

Praktikum Chemie Anorganischer Materialien
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen
Technische Universität München SS 2004

Darstellung und Charakterisierung fester Stoffe

Oliver Gobin

7/8/9 Juli 2004

Betreuer:

Prof. Dr. Dr. h.c. Stan Veprek,
Dr. Maritza G.J. Veprek-Heijman,
Dr. Hans Dieter Männling

Inhaltsverzeichnis

1	Darstellungsmethoden superharter nanostrukturierter Schichten	1
1.1	Definition der Festigkeit und Härte von Materialien	1
1.2	Harte und superharte Materialien	3
1.3	Harstoff-Beschichtungen	3
1.3.1	Motivation und Entwicklung	3
1.4	CVD - Chemical Vapour Deposition	5
1.4.1	Einleitung	5
1.4.2	Thermodynamik und Kinetik	5
1.4.3	Reaktortypen und Betriebsweisen	6
1.4.4	Plasma enhanced Chemical Vapour Deposition	6
1.5	PVD - Physical Vapour Deposition	8
1.5.1	Einleitung	8
1.5.2	Das Verfahren	8
1.5.3	Aufbau	9
2	Nanoindentation - Mikrohärtmessung	10
2.1	Einleitung	10
2.2	Mikrohärtmessung	10
3	Oberflächenanalytik	13
3.1	Einleitung	13
3.2	Erzeugung von Röntgenstrahlung	13
3.3	XRD - Röntgendiffraktometrie	15
3.3.1	Das Bragg-Gesetz	15
3.3.2	Beugungsverfahren	17
3.3.3	Linienverbreiterung aufgrund von Kristallitgröße und Spannungen	17
3.3.4	XDR Spektrum einer TiN Schicht	18
3.4	XPS, AES - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	19
3.4.1	Einleitung	19
3.4.2	Beispiel eines Gold XPS Spektums	20
3.4.3	XPS Spektren von nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ Schichten	21
3.5	REM, EDX - Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse	22
3.5.1	Einleitung	22
3.5.2	Analyse von TiN CVD Beschichtungen mittels REM+EDX	23
3.6	FTIR und UV-Vis Spektroskopie	25
3.6.1	Fourierspektroskopie	25
3.6.2	Infrarot Absorptions Spektroskopie	25
3.6.3	FTIR Oberflächenuntersuchung von Si-Wafern	26
3.6.4	UV-Vis Spektroskopie	27

1 Darstellungsmethoden superharter nanostrukturierter Schichten

1.1 Definition der Festigkeit und Härte von Materialien

Als Härte eines Materials bezeichnet man die Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen eines anderen Festkörpers. Je höher der Widerstand ist, desto geringer ist die plastische Verformung, was eine höhere Härte bedeutet.

Aus der obigen Definition von Härte wird bereits deutlich, dass es nicht möglich ist eine absolute Härte zu definieren, die für alle Materialien Gültigkeit hat, dies führte dazu, dass verschiedene Härteskalen eingeführt wurden. Die naturwissenschaftlichen Härteangaben sind üblicherweise in Vickershärte angegeben (Einheit: Pa). Genau definierte Verfahren zur Härtemessung ergeben mehr oder weniger gut miteinander vergleichbare Härteangaben. In Abschnitt 2 wird auf Mikro- und Nanohärtemessverfahren etwas näher eingegangen.

Die Widerstandsfähigkeit eines Materials ist gegeben durch das Youngscher Modul (Elastizitätsmodul), welches sich aus der zweiten Ableitung der Bindungsenergie E_b einer Bindung ergibt:

$$E_Y = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{d^2 E_b}{d(a/a_0)^2} = \frac{d^2 E_b}{da^2} \cdot a_0^2 \quad (1)$$

mit der Dehnung $\epsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$, der Spannung σ , der Bindungslänge a und der Bindungslänge im Gleichgewicht a_0 .

Die Potentialkurve, die die Bindungsenergie als Funktion der Bindungslänge darstellt, ist daher ein wesentliches Kriterium für ideale, einkristalline Härte. Sie setzt sich aus einem Abstoßenden und einem Anziehenden Anteil zusammen. Bekannte Näherungen sind das Morse-Potential (exponentielle Näherung) oder das Lennard-Jones-Potential (Potenzenansatz). Beim Lennard-Jones-Potential geht beispielsweise die Abstoßung der Orbitalhüllen zu r^{-12} und die Anziehung zu r^{-6} ein. Dadurch durchläuft die Energie ein Minimum, bzw. die Bindungskraft (dE_b/da) ein Maximum (Abb. 1). Die Potentiale beschreiben allerdings nur zweiatomige Wechselwirkungen, keine weitreichenden Wechselwirkungen. Sogenannte Einbettpotentiale berücksichtigen den Einfluß aller Atome. Für die qualitative Beschreibung der Eigenschaften reichen allerdings diese zweiatomige Potentiale aus.

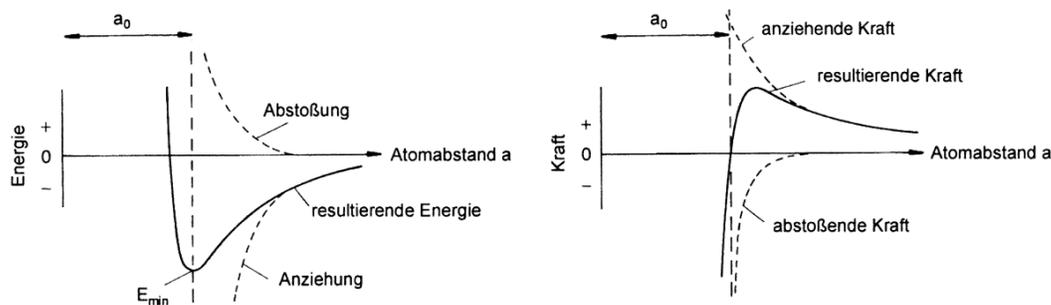


Abbildung 1: Atomare Potentialkurven

Ein Material mit einem großen Bindungsenergieminimum und einer geringen Bindungslänge besitzt daher eine starke interatomare Anziehungskraft und wird eine hohe Härte haben. Auch sollte die Anzahl der Bindungen möglichst hoch sein, da jede Bindung die Anziehungskraft

erhöht. Eine geringe Bindungslänge haben Atome mit kleinen Atomradien, was einer kleinen Ordnungszahl entspricht. Außerdem muss die Koordinationszahl hoch sein, daher hat Diamant eine so extrem hohe Härte.

Der nächste Schritt zur Beschreibung von Härte, ist die räumliche Anordnung aller Atome. D.h. die nähere Betrachtung des Raumgitters, seiner Basis, der daraus resultierenden Gleitebenen und der Bindungswinkel. Energetisch günstige Bindungswinkel bedeuten, dass eine hohe kritische Schubspannung an ein Material angelegt werden muss, damit die Gleitebenen anfangen voneinander abzugleiten. Dabei ist die plastische Deformation eines idealen Kristalls am leichtesten durch Scherung auszulösen. Die kritische Scherungsspannung, auch kritische Schubspannung σ_c genannt, ist daher für das Abgleiten der Netzebenen verantwortlich.

Es gilt für die ideale Festigkeit eines Kristalls:

$$\sigma_c^{(\text{kristall})} \approx 0,1 \cdot G = 0,1 \cdot \frac{E_Y}{2(1+\nu)} \quad (2)$$

mit dem Schubmodul G und der Poissonzahl ν .

Die ideale Festigkeit lässt sich auch direkt aus dem Bindungspotential berechnen:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E_Y \cdot \gamma_S}{a_0}} \quad (3)$$

mit der Oberflächenenergie γ_S und dem Gleichgewichtsabstand der Bindung.

Die kritische Schubspannung bezeichnet also den Beginn des Abgleitens. Dies gilt jedoch nur für harte Materialien, die nicht schon vor einer Verformung von 0,1 % durch Sprödbruch (Rißbildung) brechen.

Die *Griffith-Theorie* beschreibt die kritische uniaxiale Spannung bei dem ein planarer Riß der Größe $2a$ in einem spröden Material wie Glas oder Keramik sich mit dem Youngschen Modul E_Y und der Oberflächenenergie γ_S verbreitet:

$$\sigma_c^{(\text{riss})} = \text{Const.} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_Y \cdot \gamma_S}{\pi a}} \quad (4)$$

Wird die Risslänge a gleich oder kleiner dem Bindungsabstand a_0 , nähert man sich der idealen Härte an (Gleichung 3).

Für reale Kristalle müssen makrokristalline Strukturen, wie Körner, Versetzungen oder Phasen berücksichtigt werden. Hier gilt grundsätzlich, dass kleinere Körner zu höheren Korngrenzen führen, welche eine Rißfortpflanzung beeinflussen, bzw. stoppen können. Der Zusammenhang der Erhöhung der kritischen Schubspannung mit wachsender Kornfeinheit beschreibt die *Hall-Petch Beziehung*:

$$\sigma'_c = \sigma_c + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (5)$$

mit der neuen kritischen Schubspannung σ'_c , dem Korndurchmesser d und dem Widerstand k der Korngrenzen (Einheit: $\text{N/m}^{3/2}$).

Die Hall-Petch Beziehung ist eine semi-empirische Beziehung und gilt nicht für unendlich kleine Körner. Ab einer Korngröße von etwa 20 nm sinkt die kritische Schubspannung wieder, man spricht von einem negativen Hall-Petch Effekt.

1.2 Harte und superharte Materialien

Als 'superhart' werden Materialien mit Vickershärten von über 40 GPa bezeichnet. Zum Vergleich besitzt Diamant eine richtungsabhängige, anisotrope Härte von 80 bis 110 GPa. Man unterscheidet intrinsisch superharte Materialien, wo die Härte vom Material an sich abhängt und extrinsisch superharte Materialien, wo sie von der Mikrostruktur bestimmt ist.

Beispiele für intrinsisch superharte Materialien sind Diamant und kubisches Bornitrid (c-BN) ($H_v \approx 48$ GPa), zu den extrinsisch superharten Materialien zählen alle polykristallinen Kombinationen der Elemente C, B, Si, N. Beispielsweise PCBN (polykristallines c-BN).

Dagegen haben Hartmetalle 'nur' Vickershärten von bis zu etwa 20 GPa, dazu gehört das bekannte WIDIA ('Wie Diamant'), das durch Sintern von Wolframcarbid-Granulat mit Cobalt und teilweise auch Nickel und Titan, möglichst bei der eutektischen Zusammensetzung und Temperatur, entsteht. Ein weiterer Hartstoff ist Siliziumcarbid, welcher eine hervorragende Schleifwirkung besitzt, was 1981 von E.G. Acheson erkannt wurde. Siliziumcarbid wird aufgrund seiner Härte, die zwischen der von Korund (Al_2O_3) und Diamant liegt (ca. 26 GPa), auch Carborundum genannt. Die Baueinheiten der Kristallstruktur sind $SiC_{4/4}$ -Tetraeder Schichten, wobei etwa 200 Polytypen existieren. Zwei davon haben beispielsweise Zinkblende (diamantähnlich, kubisch) und Wurzit (hexagonal) Struktur. Die anderen 200 unterscheiden sich teilweise erst in der 30. Stapelfolge. Dargestellt wird SiC bei ca. 2000 bis 2500 °C aus Quarzsand und Kohle und ist ein ausgezeichneter Halbleiter, der beständig gegen hohe Temperaturen ist. Da die Herstellung allerdings sehr teuer ist, wird SiC als Halbleiter nur im militärischen Bereich eingesetzt.

Harstoff-Beschichtungen sind einige nanometer dicke Schichten, die auf ein Trägermaterial aufgebracht werden und verleihen dem Trägermaterial, der z.B. WIDIA sein kann, verbesserte Eigenschaften. Sie werden durch Gasabscheidung dargestellt, das Plasma-CVD sowie das PVD Verfahren soll später näher besprochen werden. Die wichtigsten Beschichtungen sind Titanitrid und Titanaluminonitrid. Es können auch mehrere Schichten gestapelt oder unterschiedliche Phasen erzeugt werden, was dann als Nanokomposite bezeichnet wird. So ist es möglich Härten zu erreichen, die an der Härte vom Diamant und teilweise sogar darüber liegen.

1.3 Harstoff-Beschichtungen

1.3.1 Motivation und Entwicklung

Die Motivation für superharte Nanobeschichtungen liegt in der Möglichkeit ein einfach und relativ billig zu bearbeitendes Material (z.B. Stahl, WIDIA) durch eine Beschichtung zu einem superharten Material mit hervorragenden Eigenschaften bei bedeutend erhöhter Lebensdauer zu erhalten.

Die wichtigsten Verbesserungen durch Hartstoffschichten sind die folgenden:

- Verbesserte chemische Beständigkeit gegen den zu bearbeitenden Werkstoff
- Verhinderung von Kaltverschweißungen
- Temperaturwechselbeständigkeit
- Erhöhte Schlagfestigkeit

- Erhöhte Abtriebsfestigkeit

Daraus folgt im Betrieb eine erhebliche Verlängerung der Standzeiten und Gebrauchsdauern der beschichteten Systeme.

Entscheidend beigetragen bei der Weiterentwicklung der Hochleistungsbeschichtungen war die Suche nach Materialien mit verbesserter Temperaturbeständigkeit an oxidierender Atmosphäre. Genau dies ist ein Nachteil von WIDIA, da beim schnellen Bearbeiten von Stahl der Kohlenstoff vom WC in den heißen Stahlspänen gelöst wird. WIDIA ist daher nur Oxidationsbeständig an der Luft bis etwa 450 °C. Als Lösung hat man eine TiC Beschichtung aufgebracht, was die Temperaturbeständigkeit verbesserte. Der Kohlenstoff vom Titancarbid wird jedoch noch immer relativ leicht gelöst, so ist man auf Titanitrid gestoßen, welches erst bei etwa 700 °C oxidiert und somit deutlich besser für Werkzeugteile mit hoher Temperaturbeanspruchung geeignet ist. TiN wird für hochwertige Bohrköpfe, Fräser, Schneideplatten und ähnliches verwendet.

Lange Zeit war TiN das beliebteste Beschichtungsmaterial, was auch an seiner goldähnlichen Farbe lag, durch welche TiN als qualitativ hochwertig eingestuft wurde, während andere Beschichtungen wie AlTiN, die nicht so hochwertig erscheinen, nicht akzeptiert wurden. Dabei liegen die Eigenschaften von AlTiN noch deutlich über denen von TiN. AlTiN weist eine höhere Oxidationsbeständigkeit, eine höhere Härte von etwa 30 GPa (TiN: 20 - 25 GPa) und deutlich verbesserte Verschleissfestigkeit auf, wobei die Eigenschaften abhängig von Anteilen der Elemente sind und sich so für bestimmte Einsatzbereiche optimieren lassen.

Die nächste Verbesserungsstufe sind die mehrschicht Heterostrukturen. Hier werden sehr dünne Schichten (kleiner 10 nm) kombiniert, die aus Materialien mit sehr unterschiedlichen elastischen Moduli bestehen. Dadurch kann eine Versetzung in einem Material mit niedrigem E-Modul nicht die Grenzschicht überwinden und ist somit gestoppt, ohne einen Mikroriss auszulösen. Auch ist damit die Versetzungsmultiplikation gestoppt. Daher ist die plastische Härte stark gegenüber der Einzelhärten erhöht. Scharfe Phasengrenzen im Nanometerbereich herzustellen war allerdings lange sehr schwierig, so dass die von Koehler 1971 vorgeschlagene Methode erst in den letzten Jahren praktisch umgesetzt wurde. Über Abscheidemethoden wie CVD und PVD ist es möglich mehrere nanometer dicke Schichten mit scharfen Phasengrenzen übereinander abzuscheiden.

Durch sogenannte Nanokomposite erreicht man Härten von bis zu 100 GPa, was denen von Diamant entspricht. Ein aktuelles Nanokomposit besteht aus nanokristallinen Titanitrid (nc-TiN) in einer amorphen α -Si₃N₄ Matrix. Dargestellung erfolgt bei etwa 550 °C mit dem CVD-Verfahren aus TiCl₄, SiH₄, H₂ und N₂. Durch spinodale Zersetzung entsteht ein binäres System aus kristallinen und amorphen Phasen. Die extreme Superhärte lässt sich dadurch erklären, dass Risse direkt an der Phasengrenze gestoppt werden und dass die nc-TiN nanokristallite so klein sind, dass sie so gut wie keine Defekte haben. Erst bei etwa 1000 °C fängt das Nanokomposit an gegen Luft oxidationsunbeständig zu sein, bei etwa 1100 °C erfolgt die Rekristallisation, was zur Kornvergrößerung führt.

Im folgenden sollen die verschiedenen Verfahren zur Darstellung dieser Nanoschichten und Nanokomposite erläutert werden.

1.4 CVD - Chemical Vapour Deposition

1.4.1 Einleitung

Chemical Vapour Deposition, abgekürzt CVD, ist ein Verfahren mit dem dünne Schichten auf verschiedenen Träger (Substrate) aufgebracht werden können. Das Substrat befindet sich dabei in einer chemisch reaktiven Gasumgebung in einem CVD-Reaktor. Die Ausgangssubstanzen (Precursoren), aus denen die Schicht erzeugt werden soll, sind entweder bereits gasförmig oder werden bei den dazu benötigten Temperaturen verdampft. Sie werden gemischt und in den Reaktor geleitet. Meist ist eine Aktivierung der Gasphase durch Erhitzen oder durch Licht erforderlich, um in der Nähe des Substrates die, für das Schichtwachstum geeigneten, Vorläufermoleküle zu erzeugen. Das Verfahren ist dabei Richtungsunabhängig, im Gegensatz zu den später besprochenen richtungsabhängigen PVD verfahren.

Seit etwa 1960 wird diese relativ aufwendige Beschichtungstechnik angewendet. Die Vorteile der CVD Methode sind insbesondere die sehr gute Haftung der Schichten auch bei sehr komplizierten Geometrien. Nachteile des Verfahrens sind die schlechte Reproduzierbarkeit des Prozesses, die sehr schwere Optimierung der Prozessparameter und die teilweise nicht ganz saubere Abscheidung, da aus der chemischen Gasreaktion auch mitbeteiligte Stoffe abgeschieden werden können, wie beispielsweise Chlorabscheidungen beim TiN Beschichten (aus TiCl_4).

Neben diesen grundsätzlichen Problemen ist bei technischen Großreaktoren die Gasdynamik und die Verteilung im Reaktor entscheidend und wird bekanntlich mit steigender Reaktorgröße immer problematischer.

Neben den Hartstoffbeschichtungen aus TiN findet das Verfahren beispielsweise auch bei der Darstellung von homogenen Silizium-Schichten für die Herstellung von Solarzellen und in der Halbleitertechnik Verwendung. Durch optimierte Reaktionsbedingungen ist es möglich eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit der polykristallinen Siliziumschichten aus Silan (SiH_4) zu erreichen.

1.4.2 Thermodynamik und Kinetik

Die **Thermodynamik** bei chemischen Gasabscheidereaktionen ist genau wie bei 'nassen' Reaktionen durch die freie Gibbsche Enthalpie bestimmt, die von der Gleichgewichtskonstante K_p abhängt und aussagt ob die Reaktion überhaupt möglich ist. Dabei probiert man in einem Bereich zu bleiben, wo das Einkristallwachstum möglichst kontrolliert von statten geht. Dies ist bei kleinen Drücken und hohen Temperaturen der Fall. Bei solchen Bedingungen spielt die Oberflächendiffusion eine maßgebliche Rolle. Die Transportgeschwindigkeiten sind gleichzeitig proportional zur Druckdifferenz, womit man die Art der Anströmung beeinflussen kann (Gasdiffusion oder Gasströmung). Man muss nun Bedingungen finden, bei der das chemische Gleichgewicht und damit die freie Enthalpie optimal für die Keimbildung wird, dafür wiederum muss eine geeignete Antransportgeschwindigkeit gefunden werden.

Neben der Thermodynamik der Gasreaktion muss die **Kinetik** des Abscheidereprozesses beachtet werden, welche eine Aussage über die Schnelligkeit der Reaktion gibt. Die Abscheidung ist dabei eine klassische Adsorption und kann durch *Langmuir-Hinshelwood* Isothermen beschrieben werden. Die Kinetik kann daher in zwei Bereiche unterteilt werden: Einen mikrokinetisch und einen makrokinetisch kontrollierten Bereich. Im mikrokinetisch kontrollierten Bereich befindet man sich bei kleinen Temperaturen, wenn sichergestellt werden kann, dass der Antransport der Moleküle aus der Gasphase nicht der limitierende Faktor, sondern die

Kinetik der chemischen Reaktion an dem Substrat ist. Im makrokinetischen kontrollierten Bereich befindet man sich dementsprechend bei hohen Temperaturen (Kinetik begünstigt) und schlechtem Antransport. Die Makrokinetik umfasst dabei die Kinetik des Antransports der Moleküle durch Porendiffusion an dem Substrat und durch die Gasphase durch laminare oder turbulente Grenzschichtdiffusion. Desweiteren muss die Mikrokinetik der Desorption möglichst klein gehalten werden.

Für gute polykristalline Phasen ohne amorphen Anteil, muss die Abscheiderate (Kinetik) und die Temperatur (Thermodynamik + Kinetik) möglichst hoch sein, man erreicht eine hohe Epitaxie, bei langsamen Abscheidungsraten und bei hoher Temperatur erhält man einkristalline, bei geringen Temperaturen und geringen Abscheideraten amorphe Schichten.

1.4.3 Reaktortypen und Betriebsweisen

Es existieren verschiedene grundsätzliche Reaktortypen für CVD, wobei die Gasdurchströmung und die Aufheizung des Substrats jeweils unterschiedlich erreicht werden. Im groben sind das turbulente und laminare Reaktoren mit kalten ('cold wall') oder warmen Wänden ('hot wall'). Für eine gleichmäßige Verteilung wird teilweise, wie auch bei PVD Reaktoren, die Probe rotiert.

Neben diesen grundsätzlichen Reaktortypen gibt es verschiedene Betriebsweisen, bei denen man die chemische Abscheidung betreibt. Das low pressure CVD (LP CVD) arbeitet bei atmosphären Drücken und wird für die Abscheidung von polykristallinen Silizium aus Silan verwendet. Very low pressure CVD arbeitet bei Drücken kleiner als 10^{-3} mbar was freie Weglängen, die weit größer als die charakteristische Diffusionslänge des Reaktors bedeutet. Dabei werden die Siliziumatome gleichförmig und langsam abgeschieden, was zu einer sehr hohen Epitaxie führt und zu einem einkristallinen Aufbau. Das VLP CVD wird für die niedertemperatur Epitaxie zur Darstellung schneller Transistoren verwendet. Eine Variante der VLP CVD für die Darstellung mehrerer Schichten ist die Molekülstrahl-Epitaxie (MBE), womit epitaktische Heterostrukturen für Festkörperlaser, Transistoren und optoelektronische Bauelemente etc. hergestellt werden. MBE wird normalerweise im Ultrahochvakuum betrieben.

Für die Darstellung von Titanitrid-Schichten wird jedoch ein anderes Verfahren eingesetzt, das Plasma CVD, d.h. die Abscheidung aus einem Gemenge aus geladenen und ungeladenen Teilchen bei Elektronenenergien von mehr als 20000 K. Dieses Verfahren soll an einem Reaktorschema im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt werden.

1.4.4 Plasma enhanced Chemical Vapour Deposition

Plasmachemische Abscheidungen aus der Gasphase werden besonders dann eingesetzt, wenn die Reaktionsbedingungen, die für eine erfolgreiche CVD Abscheidung nötig wären, zu negativen Folgen für das Substrat oder für die Anlage führen würden. Dies ist zum Beispiel bei der TiN Abscheidung der Fall. Folgende globale Reaktionsgleichung beschreibt die TiN Abscheidung:



Bei der Reaktion liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der linken Seite. Erst durch Temperaturen über 900 °C würde eine Abscheidung erfolgen. Diese Temperatur ist allerdings zu hoch für Stahlsubstrate. Um die Reaktion bei schonenden Bedingungen durchzuführen, werden die gasförmigen Edukte zu einem kalten Plasma umgesetzt. Dies erfolgt durch Dissoziation mit hochenergetischen Elektronen, mit thermischen Energien von etwa 20000K. Das Plasma an sich,

d.h. die geladenen Teilchen, hat allerdings nur eine Temperatur von etwa 300 bis 500°C. Der Substrathalter bildet dann die Kathode und die Abscheidung erfolgt richtungsunabhängig auf das Substrat bei milden Temperaturen.

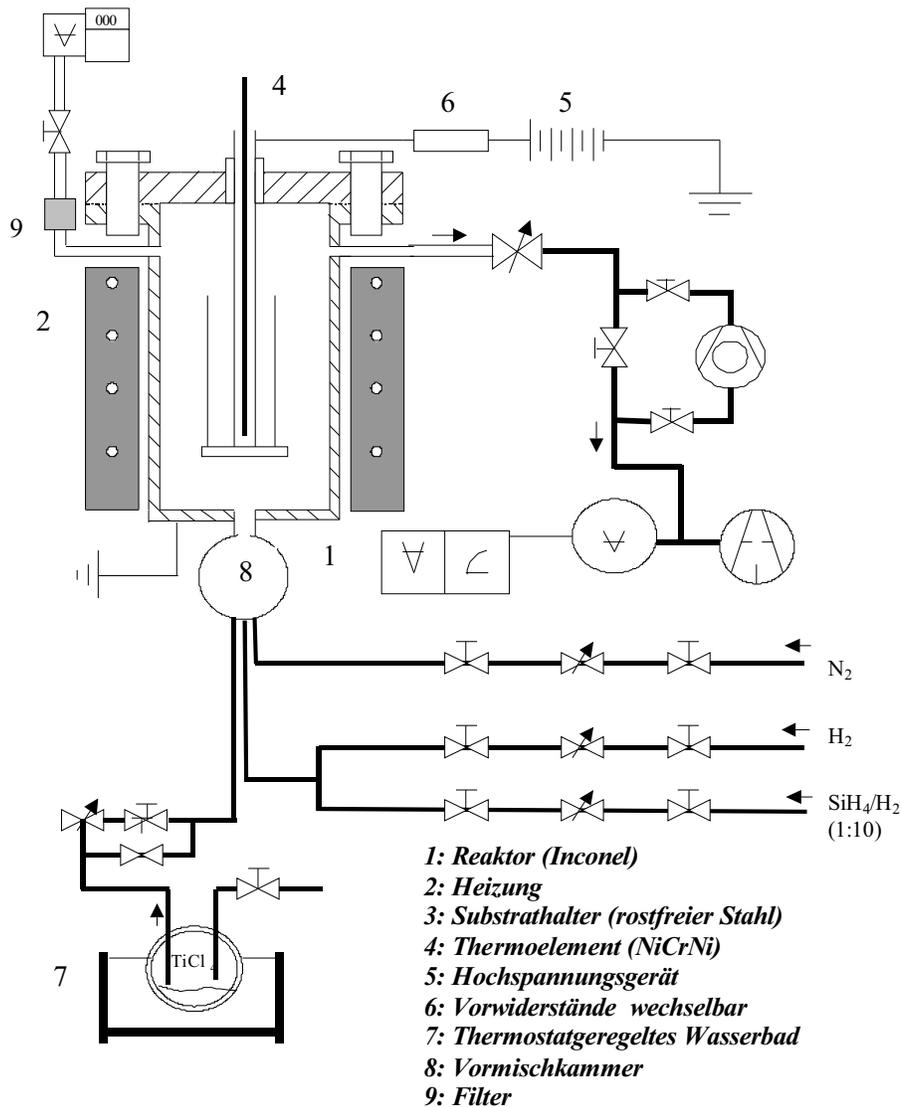


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Plasma CVD Reaktors

Die Abbildung 2 zeigt einen solchen P CVD Reaktor schematisch auf. Der Reaktor an sich bildet die Anode, der Substrathalter ist, wie gesagt, über eine Hochspannungsquelle als Kathode geschaltet. In der Vormischkammer wird das Titantetrachlorid mit dem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff zusammengeführt und dann in den Reaktor geleitet, wo die Anscheidung erfolgt. Der gesamte Reaktor wird von außen durch ein Ofen beheizt. Zur Darstellung von nc-TiN/a-Si₃N₄ wird zusätzlich Silan der Vormischkammer zugeführt.

1.5 PVD - Physical Vapour Deposition

1.5.1 Einleitung

Unter der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase versteht man das Abscheiden von Stoffen aus der Gasphase ohne chemische Reaktion. Viele gängige Produkte werden heutzutage mit diesem Verfahren beschichtet, bspw. dünne Vakuumverpackungen, die über einen langen Zeitraum Gasdicht bleiben sollen oder viele 'glänzende' Gebrauchsgegenstände. Aus den vielfältigen Anwendungsgebieten sollen hier Verfahren zur Hartstoffbeschichtung besonders besprochen werden.

Generell lassen sich PVD Verfahren anhand der Art, wie ein Feststoff, der Target, in die Gasphase überführt wird, unterteilen:

- thermisches Aufdampfen mittels Elektronenstrahls oder Beheizung
- Vakuumlichtbogen-Verdampfung
- Laserverdampfung
- Ionenzerstäubung 'Sputtering'
- Ionenplattieren 'Ion plating'
- Plasmapolymersation
- Plasmahärten

Einige der Verfahren nutzen ausschließlich thermische Anregung während andere plasma-gestützt sind. Rein thermische Verfahren verdampfen das Material mittels hoher Temperatur, welche z.B. durch Beheizung, induktiv oder mittels eines Elektronenstrahls geschehen kann. Zur Verbesserung der Verdampfung kann dies im Vakuum geschehen wie beispielsweise im Vakuumlichtbogenverfahren, welches u.a. zur Beschichtung von Schneidewerkzeugen technisch verwendung findet. Welches Verfahren eingesetzt wird hängt insbesondere von den erwünschten Schichteigenschaften ab, welche über das Verfahren und über die Prozessparameter beeinflusst werden.

Ionenzerstäubungsverfahren haben sich für die Beschichtung vieler Werkstoffe durchgesetzt. Das Zerstäuben kann wiederum anhand verschiedener Verfahren geschehen. Insbesondere sind dies Sputtern mit Hilfe eines DC-Magnetrons, eines Ionenstrahls. Die Anlage im Praktikumsversuch war eine reaktive Zerstäubungsanlage mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung. Reaktiv bedeutet dabei, dass neben Edelgasen auch mit einem Reaktivgas gearbeitet wird.

1.5.2 Das Verfahren

In Abbildung 3 ist das Prinzip des reaktiven magnetron Sputterings dargestellt. Das eingeleitete Gas wird durch ein elektrisches Feld ionisiert (Plasmaerzeugung) und durch eine Richtspannung auf das Target, welches aus dem aufzutragendem Material besteht (Ti, Al, Co...), beschleunigt, wo Material freigeschlagen, zerstäubt, wird. Das freigeschlagene Material scheidet sich auf dem Substrat ab. Dabei darf die Energie der Ionen, die auf das Target einschlagen, nicht zu hoch sein, da sich sonst die Ionen tief in das Material einbauen und die Zerstäubungsrate sinken würde.

Für eine bessere und einfachere Stabilisierung des Plasmas wird das Verfahren durch ein Magnetron unterstützt. Die sekundär Elektronen, das sind die Elektronen, die durch das Einschlagen der Ionen auf das Target entstehen, werden durch das Anlegen eines Magnetfeldes an der Targetoberfläche stärker gebunden, die Stoßwahrscheinlichkeit steigt, und man beobachtet bereits ein Zünden des Plasmas bei deutlich kleineren Drücken. Um einen gleichmäßigen Abtrag des Targets zu erreichen kann das Magnetfeld zusätzlich variabel gehalten werden.

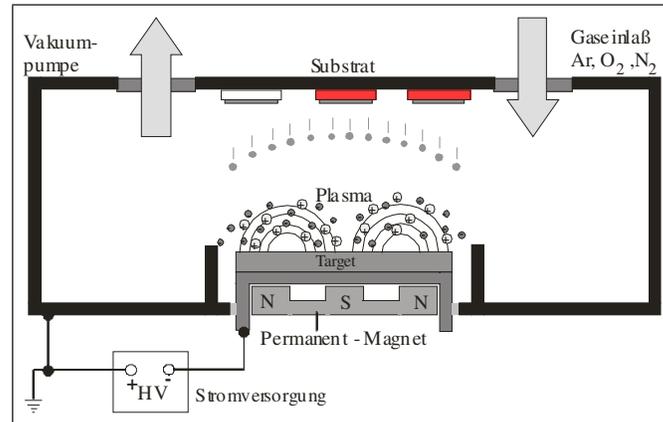


Abbildung 3: PVD Sputterprinzip

Die ganze Prozesskammer muss hochevakuiert werden um ungewollte Stöße und Abscheidungen zu vermeiden. Um ein Schmelzen des Target zu vermeiden, muss das Target gekühlt werden, was mit Wasser geschieht, welches allerdings nicht in die Reaktionskammer eindringen darf. Es sind also hochbeständige Dichtungen und Lager zu verwenden, die eine Temperatur von etwa 550 °C dauerhaft aushalten.

Wichtiger Unterschied des PVD Verfahrens gegenüber der CVD Abscheidung ist die gute Reproduzierbarkeit durch gute Parametereinstellung. Da keine komplizierte chemische Reaktion abläuft, treten Nebenprodukte bei der Abscheidung nicht auf. Beim CVD Verfahren hat man immer Probleme mit ungewollten einbau von Chlor-Atomen in die TiN-Schichten. Durch die gute Reproduzierbarkeit setzt sich das Verfahren immer stärker gegen die CVD Verfahren durch. Ein Nachteil der PVD Prozesse ist allerdings die stets richtungsabhängige Abscheidung, was das Verfahren bei sehr verwinkelten und ungleichförmigen Oberflächen kompliziert werden lässt. Hier zeigen CVD Verfahren Vorteile auf.

1.5.3 Aufbau

Die Abbildung 4 stellt die im Praktikum verwendete PVD Anlage schematisch dar. Man erkennt den Ti-Target, der durch die Wasserkühlung temperiert und durch das Plasma zerstäubt wird. Ein rotierender Substrathalter und ein bewegliches Magnetfeld ermöglichen eine möglichst gleichförmige Abscheidung. Durch ein kompliziertes Pumpensystem wird die Reaktionskammer evakuiert bevor die Gase eingeleitet werden. Durch eine ewtl. negative Spannung am Substrat erreicht man eine schnellere Abscheiderate was zu kleineren Kristalliten führt. Substrat und Target müssen für eine perfekte Beschichtung selbstverständlich hochrein und defektfrei sein. In der Industrie erreicht man Abscheideraten von etwa 5 bis 6 Å pro Sekunde.

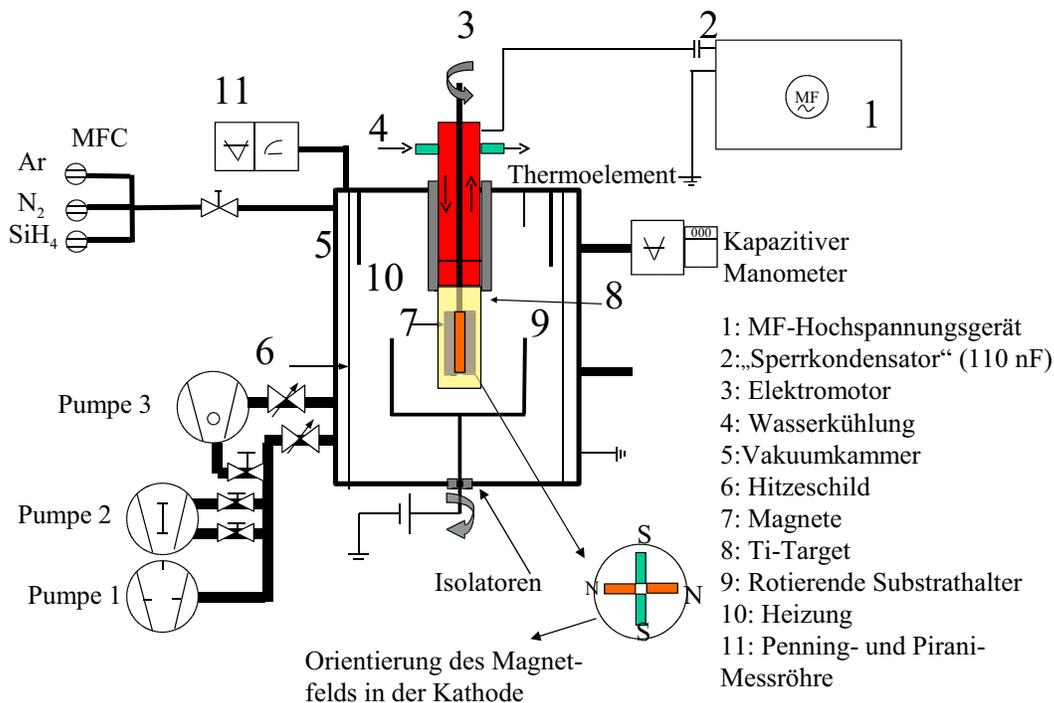


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Plasma PVD Reaktors

2 Nanoindentation - Mikrohärtmessung

2.1 Einleitung

Als erste Untersuchungsmethode für superharte dünne Schichten soll die Mikroindentation vorgestellt werden. Die Indentation ist ein Messverfahren, mit der physikalische und mechanische Kenngrößen bestimmt werden können. Primär wird die Mikrohärtigkeit bestimmt, jedoch können auch u.a. Aussagen über die Elastizität und das Rissverhalten getroffen werden.

Das Verfahren arbeitet wie klassische Makrohärtmessverfahren nach Vickers, jedoch mit etwa einer tausendfachen kleineren Belastung der Diamantspitze. Makrohärtmessverfahren arbeiten bei HV 5 bis HV 100, was einer Kraft von etwa 49 bis 980 Newton entspricht. Kleinlasthärtmessverfahren arbeiten bei HV 0,2 bis HV 5, mikrohärtverfahren bei unter HV 0,2. Dabei wird die Belastung kontinuierlich von 0 bis etwa 200 mN erhöht.

Der Vorteil derart kleiner Belastungskräfte liegt darin, dass so das, unter der meist wenigen Nanometer dicken Schicht liegende, Substrat keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Messungen hat. Durch die Registrierung von Be- und Entlastungskurven des Eindringkörpers kann man das elastische und plastische Deformationsverhalten der Schichten bestimmt werden. Mit einer kontinuierlichen Steifigkeitsmessung des Kontaktes lassen sich Härte und prinzipiell Elastizitätsmodul als Funktion der Eindringtiefe berechnen. Während die Spitze das Probenmaterial abtastet, bearbeitet der Rechner die registrierten Daten und visualisiert die gescannte Oberfläche auf dem Bildschirm.

2.2 Mikrohärtmessung

Die Universalhärtigkeit ist wie folgt definiert:

$$HU = \frac{F}{A} \stackrel{\text{Pyramide}}{=} \frac{F}{h_{max}^2 \cdot 26,43} \quad (7)$$

Dabei stellt h_{max} die maximale Eindringtiefe in Meter dar, die sich aus einem elastischen und plastischen Anteil zusammensetzt. Die Kraft wird in Newton angegeben. Die Abbildung 5 zeigt einen schematischen Ablauf einer solchen Mikrohärtemessung. In dem Diagramm stellt h die maximale Eindringtiefe h_{max} dar. h_R ist die bleibende plastische Verformung, wobei die Fläche zwischen der Belastungskurve und der Entlastungskurve die plastische Vervormungsarbeit darstellt. Die elastische Vervormungsarbeit ist die Fläche zwischen der gedachten Gerade ausgehend von dem Punkt (h_{max}, F_{max}) und der Entlastungskurve.

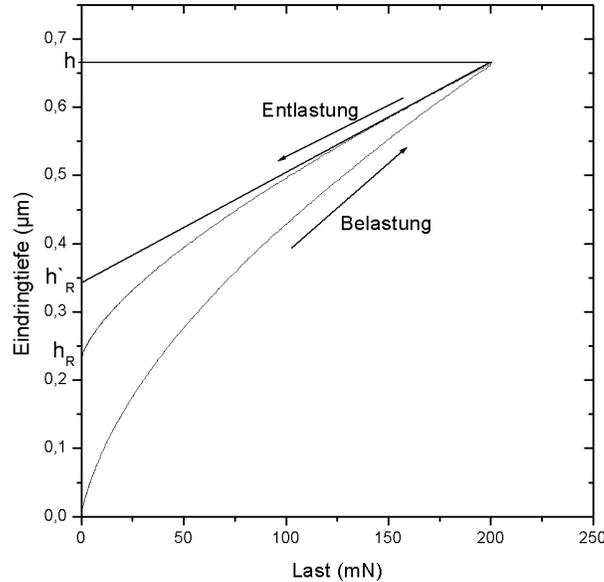


Abbildung 5: Last-Eindringtiefenkurve einer superharten Schicht

Die Universalhärte des Materials berechnet sich nach (7) in Abhängigkeit von der maximalen Eindringtiefe h_{max} während der Belastung. Sie hat einen elastischen und einen plastischen Anteil.

Für die plastische Härte gilt:

$$H_{pl} = \frac{F_{max}}{h_R^2 \cdot 26,43} \quad (8)$$

Bei weichen Materialien wie Kupfer dominiert der plastische Anteil und die Universalhärte entspricht nahezu der plastischen Härte H_{pl} . Bei harten Materialien, wie nano-kristallines Titanitrid in einer amorphen Si_3N_4 Matrix, überwiegt nicht mehr der plastische Anteil, so dass die elastische Härte H_{el} entscheidend zur Universalhärte beiträgt. Die Abbildung 6 zeigt die Last-Eindringtiefe Kurven der beiden Materialien und soll diesen Sachverhalt veranschaulichen. Es ergibt sich mit (8) aus den Kurven ein Wert von etwa 1,1 GPa für die plastische Härte von Kupfer und ein Wert von 40 GPa für die plastische Härte von nc-TiN/a- Si_3N_4 .

Aus Last-Eindringstiefekurven lässt sich im Prinzip auch das Youngscher Modul bestimmen. Jedoch ist die Methode nur ungenau, da sich bei plastischen Härten über 40 GPa auch der Diamantindenter deformiert.

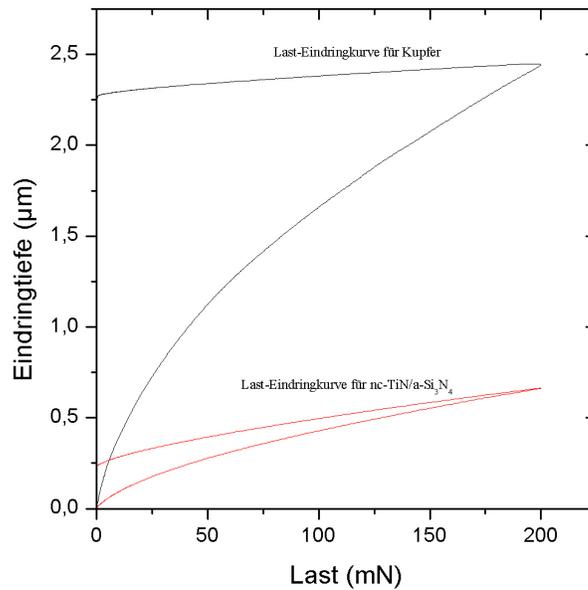


Abbildung 6: Last-Eindringtiefenkurven von Kupfer und eine nc-TiN/a-Si₃N₄

Die dafür verwendete Formel nach Sneddon lautet:

$$E_Y = \frac{(1 - \nu^2) \cdot F_{max}}{2(h - h'_R)} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (9)$$

Mit dem Youngscher Modul in GPa, der Poissonsahl ν , die bei harten Materialien klein ist und der Kontaktfläche A in m².

Für eine korrekte Messung solcher Härtebereiche muss allerdings weiterhin auf die Strukturierung der Oberfläche geachtet werden. Im Mikrohärtbereich ist diese noch teilweise zu vernachlässigen, jedoch ist bei Nanohärtemessungen (Kraft etwa 1 - 5 mN) eine sinnvolle Messung nur bei perfekter Oberfläche möglich, ansonsten würde man aufgrund der Rauigkeiten stark abweichende Härtewerte erhalten. Auch sind ewtl. Oxidschichten oder andere Verunreinigungen der Oberfläche maßgeblich für Messfehler und falsche Härteangaben verantwortlich. Weiterhin sind Einflüsse durch das Substratmaterial, die ab einer bestimmten Eindringtiefe auftreten können zu berücksichtigen.

3 Oberflächenanalytik

3.1 Einleitung

Besonders zur Charakterisierung von CVD und PVC Schichten werden Methoden benötigt mit der die Oberfläche auf Fehler und Nebenprodukte analysiert werden kann. Diese Analyse der ersten μ -Meter von Feststoffen wird als Oberflächenanalytik bezeichnet, die typischen Verfahren lassen sich u.a. durch ihre Analysetiefe unterteilen:

Monoschichten werden mit ISS (ion scattering spectroscopy), EELS, LEED (low-energy electron diffraction), STM (scanning tunnel mikroskopie) oder AFM Verfahren untersucht. Die ersten zwei bis fünf Monolagen werden mittels sog. ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) Verfahren. Dazu zählen insbesondere XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), UPS (UV photoelectron spectroscopy) und AES (auger electron spectroscopy).

In 1 bis 2 μm findet besonders EDX (energy dispersive x-ray microanalysis) Verwendung und die ersten 5 bis 20 μm untersucht man mittels RBS (rutherford backscattering spectrometry) ERS (elastic recoil spectrometry) oder mittels ESCA mit gekoppelter Ionenzerstäubung.

Hier besprochen werden die ESCA Methode XPS. Außerdem auf wird die Röntgendiffraktometrie (XRD), die eine sehr leistungsfähige Methode zur Charakterisierung vieler Werkstoffe ist, das Rasterelektronenmikroskop (REM) in Kombination mit EDX und die Fast Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) näher eingegangen.

Die meisten der Verfahren arbeiten mit hochenergetischer Strahlung als Anregungsquelle, ihre Erzeugung soll zunächst beschrieben werden.

3.2 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung, engl. X-Ray, ist hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen unter dem Nanometerbereich (0.1 pm bis 10 nm) und Energien von 100 eV bis 250 keV. Da mikroskopische Strukturen in Festkörpern Größenordnungen um 0.1 bis 1 nm besitzen, ist es mit Röntgenstrahlung möglich, Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle von Atomen hervorzurufen und diese zur Charakterisierung der Kristallstruktur zu nutzen. Durch die geringe Absorption der Röntgenstrahlen ist es auch möglich dicke Proben zu untersuchen.

Erzeugt werden Röntgenstrahlen indem man stark beschleunigte Elektronen in einer sog. Röntgenröhre ¹ auf Atome schießt. Die Elektronen werden mit einer Hochspannung von etwa 15 bis 50 kV beschleunigt und treffen auf ein Target, das die Anode bildet und aus reinem Material besteht. Dabei entsteht beim Abbremsen der Elektronen sog. *Bremstrahlung* die einen weiten Wellenlängenbereich besitzt und daher auch als *kontinuierliche Strahlung* bezeichnet wird. Die *charakteristische Röntgenstrahlung*, die elementspezifisch ist, entsteht dadurch, dass ein freies, energiereiches Elektron ein an ein Atom gebundenes Elektron durch einen Stoß aus dieser Bindung entfernt. Dabei wird Energie auf das gestoßene Elektron übertragen, die mindestens so groß wie die vorherige Bindungsenergie ist. Die entstandene Lücke und der somit energetisch ungünstige Zustand wird durch den Sprung eines Elektrons einer äußeren Schale auf die innere Schale stabilisiert. Dabei wird die Energiedifferenz des Elektrons aus der höheren Schale in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Diese Energiedifferenz der Elektronenhülle in den beiden Zuständen ist elementspezifisch und wird daher als für das Material charakteristisch bezeichnet.

¹Röntgenstrahler: <http://de.wikipedia.org/wiki/Röntgenstrahler>

Je nach Ordnungszahl des Atoms ist es möglich Elektronen mit unterschiedlichen, diskreten Energien anzuregen, was zu mehr als nur einer charakteristischen Röntgenstrahlung führt, diese werden zu Serien zusammengefasst. Die in unserem Fall angeregte K_α Strahlung, bedeutet soviel, dass die Energiedifferenz der L und K Schale freigesetzt wird. K_β würde bedeuten, dass Elektronen aus der M-Schale in die K-Schale abfallen. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die L-Schale aus insgesamt drei energetisch leicht unterschiedlichen Orbitalen ($2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$) besteht und damit auch leicht energetisch unterschiedliche Strahlung emittiert (Siehe dazu Abbildung 7).

Für die nachfolgenden Verfahren wird sog. *monochromatische Strahlung* verwendet, das bedeutet, dass die Strahlung möglichst nur aus einer Wellenlänge besteht. Die Anderen sind von keinem Interesse, bzw. werden mit monochromator Kristallen rausgefiltert (bspw. die kontinuierliche Strahlung). Braucht man streng monochromatische Strahlung so können auch mehrere monochromator Kristalle in Reihe geschaltet werden, dies ist erforderlich, um zum Beispiel die nur leicht energetisch unterschiedliche Strahlung der drei Elektronenzustände der L-Schale zu trennen.

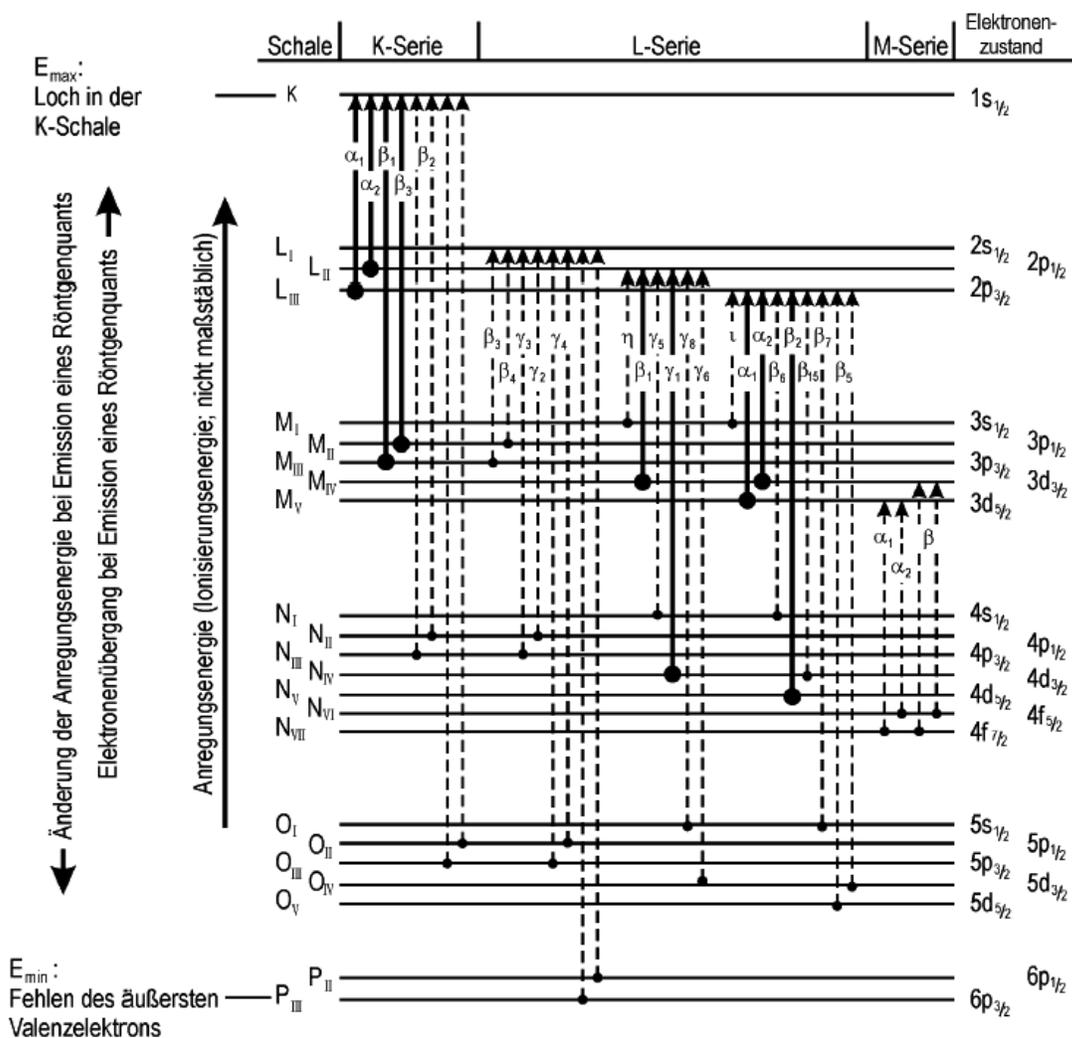


Abbildung 7: Energiezustände und Elektronenübergänge

3.3 XRD - Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist ein wichtiges Verfahren zur zerstörungsfreien Materialuntersuchung. Besonders gut lässt sich damit die Feinstruktur eines Bauteils untersuchen. Weitere Verfahren messen die Absorption der Röntgenstrahlung im Werkstoff und können so Auskunft über die Grobstruktur geben. Als Grobstruktur bezeichnet man Fehler, die den Nanometerbereich weit übersteigen.

Bei der Feinstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich viele wichtige Informationen direkt über den kristallinen Aufbau bestimmen, so zum Beispiel über die Zusammensetzung der Phasen. Bei bekannten Phasen, ist es möglich die Eigenspannungen im Bauteil zu bestimmen. Die Eigenspannungen sind elastische Versetzungen des Kristallgitters ohne eine äußere Spannung an das Bauteil gelegt zu haben. Eigenspannungen führen dazu, dass sich die Gitterparameter (a, b, c) ändern, welche mit der Röntgendiffraktometrie bestimmbar sind, näheres dazu später. Ein weiteres Gebiet ist die Bestimmung der Orientierungen von kristallographischen Texturen eines polykristallinen Materials. Unterschiedlich orientierte Texturen, haben unterschiedliche Beugungsebenen und können so identifiziert werden. Auch lassen sich Versetzungsdichte und Netzebenen mit Burgersvektoren bestimmen.

Zusammenfassend sind die drei wichtigsten Anwendungsgebiete der Röntgendiffraktometrie, die Phasenanalyse, die Messung von Eigenspannungen und Texturbestimmung.

3.3.1 Das Bragg-Gesetz

Das Braggsche Gesetz stellt die Grundlage für die Untersuchung von Kristallen mit elektromagnetischer oder Teilchenstrahlung, wie Röntgen-, Neutronen-, oder Elektronenstrahlung. Es ist die Lösung eines Gleichungssystems, das aus den drei Lauenschen Fundamentalgleichungen besteht, welche die konstruktive Interferenz der Strahlung dreier Kegelschnitt-Scharen beschreibt. Die Braggsche Gleichung selber ist eine *Beziehung* für Reflexion der Strahlung an den Gitterebenen.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta_{hkl} \quad (10)$$

Dabei bedeutet n die Ordnung der Beugung und d der Abstand zweier benachbarter Netzebenen in der zur Kristalloberfläche parallelen Netzebenenschar. Die Netzebenen selbst werden durch die Millerschen Indizes gekennzeichnet. ϑ ist der Einfallswinkel des Strahlenbündels bezogen auf die Kristalloberfläche und gleichzeitig auch der Beugungswinkel (Glanzwinkel), unter dem, für die Wellenlänge λ , konstruktive Interferenzen beobachtet werden kann. Nur unter charakteristischen Bragg-Winkeln ϑ_{hkl} kann Beugung stattfinden, daher auch als *Bragg-Bedingung* bezeichnet.

Die Reflexion der Strahlung beruht auf der Coulombwechselwirkung mit der Elektronenhülle oder an geladenen Teilchen. Sie ist elastisch, da sich die Energie der Strahlung vor und nach der Beugung (in erster Näherung) nicht entscheidet. Eine anschaulichere Betrachtungsweise ist, sich die Gitterebenen als halbdurchlässigen Spiegel für die Strahlung vorzustellen (siehe Abb. 8).

Damit zwischen zwei benachbarten Strahlen bei der Beugung einen Gangunterschied von $n \cdot \lambda$ auftritt und die Strahlen damit konstruktiv interferieren können, müssen sie jeweils um den Winkel 2ϑ abgelenkt werden. Das geht aber nur, wenn die Strahlen unter dem Beugungswinkel

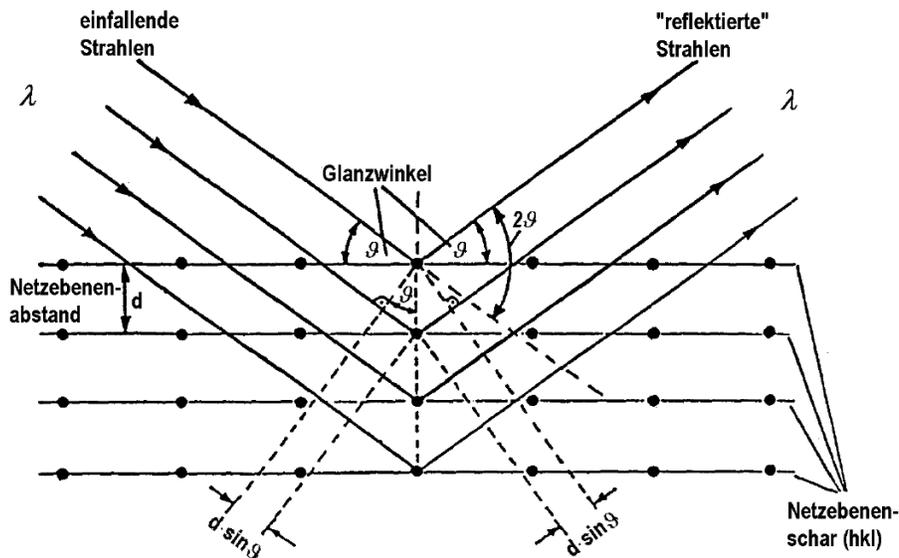


Abbildung 8: Röntgenbeugung am Kristallgitter

auf die Netzebenenschar fallen. Die Richtungen konstruktiver Interferenzen liegen dann so, als würden die Strahlen an den Netzebenen des Kristalls gespiegelt werden (Einfallswinkel gleich Reflexionswinkel).

Die konstruktive Interferenz hängt weiterhin von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab und von dem Netzebenenabstand d . Dieser hängt von der Kristallstruktur und von den Miller-Indizes (hkl) der kristallographischen Ebenenschar ab. Es gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{Q_{hkl}}} \quad (11)$$

mit $Q_{hkl} = h^2 + k^2 + l^2$ für eine kubische und $Q_{hkl} = \frac{4}{3}(h^2 + h \cdot k + k^2) + \left(\frac{a}{c} \cdot l\right)^2$, für eine hexagonale Gitterstruktur².

Zusammen ergibt sich damit für den Gitterparameter a bei kubischer Struktur:

$$a = \sqrt{Q_{hkl}} \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta} \quad (12)$$

Woraus sich durch potenzieren folgende quadratische Form für kubische Systeme der Bragg'schen Gleichung ergibt:

$$\sin^2 \vartheta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \quad (13)$$

Reflexionsfähigkeit von Netzebenenscharen Nicht alle Netzebenen sind Reflexionsfähig, es gelten einige geometrische Beziehungen die, die Atombelegung und Anordnung berücksichtigen. Beispielsweise gilt für kubisch-raumzentrierter Metalle, dass nur diejenigen (hkl) -Netzebenenscharen reflexionsfähig sind, für die $(h+k+l)$ eine gerade Zahl ist. Für kubisch-flächenzentrierte

²Weitere Gittersysteme: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/advanced/m3_1_2.html

Metalle müssen die hkl Indizes alle gerade oder alle ungerade sein, wobei Null als eine gerade Zahl gewertet wird.

3.3.2 Beugungsverfahren

Es können zahlreiche Beugungsverfahren eingesetzt werden um die mikrostrukturellen Eigenschaften eines Werkstoffs zu untersuchen. Beim *Laue-Verfahren* werden vor allem Einkristalle untersucht. Es lässt sich die Lage des Kristallgitters zum Probenkoordinatensystem feststellen und wird damit besonders zur Orientierungsbestimmung von Einkristallen verwendet. Bei einem Polykristall sind die Interferenzpunkte statistisch verteilt, bei einem amorphen Werkstoff treten keine auf.

Für die Untersuchung von polykristallinen Werkstoffen dient das *Debye-Scherrer-Verfahren*. Hier wird auf eine sich langsam drehende Probe ein paralleler möglichst monochromatischer Röntgenstrahl gerichtet. Alle so erzeugten Beugungspunkte liegen auf Halbebenen. Bei amorphen Werkstoffen entstehen keine scharfen Reflexe, diese treten nur im kristallinen Zustand auf (siehe Bragg). Bei bekannter Lage und Einstrahlwinkel ϑ_{hkl} können die Netzebenenabstände d_{hkl} ermittelt werden. Besteht eine Probe aus mehreren kristallinen Phasen, so erscheinen die Beugungsreflexe getrennt nebeneinander. Diese werden in einem *Diffraktogramm* 2-Dimensional dargestellt durch Auftragen der Intensität des Reflex gegen den doppelten Beugungswinkel. Über die integrale Intensität der Peaks erhält man Auskunft über die Mengenanteile der einzelnen Phasen, durch das Intensitätsprofil kann auf die infolge von Kristallbaufehlern entstandenen inhomogenen Gitterversetzungen geschlossen werden.

3.3.3 Linienverbreiterung aufgrund von Kristallitgröße und Spannungen

Eine interessante Anwendung der Röntgendiffraktometrie liegt in der Bestimmung der Kristallitgröße aufgrund der Verbreiterung der Bragg'schen Reflexe. Diese lässt sich mit der *Scherrer-Formel* bestimmen:

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_S \cdot \cos \vartheta_{hkl}} \quad (14)$$

mit der Breite des Bragg'schen Reflexes β_S , der Scherrer-Konstante K und der Kristallitgröße in Richtung der entsprechenden hkl-Netzebene L_{hkl} .

Eine Verbreiterung der Reflexe kann allerdings auch durch thermische Phononen oder durch Spannungen an den Korngrenzen entstehen, was bei strikter Anwendung der Scherrer-Formel eine scheinbar kleinere Kristallitgröße zur Folge hätte. Diese Faktoren müssen daher ausgeschlossen werden können oder klein sein. Auch beruht die Scherrer-Formel auf der Annahme eine einheitliche Kristallitgrößenverteilung zu haben. Normalerweise ist dies nicht der Fall, was auch berücksichtigt werden muss.

Für die Ermittlung der Reflexverbreiterung aufgrund der Gitterspannungen, die durch Versetzungen oder anderer Defekte entstehen, kann auf die *Stokes Wilson Beziehung* zurückgegriffen werden:

$$\beta_D = \epsilon \cdot \tan \vartheta_{hkl} \quad (15)$$

mit der Verbreiterung β_D aufgrund von Defekten und der Verzerrung der Gitters ϵ .

Will man die Verbreiterung aufgrund Defekte und Kristallitgröße berücksichtigen, so erhält man folgende Gleichung für die experimentell gemessene Kristallitgröße β_{exp} :

$$\beta_{exp} \cdot \cos \vartheta_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{L_{hkl}} + \epsilon \sin \vartheta_{hkl} \quad (16)$$

Trägt man nun $\cos \cdot \beta_{exp}$ gegen $\sin \vartheta_{hkl}$ auf, so erhält man eine lineare Funktion wo sich die die Verzerrung ϵ aus der Steigung und der Faktor $\frac{K \cdot \lambda}{L_{hkl}}$ aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse berechnen lässt. Daraus ergibt sich die Kristallitgröße unter Berücksichtigung beider Phänomene.

3.3.4 XDR Spektrum einer TiN Schicht

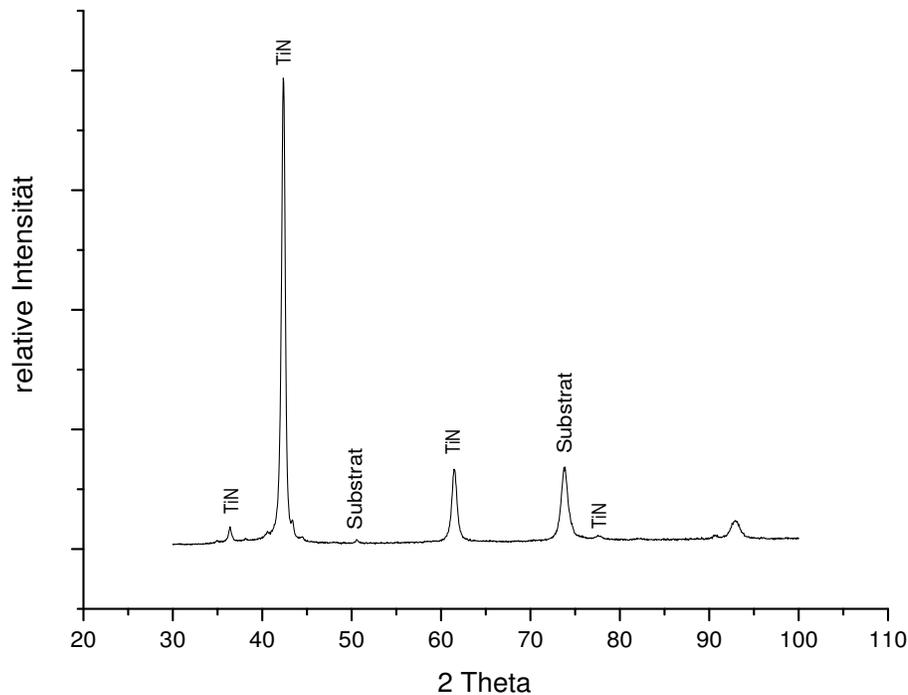


Abbildung 9: Diffraktogramm einer nc-TiN Schicht

Abschliessend soll in Abbildung 9 kurz das Diffraktogramm einer nc-TiN Schicht dargestellt werden.

Man erkennt mehrere TiN Reflexe wobei der [200]-Reflex hier deutlich dominierend ist. Durch Variation der Vorspannung bei der Abscheidung lassen sich unterschiedliche Vorzugsorientierungen erreichen und die Härte der TiN Schicht beeinflussen.

3.4 XPS, AES - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

3.4.1 Einleitung

Im Gegensatz zu der Röntgendiffraktion, wo die Energie der Photonen nicht ausreichend ist um Energiezustände im Atom anzuregen und somit die Photonen elastisch gestreut werden, basieren die Photoelektronenspektroskopie-Verfahren auf den äußeren photoelektrischen Effekt. Das heißt, dass ein Photon mit höheren Energien als bei der XDR auf die Elektronenhüllen eines Atoms trifft und dort Elektronen auf höhere Elektronenzustände anregt (siehe 'Erzeugung von Röntgenstrahlung', Abschnitt 3.2). Ist die Photonenergie größer als die Bindungsenergie eines Elektrons, kann dies zur Ionisation des Atoms führen (Abb. 7), man spricht daher vom äußeren photoelektrischen Effekt. Da eine Ionisation stattfindet ist das Verfahren kein echtes zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren, bei Metallen und leitenden Materialien können solche Photospektroskopieverfahren jedoch als zerstörungsfrei angesehen werden.

Die Abbildung 10 zeigt die wesentlichen Prozesse bei der Anregung auf. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons E_{kin} ergibt sich dabei aus der Energieerhaltung. Berücksichtigt werden die eingestrahlte Photonenergie $h\nu$, die elementspezifische Bindungsenergie E_B und Energieverschiebung durch die chemische Bindung δE .

Damit ergibt sich die folgende Energiebilanz:

$$E_{\text{kin}}^{\text{XPS}} = h\nu - E_B - \delta E \quad (17)$$

Dies ist die Bilanzgleichung für XPS Elektronen. Jedoch entstehen auch Elektronen aus anderen Prozessen (Abb. 10), die durch die Energie, die beim Auffüllen der entstandenen Lücke des XPS Prozesses durch Elektronen aus einer höheren Schale, angeregt wurden. Insbesondere sind diese die Röntgenfluoreszenz, bei der die freiwerdende Energie ungehindert als Röntgenstrahlung emittiert wird und der Auger Prozess, beim dem ein Elektron aus einer höher liegenden Schale durch die Energie aus dem XPS Prozess Ionisiert wird.

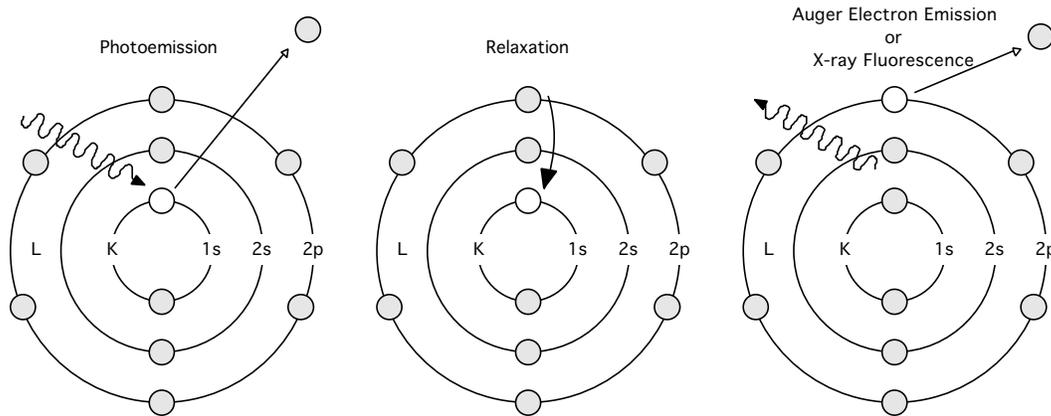


Abbildung 10: Prozesse bei der Photoelektronenspektroskopie

Die Energiebilanz für Elektronen aus dem Auger Prozess lautet dann folgendermaßen:

$$E_{\text{kin}}^{\text{AES}} = E_i - E_k - E_B = \Delta E - E_B \quad (18)$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zweier Schalen darstellt. Die kinetische Energie vom Augerprozess ist daher unabhängig von der eingestrahlten Energie oder von der Art der Einstrahlung.

Die chemische Verschiebung bezeichnet die Änderung der Bindungsenergien der Rumpfniveaus durch eine chemische Bindung mit einem anderen Atom anderer Elektronennegativität. Sie kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\delta E = k_1 \cdot \delta q_A + k_2 \sum_{A \neq B} \frac{\delta q_B}{r_{AB}} \quad (19)$$

mit den Konstanten k_1 und k_2 , der Ladungsdichte δq um Atom A, die durch Atom B beeinflusst wird und mit einem Summerterm, der den Effekt der Ladungen der Atome mit dem Abstand r_{AB} darstellt.

δE ist etwa 5 bis 10 eV groß und liefert Informationen über die Phasenzusammensetzung der Probe. Beispielsweise zeigt Si_3N_4 eine andere Verschiebung auf als die Bindung SiO_x .

Die Messung der kinetischen Energie erfolgt mittels sog. Halbkugelanalysatoren (concentric hemispherical analyzer), wo die Ablenkung infolge einer angelegten Spannung gemessen wird.

3.4.2 Beispiel eines Gold XPS Spektums

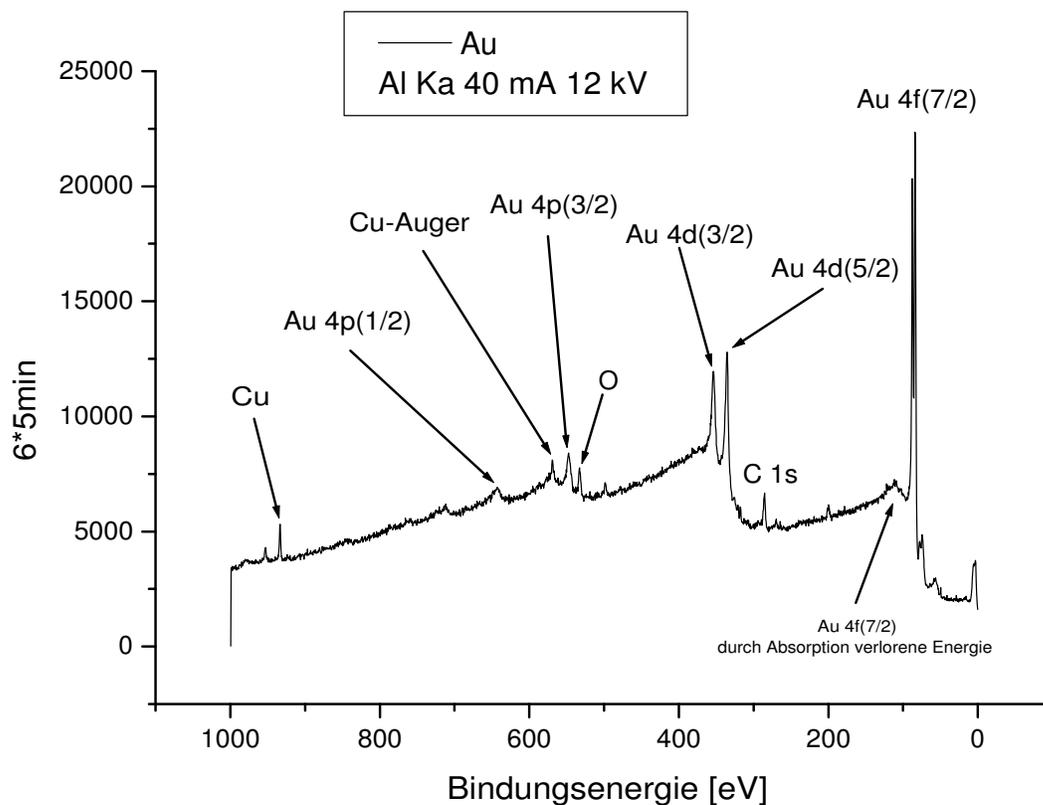


Abbildung 11: XPS Spektrum von Gold

Bei der Auswertung von XPS Spektren ist es wichtig Peaks, die durch die Augerelektronen, neben denen, die durch die Rumpfelektronen ausgelöst wurden zu trennen und so eine bessere und eindeutige Identifizierung der Peaks zu erreichen. In der sog. *BE Lookup Table*³ findet mehr

³http://www.xpsdata.com/XI_BE_table.htm

zu allen Elementen die Bindungsenergien. Es müssen im Spektrum jeweils alle dort aufgezeigten Peaks, auch die von den Auger Elektronen, vorhanden sein. Erst dann ist ein Element eindeutig identifiziert.

Um nun die Auger von den XPS Peaks zu unterscheiden, wird meist neben einer Al-Anode auch eine Mg-Anode zur Erzeugung von Röntgenstrahlung eingesetzt. Die Änderung der kinetischen Energie der emittierten primäre Elektronen beträgt dabei etwa 200 eV, wobei diese Änderung auf die Auger Elektronen durch ihren Bildungsprozess keinen Einfluss hat.

Abbildung 11 zeigt ein XPS Spektrum von Gold und mit einigen anderen Oberflächenatomen, wie Kupfer und Oxide als Verunreinigung. Die Peakswurden mit Hilfe der BE Lookup Table aus dem *Handbook of The Elements and Native Oxides* zugeordnet.

3.4.3 XPS Spektren von nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten

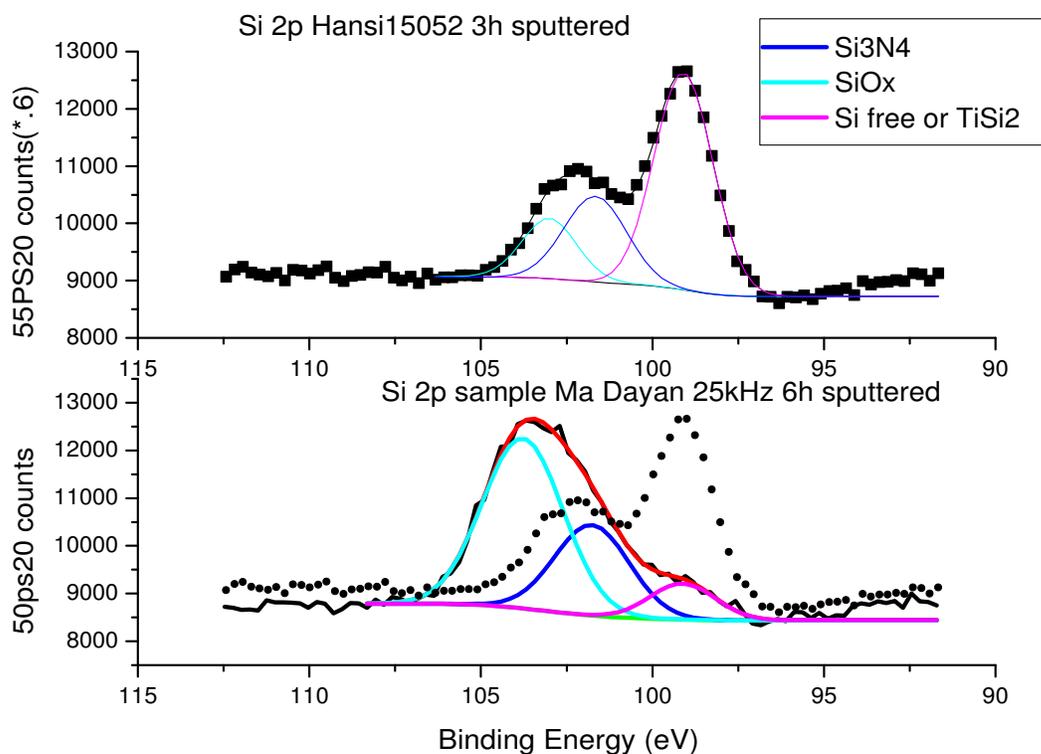


Abbildung 12: XPS Spekten von nc-TiN/a-Si₃N₄ Schichten

Die folgenden zwei Schichten von TiSiN bzw. im Idealfall von nc-TiN/a-Si₃N₄ wurden von zwei unterschiedlichen Lehrstühlen mit PVD Abscheidung dargestellt. Allgemein kann man an den Spektren sehr schön die chemische Verschiebung erkennen, die durch Oxide entsteht. Die Hauptkurve (schwarz) stellt die gesamte XPS Kurve dar, während die Teilkurven von Si₃N₄, SiO_x und Si getrennt aufgeschlüsselt wurden. Die Gesamtkurve ergibt sich aus den Teilkurven der jeweiligen Bestandteile. Das obere Spektrum (Hansi15052) zeigt einen bedeutend geringeren Anteil an Oxiden, was einer besseren PVD Abscheidung entspricht.

3.5 REM, EDX - Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

3.5.1 Einleitung

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) engl. SEM (scanning electron microscopy), ist eine modifizierte Form des Elektronenmikroskops und wird vor allem zur Abbildung von Festkörperoberflächen eingesetzt.

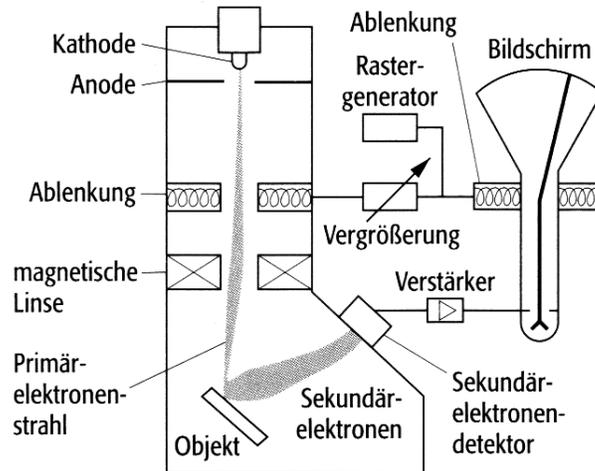


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Die Abbildung 13 zeigt ein solches Mikroskop schematisch auf. Es wird ein feiner Strahl von Elektronen aus einer Röntgenröhre (siehe Abschnitt 3.2) durch eine Anode auf die Energie E_0 beschleunigt und durch zwei oder mehr Elektronenlinsen auf die Probe fokussiert. Durch elektrostatische Deflektoren wird der Strahl über die Probenoberfläche gerastert. Mittels unterschiedlicher Detektortypen können eine Vielzahl charakteristischer Signale simultan erfasst, analysiert und dargestellt werden. Zu den Signalen zählen insbesondere die Primär-, die transmittierten sowie die Sekundärelektronen. Die Primär- und Sekundärelektronen verlassen die Probe auf der selben Seite von der der primäre Elektronenstrahl eingetreten ist. Dabei werden die Primärelektronen entweder elastisch oder unelastisch gebeugt.

Sekundärelektronen sind Elektronen, die im Laufe des Anregungsprozesses durch die primären Elektronen von einem schwach gebundenen Zustand gelöst werden und eine geringere Bewegungsenergie (kleiner 50 eV) haben. Sie können die Probe nur verlassen, wenn sie nahe der Probenoberfläche erzeugt wurden, denn langsame Elektronen werden im Material stark absorbiert. Je flacher der primäre Elektronenstrahl auf die Oberfläche fällt, desto mehr Sekundärelektronen werden erzeugt. Der bei einer unebenen Oberfläche entstehende Kontrast erzeugt beim Beobachter einen plastischen Eindruck, der ähnlich wirkt wie der Kontrast einer durch Licht beleuchteten Oberfläche. Die Tiefenschärfe ist jedoch viel größer als bei einem Lichtmikroskop, da das Verfahren nicht auf die Wellenlänge der Photonen beschränkt ist. Einzige theoretische Beschränkung stellt die De-Broglie-Wellenlänge dar. Man erreicht bis zu 150000 fache Vergrößerungen.

Je nachdem welche Signale aufgefangen werden (u.a. elastische, unelastische, Sekundär-, Auger-Elektronen) unterscheidet man die unterschiedlichen elektronenmikroskopischen Verfahren. In Kombination mit einer *Energiedispersiven Röntgenspektren Analyse* (EDX) lassen sich zudem

quantitative und qualitative Informationen über die Zusammensetzung und Elementverteilung erhalten. Dies macht REM+EDX zu einem sehr leistungsfähigen Verfahren. Die EDX Analyse ermittelt die Zusammensetzung der Probe aus der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung und der Bremsstrahlung (siehe Abschnitt 3.2). Die quantitative Analyse ist dabei jedoch nicht so genau wie die qualitative, so dass für genauere quantitative Messungen andere Methoden vorgezogen werden sollten.

Ist die Oberfläche der Probe nicht leitend, so muss diese zur Verhinderung einer elektrostatischen Aufladung, mit einer elektrisch leitenden Schicht beschichtet werden. Dies geschieht am besten mit einer Goldschicht, da Gold eine hohe Leitfähigkeit und eine gute Ausbeute beim zerstäuben hat. Auch muss auf eine Erwärmung der Probe geachtet werden. Teilweise ist daher dieses Verfahren nicht zerstörungsfrei und muss entsprechend vorsichtig gehandhabt werden, um sinnvolle Bilder zu erhalten.

3.5.2 Analyse von TiN CVD Beschichtungen mittels REM+EDX

Im Praktikum haben wir mehrere TiN CVD Beschichtungen mittels REM und EDX untersucht, zwei davon sollen hier besprochen werden.

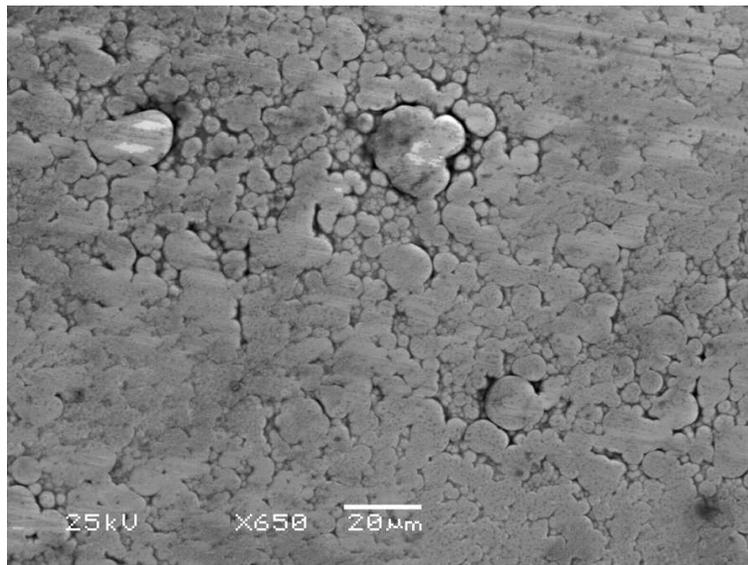


Abbildung 14: Blumenkohllartige Strukturen bei der CVD Abscheidung von TiN

In Abbildung 14 ist die Aufnahme unserer zweiten Probe zu sehen. Man erkennt eine Blumenkohllartige Struktur die typisch bei schnellen CVD Abscheideraten ist, welche bei hohem Druck erreicht werden. Grund dafür ist, dass durch die hohe Teilchenzahl in der Gasphase, bereits dort TiN entstehen kann und sich dann an den Defektstellen ansammelt. Der untere Teil der Aufnahme zeigt mechanisch polierte Regionen, die daher weniger Ablagerungen aufweisen. PVD Verfahren können mit schnellen Raten bei geringen Drücken betrieben werden, was zur Vermeidung dieser ungewollten Ablagerungen führt.

Die Abbildung 15 zeigt eine Oberfläche einer mechanisch unbehandelten TiN-Schicht, die mit CVD Verfahren abgeschieden wurde. Dies stellt das maximal erreichbare Optimum von CVD Abscheidungen dar. Ein optimales Ergebnis hängt selbverständlich auch stark vom Substrat ab.

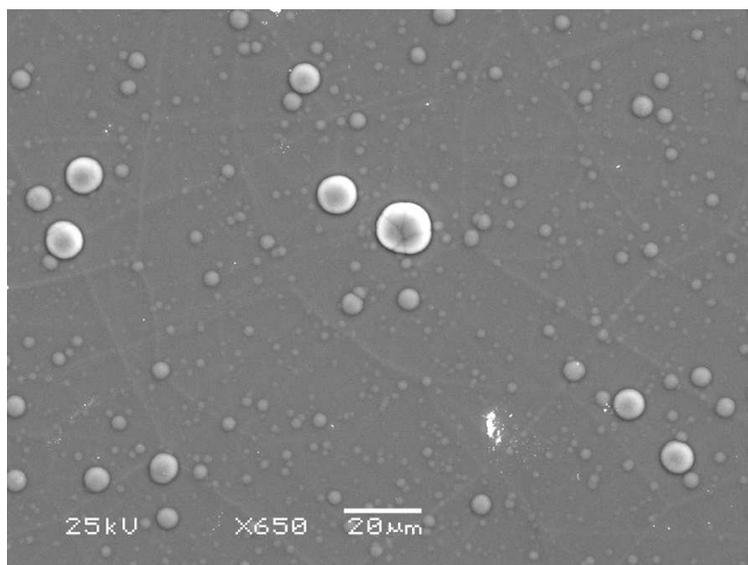


Abbildung 15: Optimum einer CVD TiN Schicht

Prozessbedingt sind hier einige Poren und Tropfen entstanden, diese könnte man bei perfekten Substraten mit dem PVD Prozess vermeiden. Ein viel wichtigeres Argument für den PVD Prozess ist allerdings nur durch eine EDX Analyse erkennbar.

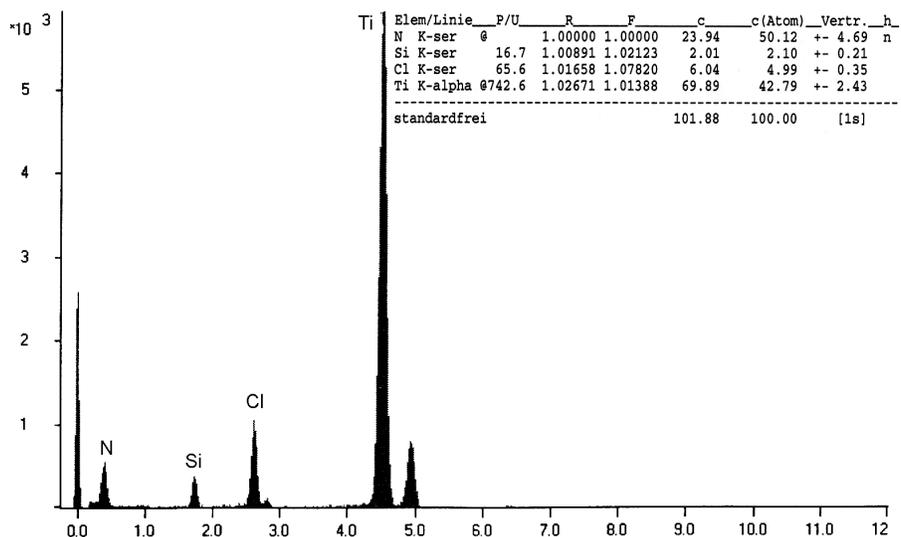


Abbildung 16: EDX Spektrum einer CVD TiN Schicht

Die Abbildung 16 stellt das Spektrum der EDX Analyse dar. Man erkennt neben den gewollten Ti und N Peaks einige Peaks vom Si-Substrat und einen viel zu großen Anteil von knapp 5 Atom-% Cl-Atome in der Schicht. Cl-Atome entstehen zwangsweise beim CVD-Prozess. Wirklich perfekte und reine TiN Oberflächen sind daher nur durch PVD zu realisieren.

3.6 FTIR und UV-Vis Spektroskopie

3.6.1 Fourierspektroskopie

Fourierspektroskopie ist im wesentlichen Zweistrahlinterferometrie mit einem Michelson-Interferometer. Die Abbildung 17 zeigt das Prinzip eines solchen Spektrometers als Absorptionsspektroskopie. Betrieben als Emissionsspektroskopie muss die Absorptionskammer einfach weggelassen werden.

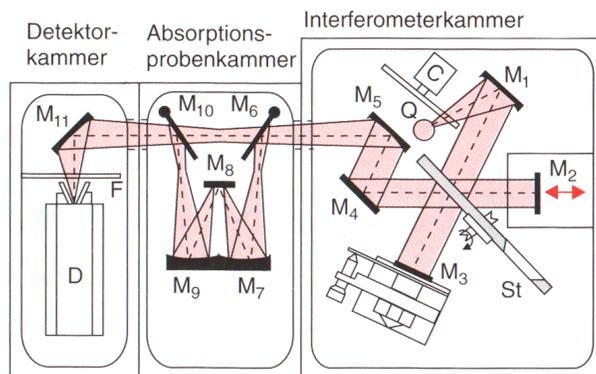


Abbildung 17: Prinzip eines Fourier-Spektrometers als Michelson-Interferometer

Kurz dargestellt ist das Prinzip einer solchen Anlage, dass durch einen Strahlteiler St die Strahlung der Quelle Q in zwei Teilbündel aufgespalten und zu zwei Spiegeln M2 und M3 gelenkt wird, wo sie nach der Reflexion wieder überlagert werden. Die gemessene Intensität ist von der Wegdifferenz Δs der beiden Teilstrahlen abhängig. Wenn nun der Spiegel M2 mit einer bestimmten Geschwindigkeit v bewegt wird, so wird die Wegdifferenz eine lineare Funktion der Zeit. Das als Funktion der Zeit gemessene Detektorsignal, welches proportional zur Interferenzintensität ist, bezeichnet man als Interferogramm.

Wird nun die Fouriertransformation, der so erhaltenen Wellenfunktion, erstellt, so erhält man die entsprechenden Spektren.

Vorteile dieser Methode im Vergleich zu der direkten Messung sind insbesondere das viel bessere Signal-Rauschverhältnis und die hohe erreichbare spektrale Auflösung. Das bessere Signal-Rauschverhältnis ergibt sich dadurch, dass alle Frequenzanteile der Strahlungsquelle gleichzeitig gemessen werden, während in der klassischen Spektroskopie die Frequenzen kontinuierlich durchlaufen werden und so pro Zeitintervall nur ein schmales Frequenzintervall gemessen wird.

3.6.2 Infrarot Absorptions Spektroskopie

Bei der Infrarot-Spektroskopie werden die Molekülschwingungen von IR aktiven Molekülen angeregt. IR aktiv sind solche Atomgruppen, die ein Dipol besitzen, so dass sie eine Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld eingehen kann. Außerdem muss das Dipolmoment in den verschiedenen Schwingungszuständen der Atomgruppe unterschiedlich gross sein.

Die Schwingungen der Atome in einem Molekül um den Gleichgewichtsabstand lassen sich mit den möglichen Freiheitsgraden beschreiben. Ein Molekül aus N Atomen hat $3N$ Freiheitsgrade der Bewegung. Davon fallen 3 Freiheitsgrade auf die Translation und 3 weitere (bei

nichtlinearen Molekülen) auf die Rotation. So ergeben sich $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade für nichtlineare Moleküle. Bei linearen Molekülen ergeben sich $3N - 5$ und bei Kristallen $3N - 3$, da die Rotationsfreiheitsgrade verschwinden. Die Anzahl der Freiheitsgrade ist gleichbedeutend mit der Anzahl der Eigenschwingungen eines Moleküls oder Kristalls. Mit Hilfe der Quantenmechanik und dem Modell eines anharmonischen Oszillators, lassen sich reale Modelle physikalisch richtig beschreiben.

3.6.3 FTIR Oberflächenuntersuchung von Si-Wafern

Im Praktikumsversuch wurden Oxidschicht und Silan-Abscheidungen an der Oberfläche mehrerer Silizium-Wafer untersucht. Zusammenfassend stellt die Abbildung 18 die Ergebnisse zusammen welche hier kurz Diskutiert werden sollen.

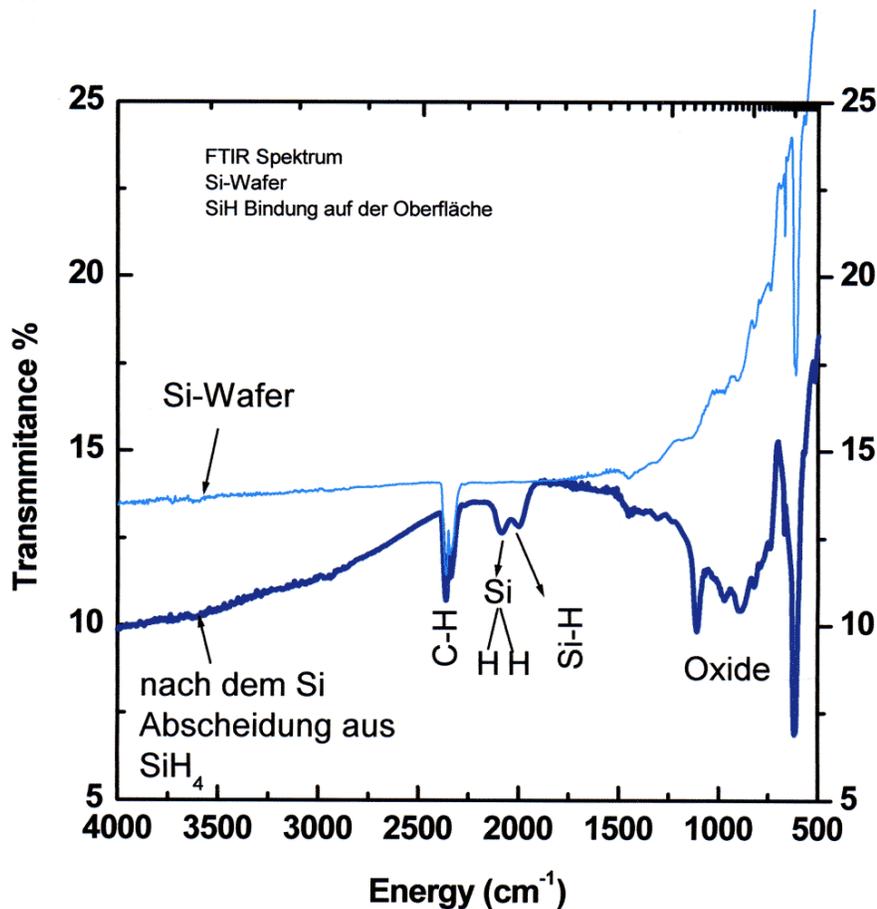


Abbildung 18: FTIR Spektrum von einem Si-Wafer mit Silan Abscheidungen

Dotierte Si-Wafer erkennt man durch die Steigung des reinen Spektrums ohne Abscheidungen. Oxide sind bei Wellenzahlen von etwa 600 cm^{-1} zu erkennen, Si-H Schwingungen tauchen bei etwa 2100 auf. Auch Si-O Schwingungen tauchen in diesem Bereich auf. FT-IR Spektrometer müssen vorher anhand eines Referenzspektrums aus Edelgasen (He-NE) normiert werden. Unser Spektrometer war ein Perkin Elmer Spektrometer und hat sich automatisch geeicht.

3.6.4 UV-Vis Spektroskopie

Bei der UV-sichtbaren Spektroskopie (200nm bis 800nm, UV bis sichtbares Licht) werden die Elektronen der Molekülorbitale eines Systems angeregt, die sog. HOMO-LUMO Übergänge. Die dadurch erfolgte Absorption der Strahlung wird gemessen und gegen die Wellenlänge aufgetragen. Konjugierte C-C Systeme zeigen beispielsweise eine erhöhte Absorption und lassen sich daher gut mittels UV-Vis Spektroskopie ausfindig machen.

Im Praktikum wurde das in Abbildung (19) dargestellte Absorptionsspektrum von Scorpion-Dimer gelöst in Hexan aufgenommen.

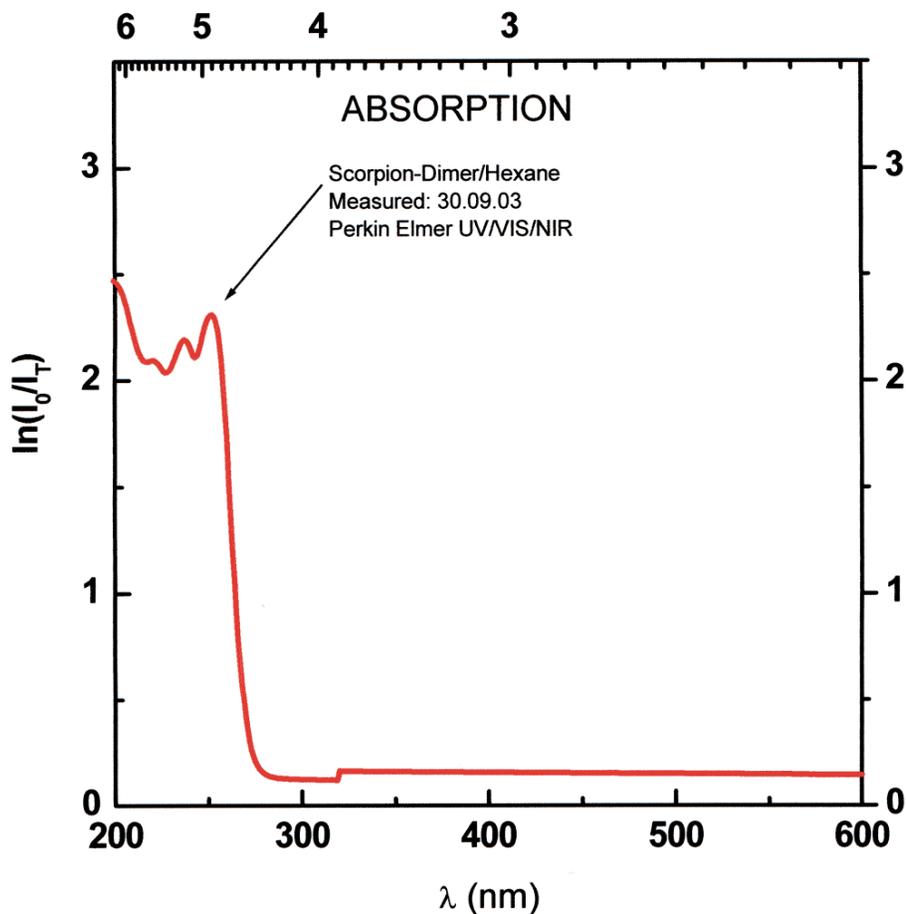


Abbildung 19: UV-vis Spektrum von Skorpion Dimer in Hexan