

Beschichtungstechnik

Aufdampfen von Metallen im Hochvakuum und Bestimmung der Schichtdicke

1. Versuchsziel

- Kennenlernen einer Hochvakuumbedampfungsanlage und deren Bedienung
- Aufdampfen einer metallischen Schicht durch thermisches Verdampfen aus der Schmelze
- Bestimmung der Schichtdicke in Abhängigkeit von Prozeßparametern

2. Grundlagen

Mit der industriellen Fertigung von vakuum erzeugenden Anlagen fand die Vakuumtechnik ab 1955/60 eine zunehmende Anwendung in Forschung, Technik und Produktion.

Das Aufdampfen dünner Schichten im Vakuum fand hauptsächlich Anwendung in der Optik (Vergütung von Linsen, Spiegeln u.a.) und zur Herstellung elektronischer Bauelemente (Metall- und Isolatorschichten).

Die Techniken der Erzeugung dünner Schichten im Hochvakuum sind heute Bestandteil der sogenannten Hochtechnologien in der Mikroelektronik zur Herstellung mikro- und optoelektronischer Bauelemente.

2.1 Druck

Die physikalische Größe Druck ist definiert als Quotient aus Kraft der F und der Fläche A , auf die diese senkrecht wirkt:

$$p = \frac{F}{A}$$

Die in der Vakuumtechnik betrachteten Gas- und Dampfdrücke sind diejenigen Drücke, die ein nicht strömendes Gas oder ein nicht strömender Dampf auf eine Fläche ausüben (Dampf ist Materie im gasförmigen Aggregatzustand, die in dem interessierenden Druck-Temperaturbereich kondensieren kann). In einem Gemisch von Gasen liegen Partialdrücke vor (p_i). Nach dem Daltonschen Gesetz ergibt sich der Totaldruck additiv aus den Partialdrücken der Komponenten:

$$p = \sum p_i$$

In der Vakuumtechnik wird der Begriff Druck allgemein als Totaldruck verwendet. Die Maßeinheit des Druckes ist Newton je m^2 bzw. nach dem Internationalen Einheitssystem (SI) die Einheit Pascal:

$$1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ Pa}$$

Gebräuchliche alte Maßeinheiten waren u.a.:

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{Torr} = 1,333224 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$$

2.2. Vakuumbereiche

Vakuum ist der thermodynamische Zustand in einem gas- bzw. dampferfüllten Raum bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks. Damit ist die obere Druckgrenze nicht exakt festgelegt. Für die Praxis gelten $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($\approx 760 \text{ Torr}$). Der Druckbereich des Vakuums umfaßt einen Bereich von über 15 Zehnerpotenzen (kleinster Druck unter 10^{-10} Pa). In der Praxis werden folgende Vakuumbereiche unterschieden:

Vakuumbereich	Druck (Pa)	Teilchen je cm^3
Großvakuum	$1 \times 10^5 - 1,33 \times 10^2$	$10^{19} - 10^{16}$
Vorvakuum (VV)	$1,33 \times 10^2 - 1,33 \times 10^{-1}$	$10^{16} - 10^{13}$
Hochvakuum (HV)	$1,33 \times 10^{-1} - 1,33 \times 10^{-4}$	$10^{13} - 10^{10}$
Ultrahochvakuum (UHV)	$< 1,33 \times 10^{-4}$	$10^{10} - 10^4$

Die mittlere Teilchendichte n ergibt sich aus der Teilchenanzahl N im Volumen V :

$$n = \frac{N}{V} [\text{cm}^{-3}]$$

Die mittlere freie Weglänge λ ist die im Durchschnitt von den Teilchen zurückgelegte Wegstrecke ohne einen Zusammenstoß mit einem anderen Teilchen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi (2a)^2 n} [\text{cm}]$$

a - Teilchendurchmesser (cm)

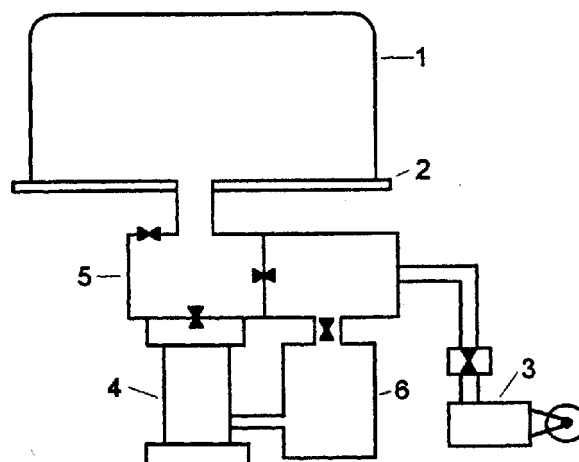
Die mittlere freie Weglänge beträgt bei einem Druck von $1,33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$) etwa 500mm.

2.3. Bedampfungsanlage

Die Grundbestandteile einer Bedampfungsanlage sind:

- Rezipient (Vakuumglocke) (1)
- Rezipienttenteller (2)
- Vorvakuumpumpe (3)
- Hochvakuumpumpe (4)
- Programmventil (5)
- Vakuumgefäß (6)
- Stromversorgungsteil
- Hochspannungsteil

Prinzipieller Aufbau:



2.4. Der Aufdampfprozeß

Die Herstellung dünner Schichten erfolgt durch Verdampfen bzw. Sublimation einer oder mehrerer Substanzen im Hochvakuum und Kondensation dieser Substanzen auf dem Substrat. Um Substanzen zu verdampfen, gibt es zahlreiche Verfahren, z.B.:

- Das Thermische Verdampfen:
Die Substanz wird von einem durch Stromdurchfluß erhitzten W- oder Mo-Heizer verdampft bzw. ein Draht des zu verdampfenden Materials wird durch Stromdurchfluß soweit erhitzt, bis er sublimiert.
- Das Flash-Verdampfen:
Die gekörnte Substanz fällt auf einen stark erhitzten W- oder Mo-Heizer und verdampft explosionsartig.
- Die Elektronenstrahlverdampfung:
In einem wassergekühlten Tiegel wird die Substanz in Zylinderform eingebracht und mittels Elektronenstrahl zum Verdampfen gebracht.
- Sputtern:
Durch ein Hochspannungsfeld werden Argonionen in einem Vakuum von ca. $1,33 \times 10^{-1}$ Pa erzeugt und auf die als Kathode geschaltete Verdampfungssubstanz (Target) beschleunigt. Dort werden Atome der Verdampfungssubstanz aus dem Gitterverband geschlagen, die als neutrale Teilchen verdampfen.

Die Eigenschaften (elektrische, mechanische, optische) der aufgedampften dünnen Schicht sind abhängig von dem Ordnungs- und Strukturzustand der Atome in der Schicht. Von Einfluß sind:

- Aufdampfmaterial und dessen Reinheit
- Verdampfungsgeschwindigkeit
- Aufdampfverfahren
- Restgase
- Substratmaterial und Reinheit der Oberfläche
- Aufdampfrate u.a.

Um Aufdampfschichten mit reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten, müssen die Aufdampfbedingungen besonders konstant gehalten werden.

Nach Beendigung des Aufdampfprozesses treten in der Schicht Eigenschaftsveränderungen durch Ordnungs- und Sorptionsprozesse ein. Bei den Ordnungsprozessen handelt es sich um Zustandsänderungen in Richtung energieärmerer Zustände, stärkerer Bindung, geringerer Spannungen. Umfang und Geschwindigkeit dieser Änderungen sind materialabhängig und werden vom Zustand der Schicht zum Zeitpunkt der Beendigung des Beschichtungsprozesses bestimmt, d.h. vom Grad der Unordnung und vom thermischen Zustand der Schicht.

Durch das Belüften nach der Beschichtung wird die Schichtoberfläche der Atmosphäre ausgesetzt. Die Anzahl der Stöße der Luftmoleküle auf die Schichtoberfläche erhöht sich dadurch pro Zeiteinheit auf mehr als 7 Zehnerpotenzen. Durch Adsorption lagern sich auf der Schichtoberfläche mehrere Atomlagen dicke Gas- und Dampfschichten auf und es kommt zur Absorption der in die Schicht hinein diffundierten Atome und Moleküle, die auch festere Bindungen mit Schichtatomen eingehen.

Durch Temperung nach dem Beschichten wird ein beschleunigter Ablauf dieser Änderungen erreicht und damit eine Stabilisierung der Schichteigenschaften.

- Adsorption: Bindung von Gasanlagerungen auf der Schichtoberfläche
- Absorption: Bindung von Gas im Volumen
- Desorption: Abgabe von absorbierten Teilchen
- Permeation: Gasdurchtritt über Adsorption-Diffusion-Desorption von der Atmosphäre in Richtung Vakuum
- Diffusion: durch Konzentrationsunterschiede verursachte (Triebkraft) Bewegung von Atomen in Festkörper oder Flüssigkeiten

2.5. Vorgänge bei der Schichtbildung

Mit dem Auftreffen eines Atoms auf die Substratoberfläche können drei Fälle angenommen werden:

- Kondensation
Das Atom wird adsorbiert und bleibt auf der Substratoberfläche haften (im Kristallgitter eingebaut).
- Adsorption
Das Atom wird adsorbiert, kehrt nach einer bestimmten Zeit in den Zustand der Gasphase zurück.
- Rückverdampfung
Das Atom "prallt" von der Substratoberfläche sofort ohne Adsorption ab.

Von diesen Vorgängen ist die Kondensation der häufigste Fall, Adsorption ist unter bestimmten Bedingungen möglich (z.B. abhängig von der Substrattemperatur), Rückverdampfung ist unwahrscheinlich.

Mit der Kondensation der ersten Atome bilden sich in Abhängigkeit vom Substratmaterial, dessen Oberflächenstruktur und Temperatur und der Aufdampftrate Keime in unterschiedlicher Anzahl. Diese Keimbildung ist für den nachfolgenden Schichtwachstumsprozess sehr entscheidend.

Im Fortgang des Aufdampfprozesses wachsen diese Keime, lagern sich um, wobei es zur Auflösung kleinerer Keime zugunsten der größeren kommt. Dadurch entstehen Inseln. Bei weiterer Kondensation wachsen diese Inseln und es kommt zur Brückenbildung, die schließlich zur vollkommenen Bedeckung der Substratoberfläche mit der Schicht führt.

2.6. Schichtdickenbestimmung

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung des Beschichtungsprozesses ist die Schichtdicke bzw. deren Änderung pro Zeit, die Wachstumsrate. Schichtdickenmessungen können in-situ (d.h. während des Schichtwachstums) oder ex-situ (nach der Beschichtung) durchgeführt werden, wobei bei allen in-situ Verfahren über die Wachstumsrate die Schichtbildungsprozesse charakterisiert werden können. Darüberhinaus unterscheidet man direkte und indirekte Methoden:

Direkte Methoden sind z.B.:

- Stylos-Methode oder Abtaststift:

Die Oberfläche wird mechanisch abgetastet. Diese Methode ist für alle Schichten geeignet und erlaubt die Messung von Schichtdicken größer als 0,5 nm.

- Licht- oder Elektronenmikroskop:

Direkte Vermessung der Schichtdicke im Lichtmikroskop durch Fokussierung auf Schicht oder Substrat (nur für Schichtdicken größer 1 µm möglich). Direkte Beobachtung einer Bruchfläche im REM (Rasterelektronenmikroskop) oder eines Dünnschnittes im TEM (Transmissionselektronenmikroskop). Geeignet für alle Schichten mit Schichtdicken zwischen 400nm bis 5 mm im REM und zwischen 4 nm bis 0,5 mm im TEM (photographische Auswertung, Vermessung).

Zu den indirekten Methoden zählen elektrische, optische und gravimetrische Methoden sowie Methoden, die auf Strahlungsmessung beruhen, z.B.:

- Messungen des Widerstandes:

Bei gleichzeitiger Messung (in-situ) des Widerstandswertes einer leitenden Schicht kann die Schichtbildung (s.o.) verfolgt werden. Erst ab dem Zeitpunkt der Brückenbildung ist ein sehr hoher Widerstand meßbar, der dann kurzzeitig sehr schnell und steil abfällt und ab dem Zeitpunkt der Bildung einer geschlossenen Schicht einen flachen Verlauf hat. Geeignet für metallische Schichten auf nichtleitendem Substrat.

- Kapazitätsmessungen:

Diese Methode eignet sich für dielektrische Schichten auf leitendem Substrat. Es wird eine Gegenelektrode aufgebracht und die Kapazität gemessen.

- Wirbelstrommessungen:

Es wird die Schwächung des magnetischen Feldes einer Testspule gemessen, die durch Wirbelströme in der zu messenden Schicht verursacht wird. (Geeignet für NE-Schicht auf Isolator oder umgekehrt, Schichtdicken von 4nm bis 5µm sind meßbar)

- Optische Methoden beruhen auf der Messung der Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Photometer-Methode) bzw. auf der Ausnutzung von Interferenzerscheinungen (Vielstrahl-Interferenzverfahren, Interferometer mit Licht- oder Röntgenstrahlen) oder auf Polarisationserscheinungen (Ellipsometrie). Siehe dazu weiterführende Literatur (Abschnitt 5).

Eine einfache (zerstörungsfrei, geeignet für alle Schichten) Möglichkeit die Schichtdicke unter Ausnutzung von Interferenzerscheinungen zu messen ist mit dem Interferenz-Lichtmikroskop gegeben. Es arbeitet nach dem Mehrstrahlverfahren. Nach Aufspaltung des Lichtes an einem semi-transparenten Spiegel gelangen mehrere Strahlen zur Interferenz. Dazu müssen die interferierenden Strahlen sehr nahe beieinander liegen. Mit einem minimalen Abstand zwischen dem semi-transparentem Spiegel und der Oberfläche der Schicht und einer geringen Neigung beider Flächen zueinander wird dieses erreicht. Es werden kontrastreiche Interferenzstreifen erzeugt, d.h. sehr schmale mit steilem Intensitätsverlauf. Die Schichtdicke ist dann an einer Stufe durch (Parallel-) Verschiebung der Interferenzstreifen zu erkennen und ergibt sich nach folgender Formel:

$$d = n \frac{\lambda}{2}$$

mit n - Verschiebung der Interferenzstreifen als Vielfaches (bzw. Bruchteil) eines Streifenabstandes, λ - Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Lichtes.

- Gravimetrische Methoden, Mikrowägung:

Diese Methoden können ex-situ und in-situ durchgeführt werden und beruhen auf der Messung der sich ändernden Masse m der wachsenden Schicht auf der Fläche A und mit der bekannten Dichte ρ . Die Schichtdicke wird über folgenden Zusammenhang berechnet:

$$d = \frac{m}{A\rho}$$

In Abhängigkeit von der Größe der Substratoberfläche und der Dichte der Schicht können Schichtdicken größer als 1 nm gemessen werden.

Methoden unter Ausnutzung von Strahlungsmessungen sind z.B:

- Röntgenfluoreszenzmessungen:

Hierbei wird die Schicht mit polychromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und die charakteristische Röntgenstrahlung aus der Schicht wird analysiert. Bei Messungen an der Atmosphäre muß die Ordnungszahl der Elemente der zu untersuchenden Schicht größer als 22 sein und deutlich verschieden von der des Substrates.

- β -Strahlenrückstreuung:

Beschuß der Schicht mit β -Strahlen einer radioaktiven Quelle und Messung der Rückgestreuten β -Teilchen.

Eine in der Technik häufig angewendete indirekte Methode zur in-situ Bestimmung der Schichtdicke und der Wachstumsrate ist die Schwingquarzmethode:

Diese Methode beruht auf der Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes (wird gleichzeitig mitbeschichtet), wenn eine Schicht aufwächst (siehe auch weiterführende Literatur). Durch Differenzieren des Meßsignals wird die Aufwachsrate zugänglich. Mit kommerziell verfügbaren Geräten können Schichtdicken im Bereich 0,1 nm bis 100 μm und Schichtdickenraten zwischen 0,01 und 100 nm s^{-1} laufend digital angezeigt werden.

3. Versuchsdurchführung

Nach Inbetriebnahme der Aufdampfanlage B30 (Bedienungsanleitung) sind die notwendigen Einbauten am Rezipiententeller und den Stromdurchführungen zu befestigen und mit den Substraten und den Verdampfern zu beschicken. Nach dem Aufdampfen der Schichten sind Messungen der Schichtdicke durch Mikrowägung und Interferenzmikroskopie durchzuführen.

3.1. Vorbereitungsarbeiten

Es sind zu reinigen

- Mehrere Glassubstrate mit Tetrachlorkohlenstoff, Azeton, Alkohol (staubfrei) im Ultraschallbad
- Die Aufdampfmasken mit Zellstoff und Azeton

Es ist vorzubereiten

- Das zu verdampfende Material wird mit unterschiedlicher Masse abgewogen
- Die Glassubstrate werden in die Masken eingesetzt und positioniert
- Die Einbauten für den Rezipienten: Befestigung der Verdampfer und Masken im Rezipienten
- Die Substrate müssen vor dem Beschichten mit der Mikrowaage gewogen werden.

3.2. Durchführung der Verdampfung

Vor dem Bedampfen im Hochvakuum wird eine Glimmreinigung durchgeführt zur Erzielung einer besseren Haftfestigkeit.

Das Aufdampfen der Metallschicht erfolgt nach dem Erreichen des Hochvakuums durch Einschalten des Stromes durch den Verdampfer. Dabei ist die Blende zunächst noch vor dem Substrat. Nach dem Aufschmelzen des Metalls und einer kurzen Vorverdampfzeit (Verdampfen leichtflüchtiger Verunreinigungen) wird die Blende geöffnet und das Substrat bedampft bis das zu verdampfende Material verbraucht ist. Es werden mehrere Substrate mit unterschiedlicher Menge Metall beschichtet (unterschiedliche Schichtdicke).

3.3. Schichtdickenbestimmung

Die erzielten Schichtdicken sind durch Wägen zu ermitteln (mindestens sechs unabhängige Wägungen mit Mittelwertbildung, Mikrowägung!) sowie mittels Messung des spezifischen Widerstandes (Vierpunkt-Methode). Die Messergebnisse sind zu vergleichen und hinsichtlich ihrer Fehlergrenzen zu interpretieren.

3.4. Abschlussarbeiten

Nach Beendigung der Arbeiten ist der Rezipient und die verwendeten Hilfsmittel zu reinigen und der Rezipient zu schließen.

3.5. Hinweise zur Arbeit an der Aufdampfanlage

- Die Bedienungsanleitung ist strikt einzuhalten.
- Unregelmäßigkeiten und Störungen sind sofort den Verantwortlichen mitzuteilen.
- Die Innenteile des Rezipienten müssen staub- und fettfrei sein. Sie dürfen nicht mit ungeschützten Händen angefaßt werden.
- Der Rezipient darf nie länger als nötig offen stehen.
- Der Gummiring der Rezipientenglocke darf nicht mit Lösungsmitteln gereinigt werden.
- Vor dem Aufsetzen der Rezipientenglocke sind die Dichtflächen des Rezipiententellers und der Gummiring trocken abzuwischen.

4. Aufgabenstellung

- Es sind mindestens zwei Substratplättchen zu bedampfen mit unterschiedlicher Masse des eingesetzten Verdampfungsmaterials.
- Die Schichtdicke ist jeweils durch Mikrowägung vor und nach dem Beschichten zu ermitteln. Theoretische Zusammenhänge siehe oben.
- Zu den Meßergebnissen ist ein Protokoll anzufertigen und die Ergebnisse sind im Zusammenhang mit den Aufdampfbedingungen zu diskutieren.

5. Literatur

R.A. Haefner
Oberflächen- und Dünnschichttechnologie
Springer Verlag, 1987

W. Pupp, H.K. Hartmann
Vakuumtechnik
C. Hanser Verlag München/Wien, 1991

H. Frey, G. Kienel
Dünnschichttechnologie
VDI Verlag Düsseldorf, 1987