng et al. [103]. Die Experimente wurden an einer Laboranlage mit einer kommerziellen In/Sn RF-Quelle mit einem Durchmesser von ca. 7 cm durchgeführt. Bei Beschichtungen mit Beschichtungszeiten zwischen 12 und 40 min in Abständen zwischen 50 und 100 mm von der Quelle beobachteten sie eine substantielle Verbesserung der Schichtwiderstände. Da die Autoren diese Verbesserungen der Widerstände vor allem der Erhöhung der Filmdichte zuschreiben, die Dichte aber wiederum von Abschattungseffekten in der wachsenden Schicht beeinflusst wird [104, 105], die natürlich von der Form der Targets beeinflusst werden, sind diese Ergebnisse nicht unbedingt von allgemeiner Gültigkeit.

Daher können sie nicht ohne weiteres auf industriennahe Anlagen mit größeren Kathodenlängen übertragen werden. Aus diesem Grund musste eine Reihe von Experimenten durchgeführt werden, um diesen Sachverhalt auf einer Inline-Anlage zu untersuchen.

Zur Variation des Abstands zwischen Target und Substrat stehen hier zwei Mechanismen zur Verfügung. Zum einen kann bei der Verwendung von Zwischenringen zwischen Anlagenkorpus und Kathodendeckel die Distanz zwischen Substrat und Targets erhöht werden. Andererseits kann mit Hilfe geeigneter Unterlagen auf dem Substratträger das Substrat weiter an die Targets angenähert werden.

Zwei Versuchsgruppen, in denen ca. 275 nm dicke ITO-Schichten deponiert wurden, zeigten tatsächlich eine Tendenz hin zu kleineren Widerständen bei Verringerung des Abstandes zur Kathode (vergl. 11.1).

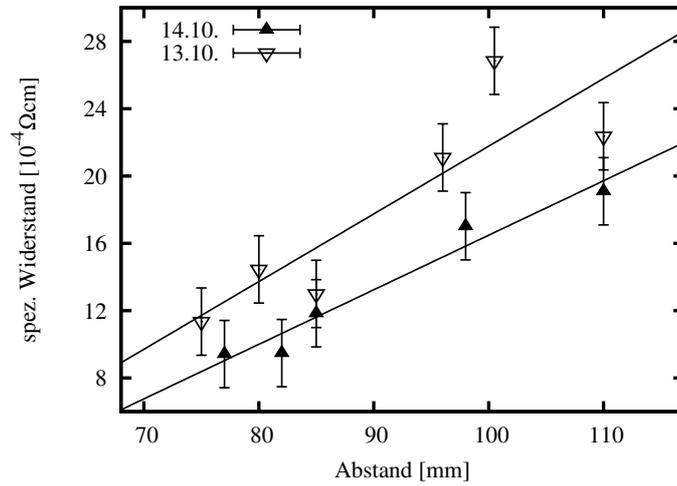


Abbildung 11.1: Abhängigkeit des spez. Widerstands vom Abstand zwischen Target und Substrat bei statischer Beschichtung

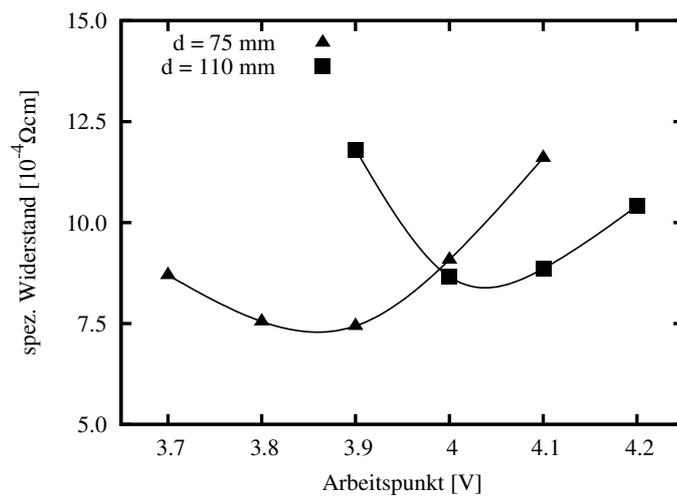


Abbildung 11.2: Abhängigkeit des spez. Widerstands vom Abstand zwischen Target und Substrat bei dynamischer Beschichtung

11.2 Beschichtung vorgeheizter Substrate

Da eine Verbesserung der Oberflächenmobilität der gesputterten Partikel auf der wachsenden Schicht generell zur Verbesserung der Filmqualität führt, ist die Abscheidung von ITO-Filmen auf beheizte Substrate eine etablierte Methode zur Verminderung des Schichtwiderstandes. Allerdings ist dies bei Durchlaufanlagen nicht ohne weiteres möglich. Es war daher notwendig, die in der HZS zu beschichtenden Flachglassubstrate unmittelbar vor der Beschichtung mit Hilfe eines Infrarotheizers in der Vorbehandlungskammer aufzuheizen. Die Substrattemperatur wurde dann bei der Einfahrt des Substratträgers in die Beschichtungskammer mit einem Pyrometer bestimmt, das zwischen Vorbehandlungs- und Beschichtungskammer installiert wurde. Die Abbildungen 11.3 und 11.4 zeigen die wichtigsten Resultate dieser Experimente.

Erst ab Temperaturen jenseits der 200°C tritt eine deutliche Verringerung des spez. Widerstandes auf. Ursache hierfür ist eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte, die allerdings mit einer Verringerung der Mobilität einhergeht. Für das Minimum der Ladungsträgerdichte bei $T \approx 100^{\circ}\text{C}$ gibt es bislang keine Erklärung.

Ab ungefähr 250°C scheint sich die Dichte der neutralen Störstellen zu verringern, da die Mobilität steigt, obwohl die Ladungsträgerdichte tendenziell weiter wächst. Solch ein Verhalten könnte durch eine veränderte Schichtmorphologie begründet werden.

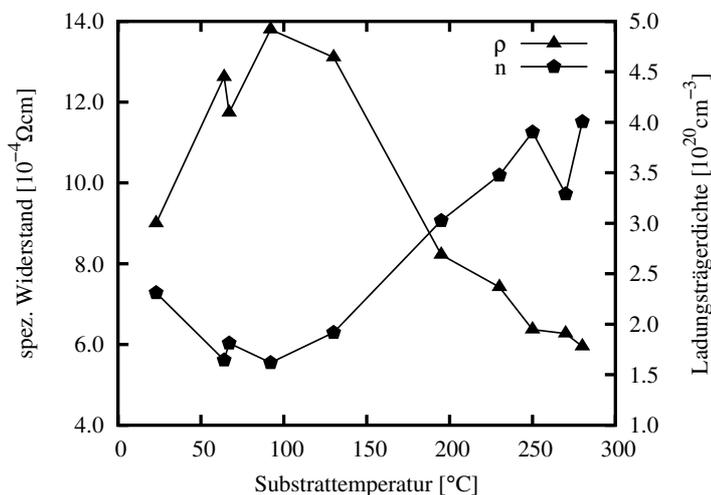


Abbildung 11.3: Einfluss der Substrattemperatur auf spez. Widerstand und Ladungsträgerdichte

Leider kommt die Beschichtung vorgeheizter Substrate in vielen Anwendungsfällen nicht in Frage. Die notwendigen hohen Temperaturen ($T \approx 200^{\circ}\text{C}$) verhindern die Beschichtung der meisten organischen Substrate. Selbst wenn es, wie bei Glas, prinzipiell möglich ist, das Substrat auf diese Temperaturen vorzuheizen, so stellen die notwendigen Heizzeiten ein Hindernis dar, was sich mit den hohen Taktraten mo-

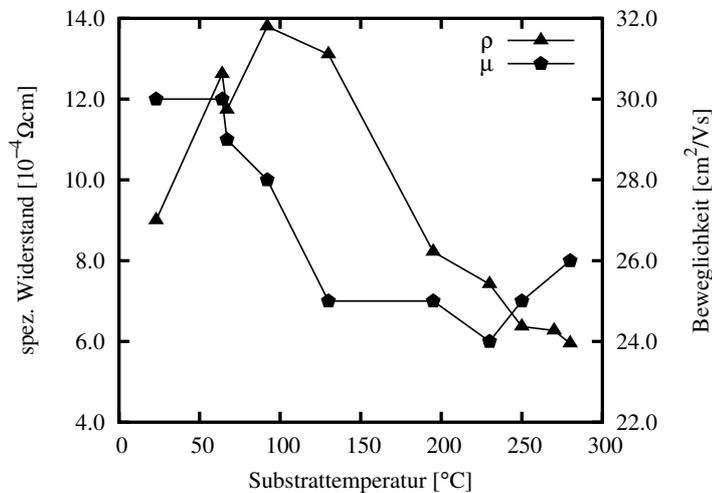


Abbildung 11.4: Einfluss der Substrattemperatur auf spez. Widerstand und Ladungsträgerbeweglichkeit

derner Beschichtungsanlagen nicht vereinbaren lässt.

11.3 Ausheizen der ITO-Schichten

Das nachträgliche Annealen¹ ist eine weitere Methode zur Verbesserung dünner ITO Schichten. Man erhofft sich davon drei wesentliche Effekte [106]:

- Verbesserung der Kristallinität
- Bildung von Sauerstofffehlstellen
- Freisetzung überschüssigen Sauerstoffs aus den Schichten

Hierzu finden sich in der Literatur eine Reihe von Studien. Prinzipiell scheint ein längeres ($t_{anneal} > 30$ Minuten) Ausheilen bei Temperaturen zwischen 100°C und 500°C zu Verbesserungen hinsichtlich Widerstand und Transparenz zu führen [107]. Als Umgebungsgas wurden Stickstoff-Wasserstoff-Gemische [107] bzw. reiner Stickstoff [108], Luft oder auch Sauerstoff bzw. Ozon [109, 106] untersucht. Hierbei sind oxidierende Atmosphären wohl besonders dann von Interesse, wenn Indiumreste bzw. Indiumsuboxide in mittels Evaporation hergestellten ITO Schichten nachoxidiert werden soll.

Einen Sonderfall der Anwendung reduzierender Annealingtechnologien stellt wohl die Arbeit von Keshmiri et al. [110] dar, der ein Ausheilen mittels Wasserstoffplasma vorschlägt.

Von allen diesen Methoden die unmittelbar anwendungsrelevanteste ist sicherlich das Ausheizen der Schichten in Luft. Im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen sollten nun vor allem die Voraussetzungen des Ausheilens studiert werden.

¹engl. Ausheilen

Es sollte also die Frage beantwortet werden, wie die elektrischen Eigenschaften der as-deposited Filme das Resultat des Annealingprozesses beeinflussen. Die schon vorab festgestellten, inhärenten starken Inhomogenitäten der elektrischen Eigenschaften der statisch abgeschiedenen Filme boten somit einen guten Ausgangspunkt. Für die Versuche wurden aus einem statisch beschichteten Floatglassubstrat Streifen herausgeschnitten, die bei Temperaturen von bis zu 250° C für eine Stunde an Luft ausgeheizt und dann optisch untersucht wurden².

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in den Abbildungen 11.5 bis 11.7 dargestellt. In Abb. 11.5 ist der Drudeparameter A_1 der pseudodielektrischen Funktion aufgetragen. Es wird deutlich, dass erst bei Temperaturen oberhalb von 150° C nennenswerte Veränderungen der Ladungsträgerdichte auftreten. Obwohl sich A_1 auf der ganzen Substratlänge erhöht, findet die größte Änderung in einem Bereich statt, in dem man aufgrund der Nähe zum Sauerstoffeinlass in hohem Masse Überschuss-sauerstoff in den Schichten vermuten würde.

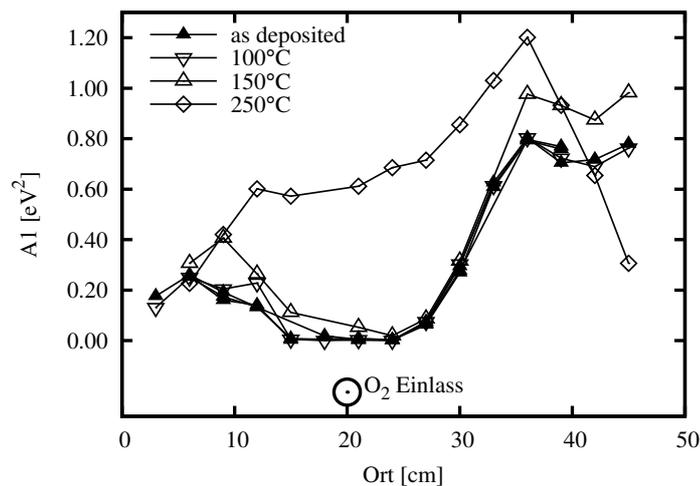


Abbildung 11.5: Verteilung des Parameters A_1 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

Der in Abb. 11.6 dargestellte Parameter B_1 unterstützt diese Vermutung. Das Ausheilen führt hier zu einem starken Anstieg von B_1 , was wiederum einer Verringerung der Mobilität aufgrund der angestiegenen Dichte ionisierter Störstellen entspricht.

Offenbar werden die von Frank und Köstlin [44] beschriebenen neutralen Zinn-Sauerstoff-Komplexe der ersten Art (schwach gebunden) aufgebrochen. Die dann entstehenden Substitutionsstörstellen (Zinn) führen sowohl zum Anstieg der Ladungsträgerdichte (A_1) als auch zur damit verbundenen Verminderung der Mobilität (B_1). Aufgrund der Zeitabhängigkeit der durch das Annealing auftretenden Verbesserungen der Leitfähigkeit vermuteten auch Bardos et al., dass Annealingeffekte im

²Hierfür wurde der in Kapitel 12 entwickelte verbundene Fit-Algorithmus verwendet. Die Indizierung der einzelnen Spektrenpaare erfolgte durch einen Index für den Ort auf dem Substratstreifen und einen Index für die Temperatur.

Wesentlichen auf der Ausdiffusion des überschüssigen Sauerstoffs aus Zwischengitterplätzen beruhen [111].

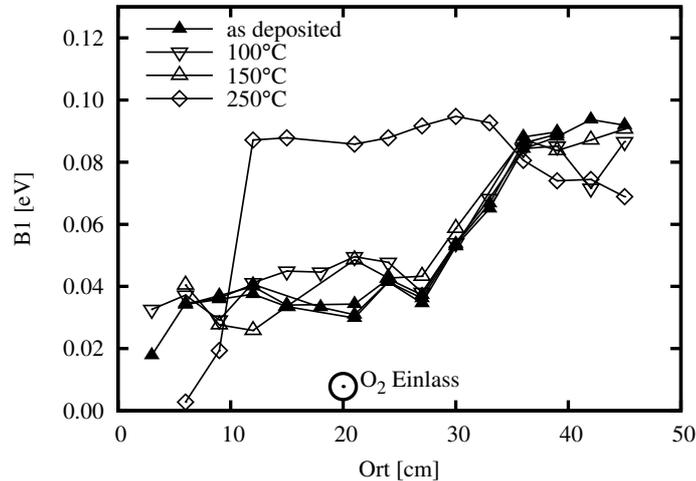


Abbildung 11.6: Verteilung des Parameters B_1 bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

Aus Abb. 11.7 wird deutlich, dass die Schichtdicke vom Ausheizen praktisch unbeeinflusst bleibt. Dies unterstreicht zum einen sehr schön die Stabilität des erreichten Fitresultates, deutet aber auch darauf hin, dass es im untersuchten Temperaturbereich nicht zu wesentlichen Änderungen der Schichtkristallinität kommt.

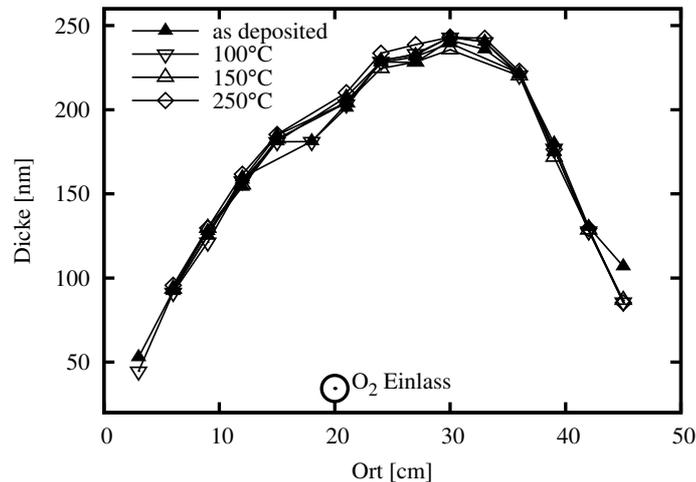


Abbildung 11.7: Verteilung der Schichtdicke bei verschiedenen Ausheiztemperaturen

Als Fazit bleibt also die Feststellung, dass durch Ausheizen im untersuchten Temperaturbereich lediglich Exzesssauerstoff aus den Schichten entfernt wird. Dieser Überschusssauerstoff auf Zwischengitterplätzen ist allerdings keine inhärente Eigenschaft des reaktiven Sputterprozesses vom metallischen Target. In Abb. 11.5 wird deutlich, dass es durchaus Bereiche gibt (rechter Bildrand, Bereich großer Schichtdicke), in denen es überhaupt nicht erst zum Einbau von Sauerstoff in Zwischengit-

terplätze gekommen ist.

Bemerkenswert hieran ist, dass diese Bereiche der Schicht zum einen weit vom Sauerstoffeinlass entfernt sind und zum anderen eine höhere Schichtdicke aufweisen. Das deutet auf eine leicht erhöhte Sputterrate an dieser Stelle des Targets hin, die zur Verringerung des Sauerstoff-Metall-Verhältnis führt.

Besonders im Hinblick auf die mit dem post-process-annealing verbundenen langwierigen Ausheizprozesse wäre es wünschenswert, den Abscheideprozess so zu optimieren, dass über die gesamte Substratlänge Schichteigenschaften erzielt werden, wie es lokal offenbar möglich ist.

Kapitel 12

Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur großflächigen Schichtcharakterisierung

12.1 Berechnung optischer Schichtsysteme

Die Berechnung der optischen Eigenschaften von Schichtsystemen stellt eine wichtige Grundlage für das Design anspruchsvoller optischer Bauelemente wie Interferenzfilter, Rugate-Filter, Antireflexschichten etc. dar. Ebenso bietet sie im günstigsten Fall die Möglichkeit, aus der Kenntnis geeigneter optischer Größen, wie Transmission und Reflexion, Rückschlüsse auf die pseudodielektrischen Funktionen der beteiligten Einzelschichten zu ziehen [112]. Damit bildet sie die Grundlage für wichtige Messmethoden wie die Spektralellipsometrie [113] und ist daher für sämtliche Dünnschichttechnologien von größter Bedeutung. Zwar stehen dem Anwender mittlerweile eine Vielzahl leistungsfähiger Programmpakete für diese Aufgaben zur Verfügung, es stellte sich aber im Verlauf dieser Arbeit heraus, dass diese kommerziellen Produkte für bestimmte Anwendungsfälle nicht adäquat sind und deshalb geeignete Werkzeuge selbst entwickelt werden mussten.

Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle die Grundzüge der Berechnung dünner Schichtsysteme erläutert werden. Eine moderne und überaus detaillierte Darstellung vieler mit dem Design optischer Filter verbundener Probleme und Berechnungsmethoden findet sich beispielsweise in [9]. Während in der Vergangenheit vor der allgemeinen Verfügbarkeit ausreichend leistungsfähiger Computer diverse Methoden wie zum Beispiel Smith Charts [114] oder Reflexionskreisdiagramme [115] zur Konstruktion optischer Filter gebräuchlich waren, hat sich mittlerweile der Matrizenformalismus allgemein durchgesetzt. Eine strenge Herleitung der relevanten Gleichungen aus den Maxwellgleichungen und den Übergangsbedingungen für \vec{E} und \vec{H} , also den

Vektoren der elektrischen und der magnetischen Feldstärke, geben Born und Wolf in ihrem Standardwerk [116]. Es soll aber eine knappe Darstellung der wesentlichen Ergebnisse genügen, deren Schreibweise sich an McLeod [9] orientiert.

Gegeben sei ein einfaches System bestehend aus einer dünnen Schicht der Dicke d auf einem Substrat, wie in Abbildung 12.1 dargestellt.

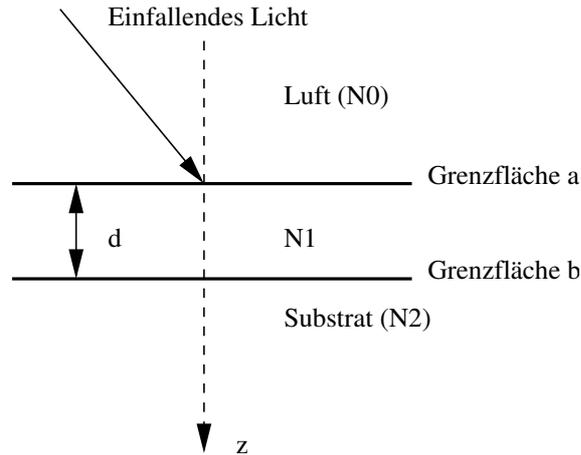


Abbildung 12.1: Einschichtsystem eines Filmes der Dicke d und des Brechungsindex N_1 auf einem Substrat

Mit der Konvention, dass ein Superscript "+" eine Feldkomponente der einfallenden elektromagnetischen Welle kennzeichnet, ein "-" entsprechend die entgegengesetzte Richtung, erhält man für die Tangentialkomponenten von \vec{E} und \vec{H} aus ihrer Stetigkeitsbedingung an der Grenzfläche b:

$$\begin{aligned} E_b &= E_{1b}^+ + E_{1b}^- \\ H_b &= H_{1b}^+ + H_{1b}^- = \eta_1 E_{1b}^+ - \eta_1 E_{1b}^- \end{aligned} \quad (12.1)$$

Hierin bezeichnet η einen Parameter, der für die zwei Polarisierungen also als η_s bzw. η_p wie folgt berechnet wird:

$$\begin{aligned} \eta_s &= y / \cos \vartheta \\ \eta_p &= y \cos \vartheta \end{aligned} \quad (12.2)$$

ϑ ist dabei der im allgemeinen komplexe Einfallswinkel, im abgebildeten Fall also der Winkel, unter dem die Wellenfront auf die Grenzfläche b trifft. Auch für absorbierende Medien folgt dieser Winkel aus Snells Brechungsgesetz, ist aber dann eine komplexe Größe. Hinter der Bezeichnung y verbirgt sich folgendes Produkt aus dem komplexen Brechungsindex und einer Konstanten.

$$y = (n - ik) * \sqrt{\epsilon_0 / \mu_0} = (n - ik) * Y \quad (12.3)$$

Aus Gleichung 12.1 folgen unmittelbar die Beziehungen für einfallende und reflek-

tierte Welle.

$$E_{1b}^+ = \frac{1}{2}(H_b/\eta_1 + E_b) \quad (12.4)$$

$$E_{1b}^- = \frac{1}{2}(-H_b/\eta_1 + E_b) \quad (12.5)$$

$$H_{1b}^+ = \frac{1}{2}(H_b + \eta_1 E_b) \quad (12.6)$$

$$H_{1b}^- = \frac{1}{2}(H_b - \eta_1 E_b) \quad (12.7)$$

Um die Feldstärken an der anderen Seite der dünnen Schicht, also an Grenzfläche a zu ermitteln, genügt es nun, die Feldstärke bei Grenzfläche b mit einem Phasenfaktor $e^{i\delta}$ (bzw. $e^{-i\delta}$ für reflektierte Welle) zu multiplizieren. Für diesen Faktor gilt nach den Gesetzen der Wellenausbreitung die einfache Beziehung:

$$\delta = 2\pi N_1 d \cos \vartheta_1 / \lambda \quad (12.8)$$

Somit folgt für die Feldstärken bei a:

$$E_{1a}^+ = E_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2}(H_b/\eta_1 + E_b) e^{i\delta} \quad (12.9)$$

$$E_{1a}^- = E_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2}(-H_b/\eta_1 + E_b) e^{-i\delta} \quad (12.10)$$

$$H_{1a}^+ = H_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2}(H_b + \eta_1 E_b) e^{i\delta} \quad (12.11)$$

$$H_{1a}^- = H_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2}(H_b - \eta_1 E_b) e^{-i\delta} \quad (12.12)$$

Für die resultierenden Feldstärken an Grenzfläche a erhält man durch Aufsummieren von einfallender und reflektierter Komponente und unter Verwendung der Eulerformeln für sin und cos:

$$E_a = E_{1a}^+ + E_{1a}^- \quad (12.13)$$

$$= E_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2\eta_1} \right) \quad (12.14)$$

$$= E_b \cos \delta + H_b \frac{i \sin \delta}{\eta_1} \quad (12.15)$$

$$H_a = H_{1a}^+ + H_{1a}^- \quad (12.16)$$

$$= E_b \eta_1 \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) \quad (12.17)$$

$$= E_b i \eta_1 \sin \delta + H_b \cos \delta \quad (12.18)$$

Diese Beziehung wird besonders übersichtlich in der Matrixschreibweise.

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/\eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (12.19)$$

Eine weitere Division durch E_b überführt diese Beziehung in die Formulierung mit charakteristischer Matrix des Schichtsystems mit den Komponenten B und C sowie

der charakteristischen Matrix der dünnen Einzelschicht mit den bereits eingeführten Parametern:

$$\begin{bmatrix} E_a/E_b \\ H_a/E_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/\eta_1 \\ i\eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} \quad (12.20)$$

Dieses Resultat kann dann auf Mehrschichtsysteme übertragen werden. Zur Berechnung ihrer charakteristischen Matrix ist es lediglich nötig, die jeweiligen Matrizen der Einzelschichten zu multiplizieren.

Für ein Schichtsystem bestehend aus k Einzelschichten auf einem Substrat erhält man mit η_s als Parameter des Substrates, der für s- und p-Polarisation auf die in 12.2 angegebene Weise mit dem Brechungsindex des Substrates berechnet wird:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^k \begin{bmatrix} \cos \delta_j & (i \sin \delta_j)/\eta_j \\ i\eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix} \quad (12.21)$$

Die hiermit berechneten Größen C und B des Schichtsystems werden dann zur Berechnung von Transmission und Reflexion verwendet. Mit η_0 , berechnet nach 12.2 mit dem Brechungsindex des Mediums außerhalb des Schichtsystems und η_s der entsprechenden Größe des Substrates findet man die Beziehungen:

$$\begin{aligned} R &= \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 + C} \right)^* \\ T &= \frac{4\eta_0 \Re(\eta_s)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \\ A &= \frac{4\eta_0 \Re(BC^* - \eta_s)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \end{aligned} \quad (12.22)$$

Die Beziehungen in 12.22 erlauben die Berechnung von Absorption, Reflexion und Transmission eines Schichtsystemes. Sie vernachlässigen allerdings völlig den Beitrag des Substrates, sind also genau genommen nur für absorptionsfreie Substrate ohne Rückseitenreflexion gültig.

Da es ein Problem darstellt, den Einfluss dieser Rückseitenreflexion adäquat zu berücksichtigen, werden zum Beispiel ellipsometrisch zu charakterisierende Schichtsysteme oftmals auf nicht transparente Substrate aufgebracht. Ist die Verwendung eines Glassubstrates unumgänglich, so wird meist die Rückseite durch Sandstrahlen etc. aufgeraut, um Rückseitenreflexionen zu vermeiden. Ist auch dies nicht möglich, so muss versucht werden, die Reflexionen an der Substratrückseite explizit mit zu berücksichtigen.

Nachdem das Licht das eigentliche Schichtsystem passiert hat, wird es das Substrat durchqueren, um dann, abhängig vom Einfallswinkel, an der Grenzfläche von Substrat und umgebenden Medium teilweise reflektiert zu werden. Dieser reflektierte Anteil wird wiederum an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schichtsystem teilweise reflektiert und so fort.

An der Substratrückseite transmittierte Anteile überlagern sich dabei zur resultierenden Transmission des aus Schichtsystem und Substratrückseite gebildeten

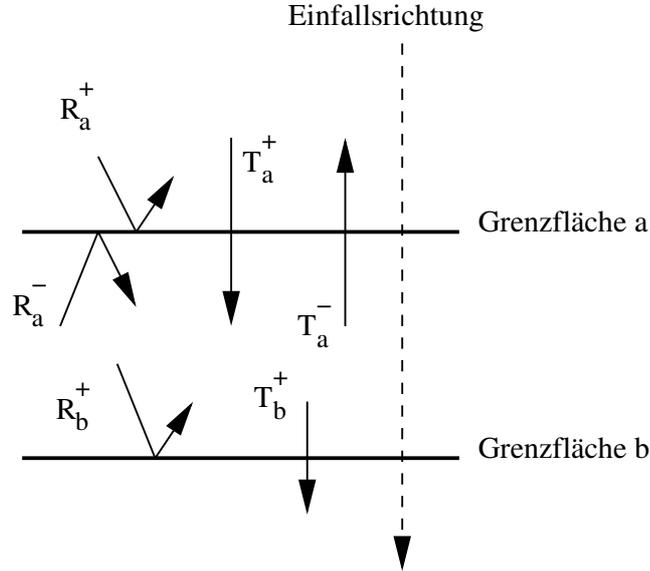


Abbildung 12.2: Inkohärente Überlagerung von Transmission und Reflexion an dicken Schichten

Gesamtsystems. Die resultierende Reflexion wird auf ganz analoge Weise aus den durch die Substratoberseite transmittierten Anteilen gebildet.

Weil die optische Dicke des Substrates im allgemeinen größer ist als die Kohärenzlänge des verwendeten Lichtes, erfolgen diese Überlagerungen also inkohärent. Mit den Bezeichnungen aus Abbildung 12.2 erhält man für die resultierende Transmission des gesamten Systems unter expliziter Berücksichtigung der Rückseitenreflexion:

$$\begin{aligned}
 T &= T_a^+ T_b^+ + T_a^+ R_b^+ R_a^- T_b^+ + T_a^+ R_b^+ R_a^- R_b^+ R_a^- T_b^+ + \dots \\
 T &= T_a^+ T_b^+ (1 + R_a^- R_b^+ + (R_a^- R_b^+)^2 + \dots)
 \end{aligned} \tag{12.23}$$

Das entspricht einer geometrischen Reihe, und für den Fall von n explizit berücksichtigten Rückseitenreflexionen ergibt sich:

$$T_n = T_a^+ T_b^+ \left(\frac{(R_a^- R_b^+)^{n+1} - 1}{R_a^- R_b^+ - 1} \right) \tag{12.24}$$

Will man unendlich viele Reflexionen berücksichtigen, folgt hieraus sofort:

$$T_\infty = \left(\frac{T_a^+ T_b^+}{1 - R_a^- R_b^+} \right) \tag{12.25}$$

Die entsprechenden Formeln für die resultierende Reflexion ergeben sich entsprechend zu:

$$\begin{aligned}
 R_n &= R_a^+ + T_a^+ R_b^+ T_a^- (1 + R_a^- R_b^+ + (R_a^- R_b^+)^2 + \dots + (R_a^- R_b^+)^n) \\
 R_n &= R_a^+ + T_a^+ R_b^+ T_a^- \left(\frac{(R_a^- R_b^+)^{n+1} - 1}{R_a^- R_b^+ - 1} \right)
 \end{aligned} \tag{12.26}$$

Diese Berechnungen können bei Bedarf noch um die Absorption in der Substratschicht ergänzt werden. Dazu ist lediglich der entsprechende Term in allen Summanden zu ergänzen.

Ob es zweckmäßig ist, unendlich viele Reflexionen an der Substratrückseite anzunehmen oder eher von einer endlichen Anzahl auszugehen, kommt darauf an, mit welcher Messmethode die Reflexions- und Transmissionsspektren gemessen werden. Abhängig von der Dicke des Substrates und dem Einfallswinkel kommt es bei jeder Reflexion zu einem Versatz des Reflexionsortes auf der Grenzfläche. Abhängig von ihrer Konstruktion haben Messinstrumente wie Spektralphotometer oder Ellipsometer eine meist auch noch wellenlängenabhängige Größe des Leuchtfleckes. Sicherlich spielen Reflexionen außerhalb dieses Bereiches keine Rolle mehr.

Der bisher dargestellte Formalismus erlaubt nun die Berechnung von Transmission und Reflexion mehrschichtiger Systeme auf transparenten Substraten unter Berücksichtigung etwaiger Reflexionen an der Rückseite des Substrates. Transmissions- und Reflexionskoeffizienten verschafft man sich auf die eingangs erläuterte Art unter Zuhilfenahme des Matrixformalismus. Dabei müssen in der Regel zwei charakteristische Matrizen für das Schichtsystem berechnet werden, da es einmal von oben und einmal von der Substratseite aus betrachtet wird. Sämtliche Berechnungen haben getrennt für p- und s-Polarisation zu erfolgen. Das Endergebnis mischt man dann aus den gewichteten Anteilen beider Polarisationen.

12.2 Algorithmus zur Schichtcharakterisierung auf großen Substraten

Die in Abschnitt 12.1 beschriebene Vorgehensweise kann dazu eingesetzt werden, die Spektren eines modellierten Schichtsystems zu berechnen, um sie dann mit gemessenen Spektren zu vergleichen. Anhand dieses Vergleiches können dann Parameter des modellierten Systems angepasst werden. Für diese Aufgabe sind eine Vielzahl von Fit-Algorithmen¹ entwickelt worden.

Die Grundaufgabe dieser Methoden besteht darin, ein Funktional, das zum Beispiel aus der mittleren quadratischen Abweichung zwischen einer berechneten Transmissionsfunktion und einem gemessenen Transmissionsspektrum bestehen könnte, durch geschickte Wahl der Parameter der berechneten Funktion zu minimieren. Die hierzu in Frage kommenden Algorithmen können grob in drei Gruppen unterteilt werden:

- Methoden ohne Ausnutzung des Gradienten
- Gradientenmethoden
- Simulated-Annealing-Methoden

¹engl. to fit- anpassen

Die Methoden der ersten Gruppe erfordern nur die Kenntnis der zu optimierenden Funktion. Beim Fitten optischer Spektren wären das im Wesentlichen die Reflexions- und Transmissionsfunktionen $T(\vec{x})$ und $R(\vec{x})$. Hierin stellen die Komponenten des Vektors \vec{x} in die Berechnung einflussende und zu optimierende Parameter wie Schichtdicken, dielektrische Funktionen der Einzelschichten usw. dar. Prominentester Vertreter dieser Methoden ist der Downhill-Simplex-Algorithmus von Nelder und Mead [117]. Eine ebenso detaillierte wie anschauliche Einführung sowie den Prototypen einer Implementierung vermittelt das entsprechende Kapitel in [118].

Der Vorteil der gradientenlosen Methoden liegt sicherlich darin, dass sie robust und für praktisch jedes Fitproblem einzusetzen sind. Allerdings konvergieren sie wesentlich langsamer als Gradientenmethoden.

Diese wiederum erfordern neben der Kenntnis der zu optimierenden Funktion an sich auch ihren Gradienten im Parameterraum. Als Beispiel ist hier der weit verbreitete Levenberg-Marquardt-Algorithmus zu nennen [119, 120]. Wenn die Funktion nicht geschlossen analytisch darstellbar ist, wird die Bestimmung des Gradienten unmöglich. In diesem Fall wird die Differentiation durch Differenzquotienten angenähert. Das wiederum erfordert die häufige Berechnung der zu optimierenden Funktion und erhöht deshalb die Rechenzeit.

Beide bisher erwähnte Gruppen von Algorithmen konvergieren in jedem Minimum des Fitfunktionals. Daher ist ihre Verwendung problematisch, sobald das Fitfunktional sehr viele lokale Minima aufweist. Für diese Aufgabe eignen sich Simulated Annealing Methoden. Diese stochastische Technik stellt im Wesentlichen einen random walk durch den Parameterraum dar. Die Wahrscheinlichkeit, von einem Punkt im Parameterraum einen Schritt zu einem weiteren zu machen, folgt dabei einer Boltzmann-Verteilung. Das heißt, es ist möglich, aus einem lokalen Minimum über ein lokales Maximum doch noch in das globale Minimum zu gelangen.

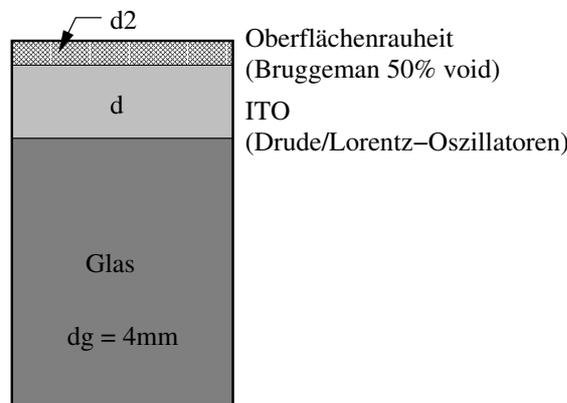
Eine weitere Untergruppe globaler Fit-Algorithmen, also von Algorithmen, die nicht nur in der Nähe des zu findenden Minimums, sondern auch beim gleichzeitigen Auftreten vieler Minima im Parameterraum eingesetzt werden können, werden seit neuestem aus biologischen Mechanismen abgeleitet. Diese sogenannten genetischen Algorithmen orientieren sich an Prozessen wie genetischen Mutationen und Crossover, um Parameter im Parameterraum zu variieren. Die Auswahl erfolgt dann wiederum mit Hilfe eines Fitfunktionals auf der Basis evolutionärer Strategien, die die Menge der erzeugten Mutationen dann wieder verkleinern [121].

Zur Anpassung von Spektrometerspektren ist die Simplex-Methode geeignet. Die aufwendige Gradientenberechnung entfällt dadurch und die zu erstellende Software kann leicht an Änderungen des Modells angepasst werden. Bei der Leistungsfähigkeit moderner Computer fällt der Geschwindigkeitsnachteil gegenüber Gradientenmethoden kaum ins Gewicht, zumal auch kommerzielle Produkte wie SCOUTTM diese Methode verwenden. Für den Einsatz bei Homogenitätsuntersuchungen auf großen Substraten sollte der gesuchte Algorithmus folgenden Anforderungen genügen:

- Da die zu erwartende Anzahl der Einzelspektren sehr hoch ist, sollte die Routine im Wesentlichen automatisch ablaufen.
- Der Algorithmus sollte die relative Lage einzelner Messpunkte zueinander berücksichtigen und deshalb zu einer konsistenten Verteilung der optimierten Fitparameter führen, wie sie physikalisch sinnvoll ist.
- Um die Anzahl der Fititerationen und somit die Rechenzeit zu minimieren, soll zum Fitten jedes Spektrums aus allen bereits verfügbaren Parametersätzen der geeignetste ausgewählt werden.

Weil im Vergleich zu Ellipsometermessungen bei variablen Einfallswinkel mittels Photospektrometer nur wenige Daten gewonnen werden können [113], sollte das zu optimierende Schichtmodell ebenfalls möglichst einfach sein und daher auch nur wenige Parameter aufweisen. Aus diesem Grund wurde ein einfaches Zweischichtmodell gewählt, wie es in Abb. 12.3 dargestellt ist. Neben der eigentlichen ITO-Schicht direkt auf dem Glassubstrat wird eine Oberflächenrauigkeit modelliert. Hierfür wird ein effektives Medium nach dem Bruggeman-Modell [122] angenommen.

$$0 = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + \epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 + \epsilon_{eff}} \quad (12.27)$$



n Rückseitenreflexionen

Abbildung 12.3: Zweischichtmodell mit ITO-Schicht auf Glassubstrat mit Rückseitenreflexionen und zusätzlicher Oberflächenrauigkeit der ITO-Schicht

In dieser Beziehung bezeichnet ϵ_{eff} die dielektrische Funktion des effektiven Mediums, das aus Einschlüssen eines Materials mit der dielektrischen Funktion ϵ_1 in einem Matrixmaterial mit ϵ_2 besteht. Der Füllfaktor f ist für alle Berechnungen auf 0,5 festgesetzt worden.

Um die eingangs aufgezählten Anforderungen zu erfüllen, wird nun eine geeignete Fitroutine in zwei Stufen wie in Abb. 12.4 realisiert [123]. Entsprechend der Position der äquidistanten Messpunkte auf dem Substrat werden die resultierenden Transmissions- und Reflexionsspektren indiziert. Dann wird in Abhängigkeit des

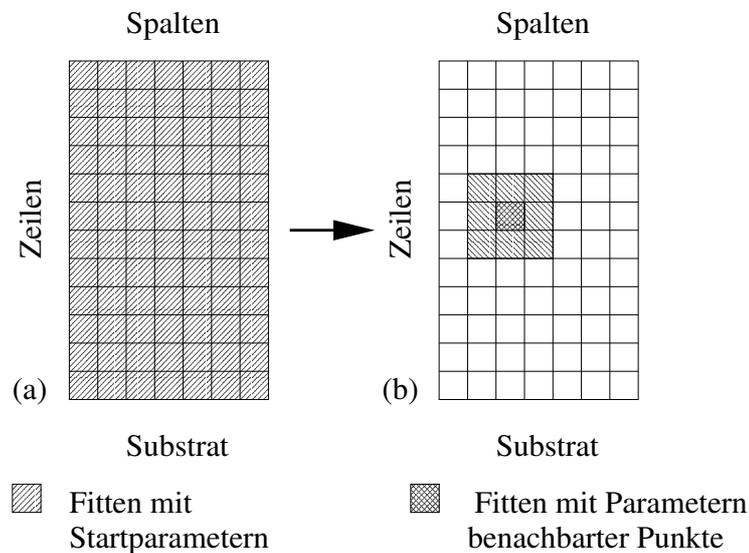


Abbildung 12.4: Die zwei Stufen des verbundenen Fit-Algorithmus

gewählten Schichtmodells aus Literaturwerten oder anderen experimentell zugänglichen Größen ein Startparametersatz erstellt. Nun wird jedes Spektrenpaar mit diesem Startparametersatz angefitet, wie in Abb. 12.4 (a) dargestellt.

Dabei durchläuft der eigentliche Downhill-Simplex-Algorithmus eine vorher festzulegende Anzahl von Iterationen. Somit folgt für jedes Spektrenpaar, also auch für jeden Datenpunkt auf dem Ausgangssubstrat, ein vorläufiger Satz verbesserter Schichtparameter.

Nun beginnt die zweite Stufe der Prozedur, die selbst mehrfach wiederholt wird. Hierbei wird anhand der Indizierung eines jeden Spektrenpaares bestimmt, welche benachbarten Messpunkte und zugeordnete Parametersätze zur Verfügung stehen (vergl. Abb. 12.4 (b)). Mit jedem einzelnen dieser Fitparametersätze sowie dem eigenen wird dann wiederum mit einer fixen Anzahl von Iterationen die Downhill-Simplex-Prozedur gestartet, wobei der resultierende Fitfehler und der jeweils resultierende angepasste Parametersatz gespeichert werden. Dieser Fitfehler ist in der Regel die einfache Summe der quadratischen Abweichungen oder eine ähnliche geeignete Größe. Aus diesem Satz von Fitfehlern wird nun der kleinste ausgewählt. Der zugehörige Parametersatz wird dann der neue Parametersatz für das aktuelle Spektrenpaar.

Der Sinn dieser Vorgehensweise liegt darin, dass ein einmal erreichtes Minimum des Fitfunktionals sich dann auf die angrenzenden Messpunkte ausbreitet, sofern die physikalischen Eigenschaften (Schichtdicke, DF, etc.) aneinander grenzender Gebiete und daher auch die Fitparameter stetig ineinander übergehen. Schon Jaerrendahl et al. wiesen darauf hin, dass die Verwendung mehrerer ähnlicher Proben, die sich beispielsweise nur in der Schichtdicke unterscheiden, ausgesprochen günstig auf die Stabilität des Fitresultates auswirken [124].

Das Ausbreiten der bereits gut angefitteten Gebiete ist in Abb. 12.5 dargestellt. In der oberen Abbildung ist zu erkennen, dass unmittelbar nach dem Anfitten in der ersten Stufe lediglich ein kleiner zentraler Bereich, der in der Graphik dunkel dargestellt ist, erfolgreich angepasst wurde. Eine weitere Iteration der zweiten Stufe des Verfahrens führt bereits dazu, dass dieser Bereich sich bis an den linken Substratrand ausdehnt. Dieser Bereich erfasst nach 5 Iterationen schließlich im untersten Bild praktisch das gesamte Substrat. Im ungünstigsten Fall breitet sich das Gebiet mit minimiertem Fitfunktional pro Iteration dieser zweiten Stufe des Algorithmus nur auf den direkt benachbarten Messpunkt aus. Aus dieser Betrachtung folgt dann bei gegebener Geometrie des Substrates und der Anzahl der Messpunkte die zweckmäßige Anzahl der Iterationen der zweiten Stufe.

Abbruchkriterien für die zugrundeliegende Simplexprozedur können zum Beispiel die Unterschreitung eines Minimalfehlers oder auch die Änderung des Fitfunktionals

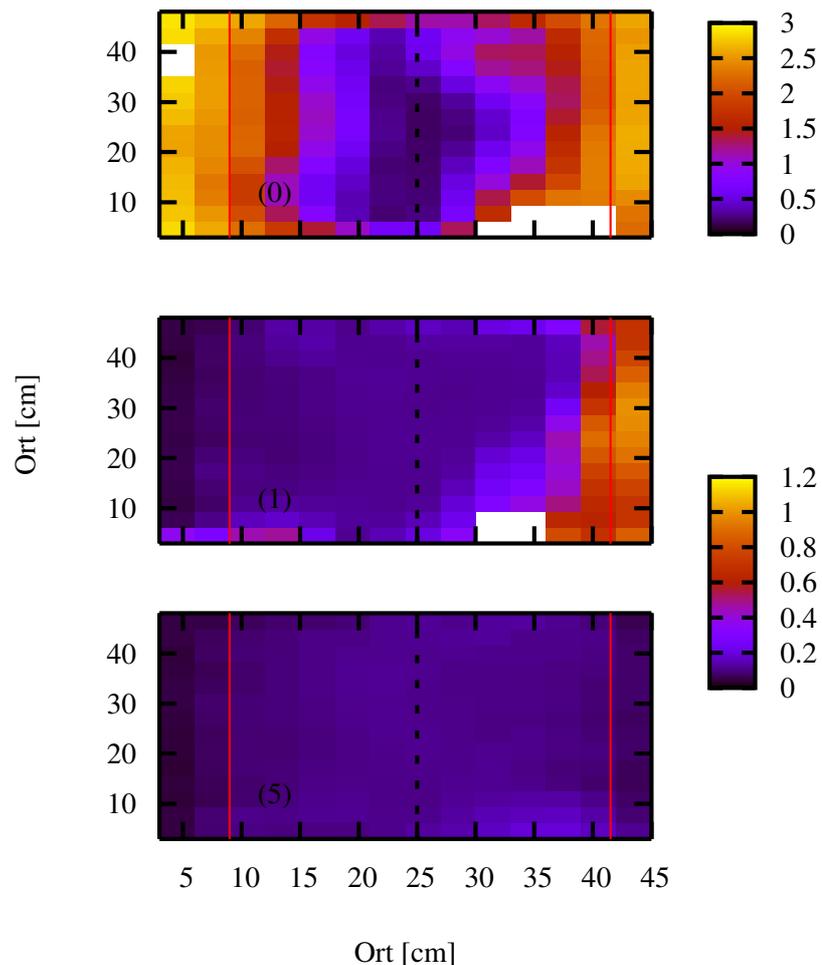


Abbildung 12.5: Verteilung des Fitfehlers bei unterschiedlichen Iterationen

bei zwei aufeinanderfolgenden Iterationen sein. Im einfachsten Fall wird die Routine nach einer fixen Anzahl von Durchläufen einfach abgebrochen.

Im Anschluss an diese Berechnungen sollten Prozeduren stehen, die eine geeignete Auswertung der lokalen Verteilung aller Parameter des Schichtmodells und der dielektrischen Funktion erlauben.

Während der Downhill-Simplex-Algorithmus sowie sämtliche optischen Berechnungen als C++ Klassen und Methoden implementiert wurden, schien für die übergeordneten Routinen die Verwendung von `perl` [125] vorteilhaft zu sein.

Alle Parametersätze werden als normale ASCII-Dateien gespeichert. Somit kann das Programm praktisch ohne Datenverlust jederzeit gestoppt und gegebenenfalls neu gestartet werden. Zuletzt werden die einzelnen Parameter aus allen Parameterdateien ausgelesen. Ihre Verteilung wird dann wiederum in ASCII-Dateien so gespeichert, dass die komfortable Auswertung beispielsweise über eine Visualisierung ermöglicht wird. Es hat sich gezeigt, dass für diesen Zweck das open-source Projekt `gnuplot` [126], das ab Version 4.0 die `pm3d`-Funktionen zur Fehlfarbandarstellung bereitstellt, sehr zu empfehlen ist.

12.3 Modelle für die dielektrische Funktion

Für die eigentliche dielektrische Funktion der Dünnschicht kann man zwischen mehreren Modellen wählen. Für den Anfang empfiehlt sich das klassische Modell bestehend aus einem Drude und wahlweise einem oder mehreren Lorentzoszillatoren, wie es von mehreren Autoren für ITO verwendet wird (vergl. [83, 84]). Diese Parametrisierung hat folgende Gestalt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{A_1}{\omega^2 + iB_1\omega} + \sum_{i=1}^2 \frac{f_i\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma_i\omega} \quad (12.28)$$

In diesem Modell bezeichnet $A_1 = \omega_p^2$ eine Konstante, die im Wesentlichen das Quadrat der Plasmafrequenz ω_p ist, $B_1 = \omega_\tau$ gibt dagegen die Kollisionsfrequenz ω_τ im freien Elektronengas an. Schließlich bezeichnen ω_i , f_i und γ_i Lage des Oszillators, Oszillatorstärke und Dämpfungskonstanten.

Eine alternative Darstellung der dielektrischen Funktion besonders in der Nähe der Bandlücke geben Leng et al. [127]. Diese Beschreibung geht von einer Verbreiterung der Einzelübergänge aus, die durch die Einführung von Phasenfaktoren $e^{i\beta}$ bzw. dem komplex konjugierten sowie Exponenten μ zur Darstellung eines verallgemeinerten Poles berücksichtigt wird. Ihr allgemeiner Ansatz für einen Pol lautet:

$$\epsilon(\omega) = 1 + C_0 \left[e^{i\beta} (\omega_0 - \omega - i\gamma_0)^{\mu L} + e^{-i\beta} (\omega_0 + \omega + i\gamma_0)^{\mu L} \right] \quad (12.29)$$

Nach Entwicklung dieses Ansatzes um $\omega = 0$ und einigen Umformungen folgt daraus

der Ausdruck:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{C_0}{\omega^2} \left\{ e^{i\beta}(\omega_0 - \omega - i\gamma_0)^{\mu_L} + e^{-i\beta}(\omega_0 + \omega + i\gamma_0)^{\mu_L} - 2\Re \left[e^{-i\beta}(\omega_0 + i\gamma_0)^{\mu_L} \right] - 2i\mu_L\omega \Im \left[e^{-i\beta}(\omega_0 + i\gamma_0)^{\mu_L-1} \right] \right\} \quad (12.30)$$

Gleichung 12.30 ist geeignet, die dielektrische Funktion von ITO im Bereich der Bandkanten zu beschreiben. Besonders im Bereich größerer Wellenlängen ($\lambda > 1000$ nm) spielen zunehmend freie Ladungsträger und ihr kollektives Verhalten eine Rolle. Detailliertere Modelle, die aus physikalischen Parametern wie Dichten von Elektronen einerseits und der Dichte neutraler und geladener Streuzentren andererseits dielektrische Funktionen ableiten, wurden bereits in der Vergangenheit vorgeschlagen und werden auch heute noch diskutiert.

Diese Modelle basieren im Prinzip alle auf der frequenz- und wellenzahlabhängigen Beschreibung der dielektrischen Funktion nach Lindhard [128]. Die sogenannte Lindhard-Formel umfasst bereits die Potentiale zwischen den Elektronen, vernachlässigt jedoch unter anderem die Beiträge der Austauschwechselwirkung. Hubbard führte deshalb einen korrigierenden Faktor ein, der diesen Nachteil beseitigen sollte [129].

Zwar können die auf diese Art abgeleiteten dielektrischen Funktionen zur optischen Analyse transparenter leitfähiger Oxide verwendet werden [28, 130], ihre Verwendung erhöht den numerischen Berechnungsaufwand im Vergleich zu den eingangs genannten Modellen jedoch beträchtlich. Das ist auch der Grund dafür, dass oftmals mit analytischen Näherungen für diese Ansätze gearbeitet wird, wie zum Beispiel bei Pflug et al. [131]. Leider geht durch solche Vereinfachungen dann die Möglichkeit verloren, echte physikalische Parameter aus dem Modell abzuleiten. Nach Lindhard [128] lässt sich die dielektrische Funktion wie folgt darstellen:

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + \frac{3\omega_p^2}{k^2 v_F^2} (F_1 + iF_2) \quad (12.31)$$

Hierin bezeichnet ω_p die Plasmafrequenz, k die Wellenzahl der Elektronen und v_F die Geschwindigkeit eines Elektrons an der Fermikante. Die Funktion F_1 ist wie folgt definiert:

$$F_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [1 - (z - u)^2] \ln \left| \frac{z - u + 1}{z - u - 1} \right| + \frac{1}{8z} [1 - (z + u)^2] \ln \left| \frac{z + u + 1}{z + u - 1} \right| \quad (12.32)$$

F_2 schließlich ist stückweise bestimmt durch:

$$F_2 = \begin{cases} \frac{\pi}{2}u & \text{falls } z + u < 1 \\ \frac{\pi}{8z} [1 - (z - u)^2] & \text{falls } |z - u| < 1 < z + u \\ 0 & \text{falls } |z - u| > 1 \end{cases} \quad (12.33)$$

Die Abkürzungen z und u erhält man aus $z = \frac{k}{2k_F}$ und $u = \frac{|\omega|}{kv_F}$. Die Terme k_F und v_F beziehen sich auf Elektronenimpuls bzw. Geschwindigkeit an der Fermikante.

Während die Lindhard-Formel eine sehr gute Beschreibung der Abschirmung in einem Elektronengas darstellt, lässt sie wichtige Phänomene wie Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen außer Acht. Sie ist deshalb in mehreren Stufen erweitert und ergänzt worden. Eine erste Berücksichtigung des Austauschpotentials lieferte Hubbard bereits 1957 mit der seither vielfach verwendeten Hubbard-Korrektur [129]. Dazu wird ein Korrekturfaktor $G^H(k) = k^2/2(k^2 + k_F^2)$ eingeführt. Unter Beibehaltung der Bedeutungen aller Variablen wird 12.31 modifiziert zu:

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + (1 - G^H(k)) \frac{3\omega_p^2}{k^2 v_F^2} (F_1 + iF_2) \quad (12.34)$$

Eine weitere Verbesserung der klassischen Theorie brachten die Arbeiten von Singwi et al. und Sjölander [132], die nunmehr sowohl Austausch- als auch Korrelationswechselwirkung berücksichtigten. Unter Beibehaltung des bislang entwickelten Formalismus erhält man eine gute Näherung ihrer Resultate, wenn G^H in Gleichung 12.34 durch G^{SS} ersetzt wird:

$$G^{SS}(k) = A_1 \{1 - \exp[-A_2(k/k_F)^2]\} \quad (12.35)$$

Hierin sind A_1 und A_2 Parameter, für die abhängig von Elektronendichte und bestimmten anderen Charakteristika des Elektronengases geeignete und der Literatur zu entnehmende Werte einzusetzen sind [133].

Die somit beschriebene dielektrische Funktion wird dann zur Berechnung des dynamischen spezifischen Widerstandes verwendet. Hierbei wird von der Streuung der Elektronen an positiven, oszillierenden Streuzentren als wesentlichem Streumechanismus ausgegangen. Unter dieser Annahme erhält Gerlach [134, 135, 136] durch Betrachtung des Energieverlustes eines positiven Ions bei Durchgang durch eine negative Ladungswolke und anschließende Transformation auf ein Koordinatensystem, in dem das Ion selbst ruht, das folgende uneigentliche Integral:

$$\rho(\omega) = i \frac{Z^2 N_i}{6\pi^2 \epsilon_0 n_e^2 \omega} \int_0^\infty k^2 \left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0)} \right] dk \quad (12.36)$$

Die ionisierten Streuzentren werden in dieser Beziehung durch ihre Ladungszahl Z und ihre Dichte N_i charakterisiert. Die Dichte des Elektronengases geht mit n_e in die Beziehung ein. Aus dieser dynamischen spezifischen Leitfähigkeit kann dann derjenige Teil der dielektrischen Funktion berechnet werden, der von den freien Ladungsträgern herrührt. Für diesen Anteil, der hier als ϵ_{fc} bezeichnet werden soll, gilt :

$$\epsilon_{fc} = \frac{i}{\epsilon_0 \omega \left(\rho(\omega) - \frac{i\omega}{\epsilon_0 \omega_p^2} \right)} \quad (12.37)$$

Hierin ist wie in allen vorangegangenen Formeln unter ω_p die übliche Plasmafrequenz zu verstehen, die wie folgt definiert ist:

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (12.38)$$

Die nach Gleichung 12.37 berechnete Dispersionsbeziehung kann dann zur Berechnung von Transmission und Reflexion des optischen Dünnschichtsystems herangezogen werden. Es ist jedoch sofort klar, dass dies punktweise zu geschehen hat und für jeden einzelnen Wert von ω das in Gleichung 12.36 gegebene uneigentliche Integral zu lösen ist, was gegenüber analytischen Parametrisierungen der dielektrischen Funktion zu einem erheblichen numerischen Mehraufwand führt.

Kapitel 13

Anwendung des neuen Fit-Algorithmus auf unterschiedliche Prozesskammerbauarten

13.1 Reaktive ITO-Abscheidung mit Mittelgaseinlass

Für eine erste Überprüfung der Fitprozedur [123] wurde eine statische Beschichtung auf der Anlage HZS durchgeführt. Diese Anlage entspricht der verbreiteten Bauform eines klassischen DMS-Systems mit zwei komplanaren Magnetrons. Das Arbeitsgas Argon wird in möglichst großer Entfernung zu den Pumpstutzen eingelassen. Durch möglichst symmetrische Anordnung der Pumpen selbst relativ zur Prozesskammer erhofft man sich dann eine möglichst homogene Gasverteilung. Um die für die Reaktivgasregelung notwendigen kleinen Reaktionszeiten des eingelassenen Sauerstoffs zu gewährleisten, muss der Sauerstoffeinlass andererseits sehr nah an das DMS gelegt werden.

Eine verbreitete Bauform ist in Abb. 13.1 dargestellt. Zwischen den Magnetrons ist ein Rohr mit symmetrischen Düsen installiert. Die Düsen selbst können einzeln gewechselt werden. Durch den lokalen Einsatz von Düsen mit verändertem Durchmesser kann etwaigen Inhomogenitäten der Gasverteilung begegnet werden.

Nun wurde auf einem Floatglassubstrat eine hinreichend transparente ITO-Schicht abgeschieden, wobei das Substrat während der Beschichtung für 90 s direkt unterhalb der Targets in der Prozesskammer verblieb.

Im Anschluss daran wurde Reflexions- und Transmissionsspektren in äquidistanten Messpunkten von 3 cm gemessen. Hierzu wurde ein Perkin-Elmer Lambda 19 Spektralphotometer verwendet. Der spektrale Messbereich lag zwischen ca. 300 nm und 2000 nm. Aufgrund der Größe des verwendeten Substrates resultierten hieraus jeweils $15 * 16 = 240$ Einzelspektren.

Als Startparameter für die verwendete dielektrische Funktion wurden Resultate früherer Fits verwendet. Aus mechanischen Dickenmessungen in Vorversuchen wurde eine Schichtdicke von ungefähr 270 nm erwartet, weshalb diese Größe als Startdicke gewählt wurde. Anzahl der Messpunkte und Substratgeometrie liessen 24 Iterationen des Algorithmus als hinreichend erscheinen. Im Anschluss an die Berechnungen wurde die Verteilung eines jeden Parameters dargestellt. Die Ränder des Dual Magnetron Systems wurden durch die roten Linien dargestellt. Die Position des Sauerstoffeinlass ist jeweils durch die schwarze gestrichelte Linie gegeben.

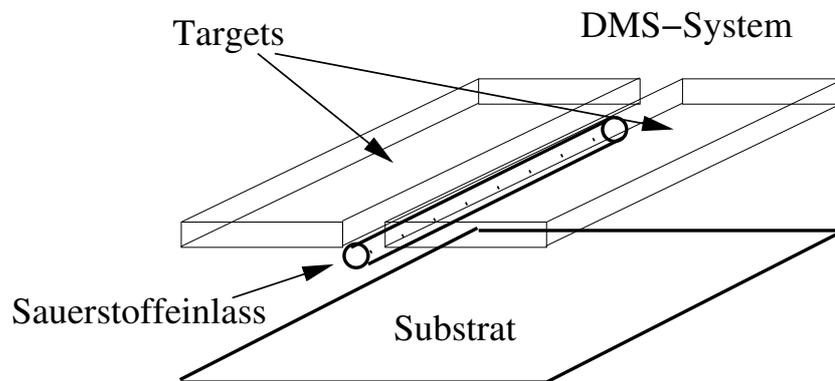


Abbildung 13.1: Dual Magnetron System mit zentralem Sauerstoffeinlass

Aus der Darstellung der Schichtdicke in Abb. 13.2 entnimmt man sofort, dass die Maximaldicke bei ungefähr 300 nm liegt. Allerdings sind die Sputterraten der beiden Targets sehr unterschiedlich. So erscheint der Anteil des linken Targets nur als Schulter in einer Dickenverteilung, die wohl im Wesentlichen vom rechten Target generiert wird. Auf dem Kamm der Struktur fallen jeweils an den Stirnseiten leichte Maxima auf, die durch eine Sattelstruktur voneinander getrennt sind. Diese beiden Maxima können durch die beiden halbrunden Strukturen an den Stirnseiten des Targeterosionsprofils erklärt werden.

Als Ursache für die stark verschiedenen Sputterraten zwischen linkem und rechtem Target kommen mehrere Erklärungen in Frage:

- stark unterschiedliche Targettemperaturen
- unterschiedliche Magnetfeldstärken der beiden Magnetrons
- Gradient des Argon- oder Sauerstoffpartialdrucks

Da die beiden Targets über identische Kühlsysteme verfügen und auch ihre Oberflächenbeschaffenheit nicht darauf hindeutet, kann ausgeschlossen werden, dass sie sich unterschiedlich aufheizen.

Messungen des Magnetfeldes mit einer Hallsonde widerlegten die These größerer Unterschiede der magnetischen Flussdichte.

Als plausible Erklärung bleibt also nur ein Gasgradient. Hierbei kommt sowohl ein Gefälle des Argonpartialdruckes in Frage, da verminderter Partialdruck des Ar-

beitsgases unweigerlich die Sputterausbeute am Target selbst und auch das Streuverhalten abgestäubter Partikel verändern würde. Andererseits beeinflusst eine Änderung des Sauerstoffpartialdruckes den Grad der Targetbedeckung mit Zinn- und Indiumoxid (vergl. Formel 3.5) und daher aufgrund des großen Unterschiedes der Sputterausbeuten zwischen Metallen und Metalloxiden auch die Zerstäubungsrate.

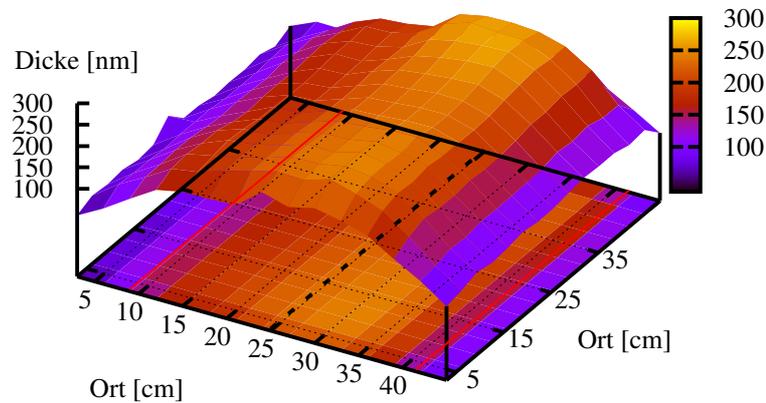


Abbildung 13.2: Verteilung der Schichtdicke

Ebenso interessant wie die Dickenverteilung ist die Verteilung des Parameters A_1 , wie er in Gleichung 12.28 eingeführt wurde. Es gilt :

$$A_1 = \omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (13.1)$$

Aus dem Verlauf dieses Parameters kann also prinzipiell auf die Ladungsträgerdichte n der ITO-Schichten geschlossen werden. Da diese Ladungsträgerdichte im Wesentlichen durch Sauerstoffvakanzan und nicht in Sauerstoffkomplexen gebundene Zinnstörungen generiert wird [44], kann durch Betrachtung dieses Parameters die näherungsweise Sauerstoffverteilung im Prozessraum gefolgert werden.

Aus Abb. 13.3 folgt sofort, dass A_1 eine charakteristische Grabenstruktur zwischen den beiden Targets ausbildet. Da sich in diesem Gebiet der zentrale Sauerstoffeinlass befindet, ist eine lokale Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes wohl die Ursache dieses Verhaltens. Ebenso wird deutlich, dass das rechte Target neben einer höheren Sputterausbeute auch Schichten mit höheren Ladungsträgerdichten liefert. Das bestärkt die bereits geäußerte Vermutung des Gradienten des Sauerstoffpartialdruckes. Weiterhin fallen ein deutliches Maximum am unteren rechten Bildrand und ein etwas kleineres am oberen Rand ins Auge. An diesen Stellen kommt es, wie an der Dickenverteilung in Abb. 13.2 schon erläutert, zu lokalen Anstiegen der Sputtererosion in Folge von Magnetfeldinhomogenitäten an diesen Positionen der Magnetrons. Dieser Effekt wird im Falle des unteren Maximums noch verstärkt,

da sich an dieser Stelle der Ansaugstutzen einer leider vollkommen unsymmetrisch angebrachten Öldiffusionspumpe befindet.

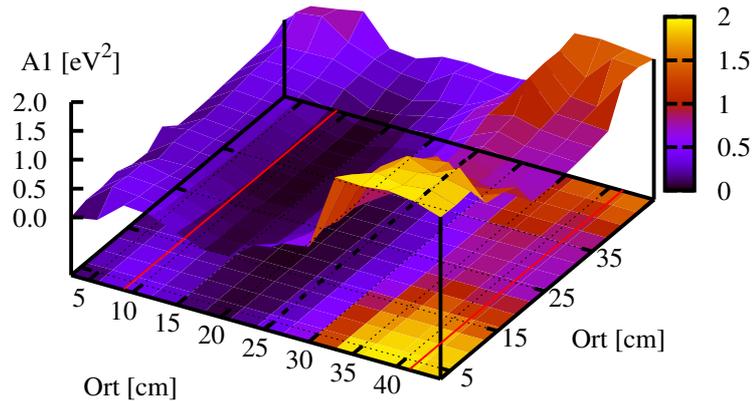


Abbildung 13.3: Verteilung des Parameters A_1 der dielektrischen Funktion

Der zweite Parameter des Drudeanteils der dielektrischen Funktion, nämlich B_1 , ist in Abb. 13.4 dargestellt. Diese Größe wird oft zur Bewertung der Ladungsträgermobilität herangezogen, so zum Beispiel in einer Arbeit von Rogozin et al. [137] auch für ITO-Schichten. B_1 sollte indirekt proportional zur Beweglichkeit der Ladungsträger sein. Die Daten deuten darauf hin, dass B_1 immer dort besonders groß ist, wo auch nennenswerte Ladungsträgerdichten zu verzeichnen sind. An diesen Stellen ist die Beweglichkeit also besonders klein. Solch ein Verhalten würde sich zum Beispiel ergeben, wenn die Streuung an ionisierten Störstellen der ausschlaggebende Streumechanismus wäre. Hohe Ladungsträgerdichten gehen mit hohen Störstellendichten einher, das wiederum führt zur Verringerung der Mobilität und begründet den in Abb. 13.4 dargestellten Verlauf von B_1 .

Die Darstellungen weiterer Parameter des verwendeten Dispersionsmodells in Abb. 13.5 und 13.6 seien nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Ihnen lässt sich nicht ohne weiteres eine direkte physikalische Bedeutung zuordnen. Es zeigt sich aber an ihrer Verteilung sehr schön die Konsistenz der Fitresultate. Darüber hinaus sind die Werte für E_3 mit denen vergleichbar, die Losurdo et al. [83] in ihrer Arbeit zur Analyse ellipsometrischer Messungen an ITO-Filmen finden.

Die Analyse des resultierenden Fitfehlers in Abb. 13.7 weist auf verminderte Fehlerwerte in den Randgebieten des Substrates hin. In diesen Bereichen sind die Schichtdicken besonders klein. Das kann darauf hindeuten, dass die Schichteigenschaften in Wachstumsrichtung Gradienten oder andere Inhomogenitäten aufweisen. Ein solches Verhalten ist bei gesputterten Schichten eigentlich zu erwarten und auch konkret am Beispiel von ITO mehrfach beschrieben worden [138, 84, 83].

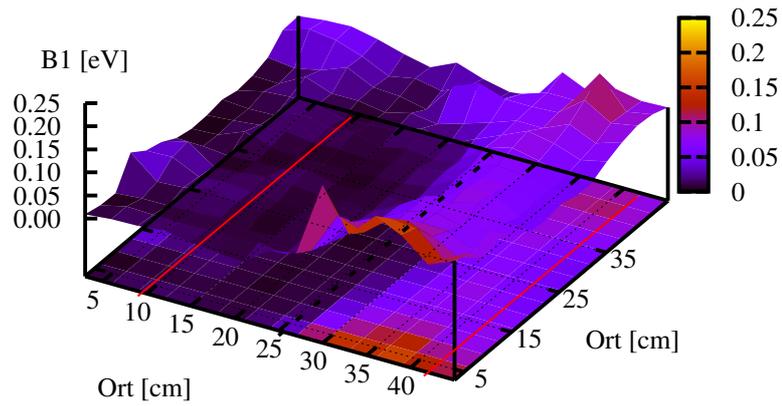


Abbildung 13.4: Verteilung des Parameters $B1$ der dielektrischen Funktion

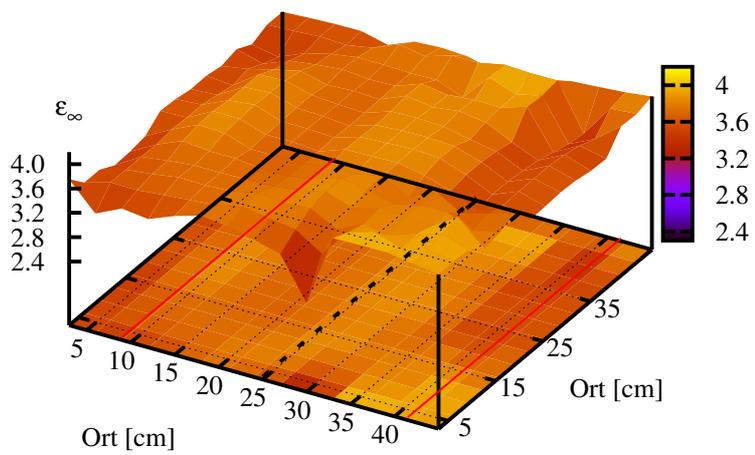


Abbildung 13.5: Verteilung des Parameters ϵ_{∞} der dielektrischen Funktion

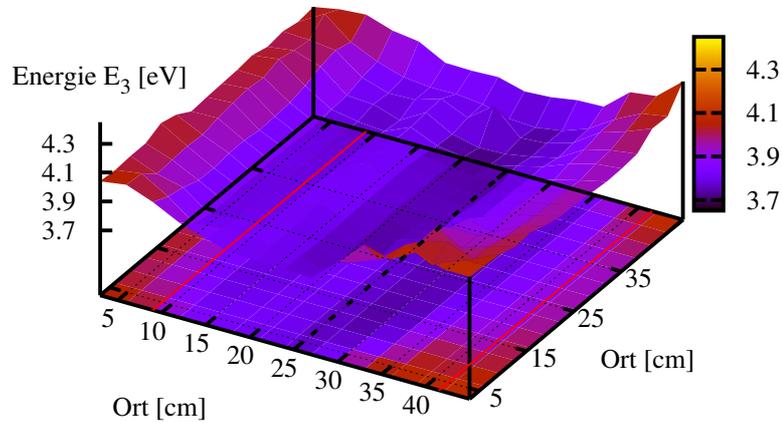


Abbildung 13.6: Verteilung des Parameters E_3 der dielektrischen Funktion

Wenn eine Verfeinerung des Schichtmodells aus physikalischen Gründen auch ange-
 raten erscheint und im Falle von Ellipsometermessungen bzw. unter Einsatz zusätz-
 licher Analytik sicherlich sinnvoll ist, so ist sie zum ausschliesslichen Anpassen von
 Transmissions- und Reflexionsspektren aufgrund der durch Gradientenschichtmodel-
 le erhöhten Anzahl freier Parameter eher ungeeignet.

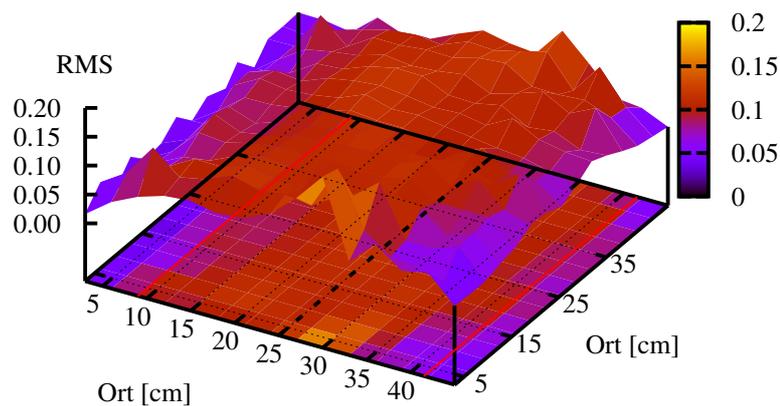


Abbildung 13.7: Verteilung des resultierenden Fitfehlers (RMS)

Wichtige anwendungsbezogene Kenngrößen optischer Dünnschichten sind ihre Eigen-
 schaften im optischen Bereich des Spektrums. Deshalb werden oftmals Brechungs-
 index und Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 550 nm zur Bewertung
 der Filmqualität herangezogen. Beide Verteilungen sind in Abb. 13.9 und Abb. 13.8

dargestellt. Während der Brechungsindex gleichmäßig verteilt ist und den schon andernorts beschriebenen Wert von ca. 2,0 aufweist [84, 31], fällt an der Verteilung des Absorptionsindex sofort ein deutliches Maximum im vorderen rechten Bereich auf. Dieser Bereich erhöhter Absorption geht mit einer deutlich sichtbaren bräunlich verfärbten Stelle auf dem Substrat einher. Das ist ein Zeichen für Sauerstoffdefizite, die in diesem Fall wieder von der an dieser Stelle installierten Pumpe hervorgerufen werden. Zwischen den Targets, also wiederum in der Nähe des Sauerstoffeinlass findet sich auch eine leichte Grabenstruktur in der Verteilung des Absorptionsindex. Das in Abb. 13.3 zu sehende Ladungsträgerminimum führt also bereits bei einer Wellenlänge von 550 nm zu einer leichten Verringerung der Absorption.

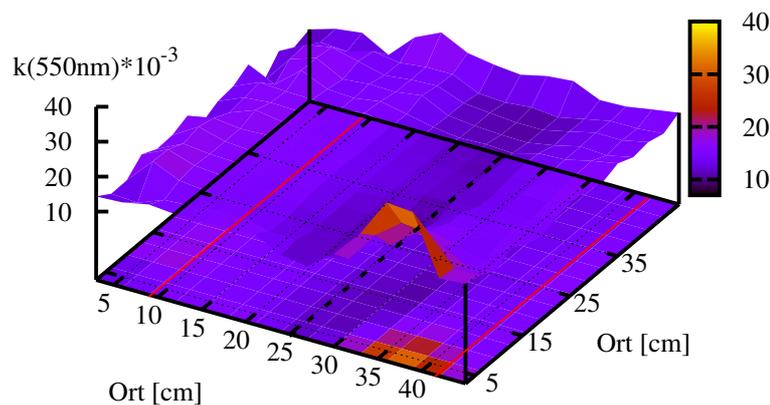


Abbildung 13.8: Verteilung des Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 550 nm

Nur der Vollständigkeit halber sei noch die Verteilung der Oberflächenrauigkeit in Abb. 13.10 erwähnt. Sie liegt generell im Bereich von ungefähr 10 nm. Direkt unterhalb der beiden Targets scheint sie leichte Maxima aufzuweisen. Die Daten sind hier allerdings nicht aussagekräftig genug. Es existieren aber Arbeiten [105], die im Fall runder Magnetrons ortsabhängige Änderungen von Dichte und Korngröße rf-gespalteter ITO-Filme gefunden haben wollen. Diese werden Abschattungseffekten bei der Schichtenstehung zugeschrieben. Das könnte unter Umständen auch bei den hier untersuchten Proben der Fall sein.

Um die Resultate ein weiteres Mal zu überprüfen, wurden alle Spektren nochmals angepasst. Dazu wurde das Schichtmodell vereinfacht und auf die Oberflächenrauigkeit verzichtet. Als dielektrische Funktion wurde der Ansatz nach Leng et al. verwendet, wie er in Gleichung 12.30 gegeben ist. Da dieser Ansatz die dielektrische Funktion in der Nähe des Bandgaps beschreibt, und somit jeglichen Einfluss freier Ladungsträger außer Acht lässt, wurde nicht der gesamte Spektralbereich der

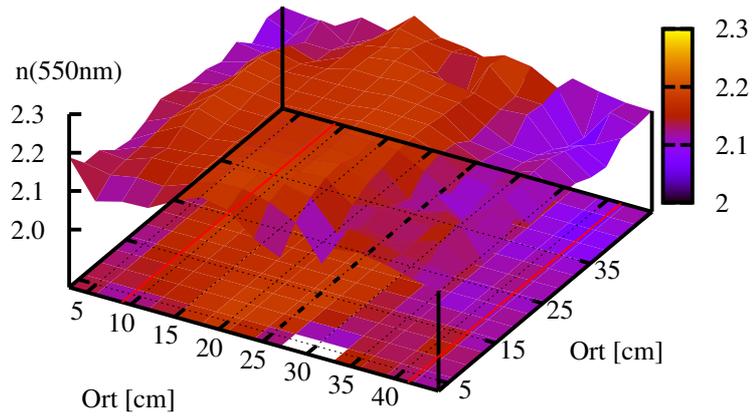


Abbildung 13.9: Verteilung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 550 nm

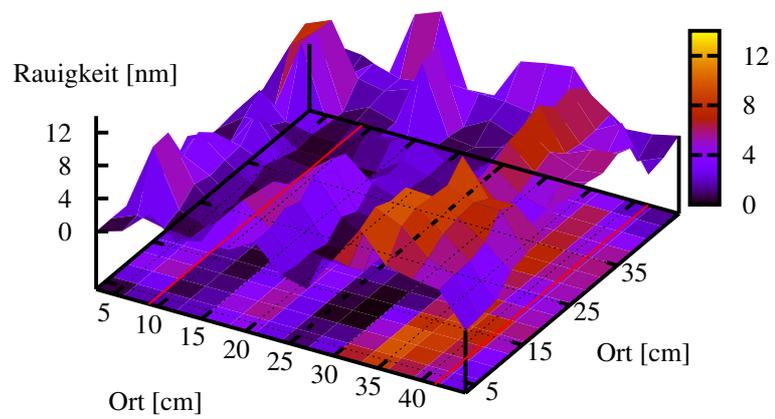


Abbildung 13.10: Verteilung der Dicke der Oberflächenrauigkeit

Transmissions- und Reflexionsspektren angepasst. Gefittet wurde vielmehr in einem reduzierten Bereich zwischen 300 nm und 900 nm. Die Resultate, die man mit den Ergebnissen des Drude-Lorentz-Modells vergleichen kann, stimmen überein. Das spricht nochmals für die sehr schöne Stabilität des Fitverfahrens. Offensichtlich sind die Ergebnisse zuverlässig und beruhen nicht darauf, dass der Downhill-Simplex in einem beliebigen, aber physikalisch unsinnigen Minimum konvergiert hat. Die Dicke

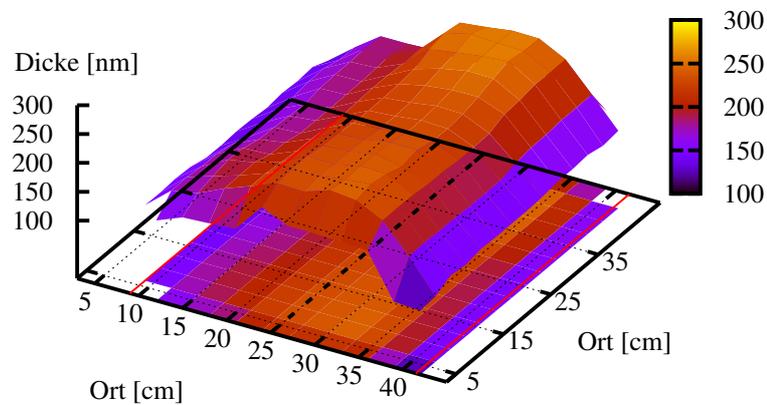


Abbildung 13.11: Verteilung der Dicke (Lengmodell)

ähnelt der, wie sie in Abb. 13.2 dargestellt ist.

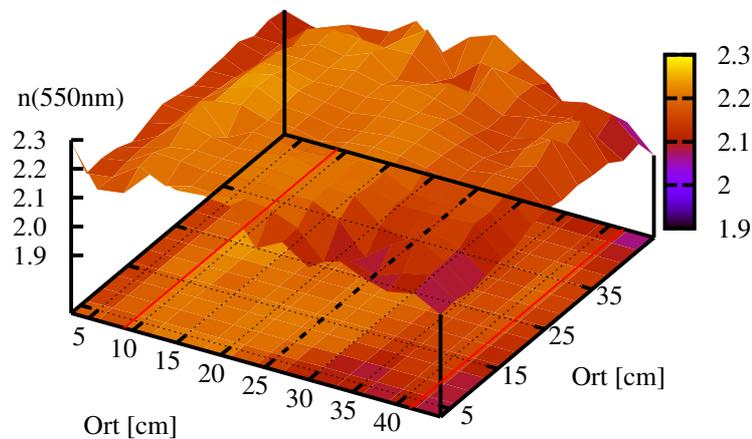


Abbildung 13.12: Verteilung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 550 nm (Lengmodell)

Auch der Verlauf des Brechungsindex, wie er aus der Dispersion nach Leng be-

rechnet wurde (Abb. 13.12), stimmt mit dem in Abb. 13.9 überein.

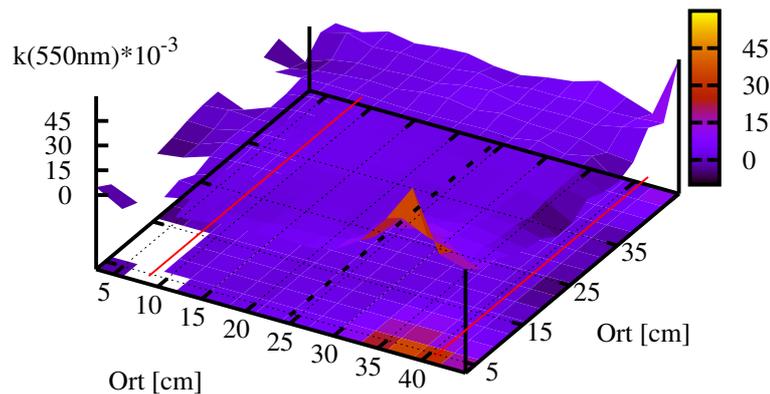


Abbildung 13.13: Verteilung des Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 550 nm (Lengmodell)

Schließlich ist auch in der Verteilung des Absorptionskoeffizienten aus dem vereinfachten Schichtmodell in Abb. 13.13 sofort wieder das prinzipielle Verhalten zu erkennen, wie es bereits in Abb. 13.8 auftrat und beschrieben wurde.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass das im vorangegangenen entwickelte Fitverfahren zur optischen Untersuchung großer Substrate hervorragend geeignet ist. Die Ergebnisse sind reproduzierbar und physikalisch sinnvoll. Bereits anhand des ersten Beispiels konnten Defizite der Sputteranlage identifiziert werden. Die entwickelte Methode stellt somit ein leistungsfähiges Werkzeug zur Optimierung von Abscheideprozessen optischer Schichten dar.

13.2 Reaktive ITO-Abscheidung mit doppeltem Seitengaseinlass

Um das Verhalten einer Konstruktionsvariante mit doppeltem seitlichen Gaseinlass zu untersuchen, wurden Glassubstrate an der vertikalen Sputteranlage der TU Chemnitz beschichtet.

Das System verfügt über 400 mm lange Magnetrons (DMS400). Aufgrund des großen Abstandes zwischen beiden Targets mussten hier leider zwei getrennte Substrate beschichtet werden, nämlich eines für jedes Magnetronsystem.

Bereits zu Beginn der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die bei dieser kleineren Targetgröße und gleichbleibendem Abstand der Messpunkte der Spektren auftretenden großen Sprünge der einzelnen Schichtparameter zwischen benachbarten Messpunkten ein Hindernis darstellen. Dem könnte man zwar durch eine entspre-

chende Verfeinerung des Messrasters begegnen, jedoch ist dies aufgrund der Spektrometerspezifikationen leider nicht möglich. Ein weiteres Problem war die generelle schlechte Anpassung des Fits, die vermutlich auf Schichtgradienten in Wachstumsrichtung sowie inhärente Mängel des Lorentz-Drude-Ansatzes für Schichten mit hohen Ladungsträgerdichten zurückzuführen ist.

Aus den genannten Gründen boten diese Substrate eine willkommene Möglichkeit, etwas komplexere Ansätze für die dielektrische Funktion, wie die gegen Ende des Abschnitts 12.3 bereits erwähnten, zu untersuchen. An die Stelle der parametrischen Darstellung der dielektrischen Funktion soll also eine Darstellung aus 12.31 bis 12.33 mit der Korrektur 12.34 treten. Daraus folgt die dielektrische Funktion mit 12.36 und 12.37. Der beträchtliche numerische Aufwand dieser Art der Modellierung kann in Kauf genommen werden, da die an der TU Chemnitz beschichteten Proben aufgrund ihrer Größe weniger Messpunkte aufweisen.

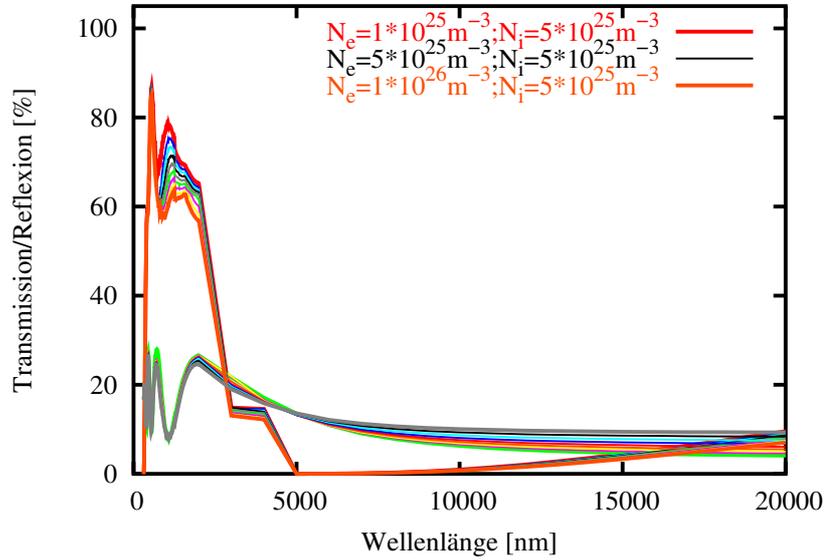
Den bereits angesprochenen Schichtgradienten, der bei einer statischen Beschichtung zu erwarten ist, würde man eigentlich explizit in der Schichtmodellierung berücksichtigen. Da jede neue Dimension des Parameterraumes jedoch bei einem derartig komplexen Modell für die optischen Funktionen zu massiv vermehrtem Rechenaufwand führt, ist dieser Schritt nicht ratsam.

Da experimentelle Daten nach wie vor für den Bereich zwischen 300 und 2000 nm vorlagen, war zuerst die Frage zu klären, ob sich die Variation der Modellparameter Ladungsträgerdichte N_e , Dichte der ionisierten Störstellen N_i und deren Ladung \sqrt{Z} sowie effektiver Elektronenmasse m_{eff} überhaupt auf diesen Spektralbereich auswirkt.

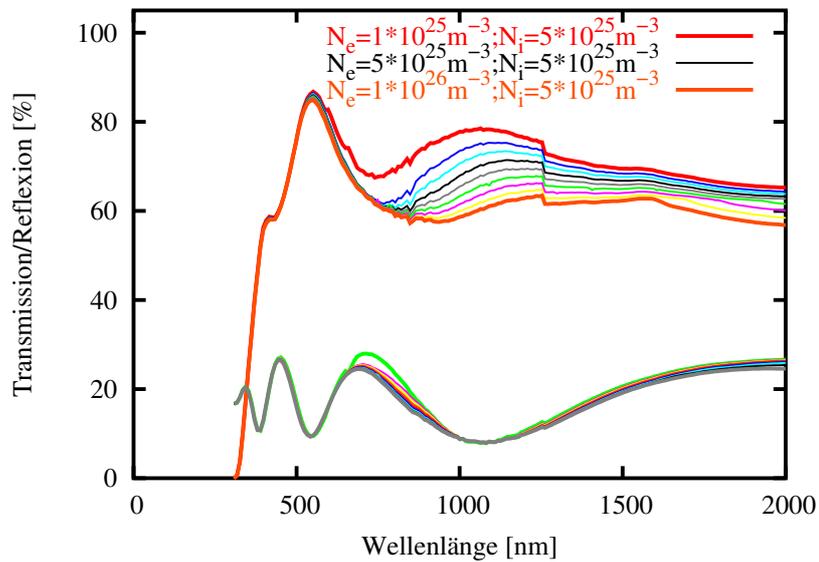
Aus Abb. 13.14 geht hervor, dass die zu erwartende Ladungsträgerdichte vorwiegend die optischen Eigenschaften der Filme im langwelligen Bereich beeinflusst. Der Ausschnitt macht jedoch deutlich, dass insbesondere für die Transmission auch im Spektralbereich unterhalb von 2000 nm Veränderungen des Spektrums zu erwarten sind.

Auf ähnliche Weise, wenn auch nicht ganz so deutlich, werden die optischen Eigenschaften durch die Dichte der ionisierten Störstellen N_i beeinflusst. Da man davon ausgehen kann, dass eine Sauerstofffehlstelle zweifach positiv geladen ist und zwei Elektronen ans Leitungsband abgegeben hat, drängt sich die Reduzierung der Dimensionen des Parameterraumes durch den Ansatz der Störstellendichte als halber Ladungsträgerdichte für den Grenzfall der ausschliesslichen Dotierung durch Sauerstofffehlstellen auf. Geht man andererseits davon aus, dass im Wesentlichen die Zinnsubstitutionsstörstellen der einzige Mechanismus zur Erzeugung freier Ladungsträger sind, sollte man Ladungsträgerdichte und Dichte der ionisierten Störstellen gleichsetzen können, um die Anzahl freier Fitparameter zu reduzieren. Abb. 13.15 (b) zeigt jedoch, dass in diesem Fall der zu erwartende Einfluss auf das Transmissionspektrum geringer ist als bei unkorrelierter Variation dieser beiden Parameter.

Weitere freie Parameter sind die effektive Elektronenmasse sowie die Störstellenladung. Die effektive Masse wird in der Literatur überwiegend mit $m_{eff} = 0.3$ ange-



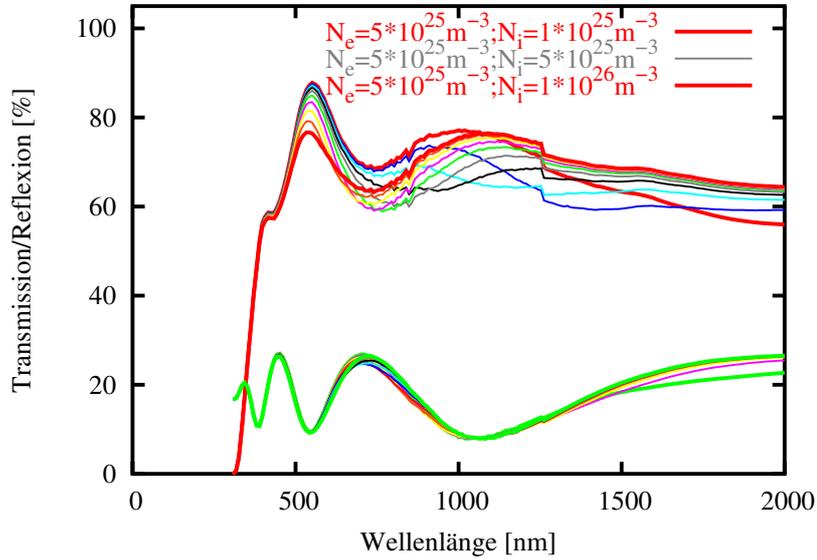
(a)



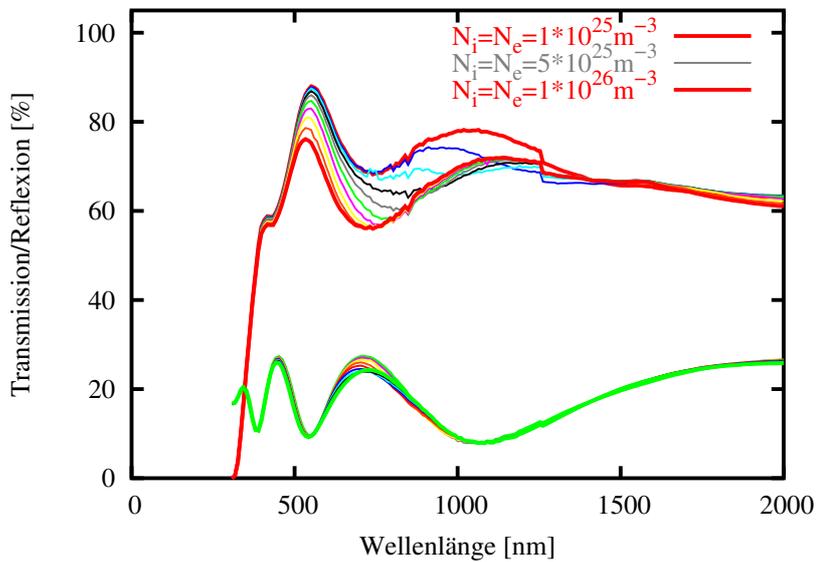
(b)

Abbildung 13.14: Simulierte Transmissions- und Reflexionsspektren bei äquidistanter Variation der Ladungsträgerdichte N_e zwischen 10^{25} und $10^{26} m^{-3}$ bei einer Dichte der ionisierten Störstellen $N_i = 5 \cdot 10^{25} m^{-3}$. Gesamtspektrum (a.) und Spektralbereich des Spektrometers (b.)

geben [46]. Eine Variation dieses Parameters zwischen 0.1 und 0.5 bewirkt nur minimale Veränderungen der Transmissionspektren. Prinzipiell ähnlich ist das Verhalten



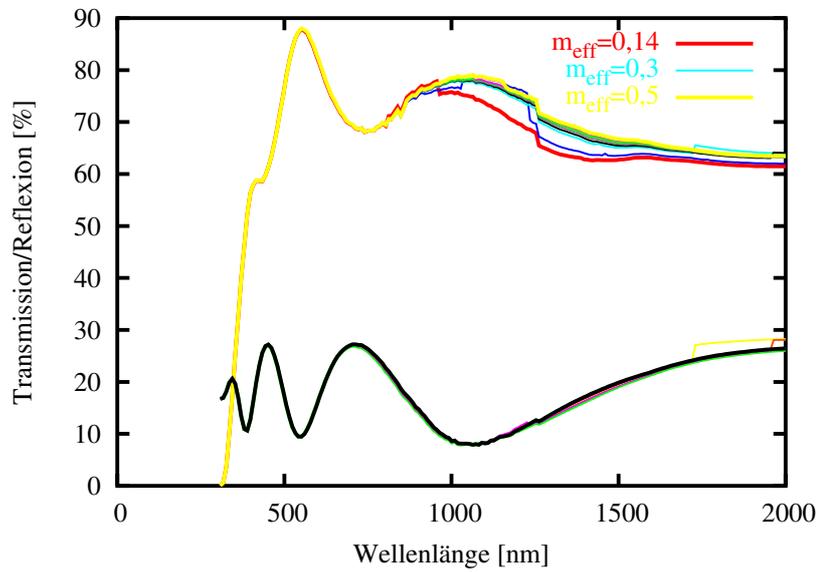
(a)



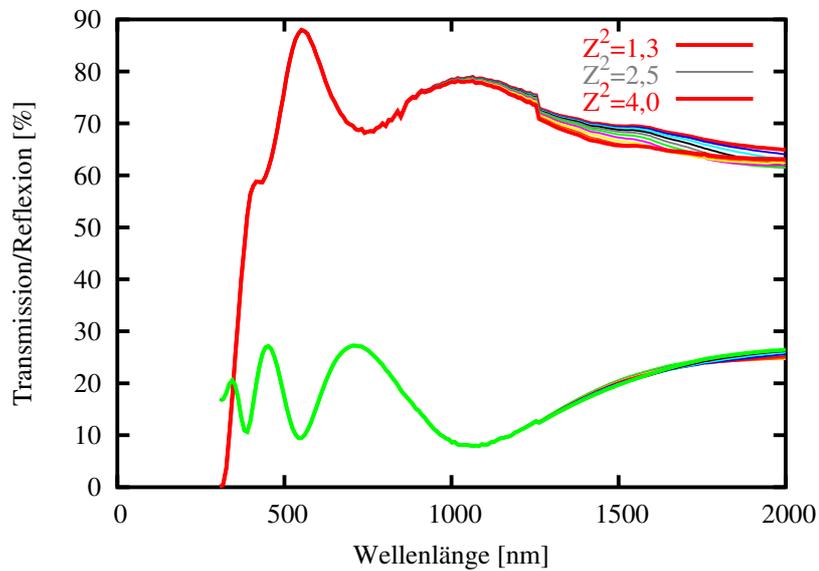
(b)

Abbildung 13.15: Simulierte Transmissions- und Reflexionsspektren bei äquidistanter Variation der Störstellendichte N_i zwischen 10^{25} und $10^{26} m^{-3}$ bei einer Ladungsträgerdichte $N_e = 5 * 10^{25} m^{-3}$. (a.) und gleichzeitiger Variation von N_i und N_e im gleichen Bereich (b.)

der Spektren bei Variation der Störstellenladung, die zwischen 1 (Sn-Substitution) und 2 (Sauerstofffehlstelle) liegen kann (vergl. Abb. 13.16).



(a)



(b)

Abbildung 13.16: Simulierte Transmissions- und Reflexionsspektren bei äquidistanter Variation von effektiver Elektronenmasse m_{eff} zwischen 0.13 und 0.5 (a.) bzw. Störstellenladung \sqrt{Z} zwischen 1 und 2 (b.). Alle übrigen Parameter bleiben konstant.

Aus diesen Feststellungen folgt, dass die vier diskutierten Parameter unabhängig voneinander gefittet werden sollten, wobei effektive Masse sowie Ladungszahl im

Prinzip auch fixiert werden können.

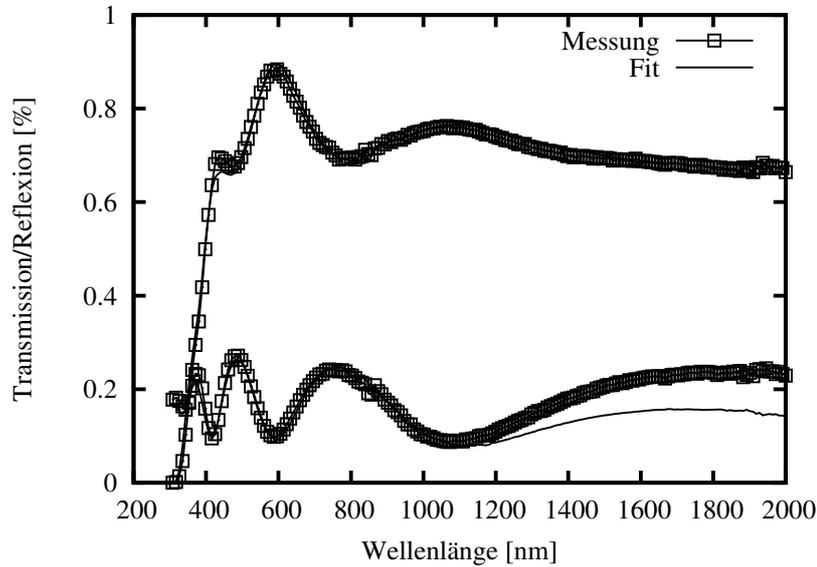


Abbildung 13.17: Messwerte und simulierte Spektren für Schicht mit niedriger Ladungsträgerdichte; $d = 281\text{nm}$; $N_e = 1,41 * 10^{26}\text{m}^{-3}$; $N_i = 4,53 * 10^{25}\text{m}^{-3}$; $\rho = 2 * 10^{-3}\Omega\text{cm}$

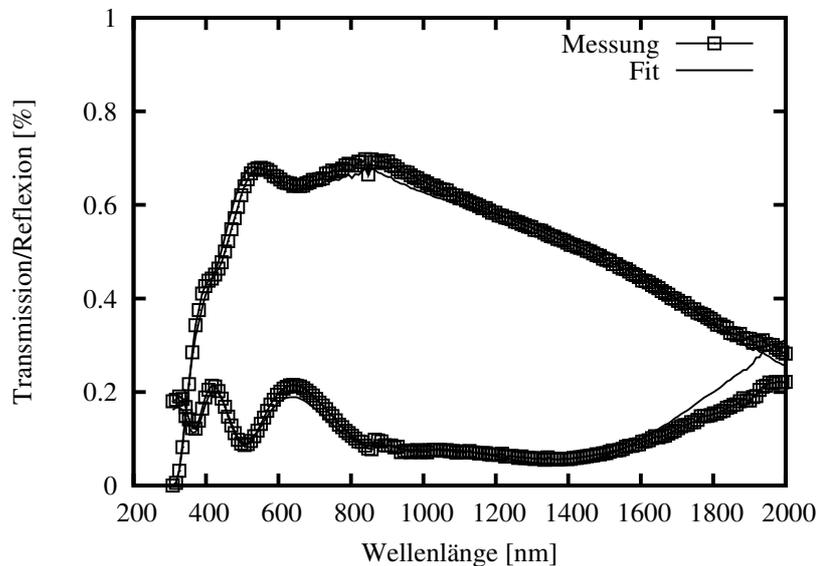


Abbildung 13.18: Messwerte und simulierte Spektren für Schicht mit hoher Ladungsträgerdichte (bräunlicher Bereich des Substrates); $d = 265\text{nm}$; $N_e = 2,55 * 10^{26}\text{m}^{-3}$; $N_i = 1,66 * 10^{25}\text{m}^{-3}$; $\rho = 6 * 10^{-4}\Omega\text{cm}$

Wie Abb. 13.17 sowie Abb. 13.18 belegen, erlaubt die vorgeschlagene Parametrisierung eine Simulation der gemessenen Spektren sowohl für Bereiche mit hohen als auch niedrigen Ladungsträgerdichten.

Der unzureichende Fit der Reflexionsspektren ist darauf zurück zu führen, dass

die Schichten offenbar starke Inhomogenitäten in Wachstumsrichtung aufweisen. Im Hinblick auf den stark erhöhten Rechenaufwand wurde von einem Gradientenmodell zu Gunsten eines Einschichtmodells Abstand genommen. Da die Form des Reflexionsspektrums aber im Wesentlichen von den Filmeigenschaften in den oberen Schichtbereichen bestimmt wird, Transmission jedoch durch die gesamte Schicht erfolgt, liegt es auf der Hand, dass im Falle eines Einschichtmodells entweder Transmissions- oder Reflexionsspektren angepasst werden sollten.

Wie der Vergleich von Messung und Simulation in den Abbildungen 13.17 und 13.18 zeigt, wurde in diesem Fall nur die Transmission gefittet.

Beide untersuchte Glassubstrate wiesen bräunliche Bereiche starker Absorption auf [139]. Die Rückrechnung der Verteilung des Absorptionskoeffizienten bei 550 nm aus den gefitteten Parametersätzen in Abb. 13.19 reproduziert dieses Verhalten sehr deutlich.

Bereits die Lage dieser Gebiete mit starker Absorption deutet darauf hin, dass die Ursache dieser Anomalie im sogenannten Cross Corner Effekt zu suchen ist. Dieser Effekt bewirkt eine leicht erhöhte Sputtererosion an diagonal gegenüberliegenden Anfängen des halbkreisförmigen Teils des Sputtergrabens. Seine Ursache liegt in einer konstruktionsbedingten Inhomogenität der magnetischen Flussdichte [140].

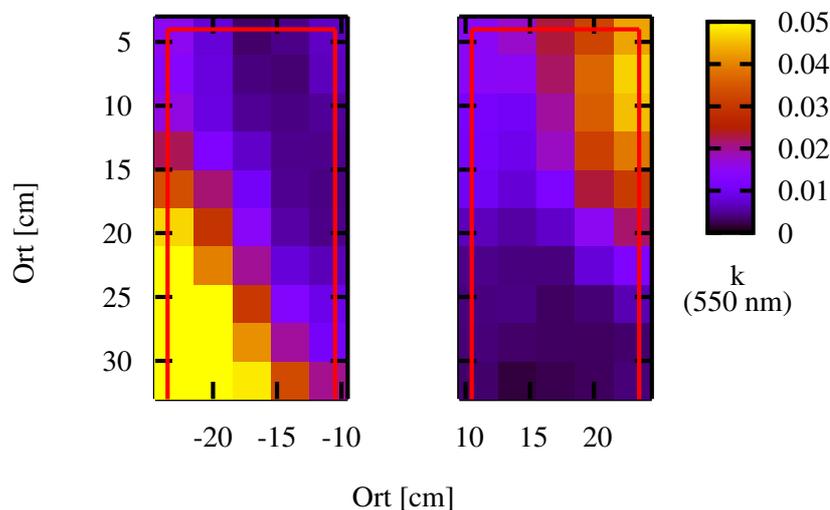


Abbildung 13.19: Verteilung des Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 550 nm

Der in Abb. 13.20 dargestellte Brechungsindex bei 550 nm andererseits weist keine Anomalien auf.

Auch die Verteilung der Schichtdicke in Abb. 13.21 deutet auf ein zuverlässiges Fitergebnis hin. Die Targetstrukturen sind gut zu erkennen. Die Rate der rechten Quelle ist etwas kleiner als die der linken.

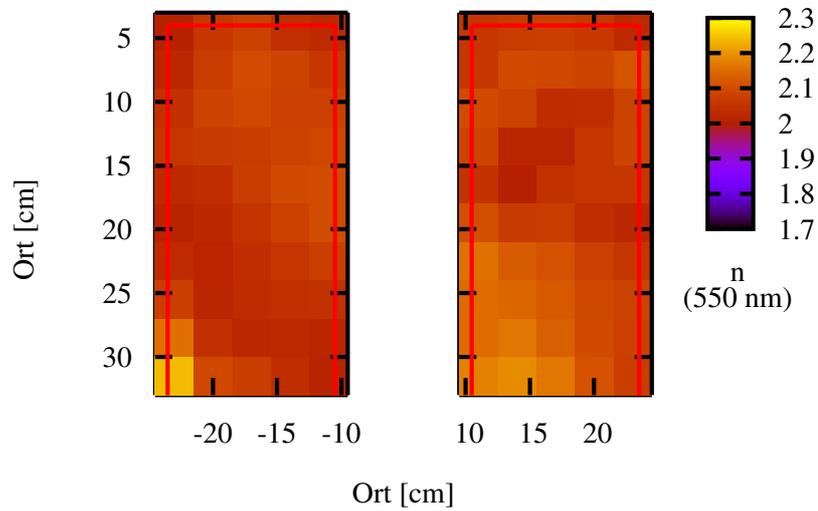


Abbildung 13.20: Verteilung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 550 nm

Bemerkenswert ist, dass die lokal leicht erhöhte Targeterosion an den diagonal gegenüberliegenden Ecken des Erosionsgrabens nicht zu einer merklichen Vergrößerung der Schichtdicke in diesem Bereich führt. Dieser Effekt dürfte aufgrund der Streuung der Partikel auf ihrem Weg zum Substrat verwaschen werden.

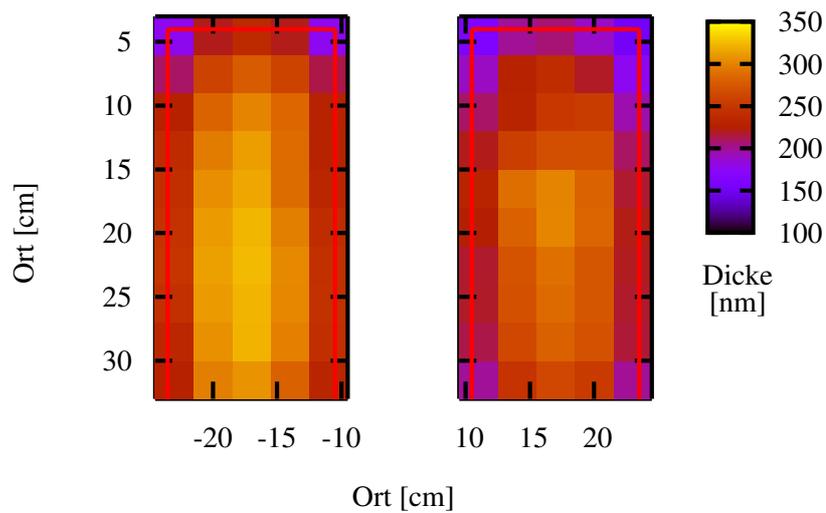


Abbildung 13.21: Verteilung der Schichtdicke

Von besonderem Interesse sind jedoch die Verteilungen der elektrischen Parameter. Der zusätzliche Rechenaufwand für das gewählte, nicht analytisch darstellbare

Modell für die dielektrische Funktion ist nur zu rechtfertigen, weil es echte physikalische Parameter liefert.

Die Analyse der Ladungsträgerdichte in Abb. 13.22 liefert wie erwartet in den bräunlichen Gebieten der Schichten eine starke Erhöhung der Ladungsträgerdichte, die sich im allgemeinen zwischen $2 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$ und $8 \cdot 10^{26} \text{m}^{-3}$ bewegt. Somit reproduziert sie recht gut die aus der Literatur [78, 80, 79, 81] und eigenen Messungen (vergl. Abschnitt 7.4) bekannten Werte.

Die am rechten Target erkennbare diagonale Anordnung der Bereiche mit erhöhter Ladungsträgerdichte scheint ein weiterer Hinweis auf einen Cross Corner Effekt zu sein.

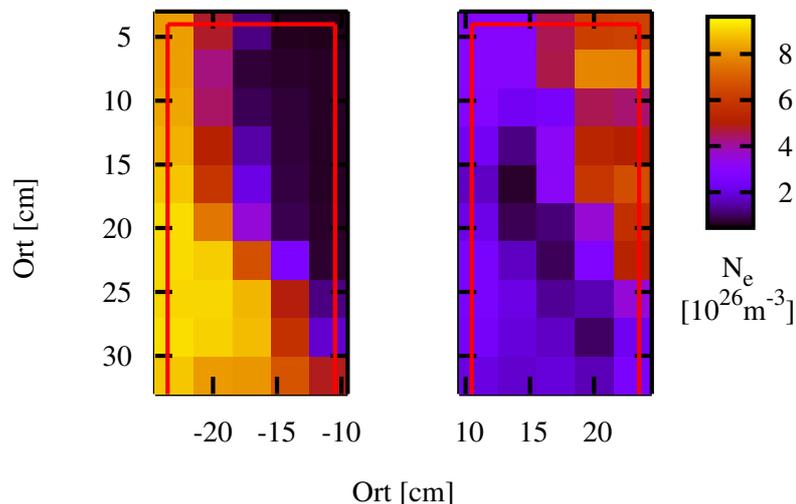


Abbildung 13.22: Verteilung der Ladungsträgerdichte

Die Erhöhung der Ladungsträgerdichte geht mit einem Anstieg der Dichte der ionisierten Störstellen einher, die in Abb. 13.23 dargestellt ist. Bemerkenswert hieran ist lediglich, dass ihre Dichte wesentlich niedriger ist, als man es erwarten würde. Über die Ursache dieses Verhaltens kann man nur spekulieren. Sie könnte aber in der räumlichen Trennung der Ladungsträger von den Streuzentren liegen.

Da im Ansatz zur Berechnung der dielektrischen Funktion die Ladung der ionisierten Streuzentren Z nicht fixiert wurde¹, kann ihre Verteilung in Abb. 13.24 nun zur Analyse der Streuung herangezogen werden. Die Verteilung von Z^2 zeigt, dass in den Bereichen hoher Ladungsträgerdichten Z^2 kleiner wird. Das heißt nichts anderes, als dass dort der Anteil der Zinnstörstellen zunimmt. In Verbindung mit der Anordnung der entsprechenden Bereiche insbesondere auf dem rechten Substrat

¹Die Ladungszahl der modellierten Streuzentren sollte im Fall der Sn-Substitutionsstörstelle (einfach positiv) bei 1 und im Fall der Sauerstofffehlstelle bei 2 liegen. Infolgedessen wurde der Parameter Z^2 im Intervall [1,4] frei variiert.

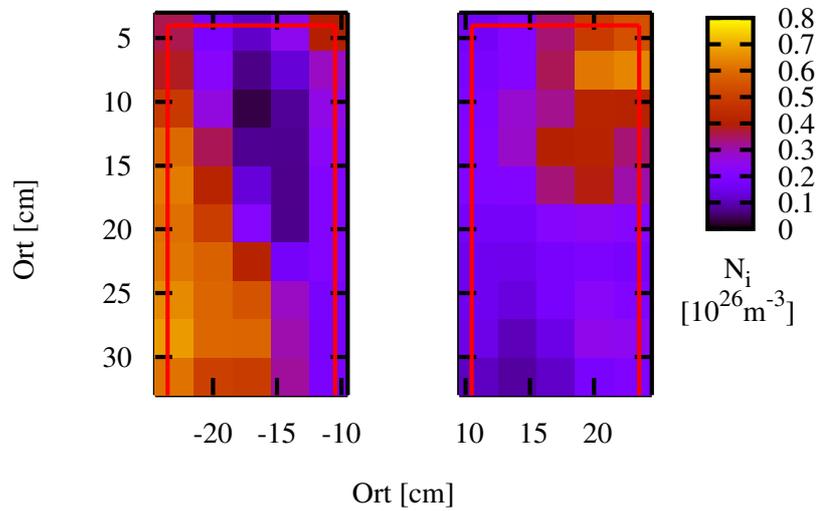


Abbildung 13.23: Verteilung der Dichte ionisierter Störstellen

unterstützt dies die These des Cross Corner Effekts.

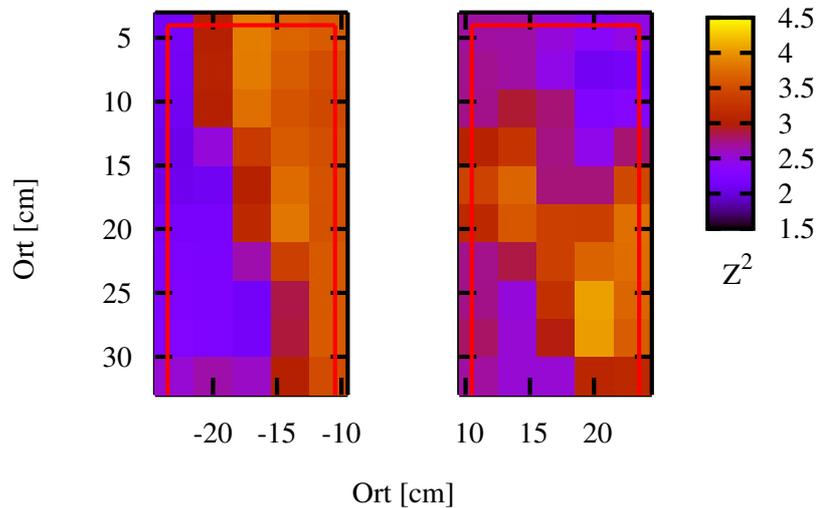


Abbildung 13.24: Verteilung der quadratischen Ladung (Z^2) der ionisierten Störstellen

Die Analyse des Fitfehlers in Abb. 13.25 belegt, dass in den Bereichen der erhöhten Absorption eine größere Differenz zwischen Messung und Simulation auftritt. Das dürfte seine Ursache darin haben, dass die gesamte optische Modellbildung von schwach absorbierenden Medien ausgeht.

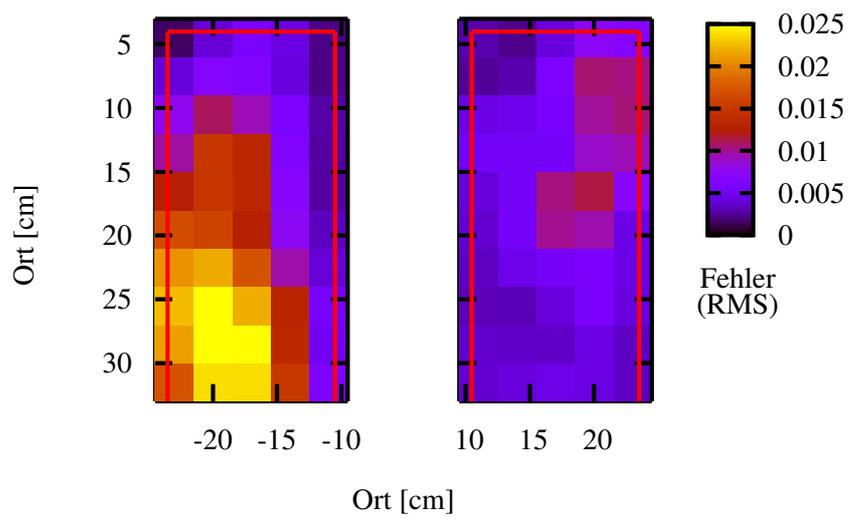


Abbildung 13.25: Verteilung des Fitfehlers (RMS)

Kapitel 14

Zusammenfassung und Thesen

Die Abscheidung von ITO im reaktiven Sputterprozess von metallischen Indium-Zinn-Targets wurde eingehend untersucht. Es hat sich gezeigt, dass bei geeigneter Prozessregeltechnik eine über längere Zeiträume stabile Prozessführung auch bei größeren Targetdimensionen möglich ist. Die spezifischen Widerstände, die bei der Abscheidung von keramischen Targets erreicht werden, lassen sich allerdings so nicht erzielen. Die Ursache hierfür ist die durchweg niedrigere Ladungsträgerdichte, die bei reaktiver Abscheidung von ITO auf ungeheizten Substraten bei der Benutzung metallischer Targets erreicht wird. Es ist im Verlauf der Arbeit gelungen, die Idee der Monte-Carlo-Simulation des Partikelstromes durch geeignete Mittelungsmethoden auf gepulste Plasmen zu übertragen. Hieraus resultierten neue Erkenntnisse über den Einfluss bestimmter Pulsparameter auf Schichteigenschaften der abgeschiedenen ITO Schichten. Dieser Einfluss ist jedoch nur marginal, so dass die Optimierung der Pulsparameter wohl kaum geeignet sein dürfte, die Qualität der deponierten ITO Filme wesentlich zu verbessern. Es ist jedoch sehr gut möglich, dass die berechneten Energien in anderen Materialsystemen eine größere Rolle spielen.

Die im Rahmen der Arbeiten zum Teil neu entwickelten Analysemethoden deuten jedoch darauf hin, dass der Schlüssel zur Verbesserung der reaktiven Abscheidetechnologie im Erreichen einer möglichst homogenen Reaktivgasverteilung bzw. der lokalen Sputterrate liegt. Lokal erhöhter Sauerstoffpartialdruck führt auch bei dynamischer ITO-Abscheidung dazu, dass der insgesamt erreichbare Schichtwiderstand stark vergrößert wird. Die Vermeidung dieser Effekte wiederum wird erst ermöglicht durch die genaue Kenntnis der vorhandenen Gasverteilungen. Diese Verteilung wird im Wesentlichen von konstruktiven Details der Prozesskammer bestimmt. Mit Hilfe eigens entwickelter optischer Untersuchungsmethoden liessen sich für unterschiedliche Kammerbauarten die Ursachen für Schichtdefizite nachweisen. Hier sei insbesondere auf die Verwendung fortschrittlicher Ansätze für die dielektrische Funktion von ITO für einen Teil der Fitresultate hingewiesen. Sie liefern erstmals direkte physikalische Parameter wie Elektronen- und Störstellendichten, sind allerdings mit einem hohen numerischen Aufwand verbunden. Zusammenfassend lassen sich die Resultate der Untersuchungen zur großflächigen Abscheidung von ITO im reaktiven

Sputterprozess von metallischen Targets in folgenden Thesen darstellen:

- Es wurde ein auch zur Beschichtung großer Substrate einzusetzender reaktiver Sputterprozess zur Abscheidung von ITO von metallischen Targets entwickelt.
- Die eingesetzte Prozessregelung auf der Basis der optischen Plasmaemission ist langzeitstabil.
- Die Eigenschaften der deponierten ITO-Schichten werden durch Pulsparameter insbesondere auch bei der neuartigen Pulspakettechnologie beeinflusst (vergl. [141]).
- Dieses Phänomen lässt sich mit der in gepulsten Plasmen veränderten kinetischen Energie der Neutralpartikel erklären, die über geeignete, im Rahmen der Arbeit entwickelte Simulationen des Partikelstromes bestimmt werden kann.
- Im Hinblick auf Schichten mit niedrigen spezifischen Widerständen sollte versucht werden, die Energie insbesondere der reflektierten Argonneutralen zu minimieren.
- Das wohl größte Potential zur Verbesserung der Schichtqualität von metallisch gesputterten ITO-Schichten liegt in der Homogenisierung der Reaktivgasverteilung, da lokale Anstiege des Sauerstoffpartialdruckes zur Vergrößerung des spezifischen Widerstandes im gesamten Schichtbereich führt.
- Das könnte dahingehend gedeutet werden, dass ein wesentlicher Vorteil des reaktiven Sputterns von keramischen Targets darauf beruht, dass die dann notwendigen kleineren Reaktivgasflüsse zu weniger ausgeprägten Inhomogenitäten in der Gasverteilung führen.
- Der Weg zur Lösung dieser Probleme sind umfangreiche optische Untersuchungen der Verteilungen der Schichteigenschaften auf der gesamten Substratfläche.
- Für diese Art der optischen Analyse wurden in der vorliegenden Arbeit geeignete Werkzeuge und Methoden entwickelt.

Die prinzipiellen Ergebnisse wie neu entwickelte Simulationstechniken oder Fitverfahren lassen sich auch auf größere Kathodenlängen aufskalieren. Obwohl die Experimente durchweg an Planarmagnetrons durchgeführt wurden, lassen sich die grundlegenden Resultate wie der Einfluss der Partikelenergien auf Schichteigenschaften und die Bedeutung eines homogenen Gasdrucks wohl ohne weiteres auf die zunehmend eingesetzten Zylindermagnetrons übertragen.

Die entwickelten Simulationsmethoden deuten bereits einen Weg an, den die Untersuchung gepulster Plasmen in den nächsten Jahren vermutlich nehmen wird. Die eher heuristischen Ansätze zur experimentellen Untersuchung des Einflusses von Pulsparametern auf Schichteigenschaften werden Betrachtungen weichen, in deren

Mittelpunkt physikalisch tatsächlich relevante Parameter wie kinetische Partikelenergien stehen. Natürlich sollte man sich nicht ausschliesslich auf neutrale Partikel beschränken. Zukünftige Simulationen werden das Verhalten der ionisierten Spezies in gepulsten Plasmen ebenso berücksichtigen wie die Elektronenwirkung. Zunehmend komplexere Prozesse führen bereits heute zu einer immer größer werdenden Bedeutung der in-situ-Prozessanalytik. Diese ist aber ohne optische Methoden nicht denkbar. Es ist durchaus denkbar, den entwickelten Fit-Algorithmus über die gesamte Substratbreite auch bei dynamischen Beschichtungen prozessnah einzusetzen. Die fortschreitende Entwicklung immer leistungsfähigerer Rechentechnik wird vermutlich dazu führen, dass herkömmliche analytische Ansätze für die dielektrische Funktion zunehmend von komplexeren, aber physikalisch sinnvollerem Ansätzen wie den in Abschnitt 13.2 untersuchten abgelöst werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M.SCHULZE: *Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2000
- [2] G.FRANZ: *Kalte Plasmen*. Springer Verlag, 1990
- [3] E.PHILIPPOW: *Grundlagen der Elektrotechnik*. 8.Auflage. Verlag Technik Berlin, 1988
- [4] W.R.GROVE: On the Electro-Chemical Polarity of Gases. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* 142 (1852), S. 87–101
- [5] A.W.WRIGHT: On the Production of Transparent Metallic Films by the Electrical Discharge in Exhausted Tubes. In: *A.J.Sci.* 13 (3rd. series) (1877), Nr. 1, S. 49–55
- [6] G.K.WEHNER ; G.S.ANDERSON ; L.I.MAISSEL (Hrsg.) ; R.GLANG (Hrsg.): *The Nature of Physical Sputtering*. McGraw Hill, New York, 1970 (Handbook of Thin Film Technology)
- [7] J.STARK: Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen). In: *Z. Elektrochem.* 14 (1908), S. 752–756
- [8] J.STARK: Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen. In: *Z. Elektrochem.* 15 (1909), S. 509–512
- [9] H.A.MACLEOD: *Thin-Film Optical Filters*. 3. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001
- [10] O.TREICHEL ; U.KRAUSE ; C.PETERS ; I.TAUTENHAHN ; W.-M.GNEHR ; M.LIST: The resistance lowering effect of an additional ZnO-layer in a low-E system on glass. In: J.PUETZ (Hrsg.) ; A.KURZ (Hrsg.) ; M.AEGERTER (Hrsg.): *Proceedings of the 4th International Conference on Coatings on Glass*. Braunschweig, October 2002
- [11] N.MALKOMES: *In-situ-Kontrolle und Regelung reaktiver Magnetron-Zerstäubungsprozesse*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2001

- [12] U.KRAUSE: *Das Verhalten der elektrischen Parameter beim bipolaren Puls-Magnetron-Sputtern am Beispiel von Zinn- und Zinkoxid*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2001
- [13] J.SELLERS: Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD. In: *Surface & Coatings Technology* 98 (1998), S. 1245–1250
- [14] S.SCHILLER ; V.KIRCHHOFF ; T.KOPTE: The optical plasma emission - a useful tool to monitor and to control the reactive magnetron sputtering. In: *paper presented at the Conference on In-situ Monitoring and Diagnostics of Plasma Processes* (1995)
- [15] S.SCHILLER ; V.KIRCHHOFF ; T.KOPTE: New developments in pulsed magnetron sputter technology. In: *ISSP 95 Proc. 3rd Int. Sympos. on Sputtering and Plasma Processes*. Tokyo, 1995, S. 71
- [16] S.SCHILLER ; K.GOEDICKE ; V.KIRCHHOFF ; T.KOPTE: In: *38th Annu. Tech. Conf. Proc.* Chicago, 1995, S. 293
- [17] G.BRÄUER ; J.SZCZYRBOWSKI ; G.TESCHNER: In: *Surface & Coatings Technology* 94-95 (1997), S. 658–662
- [18] G.BRÄUER ; J.SZCZYRBOWSKI ; G.TESCHNER: New approaches for reactive sputtering of dielectric materials on large scale substrates. In: *J.Non-Cryst.-Solids* (1997), Nr. 218, S. 19
- [19] J.SZCZYRBOWSKI ; G.BRÄUER ; W.DICKEN ; M.SCHERER ; W.MAAS ; G.TESCHNER ; A.ZMELTY: Reactive sputtering of dielectric layers on large scale substrates using an AC twin magnetron cathode. In: *Surface & Coatings Technology* 93 (1997), Nr. 1, S. 14
- [20] G.KIENEL (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung 4. Anwendungen - Teil 1*. VDI-Verlag, 1993
- [21] H.BARTZSCH ; S.LANGE ; P.FRACH ; K.GOEDICKE: Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 180-181 (2004), S. 616–620
- [22] D.M.MATTOX: Particle bombardment effects on thin film deposition: A review. In: *J.Vac.Sci.Technol.A* 7 (1989), Nr. 3, S. 1105–1114
- [23] T.LARSSON: A model for reactive sputtering with magnetrons. In: *Vacuum* 39 (1989), Nr. 10, S. 954
- [24] C.W.GEAR: *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Englewood Cliffs, 1971

- [25] Kap. 16 In: W.H.PRESS ; S.A.TEUKOLSKY ; W.T.VETTERLING ; B.P.FLANNERY: *Numerical Recipes in C (The Art of Scientific Programming)*. Cambridge University Press Cambridge New York Port Chester Melbourne Sydney, 2002
- [26] Kap. 7.6. In: W.HACKBUSCH ; H.R.SCHWARZ ; E.ZEIDLER: *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*. B.G. Teubner Stuttgart Leipzig, 1996
- [27] Kap. 24 In: M.GALASSI ; J.DAVIES ; J.THEILER ; B.GOUGH ; G.JUNGMAN ; M.BOOTH ; F.ROSSI: *GNU Scientific Library Reference Manual*. 1.0. FSF, 2001
- [28] I.HAMBERG ; C.G.GRANQVIST: Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. In: *J.Appl.Phys* 60 (1986), Nr. 11, S. R123–R159
- [29] C.C.WU ; C.I.WU ; J.C.STURM ; A.KAHN: In: *Appl.Phys.Lett.* 70 (1997), S. 1348
- [30] TAK, Y.-H. ; KIM, K.-B. ; PARK, H.-G. ; LEE, K.-H ; LEE, J.-R.: Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. In: *Thin Solid Films* 411 (2002), S. 12–16
- [31] C.G.GRANQVIST ; A.HULTÅKER: Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. In: *Thin Solid Films* 411 (2002), S. 1–5
- [32] C.G.GRANQVIST: Electrochromic Materials and Devices: Tungsten Oxide, Nickel Oxide, and Foils Based on These. In: *Proceedings of the 48th SVC Annual Technical Conference and Smart Materials Symposium, April 23-28 Denver, Colorado, 2005*
- [33] V.S.VAISHNAV ; P.D.PATEL ; N.G.PATEL: Preparation and characterization of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors. In: *Thin Solid Films* 487 (2005), S. 277–282
- [34] Z.JI ; Z.HE ; Y.YONGLIANG ; K.LIU ; Y.XIANG: A novel transparent pn^+ junction based on indium tin oxides. In: *Thin Solid Films* 460 (2004), S. 324–326
- [35] A.HULTÅKER ; K.JÄRREND AHL ; J.LU ; C.G.GRANQVIST ; G.A.NIKLASSON: In: *Thin Solid Films* 392 (2001), S. 305–310
- [36] M.GREEN ; F.YI: Light transmission through perforated metal thin films made by island lithography. In: *Thin Solid Films* 467 (2004), S. 308–312
- [37] R.GROTH ; E.KAUER: In: *Phillips Tech. Rev.* 26 (1965), S. 105
- [38] R.GROTH: In: *Phys. Stat. Sol.* 14 (1966), S. 69

- [39] H. ODAKA ; Y. SHIGESATO ; T. MURAKAMI ; S. IWATA: In: *Jpn.J.Appl.Phys.* 40 (2001), S. 3231
- [40] D. MERGEL ; W. STASS ; G. EHL ; D. BARTHEL: Oxygen incorporation in thin films of $In_2O_3:Sn$ prepared by radio frequency sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 5, S. 2437–2442
- [41] V.M. VAINSHTEIN ; V.I. FISTUL: In: *Sov.Phys.Semicond.* 1 (1967), S. 104
- [42] H.K. MÜLLER: In: *Phys.Status Solidi* 27 (1968), S. 723
- [43] R.L. WEIHER: In: *J.Appl.Phys.* 33 (1962), S. 2834
- [44] G. FRANK ; H. KÖSTLIN: Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers. In: *Applied Physics A* 27 (1982), S. 197–206
- [45] H. PATEL ; M. SAIF ; H. MEMARIAN: Reactive sputter deposition of indium tin oxide films onto polymeric webs using optical emission spectroscopy and mass spectroscopy as process monitoring and control. In: *Surface & Coatings Technology* 94-95 (1997), S. 583–586
- [46] R.B.H. TAHAR ; T. BAN ; Y. OHYA ; Y. TAKAHASHI: Tin doped indium oxide films: Electrical properties. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 5, S. 2631–2645
- [47] S.W. JAN ; S.C. LEE: In: *J.Electrochem.Soc.* 134 (1987), S. 2056
- [48] J.L. YAO ; S. HAO ; J.S. WILKINSON: In: *Thin Solid Films* 189 (1990), S. 227
- [49] D. YU ; W. YU ; D. WANG ; Y. QUAN: Structural, optical, and electrical properties of indium tin oxide films with corundum structure fabricated by a sol-gel route based on solvothermal reactions. In: *Thin Solid Films* 419 (2002), S. 166–172
- [50] D.W. BULLETTE ; M.J. KELLEY: In: *J.Non-Cryst.Solids* 32 (1979), S. 225
- [51] H. NANTO ; T. MINAMI ; S. ORITO ; S. TAKATA: In: *J.Appl.Phys.* 63 (1988), S. 2711
- [52] T. KOPTE. *Cost-effective Deposition of ITO by reactive Pulse Sputtering from metallic Targets.* The 2nd workshop on PPST Tokyo, Japan. 9.-10.6. 2003
- [53] S. KADLEC ; J. MUSIL ; H. VYSKOCIL: In: *J.Phys.D* 19 (1986), S. L187
- [54] S. BERG ; H.-O. BLOM ; T. LARSSON ; C. NENDER: Modelling of reactive sputtering of compound materials. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A5 (1986), Nr. 2, S. 202–207

- [55] T.LARSSON ; H.-O.BLOM ; C.NENDER ; S.BERG: A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A6 (1987), May/June, Nr. 3, S. 1832–1836
- [56] J.STRÜMPFEL: *Prozeßstabilisierung beim reaktiven Hochratezerstäuben mittels optischer Emissionsspektroskopie zur industriellen Herstellung von Indium-Zinn-Oxidschichten und Titandioxidschichten*, Universität Chemnitz, Diss., 1990
- [57] P.LIPPENS ; A.SEGERS ; J.HAEMERS ; GRYSE, R.De: Chemical instability of the target surface during DC-magnetron sputtering of ITO-coatings. In: *Thin Solid Films* 317 (1998), S. 405–408
- [58] P.FRACH ; D.GLÖSS ; K.GÖDICKE ; M.FAHLAND ; W.-M.GNEHR: High rate deposition of insulating TiO_2 and conducting ITO films for optical and display applications. In: *Thin Solid Films* 445 (2003), S. 251–258
- [59] U.HEISTER ; J.KREMPEL-HESSE ; J.SZCZYRBOWSKI ; G.TESCHNER ; J.BRUCH ; G.BRÄUER: TwinMag II: Improving an advanced sputtering tool. In: *Vacuum* 59 (2000), S. 424–430
- [60] M.W.THOMPSON: The Energy Spectrum of Ejected Atoms during the High Energy Sputtering of Gold. In: *Philos. Mag.* 18 (1968), S. 377–414
- [61] L.R.TESTARDI ; J.H.WERNICK ; W.A.ROYER: In: *Solid State Commun.* 15 (1974), S. 1
- [62] F.J.CADIEU ; N.CHENCINSKI: In: *IEEE Trans. Magn.* MAG-11 (1975), S. 227
- [63] K.MEYER ; I.K.SCHULLER ; C.M.FALCO: In: *J.Appl.Phys.* 52 (1981), S. 5803
- [64] R.S.ROBINSON: Energetic binary collisions in rare gas plasmas. In: *J.Vac.Sci.Technol.* 16 (1979), Mar./Apr., Nr. 2, S. 185–188
- [65] R.E.SOMEKH: The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A2 (1984), July-Sept., Nr. 3, S. 1285–1291
- [66] G.M.TURNER ; I.S.FALCONER ; B.W.JAMES ; D.R.MCKENZIE: Monte Carlo calculation of the thermalization of atoms sputtered from the cathode of a sputtering discharge. In: *J.Appl.Phys.* 65 (1989), May, Nr. 9, S. 3671–3679
- [67] M.A.VIDAL ; R.ASOMOZA: Monte Carlo simulation of the transport process in the growth of a-Si:H prepared by cathodic reactive sputtering. In: *J.Appl.Phys.* 67 (1990), January, Nr. 1, S. 477–482
- [68] A.M.MYERS ; J.R.DOYLE ; J.R.ABELSON ; D.N.RUZIC: Monte Carlo simulations of magnetron sputtering particle transport. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A9 (1991), May/Jun., Nr. 3, S. 614–618

- [69] K.MACAK ; P.MACAK ; U.HELMERSSON: Monte Carlo simulations of the transport of sputtered particles. In: *Computer Physics Communications* 120 (1999), S. 238–254
- [70] L.D.LANDAU ; E.M.LIFSCHITZ: *Theoretische Physik kurzgefasst Bd.1 Mechanik, Elektrodynamik*. Hanser, 1990
- [71] K.T.KUWATA ; R.I.ERICKSON ; J.R.DOYLE: A comparative study of interatomic potentials for copper and aluminum gas phase sputter atom transport simulations. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (2003)
- [72] W.-M.GNEHR: Die reaktive Abscheidung von ITO-Schichten mittels gepulster Plasmen. In: G.BRÄUER (Hrsg.) ; V.KIRCHHOFF (Hrsg.) ; A.ARNOLD (Hrsg.): *Leistungen und Ergebnisse - Jahresbericht 2004*. Fraunhofer FEP, 2004, S. 46–53
- [73] J.STRÜMPFEL ; C.MAY: Low ohm large area ITO coating by reactive magnetron sputtering in DC and MF mode. In: *Vacuum* 59 (2000), S. 500–505
- [74] D.DEPLA ; R.DEGRYSE: Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation. In: *Surface & Coatings Technology* 183 (2004), S. 184–189
- [75] D.DEPLA ; R.DEGRYSE: Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering. In: *Surface & Coatings Technology* 183 (2004), S. 190–195
- [76] D.DEPLA ; R.DEGRYSE: Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: the prediction of the critical gas mole fraction.
- [77] L.J.VAN DER PAUW: A Method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1959), Nr. 8, S. 220–224
- [78] Y.SHIGESATO ; S.TAKAKI ; T.HARANO: Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. In: *J.Appl.Phys.* 71 (1992), Nr. 7, S. 3356–3364
- [79] S.ISHIBASHI ; Y.HIGUCHI ; Y.OTA ; K.NAKAMURA: In: *J.Vac.Sci.Technol. A* 8 (1990), S. 1399
- [80] Y.SHIGESATO ; S.TAKAKI ; T.HARANO: Crystallinity and electrical properties of tin-doped indium oxide films deposited by DC magnetron sputtering. In: *Applied Surface Science* 48/49 (1991), S. 269–275
- [81] C.H.L.WEIJTENS: In: *J.Electrochem.Soc.* (1991), Nr. 138, S. 3432

- [82] B.S.RICHARDS ; A.LAMBERTZ ; A.B.SPROUL: Determination of the optical properties of non-uniformly thick non-hydrogenated sputtered silicon thin films on glass. In: *Thin Solid Films* 460 (2004), S. 247–255
- [83] M.LOSURDO ; M.GIANGREGORIO ; P.CAPEZZUTO ; G.BRUNO ; R.DEROSA ; F.ROCA ; C.SUMMONTE ; J.PLÁ ; R.RIZZOLI: Parametrization of optical properties of indium-tin-oxide thin films by spectroscopic ellipsometry: Substrate interfacial reactivity. In: *J. Vac.Sci.Technol. A* 20 (2001), Nr. 1, S. 37–42
- [84] R.A.SYNOWICKI: Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants. In: *Thin Solid Films* 313-314 (1998), S. 394–397
- [85] M.VINNICHENKO: *Ergebnisse von ERDA-Messungen, FZ Rossendorf*. – private Mitteilung
- [86] R.KLEINHEMPEL: *AFM-Messungen, TU Chemnitz*. – private Mitteilung
- [87] D.MERGEL ; M.SCHENKEL ; M.GHEBRE ; M.SULKOWSKI: Structural and electrical properties of $In_2O_3:Sn$ films prepared by radio-frequency sputtering. In: *Thin Solid Films* 392 (2001), S. 91–97
- [88] M.KAMEI ; T.YAGAMI ; S.TAKAKI ; Y.SHIGESATO: Heteroepitaxial growth of tin-doped indium oxide films on single crystalline yttria stabilized zirconia substrates. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 20, S. 2712–2714
- [89] A.ANDERS: Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. In: *Surface & Coatings Technology* (2004), Nr. 183, S. 301–311
- [90] A.ANDERS: Metal plasma immersion ion implantation and deposition: A review. In: *Surface & Coatings Technologies* (1997), Nr. 93, S. 158–167
- [91] M.S.HWANG ; H.J.LEE ; H.S.JEONG ; Y.W.SEO ; S.J.KWON: The effect of pulsed magnetron sputtering on the properties of indium tin oxide thin films. In: *Surface & Coatings Technology* 171 (2003), S. 29–33
- [92] P.F.CARCIA ; R.S.MCLEAN ; M.H.REILLY ; Z.G.LI ; L.J.PILLIONE ; R.F.MESSIER: Influence of energetic bombardment on stress, resistivity, and microstructure of indium tin oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering on flexible polyester substrates. In: *J. Vac.Sci.Technol. A* 21 (2003), Nr. 3, S. 745–751
- [93] P.FRACH ; K.GOEDICKE ; C.GOTTFRIED ; H.BARTZSCH: A versatile coating tool for reactive in-line sputtering in different pulse modes. In: *Surface & Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 628
- [94] H.D.HAGSTRUM: *Inelastic Ion Surface Collisions*. New York : Academic, 1977, S. 1–25

- [95] W.-M.GNEHR ; U.HARTUNG ; T.KOPTE: The sputtering of ITO-layers by pulsed plasmas. In: J.PUETZ (Hrsg.) ; A.KURZ (Hrsg.) ; M.AEGERTER (Hrsg.): *Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass*. Saarbrücken, July 2004, S. 133–140
- [96] W.-M.GNEHR ; U.HARTUNG ; T.KOPTE. *Großflächige ITO-Beschichtung durch reaktives Puls-Magnetron-Sputtern*. Glasworkshop Dresden. 17.-18.3. 2005
- [97] T.WÜNSCHE: *Ergebnisse von Sondenmessungen*. – private Mitteilung
- [98] W.-M.GNEHR ; U.HARTUNG ; T.KOPTE: Pulsed Plasmas for Reactive Deposition of ITO Layers. In: *Proceedings of the 48th SVC Annual Technical Conference and Smart Materials Symposium, April 23-28 Denver, Colorado*, 2005
- [99] P.K.SONG ; Y.SHIGESATO ; I.YASUI ; C.W.OW-YANG ; D.C.PAINE: Study on Crystallinity of Tin-Doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. In: *Jpn.J.Appl.Phys.* 37 (1998), Nr. 4A, S. 1870
- [100] M.DUDEK ; O.ZABEIDA ; J.E.KLEMBERG-SAPIEHA ; L.MARTINU: Ion-Induced Effects During Reactive Sputtering of ITO Films. In: *Proceedings of the 48th SVC Annual Technical Conference and Smart Materials Symposium, April 23-28 Denver, Colorado*, 2005
- [101] J.LEE ; H.JUNG ; D.LIM ; K.YANG ; W.SONG ; J.YI: Effects of bias voltage on the properties of ITO films prepared on polymer substrates. In: *Thin Solid Films* 480-481 (2005), S. 157–161
- [102] W.BOCK ; H.GNASER ; H.OECHSNER: Modification of crystalline semiconductor surfaces by low-energy Ar^+ bombardment: Si(111) and Ge(100). In: *Surface Science* (1992), Nr. 282, S. 333–341
- [103] L.-J.MENG ; SANTOS, M.P.dos: Influence of the target-substrate distance on the properties of indium tin oxide films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A 18 (2000), Nr. 4
- [104] J.A.THORNTON: The microstructure of sputter-deposited coatings. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A 4 (1986), Nr. 6, S. 3059–3065
- [105] D.J.YOU ; S.K.CHOI ; H.S.HAN ; J.S.LEE ; C.B.LIM: Effect of the deposition geometry on the electrical properties within Tin-doped indium oxide film deposited under a given RF magnetron sputtering condition. In: *Thin Solid Films* 401 (2001), S. 229–234

- [106] N.KIKUCHI ; E.KUSANO ; E.KISHIO ; A.KINBARA ; H.NANTO: Effects of excess oxygen introduced during sputter deposition on carrier mobility in as-deposited and postannealed indium-tin-oxide films. In: *J. Vac.Sci.Technol. A* 19 (2001), Nr. 4, S. 1636–1641
- [107] D.V.MORGAN ; Y.H.ALIYU ; R.W.BUNCE ; A.SALEHI: Annealing effects on opto-electronic properties of sputtered and thermally evaporated indium-tin-oxide films. In: *Thin Solid Films* 312 (1998), S. 268–272
- [108] Y.S.JUNG ; Y.W.CHOI ; H.C.LEE ; D.W.LEE: Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide/metal/indium tin oxide structures. In: *Thin Solid Films* 440 (2003), S. 278–284
- [109] N.MORI ; S.OOKI ; N.MASABUCHI ; A.TANAKA ; M.KOGOMA ; T.ITO: Effects of postannealing in ozone environment on opto-electrical properties of Sn-doped In_2O_3 thin films. In: *Thin Solid Films* 411 (2002), S. 6–11
- [110] S.H.KESHMIRI ; M.REZAEI-ROKNABADI ; S.ASHOK: A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. In: *Thin Solid Films* 413 (2002), S. 167–170
- [111] L.BARDOS ; M.LIBRA: Effect of the oxygen absorption on properties of ITO layers. In: *Vacuum* 39 (1989), Nr. 1, S. 33–36
- [112] K.V.POPOV ; A.V.TIKHONRAVOV ; J.CAMPMANY ; E.BERTRAN ; S.BOSCH ; A.CANILLAS: Spectroscopic ellipsometric characterization of transparent thin film amorphous electronic materials: integrated analysis. In: *Thin Solid Films* 313-314 (1998), S. 379–383
- [113] K.VEDAM: Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. In: *Thin Solid Films* (1998), Nr. 313-314, S. 1–9
- [114] S.D.SMITH: Design of multilayer filters by considering two effective interfaces. In: *J.Opt.Soc.Am.* 48 (1958), S. 43–50
- [115] J.H.APFEL: Graphics in optical coating design. In: *Appl. Opt.* 11 (1972), S. 1303–1312
- [116] Kap. 1.5 In: M.BORN ; E.WOLF: *Principles of Optics*. 6. Cambridge University Press, 1998
- [117] J.A.NELDER ; R.MEAD: In: *Computer Journal* 7 (1965), S. 308–313
- [118] W.H.PRESS ; S.A.TEUKOLSKY ; W.T.VETTERLING ; B.P.FLANNERY: *Numerical Recipes in C (The Art of Scientific Programming)*. Cambridge University Press Cambridge New York Port Chester Melbourne Sydney, 2002

- [119] K.LEVENBERG: In: *Quart.Appl.Math.* 2 (1944), S. 164–168
- [120] D.MARQUARDT: In: *SIAM J.Appl.Math.* 11 (1963), S. 431–441
- [121] T.GÜNGÖR ; B.SAKA: Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum using a genetic algorithm. In: *Thin Solid Films* 467 (2004), S. 319–325
- [122] D.A.G.BRUGGEMAN: In: *Ann.Phys.(Leipzig)* 24 (1935), S. 636–679
- [123] W.-M.GNEHR ; U.HARTUNG ; T.KOPTE: Connected fit algorithm for optical investigations of large area coatings. In: *Thin Solid Films* 1-2 (2005), Nr. 478, S. 141–145
- [124] K.JÄRREND AHL ; H.ARWIN: Multiple sample analysis of spectroscopic ellipsometry data of semi-transparent films. In: *Thin Solid Films* 313-314 (1998), S. 114–118
- [125] <http://www.perl.com/>
- [126] <http://www.gnuplot.info/>
- [127] J.LENG ; J.OPSALE ; H.CHU ; M.SENKO ; D.E.ASPNES: Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling. In: *Thin Solid Films* 313-314 (1998), S. 132–136
- [128] J.LINDHARD: In: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid.* 28 (1954), S. 8
- [129] J.HUBBARD: In: *Proc. R. Soc. London Ser. A* 243 (1957), S. 336
- [130] A.PFLUG ; V.SITTINGER ; B.SZYSKA ; G.DITTMAR: Modeling of NIR free carrier absorption in aluminum-doped zinc oxide layers using the simulation system RIG-VM. In: J.PUETZ (Hrsg.) ; A.KURZ (Hrsg.) ; M.AEGERTER (Hrsg.): *Proceedings of the 4th International Conference on Coatings on Glass*. Braunschweig, October 2002, S. 315–321
- [131] A.PFLUG ; V.SITTINGER ; F.RUSKE ; B.SZYSKA ; G.DITTMAR: Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories. In: *Thin Solid Films* 455-456 (2004), S. 201–206
- [132] K.S.SINGWI ; M.P.TOSI ; R.H.LAND AND A.SJÖLANDER: In: *Phys. Rev.* 176 (1968), S. 589
- [133] P.VASHISHTA ; K.S.SINGWI: In: *Phys. Rev.* B 6 (1972), S. 875
- [134] E.GERLACH ; M.RAUTENBERG: The Dynamical Conductivity for Ionized Impurity Scattering. In: *phys. stat. sol. (b)* 65 (1974), S. K13–K17

- [135] E.GERLACH: A New Method for Calculating Ionized Impurity Scattering in Semiconductors. In: *phys. stat. sol. (b)* 61 (1974), S. K97–K100
- [136] E.GERLACH: Scattering of Electrons in Semiconductors by a charged Dislocation. In: *phys. stat. sol. (b)* 62 (1974), S. K43–K45
- [137] A.I.ROGOZIN ; M.V.VINNICHENKO ; A.KOLITSCH ; W.MÖLLER: Effect of deposition parameters on properties of ITO films prepared by reactive middle frequency pulsed dual magnetron sputtering. In: *J.Vac.Sci.Technol.* A22 (2004), Mar/Apr, Nr. 2, S. 349–355
- [138] T.J.VINK ; W.WALRAVE ; J.L.C.DAAMS ; P.C.BAARSLAG ; J.E.A.M.VAN DEN MEERAKKER: On the homogeneity of sputter-deposited ITO films Part I. Stress and microstructure. In: *Thin Solid Films* 266 (1995), S. 145–151
- [139] H.KUPFER ; R.KLEINHEMPEL ; B.GRAFFEL ; TH.WELZEL ; TH.DUNGER ; F.RICHTER ; J.LUKAS ; W.-M.GNEHR ; T.KOPTE. *Indium-Tin Oxide (ITO) Film Deposition by AC and Pulsed Magnetron Discharges: Influence of Process Parameters on Functional Properties*. Reactive Sputter Deposition 2005, Delft. December 8.-9. 2005
- [140] G.BUYLE ; D.DEPLA ; K.EUFINGER: Monte Carlo Simulation of Anomalous Erosion in Large Area Sputter Magnetrons. In: *Proceedings of the 48th SVC Annual Technical Conference and Smart Materials Symposium, April 23-28 Denver, Colorado, 2005*
- [141] R.NYDERLE ; W.-M.GNEHR ; U.HARTUNG ; T.KOPTE ; V.KIRCHHOFF ; T.WINKLER. *Verfahren zum Einstellen von Schichteigenschaften*. zum Patent angemeldet, Aktenzeichen 10 2004 020 558.2. April 2004

Danksagung

Für das Gelingen der vorliegenden Dissertation möchte ich mich bei allen Kollegen bedanken, mit denen ich in den vergangenen vier Jahren zusammengearbeitet habe. Am Fraunhoferinstitut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik in Dresden sind dies vor allem die Mitarbeiter der Abteilung Glasbeschichtung um Dr. T. Kopte und Dr. U. Hartung. Neben vielen fruchtbaren Diskussionen haben sie mir vor allem die nötige Freiheit gelassen, eigene Ideen zu verfolgen. Weiterhin gilt mein Dank Frau Weigel für die prompte Beschaffung der benötigten Literatur sowie J. Kalauch für die aufmerksame Pflege und Wartung der Anlagentechnik.

Den Gutachtern Prof. Dr. E.Schultheiß, Prof. Dr. G.Bräuer und vor allem meinem Betreuer Prof. Dr. G.Gobsch danke ich für eine Vielzahl wertvoller Hinweise und für die zügige Erstellung ihrer Gutachten.

Ebenfalls nicht unerwähnt bleiben sollen die Kollegen anderer Institute, mit denen ich im Rahmen meiner Untersuchungen zusammengearbeitet habe. Das sind vor allem Dr. M. Vinnichenko vom Forschungszentrum Rossendorf sowie Dr. H. Kupfer und seine Arbeitsgruppe an der TU Chemnitz.