

3. Beschichtungsverfahren

Im Zeitalter der Mikroelektronik und ständig wachsender Miniaturisierung haben dünne Schichten stark an Bedeutung gewonnen. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Methoden zur Gasphasenabscheidung beschrieben.

3.1 Chemical Vapour Deposition – CVD

Bei den CVD-Verfahren (Abb. 12) kommt es an der Kontaktfläche zwischen erhitzter Substratoberfläche und überströmendem Gas zu einer chemischen Reaktion. Hauptanwendung finden CVD-Verfahren in der Elektronikindustrie und bei der Beschichtung von Werkzeugen und Bauteilen. Wichtige Größe bei diesen Verfahren ist neben den chemischen Eigenschaften der Komponenten die Transportkinetik, d.h. geeignete Zu- und Abfuhr der Edukte bzw. Produkte. Treffen die Atome bzw. Moleküle aus der Gasphase auf der Festkörperoberfläche auf, so werden sie, insofern sie nicht zufällig sofort einen freien Gitterplatz vorfinden, in der Regel vorübergehend schwach gebunden, bleiben aber auf der Oberfläche relativ mobil. Sie spüren zwar das periodische Gitterpotential, jedoch reicht ihre thermische Restenergie noch dazu aus, kleinere Potenzialbarrieren zu überqueren. So bewegt sich das adsorbierte Teilchen entlang einer Zufallstrajektorie auf der Festkörperoberfläche bis es einen freien Gitterplatz in Form einer Leerstelle oder Stufe vorfindet oder bis es zur Keimbildung kommt. Bei der Keimbildung handelt es sich um einen Prozess, der aus einer zufälligen Kollision zweier Adatome heraus entsteht. Dabei kommt es zur Bildung sogenannter Adsorptionskomplexe, die wiederum stärker an die Oberfläche gebunden sind als die einzelnen Adatome. An diesen Komplex können nun weitere Adatome anlagern (Abb. 13).

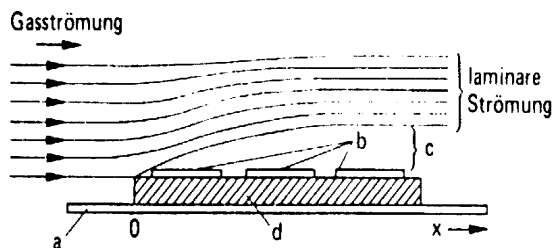


Abb. 12: CVD-Prozeß
a)Wand b)Substrate
c)Grenzschicht d)Substrathalter

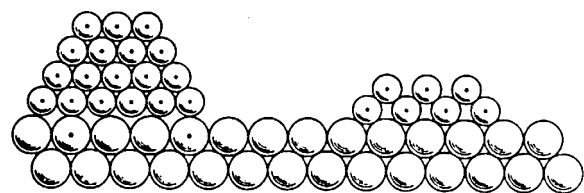


Abb. 13: Dreidimensionales
Keimwachstum (Inseln)

3.2 Physical Vapour Deposition – PVD

Die drei klassischen PVD-Methoden sind das Aufdampfen im Vakuum, das Ionenplattieren und die Kathodenzerstäubung. In den folgenden Kapiteln wird jede dieser Varianten genauer vorgestellt.

3.2.1 Aufdampfen im Vakuum

Hierbei wird das zu verdampfende Material im Vakuum erhitzt, bis der erreichte Dampfdruck die gewünschte Aufdampf- bzw. Abscheiderate ergibt. Die Erhitzung des Verdampfergutes kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Eine einfache und kostengünstige Variante, ist die Widerstandsheizung. Man nutzt z.B. Wendeln aus hochschmelzendem Wolfram bei der Herstellung von hochreflektierenden Aluminiumspiegeln. Dabei werden kleine, gebogene Aluminiumdrahtstücke in die Wolframwendel gehängt. Bei vorsichtigem Hochheizen der Wendel benetzt sich zunächst die gesamte Wendelfläche mit Aluminium, bevor schließlich durch Erhöhung des Heizstroms die Verdampfung eingeleitet wird [1].

Eine weitere sehr verbreitete Methode, um die erforderliche Energie zuzuführen, ist das Elektronenstrahlverdampfen. Aus einer Heizwendel werden dabei zunächst Elektronen glühemittiert. Die Heizung der Wendel erfolgt über ein Niederspannungs -Versorgungsnetzgerät, das nicht auf Erdpotential betrieben wird, sondern auf das Potenzial $-V_a$ einer Hochspannung gelegt wird. Auf diese Weise liegen an den Filamentstücken die Potenziale $-V_a$ bzw. $-(V_a+V_{\text{heiz}})$ an, so dass effektiv nur die Spannung V_{heiz} über der Heizwendel abfällt, das gesamte Filamentsystem aber gegen Erdpotential auf $-V_a$ liegt. Ein unmittelbar oberhalb des Filamentsystems befindliches Wehneltblech auf Erdpotential sorgt für die Beschleunigung der Elektronen. Der so extrahierte Elektronenstrahl wird nun mit Hilfe eines permanenten Magneten auf das Verdampfergut fokussiert und erhitzt dieses.

Werden sehr hohe Beschichtungsraten benötigt, so benutzt man Pierce-Kanonen. Bei dieser Variante erfolgt die Beschleunigung der Elektronen in einer echten Elektronenkanone. Typische Energiebereiche sind 20 bis 30 keV, und sehr hohe Strahlleistungen von ca. 20 bis 200 kW werden realisiert. Benötigt werden solche hohen Leistungen z.B. bei der industriellen Beschichtung von Stahlbändern mit Aluminium. Weitere Verfahren zur Verdampfung sind z.B. die Induktionsverdampfung oder Lichtbogenverdampfung. Die Energie der thermisch verdampften Teilchen und ihre Geschwindigkeit ergibt sich aus:

$$E_D = \frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} kT \quad \text{Gln. 17}$$

Die Energieverteilung der verdampften Teilchen entspricht einer Maxwellverteilung mit maximalen Energien $<1\text{eV}$ unter Vernachlässigung von Stößen mit Restgasteilchen. Die reale Energie der verdampften Teilchen ist daher in der Regel deutlich geringer.

3.2.2 Ionenplattieren

Beim Ionenplattieren erfolgt das Schichtwachstum unter ständigem Ionenbeschuss. Die verwendeten Ionen können dabei aktiv in die Schicht eingebaut werden oder zur Reinigung der Oberfläche dienen - auch Gasmische werden häufig benutzt. Das Substrat wird beim Ionenplattieren auf ein negatives Potenzial von typisch 100 V bis einige kV gelegt (Abb. 14). Als Folge werden die Ionen auf das Substrat hin beschleunigt und erzeugen dort oberflächen-nah Defekte, Störstellen, lokale Temperaturerhöhung etc. (vgl. Abb. 15 u. 16). Ein Vorteil des Ionenplattierens gegenüber dem reinen Aufdampfen besteht darin, dass die Oberfläche ständig gesputtert und damit gereinigt wird. Für eine detailliertere Beschreibung der Ion-Festkörper-Wechselwirkung sei an dieser Stelle auf Kapitel 4 verwiesen.

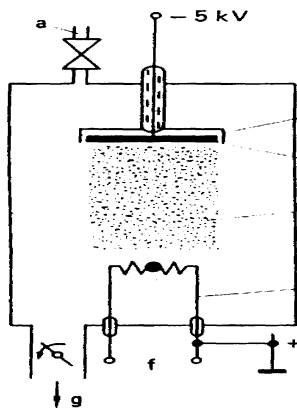


Abb. 14: Ionenplattieren

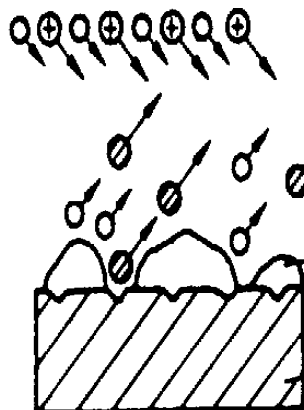


Abb. 15: Wiederzerstäuben von Schicht und Substrat

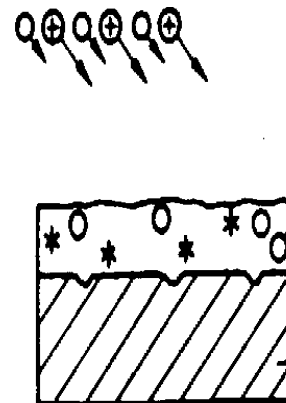


Abb. 16: Erzeugung von Defekten

3.2.3 Kathodenzerstäuben

Unter Zerstäuben versteht man das Abtragen von Oberflächen durch Bestrahlung mit energiereichen Teilchen. Die Energie dieser Teilchen verteilt sich in quasielastischen Ion-Atom- oder Atom-Atom-Stoßprozessen auf den Festkörper. Der Teil der Rückstoßteilchen, der genügend Energie besitzt, um die Bindungskräfte an der Oberfläche zu überwinden, kann das Gitter und somit den Festkörper verlassen. Ein praktisch verbreitetes Verfahren ist die DC-Diodenzerstäubung (Abb. 17).

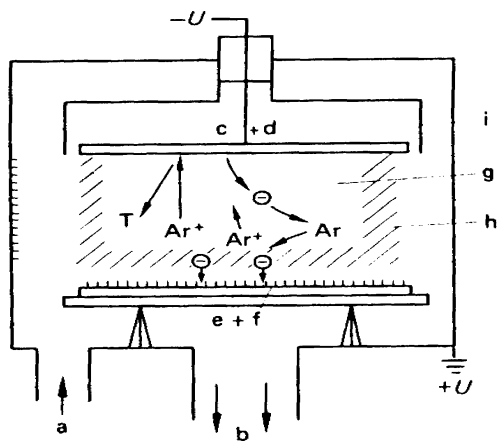


Abb. 17: DC-Diodenzerstäubung
 a) Gaszufuhr b) Pumpe c) Kathode
 d) Target e) Anode f) Schicht
 g) Kathodendunkelraum h) positive
 Säule i) Abschirmung

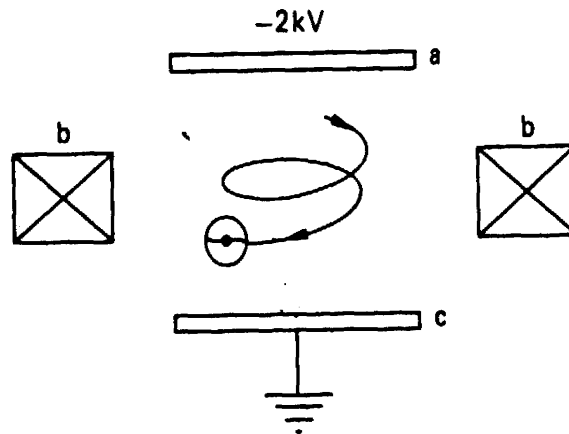


Abb. 18: Schematischer Aufbau einer DC-Sputteranlage mit Magnetfeld
 a) Kathode b) Magnetspule c) Anode

Zwischen zwei, in einigen Zentimetern Entfernung voneinander angebrachten Elektroden wird unter einem Druck von $\approx 10^{-2}$ mbar Sputtergas eine anomale Glimmentladung gezündet. Während sich bei einer normalen Glimmentladung die Elektrodenspannung mit steigendem Strom verringert, zeigt die anomale Entladung eine ansteigende Strom-Spannungs-Charakteristik. In der Nähe der Kathode werden in der „dunklen Zone“, dem sogenannten Crookes'schen Raum, über dem der größte Potenzialabfall erfolgt, die Ionen auf die Kathode beschleunigt. Die verwendeten Spannungen sind in der Größenordnung von einigen kV. Die aus der Kathode herausgeschlagenen Sekundäratome bewegen sich regellos und scheiden sich auf gegenüberliegenden Flächen ab.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in einer möglichen Kontamination der abgeschiedenen Filme mit Sputtergas. Dieser Effekt lässt sich durch Senkung des Sputtergasdrucks vermindern. Allerdings muss dann mit Hilfe eines äußeren Magnetfeldes dafür gesorgt werden, dass die Wege der ionisierenden Elektronen verlängert werden damit keine zu großen Verluste im Ionisationsgrad und folglich bei den Sputterraten auftreten (Abb. 18).

Eine Erweiterung der DC-Diodentechnik stellt die Triodenzerstäubung dar (Abb. 19). Durch das Anbringen einer weiteren, heißen Glühkathode und einer Hilfsanode, wird der Plasmaionisationsgrad erhöht. Auf diese Weise wird dem System eine zusätzliche Plasmaquelle zur Verfügung gestellt. Das Targetpotenzial hat in dieser Anordnung keinen Einfluss auf die Erhaltung der Entladung und kann verringert werden.

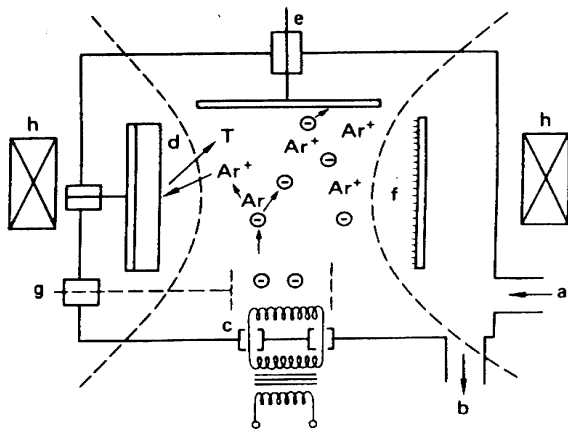


Abb. 19: Triodenanordnung

- a) Gaszufuhr b) Pumpe
 c) Glühkathode d) Target
 e) Anode f) Schicht
 g) Hilfsanode h) Magnetspule

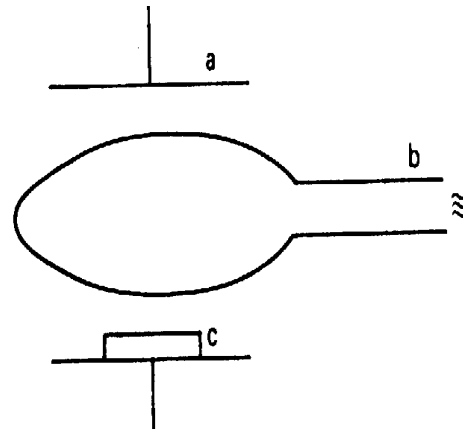


Abb. 20: HF-Prinzip

- a) Kathode
 b) Hochfrequenzspule
 c) Substrat

Bei der ebenfalls sehr verbreiteten Hochfrequenz (HF)-Zerstäubung wird das Sputtergas im hochfrequenten Feld einer Spule ionisiert. Diese Spule kann sich auch außerhalb der Entladungskammer befinden. Die Ionen werden dann in der Kammer durch ein elektrisches Feld auf das Target beschleunigt (Abb. 20).

Ein weiteres Zerstäubungsverfahren ist das Bias-Verfahren. Am Substrat ist hierbei seinerseits eine negative Vorspannung von typisch 50-500 V gegen das Plasma angelegt. Der Film wird dadurch während seines Wachstums ständig mit Sputtergas bombardiert und damit von Adsorbaten gereinigt.

Von sehr großer praktischer Bedeutung ist heute das Magnetronsputtern. Hierbei wird dem elektrischen Feld der Glimmentladung ein konstantes Magnetfeld überlagert. Als Folge bewegen sich die Ladungsträger nicht mehr parallel zu den elektrischen Feldlinien, sondern driften quer zum Magnetfeld. Die leichten Elektronen konzentrieren sich als Folge vor der Targetoberfläche, woraus sich dort eine erheblich gesteigerte Ionisationswahrscheinlichkeit für Sputtergasatome ergibt. Als Nachteil des Verfahrens ergibt sich ein ungleichförmiger Materialabtrag aufgrund der Magnetfeldgeometrie.

3.3 IBAD-Verfahren

Wegen der zugrunde liegenden physikalischen Funktionsweise, wird das IBAD (Ion-Beam-Assisted-Deposition) Verfahren von vielen Autoren in die Kategorie der PVD Verfahren eingeordnet und hier, vor allem in der älteren Literatur, als abgewandeltes Ionenplattierverfahren beschrieben. Da in dieser Arbeit das IBAD-Verfahren benutzt wurde, soll dieses

Verfahren unabhängig von einer derartigen Kategorisierung im folgenden als eigenständiges Kapitel vorgestellt werden.

Im Gegensatz zur reinen Ionenplattieretechnik, wie sie in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde, erfolgt bei der IBAD-Technik der Ionenbeschuss nicht durch Beschleunigung von Ionen aus einem über dem Substrat brennendem Plasma. Beim IBAD-Verfahren werden die Ionen von einer oder auch mehreren Ionenkanonen geliefert. Die Flexibilität bei der Prozesssteuerung während der Beschichtung wird dadurch gesteigert, dass der Verdampfungsprozess nun auch apparativ völlig entkoppelt von der Ionenstrahltechnik kontrolliert werden kann. Ohne die ebenfalls dynamisch regulierbaren Verdampfungsraten maßgeblich zu beeinflussen lässt sich durch Variation der Ionenstrahlparameter nahezu jedes Beschichtungsszenario realisieren (Abb. 21).

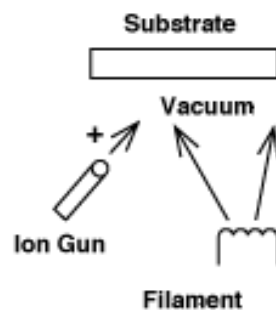


Abb. 21: Prinzip des IBAD-Verfahrens

Einschränkungen sind dabei prinzipiell nur apparativ bedingt. Durch die Verwendung einer Ionenkanone ist es auch möglich die aufwachsenden Filme aus bestimmten Winkeln und mit exakt kontrollierbarer Energie mit Ionen zu bombardieren und resultierende Effekte zu studieren.

Eine zentrale Rolle spielt der Parameter I/A , der das Verhältnis von Ionen zu Atomen am Substrat beschreibt :

$$\frac{I}{A} = \frac{\Phi_{Ion}}{\Phi_{Atom}} = \frac{V_{mol} \cdot j_{Ion} \cdot \cos \beta}{e \cdot N_a \cdot R \cdot \cos \alpha} \quad \text{Gln. 18}$$

e : Elementarladung

N_a : Avogadrozahl

V_{mol} : Molvolumen Verdampfergut

j_{ion} : Ionenstromdichte

R : Aufdampftrate

α, β : Winkel der Atome bzw. Ionen mit der Substratnormalen

Je nachdem, ob die verwendeten Ionen aktiv in die Schichtsysteme eingebaut werden, oder zur Modifikation von Schichteigenschaften dienen, bezeichnet man die Prozesse als reaktive-

bzw. nicht reaktive IBAD-Prozesse. So lassen sich in nicht reaktiven Prozessen vielfältig Schichteigenschaften wie z.B. Schichtspannungen, Haftung, Korrosionsverhalten und Härte modifizieren. Als Beispiele für reaktive IBAD-Prozesse lassen sich z.B. die Nitrierung von Titan oder Bor zu Hartstoffschichtsystemen TiN bzw. c-BN anführen [81, 82]. Sehr häufig finden auch Gemische aus reaktiven und nichtreaktiven (meist Edelgasen) Ionen Anwendung. Etwas problematisch gestaltet sich hierbei allerdings die Verwendung des Parameters (I/A) . Da die Ionenstromdichten meist absolut und nicht massenselektiv mit Faraday-Cups bestimmt werden, bleiben die Anteile reaktiver und nichtreaktiver Ionen im Strahl letztlich unbestimmt und es lässt sich nur ein absoluter Wert $(I/A)_{\text{total}}$ angeben. Eine Abschätzung der jeweiligen Ionenanteile über die Mengenverhältnisse der in die Ionenquelle eingeleiteten Gase ist nicht unproblematisch. Aufgrund verschiedener Ionisationswahrscheinlichkeiten der Komponenten und der sehr komplexen Chemie im Plasma ist nicht ad hoc davon auszugehen, dass die Gasverhältnisse einen Schluss auf die Verhältnisse der Ionen im Strahl zulassen.