

Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. John Fahlteich

geboren am 14. Dezember 1981 in Lutherstadt Wittenberg

eingereicht am 18. Juni 2010

Gutachter:

Prof. Dr. Frank Richter, Technische Universität Chemnitz

Prof. Dr. Eberhard Schultheiß, Technische Universität Dresden

Tag der Verteidigung: 13.12.2010

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-64152>

Bibliographische Beschreibung

J. Fahlteich: „Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten“, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, 2010

(142 Seiten, 57 Abbildungen, 18 Tabellen, 160 Literaturzitate)

Referat

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Bewertung eines Mehrschichtmodells für Permeationsbarrieren auf Basis einer detaillierten Charakterisierung der zugrunde liegenden Einzelschichten. Diese sind reaktiv gesputterte Oxidschichten als Barrierschicht und mittels Magnetron-PECVD abgeschiedene siliziumhaltige Plasmapolymerschichten zur Verwendung als Zwischenschicht.

Zunächst werden die verschiedenen gesputterten Oxidschichten charakterisiert und verglichen. Die untersuchten Materialien sind Zinkoxid, Siliziumoxid, Zink-Zinn-Oxid, Aluminiumoxid und Titanoxid. Die wirkenden Permeationsmechanismen und die Ursachen für teils deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien werden diskutiert. Während die Sauerstoffpermeation immer durch Punktdefekte in den Schichten bestimmt wird, muss bei der Wasserdampfpermeation von weiteren Permeationsmechanismen ausgegangen werden. Am Beispiel des Zink-Zinn-Oxids und des Aluminiumoxids wird anschließend die Abhängigkeit der Permeationseigenschaften von wesentlichen Prozessparametern wie Sputterleistung, Prozessdruck oder reaktiver Arbeitspunkt untersucht. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Plasmapolymerschichten hinsichtlich ihrer Struktur- und Permeationseigenschaften charakterisiert und mit gesputtertem Siliziumoxid verglichen. Die Abhängigkeit der Permeationseigenschaften vom Kohlenstoffgehalt in den Schichten wird untersucht. Ein wesentliches Resultat der Untersuchungen ist, dass mittels PECVD abgeschiedene Schichten eine deutlich höhere Partikeldichte als Sputterschichten aufweisen.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse werden abschließend sowohl die Sputterschichten als auch die mittels MagnetronPECVD abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer Eignung für ein Barrieremehrschichtsystem bewertet.

Schlagwörter

Permeation, Wasserdampfdurchlässigkeit, ortsabhängige Permeationsmessung, Permeationsmechanismen, Barrierschicht, reaktives Dual-Magnetron-Sputtern, Magnetron-PECVD, Plasmapolymer, Schichtdefekte, Schichtstruktur

Danksagung

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) in Dresden. Ich danke der Institutsleitung und allen Kollegen für Ihre Unterstützung bei dieser Arbeit.

Ich danke insbesondere Herrn Prof. Dr. Frank Richter von der Technischen Universität Chemnitz für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und ihm sowie Herrn Prof. Dr. Eberhard Schultheiß für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten. Für die Betreuung der Arbeit am FEP bedanke ich mich ganz besonders bei Dr. Nicolas Schiller und Dr. Matthias Fahland. Von ihnen erhielt ich neben der Hilfestellung beim Verfassen der Arbeit auch wichtige Denkanstöße in hilfreichen Fachdiskussionen.

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ernst Hegenbarth für die Betreuung während der Anfertigung der Arbeit, die sehr gründliche Durchsicht des Manuskripts und die hilfreichen Hinweise zur Gestaltung dieser Arbeit. Ebenfalls für die sehr gründliche Durchsicht des Manuskripts und viele anregende fachliche Diskussionen danke ich meinem Kollegen Herrn Dr. Steffen Günther. Allen bisher nicht genannten Kollegen, Auszubildenden und wissenschaftlichen Hilfskräften der Abteilung Beschichtung Flexible Produkte danke ich für die immer vorhandene Unterstützung bei der Versuchsdurchführung oder bei Messaufgaben, das angenehme Arbeitsklima und natürlich auch den Kaffee in der Mittagspause.

Viele der in der Arbeit vorgestellten Messungen konnten nur mit Unterstützung institutsintern sowie auch extern durchgeführt werden. Ich danke den Mitarbeitern der Abteilung Werkstoffkunde / Analytik, allen voran Dr. Olaf Zywitzki und Dr. Thomas Modes für die Durchführung bzw. Organisation der analytischen Untersuchungen und die hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der Messergebnisse. Dr. Michael Haupt vom Fraunhofer IGB in Stuttgart sowie Marion Geidel und Dr. Barbara Adolphi von der Technischen Universität Dresden danke ich für die Durchführung der XPS Messungen. Herrn Dr. Olaf Kahle vom Fraunhofer PYCO danke ich für die Durchführung des Kalziumspiegeltests und für die sehr ausführliche Aufbereitung der Messergebnisse.

Außerdem möchte meiner Familie, besonders meinen Eltern und ganz besonders meiner Frau Anja, für die Unterstützung während der gesamten Promotionszeit, ihre Geduld mit mir und das Verständnis für diese Arbeit mit den damit verbundenen Nachtschichten danken.

Teile der Dissertation entstanden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojekts unter dem Förderkennzeichen 13N8858.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Aufgabenstellung	12
2. Grundlagen zur Permeation	17
2.1. Permeation	17
2.1.1. Diffusion	17
2.1.2. Sorption	18
2.2. Permeation durch Metalle	19
2.3. Permeation durch polykristalline und amorphe Festkörper	19
2.4. Permeation durch Polymere	20
2.5. Permeation durch dünne Schichten	20
2.5.1. Ideales-Laminat-Modell	21
2.5.2. Bedeckungsmodell	22
2.5.3. Pinhole-Modell	22
2.5.4. Erweiterungen des Pinhole-Modells	22
2.6. Permeationsmechanismen für die Permeation in dünnen Schichten . . .	23
2.7. Temperaturabhängigkeit	24
2.8. Zeitabhängigkeit	25
2.9. Schichtsysteme mit mehreren defektbehafteten Barrierschichten	26
2.9.1. Betrachtung von Schichtdefekten	26
2.9.2. Modelle für die Permeation durch Mehrschichtsysteme . . .	27
2.9.3. Verlängerung der Diffusionswege	27
2.9.4. Füllen von Nanoporen mit einer Polymerschicht	29
3. Grundlagen zum Schichtwachstum	31
3.1. Keimbildung und Wachstumsmechanismen	31
3.2. Mikrostruktur und Strukturzonenmodelle	33
3.2.1. Strukturzonenmodell nach Thornton	33
3.2.2. Einfluss eines Teilchenbeschusses des Substrates auf die Schicht- struktur	34
3.3. Schichtspannungen	35
3.3.1. Ursachen für Schichtspannungen	36
3.3.2. Schichtspannungen in gesputterten Schichten	37
3.4. Schichthaftung	37

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen	39
4.1. Vakuumbeschichtung	39
4.2. Plasma	40
4.3. Magnetron-Sputtern	41
4.3.1. Sputterprozess	41
4.3.2. Aufbau eines Magnetrons und Prinzip des Magnetronsputterns	42
4.3.3. Dual-Magnetron-Sputtern und Leistungseinspeisung	43
4.3.4. Reaktives Sputtern	44
4.3.5. Substratbeschuss und Energie der Teilchen im Magnetron-Plasma	48
4.4. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)	50
4.4.1. Magnetron-PECVD	51
4.4.2. Gestaltung des Monomereinlasses	51
4.5. Verwendete Beschichtungsanlagen	52
4.5.1. Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage labFlex 200	52
4.5.2. Pilotanlage novoFlex 600	54
5. Untersuchungsmethoden	57
5.1. Permeationsmessung	57
5.1.1. Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit	57
5.1.2. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit	58
5.1.3. Temperaturabhängige Permeationsmessung	59
5.1.4. Kalziumspiegeltest	59
5.2. Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Permeationsmessung	61
5.2.1. Reproduzierbarkeit der Permeationsmessung	61
5.2.2. Reproduzierbarkeit der Permeationseigenschaften der Schichten	62
5.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	64
5.4. Profilometrie	64
5.5. Rasterelektronenmikroskopie	65
5.6. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	65
5.7. Röntgendiffraktometrie	66
5.8. Schichtdickenbestimmung	66
5.8.1. Optische Transmissions- und Reflexionsmessung	66
5.8.2. Röntgenfluoreszenzanalyse	67
6. Substratcharakterisierung	69
6.1. Kriterien für die Substratauswahl	69
6.2. Oberflächenrauheit	69
6.3. Zusammenfassung der Substrateigenschaften	71
7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten	73
7.1. Beschichtungsraten und optische Eigenschaften	73
7.2. Zusammensetzung der Zink-Zinn-Oxid-Schichten	74

7.3. Festkörperphase der Oxidschichten	75
7.4. Struktur- und Oberflächeneigenschaften	76
7.5. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit	78
7.6. Ortsabhängige Permeationsmessungen	83
7.7. Schichtdefekte in Sputterschichten	85
7.8. Temperaturabhängige Permeationsmessungen	87
7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern . .	90
7.9.1. Sputterleistung	90
7.9.2. Prozessdruck	92
7.9.3. Reaktiver Arbeitspunkt	95
7.10. Abhängigkeit der Permeation von der Substratrauheit	100
7.10.1. Oberflächenrauheit und Schichtstruktur	100
7.10.2. Permeationseigenschaften	101
8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten	103
8.1. Schichtzusammensetzung	103
8.2. Beschichtungsraten und optische Eigenschaften	104
8.3. Schichtstruktur	106
8.4. Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation im Vergleich zu gesputtertem SiO ₂	108
8.5. Ortsabhängige Permeationsmessung	111
8.6. Charakterisierung der Schichtdefekte	111
8.7. Temperaturabhängige Permeationsmessung	114
9. Zusammenfassung und Ausblick	115
9.1. Konsequenzen für die Entwicklung eines Mehrschichtsystems . . .	115
9.2. Zusammenfassung	116
9.3. Ausblick	117
A. Arbeitsschritte und Funktionsweise der Partikelzählung mittels ImageJ	119
B. Häufig verwendete Abkürzungen	123
C. Häufig verwendete Formelzeichen	125
Tabellenverzeichnis	127
Abbildungsverzeichnis	129
Literaturverzeichnis	131

1. Einleitung

Unter Permeationsbarrieren werden Materialien verstanden, die eine sehr geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf, Sauerstoff oder andere Gase aufweisen. Sie werden überall dort eingesetzt, wo verhindert werden soll, dass ein Gas aus einem Volumen austritt, oder wo das Eindringen von schädlichen Gasen in eine Substanz minimiert werden muss. So müssen zum Beispiel Lebensmittel durch die Verpackung vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden, um nicht zu schnell zu verderben.

Auch flexible elektronische Bauelemente müssen nicht nur vor mechanischen Einflüssen oder vor UV-Strahlung, sondern auch vor dem Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff geschützt werden. Sie müssen mit einer transparenten Permeationsbarriere verpackt oder verkapselt werden. Die Anforderungen sind dabei in den verschiedenen Anwendungsbereichen unterschiedlich. Während bei der Verpackung von Lebensmitteln oft nur eine Haltbarkeit von wenigen Wochen oder Monaten erreicht werden muss, sollen elektronische Bauelemente wie z. B. Solarzellen mehrere Jahre oder sogar Jahrzehnte zuverlässig ihren Dienst verrichten.

Abbildung 1.1 zeigt die geforderten Barriereigenschaften (Gasdurchlässigkeiten) für Lebensmittelverpackungen, Photovoltaikanlagen, Vakuum-Isolationspaneele sowie organische Leuchtdioden (OLEDs) nach *Langowski* [1]. Jedem dieser Gebiete wird dabei ein optimaler Bereich (schraffierte Fläche) für die Wasserdampf- (X-Achse) und für die Sauerstoffdurchlässigkeit (Y-Achse) zugeordnet. Die Anforderungen der Lebensmittelindustrie an die Barrierewirkung sind vergleichsweise gering. Entscheidende Faktoren sind eher ein niedriger Preis und eine hohe Produktivität [2]. Diese Bedingungen erfüllt zum Beispiel die Vakuumbeschichtung von Polymerfolien mittels Verdampfungsverfahren [3–5]. Teilweise kommt dabei eine Plasmaunterstützung zum Einsatz [6–8]. Typische Beschichtungsmaterialien sind Aluminium oder für transparente Verpackungen Aluminiumoxid bzw. Siliziumoxid.

Für die Verkapselung von elektronischen Bauelementen ist die Barrierewirkung derartig beschichteter Polymerfolien nicht ausreichend. In der Vergangenheit wurden solche Bauelemente oft mit Glas verkapselt. Vor dem Hintergrund eines stetig wachsenden Marktes besteht seit einigen Jahren der Trend, auch Solarzellen in Dünnschichttechnik herzustellen und flexibel zu gestalten [9, 10]. Damit soll nicht nur eine höhere Produktivität bei niedrigeren Preisen erreicht werden: Flexible elektronische Bauelemente ermöglichen auch neue Anwendungsgebiete wie tragbare, leichtgewichtige Computer mit ausrollbarem Display oder an die Wand- bzw. Deckenform anpassbare Beleuchtungsquellen [11]. Die OLED-Technologie erlaubt es sogar, flexible, transparente Displays herzustellen, die zum Beispiel als Head-Up-Display in Autoscheiben

1. Einleitung

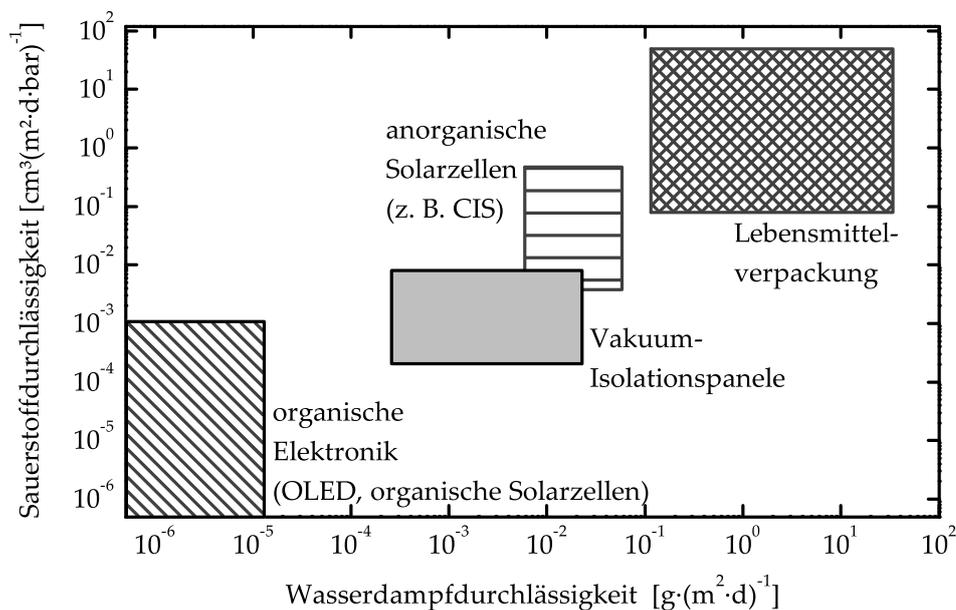


Abbildung 1.1.: Anforderungen verschiedener Produkte an die Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf (x-Achse) und Sauerstoff (y-Achse)

eingesetzt werden könnten [12, 13].

Die höchsten Anforderungen an die Wasserdampf (D_{H_2O})- und Sauerstoffdurchlässigkeit (D_{O_2}) werden von organischen Solarzellen und OLEDs vorgegeben [13–15]. Die geforderten Werte liegen bei $D_{H_2O} \leq 10^{-5} g/(m^2 \cdot d)$ bzw. $D_{O_2} \leq 10^{-3} cm^3/(m^2 \cdot d \cdot bar)$ bei der entsprechenden Einsatztemperatur für eine Betriebslebensdauer von mehr als 10000 Stunden. Ursachen für die hohen Anforderungen sind sowohl die Oxidation der wenigen Nanometer dicken metallischen Elektrode als auch die Reaktion der aktiven organischen Schichten mit Wasser bzw. Sauerstoff [15, 16]. Bei einer unzureichenden Verkapselung wird bei den OLEDs die Bildung von dunklen Flecken beobachtet [14, 17, 18]. Die Flecken werden unter anderem von *Lim et al.* [18] als Pinhole-Defekte in den Schutzschichten (Elektrode und Verkapselung) angesehen.

1.1. Aufgabenstellung

In den bisher veröffentlichten Arbeiten wird davon ausgegangen, dass eine Permeation durch dünne Schichten nur an Schichtdefekten, wie z. B. Pinholes, stattfindet, während die eigentliche Schicht nahezu undurchlässig ist [27–29]. Eine Verringerung der Gasdurchlässigkeit lässt sich dadurch erreichen, dass entweder die Anzahl und Größe der Defekte verringert wird oder die Wirkung der Defekte durch die Verwendung von Mehrschichtsystemen minimiert wird. In Tabelle 1.1 sind verschiedene Ansätze zur Entwicklung von Schichten und Schichtsystemen mit sehr niedrigen

Gruppe	Technologie
<i>Erlat et al.</i> [19]	Hochfrequenz (HF)-PECVD-Gradientenschicht mit veränderlicher Zusammensetzung über die Schichtdicke
<i>Klemberg et al.</i> [20]	Mikrowellen- und HF-PECVD von Siliziumoxid (SiO ₂)-Schichten
<i>Dunkel et al.</i> [21]	Ionenstrahlgestütztes Sputtern einer Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)-Schicht
<i>Carcia et al.</i> [22]	ALD einer Al ₂ O ₃ -Schicht
<i>Henry et al.</i> [23]	Reaktives Sputtern von Al ₂ O ₃ und Vakuumverdampfung von Acrylatschichten auf Polymerfolie
Vitex Systems [13, 24]	Direktverkapselung von OLEDs mit einem Wechselschichtsystem aus reaktiv gesputtertem Al ₂ O ₃ und im Vakuum abgeschiedenen Acrylatschichten
Fraunhofer Verbund für Polymere Oberflächen (POLO) [1, 25]	Schichtsystem aus gesputtertem Siliziumoxid (SiO ₂) oder Al ₂ O ₃ und nasschemisch aufgetragenen organisch modifizierten Keramikschichten (ORMOCERen [®])
<i>Chen et al.</i> [26]	Mehrfachschichtsystem aus verschiedenen PECVD-Schichten (SiO _x , SiN _x) und Parylen

Tabelle 1.1.: Ansätze zur Herstellung von Schichten und Schichtsystemen mit sehr niedrigen Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten

Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten (Hochbarriereschichten) zusammengefasst. Die ersten vier dargestellten Arbeiten haben die Verbesserung von Einzelschichten als Ziel. Es werden Wasserdampfdurchlässigkeiten $< 10^{-3}$ g/(m²·d) angegeben. Als schwierig wird bei den genannten Verfahren die Produktivität angesehen. So sind z. B. die Beschichtungsraten des Atomic-Layer-Deposition (ALD)-Prozesses sehr gering. Die Abscheidung von Gradientenschichten mittels plasmagestützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) wird durch eine zeitlich periodische Änderung der bereitgestellten Prozessgasmenge herbeigeführt. Da die von *Erlat et al.* [19] vorgestellten Gradientenschichten mehr als eine Änderung der Prozessgaszusammensetzung pro Schicht erfordern, ist eine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle Beschichtung schwierig realisierbar.

Die letzten vier Ansätze in Tabelle 1.1 beschreiben die Entwicklung von Mehrfachschichtsystemen. Diese entstehen durch abwechselnd abgeschiedene Barriereschichten und teilweise organische Zwischenschichten. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Zur Abscheidung der Barriereschichten werden vorrangig die Verfahren Magnetron Sputtern, Verdampfen oder PECVD genutzt. Gesputterte Schichten weisen im Vergleich zu aufgedampften Schichten und zu den meisten PECVD-Schichten

1. Einleitung

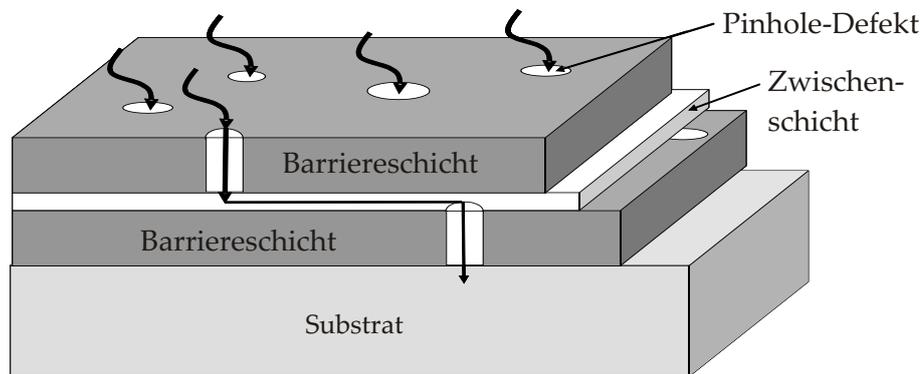


Abbildung 1.2.: Mehrlagenmodell für Permeationsbarrieren

deutlich bessere Barriereigenschaften auf [25, 30]. Ausführlicher untersucht wurden dabei bisher die Oxide und Nitride von Aluminium und Silizium [31–34].

Die Zwischenschicht hat die Aufgabe, das Defektwachstum in den Barriereschichten zu unterbrechen und Diffusionswege zu verlängern („tortuous path - Modell“) [35–37]. Weiterhin erlauben weiche Polymer-Zwischenschichten die Verringerung mechanischer Spannungen im Schichtsystem im Vergleich zu einer dicken Einzelschicht [30, 38]. Die Zwischenschicht wird oftmals mit nasschemischen Verfahren oder speziellen Verdampfungsverfahren hergestellt. Dies bedeutet, dass zwei deutlich unterschiedliche Prozesse bezüglich Beschichtungsrate und Prozessdruck miteinander kombiniert werden müssen und eine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle Beschichtung schwierig ist.

Im Gegensatz zu den vorgestellten Modellen sind beim Mehrschichtmodell des Fraunhofer FEP nur Schichten beteiligt, die mittels Magnetronverfahren abgeschieden werden [39]. Die Barriereschicht wird mithilfe eines reaktiven gepulsten Magnetron-Sputterverfahrens hergestellt. Für die Abscheidung der Zwischenschicht wird ein magnetrongestütztes PECVD Verfahren (Magnetron-PECVD) genutzt. Damit ist es möglich, alle Schichten im Mehrschichtsystem mit dem gleichen Typ Beschichtungsquelle abzuschneiden. Eine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle Herstellung des gesamten Schichtsystems in einem Durchlauf in benachbarten Kammern einer Beschichtungsanlage ist ebenfalls möglich [40].

Mehrschichten führen dann zu einer Barriereverbesserung im Vergleich zur Einzelschicht, wenn der mittlere Abstand der Defekte in einer Barriereschicht deutlich größer ist als die Zwischenschichtdicke [35, 36]. Hat eine Barriereschicht viele kleine Defekte oder ist die Permeation nicht ausschließlich defektbestimmt, wird die gewünschte Barriereverbesserung nicht wie erwartet auftreten. Für aufgedampfte metallische Schichten auf Polymersubstraten wurde eine defektdominierte Permeation bereits nachgewiesen [5, 8]. Zu Defektdichten und -abständen in dünnen transparenten Oxidschichten wurde aber bisher nur sehr wenig veröffentlicht. Auch wenn bei Oxidschichten davon ausgegangen wird, dass Defekte für die Permeation verant-

wortlich sind, sind die wirkenden Permeationsmechanismen noch nicht vollständig geklärt. Dies mag auch darin begründet sein, dass Defekte in transparenten Schichten nicht durch einfache Lichtmikroskopie sichtbar gemacht werden können. Die Einflüsse der Prozessparameter wie Druck, Sputterleistung, Art der Leistungseinspeisung oder reaktiver Arbeitspunkt wurden bisher nur ansatzweise charakterisiert. Die Permeationseigenschaften von Magnetron-PECVD Schichten wurden noch nicht untersucht. Für diese Arbeit ergeben sich daher folgende Fragestellungen:

- Ist die Permeation durch gesputterte Oxidschichten ebenfalls defektdominiert?
- Wie lassen sich deutliche Unterschiede in der Permeation durch verschiedene Oxidschichten erklären?
- Welchen Einfluss hat die Festkörperstruktur einer gesputterten Oxidschicht auf ihre Permeationseigenschaften?
- Welchen Einfluss haben beim reaktiven Sputtern die Prozessparameter Sputterleistung, reaktiver Arbeitspunkt und Prozessdruck auf die Permeationseigenschaften der Schichten?
- Welche Permeationseigenschaften haben Schichten, die mithilfe des Magnetron-PECVD Verfahrens abgeschieden wurden und welche Permeationsmechanismen spielen eine Rolle?
- Welchen Einfluss haben die Parameter Plasmaleistung, Prozessgaszusammensetzung und Prozessdruck auf die Eigenschaften der mittels Magnetron-PECVD abgeschiedenen Schichten?
- Sind gesputterte Schichten in Kombination mit Magnetron-PECVD Schichten geeignet, ein Mehrschichtsystem entsprechend des vorgestellten Modells mit sehr niedrigen Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten zu realisieren?

Zur Beantwortung dieser Fragen werden zunächst verschiedene mittels reaktivem Magnetron-Sputtern abgeschiedene Barrierschichten charakterisiert und verglichen. Als Substrat dient dabei eine kommerziell verfügbare Polyethylenterephthalat (PET) Folie. Als Schichtmaterialien sollen die aus der Literatur bereits bekannten Oxide Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumoxid (SiO_2) untersucht werden. Um Einflüsse der Festkörperstruktur zu charakterisieren, werden die genannten Materialien mit dem polykristallinen Material Zinkoxid (ZnO) und mit dem bei Zimmertemperatur sehr kolumnar aufwachsenden Material Titanoxid (TiO_2) verglichen. Weiterhin wird mit dem Mischoxid Zink-Zinn-Oxid (ZnSn_xO_y) ein bisher als Permeationsbarriere gänzlich unbekanntes Material eingeführt.

Im nächsten Schritt werden die als Zwischenschicht verwendeten organisch modifizierten Siliziumoxidschichten, die mittels Magnetron-PECVD abgeschieden wurden, hinsichtlich ihrer Permeationseigenschaften, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit charakterisiert. Abschließend werden die Einzelschichten hinsichtlich ihrer Eignung in einem Mehrschichtsystem bewertet.

2. Grundlagen zur Permeation

2.1. Permeation

Permeation bezeichnet den Transport eines Stoffes durch einen Festkörper hindurch. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Abbildung zeigt den vereinfachten eindimensionalen Fall der Permeation eines Gases senkrecht zu einer ebenen Festkörperoberfläche. Der Reihe nach finden die folgenden physikalischen Vorgänge statt:

1. Adsorption und Lösung
Das Gas lagert sich an der Festkörperoberfläche an und wird anschließend, wenn es im Festkörper löslich ist, in diesem gelöst.
2. Diffusion
Abhängig vom Konzentrationsgradienten (∇c) des permeierenden Gases innerhalb des Festkörpers diffundiert das Gas durch diesen hindurch.
3. Desorption
Die Gasteilchen werden an die Umgebung abgegeben.

Als Kenngröße der Permeation eines Gases im Festkörper wird der Permeationskoeffizient P definiert als das Produkt aus dem Sorptionskoeffizienten S und dem Diffusionskoeffizienten D [35, 41].

$$P = D \cdot S \quad (2.1)$$

2.1.1. Diffusion

Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt allgemein die Diffusion durch Festkörper im stationären Zustand. Die Menge eines pro Zeiteinheit t durch einen Festkörper mit der Querschnittsfläche A diffundierenden Gases wird beschrieben durch die Teilchenstromdichte \vec{j} [41]:

$$\vec{j} = -D \nabla c \quad (2.2)$$

Soll die Diffusion durch eine dünne Schicht beschrieben werden, genügt eine eindimensionale Betrachtung senkrecht zur Oberfläche des Systems. Die Querschnittsfläche A des Festkörpers ist in diesem Fall deutlich größer als seine Dicke d . Ist zusätzlich der Diffusionskoeffizient im Festkörper ortsunabhängig, so lässt sich ∇c ersetzen durch den Differenzenquotienten aus der Differenz der Konzentrationen des Gases an der

2. Grundlagen zur Permeation

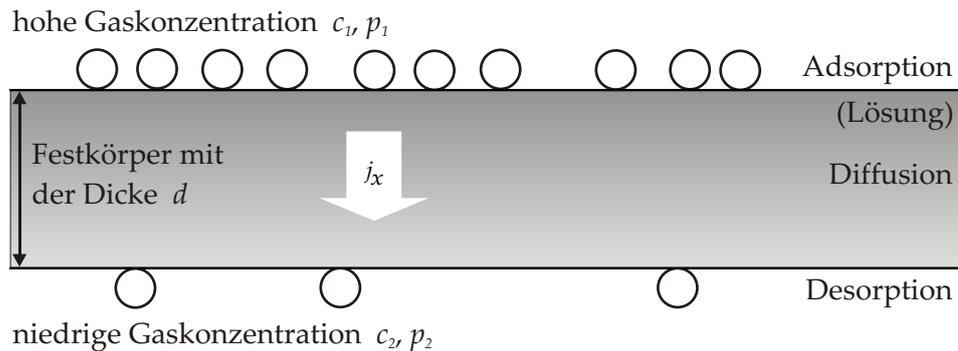


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Permeationsprozesses

Vorder- und Rückseite des Festkörpers und der Schichtdicke [5]. Es gilt für die Teilchenstromdichte:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = J_x = -D \frac{dc_g}{dx} = D \frac{c_1 - c_2}{d} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]. \quad (2.3)$$

Dabei ist n die Stoffmenge des Gases. Der Diffusionskoeffizient D wird von material-spezifischen Eigenschaften wie Zusammensetzung, Festkörperphase und einer chemischen Interaktion mit dem permeierenden Gas bestimmt [27]. In dieser Arbeit wird vereinfacht von isotropen Materialien mit konstanten skalaren Diffusionskoeffizienten ausgegangen.

2.1.2. Sorption

Sorption beschreibt zum einen die Einlagerung eines Stoffes in einem Festkörper (Lösung) und zum anderen die Anlagerung (Adsorption) und Abgabe (Desorption) eines Stoffes an einer Festkörperoberfläche. Die Adsorption wird wesentlich durch Dipol- bzw. van-der-Waals Kräfte (Physisorption) oder durch Austauschkräfte (chemische kovalente Bindung, Chemisorption) bestimmt [42]. Dabei gilt, dass die Bindung durch Chemisorption ca. 10 mal stärker ist als die durch Physisorption induzierte Bindung.

Wenn nur Physisorption stattfindet und damit das permeierende Gas (Adsorbat) nicht chemisch mit der Festkörperoberfläche wechselwirkt (z. B. dissoziiert) oder wenn das Gas bei der Umgebungstemperatur nicht kondensieren kann, kann die Sorption nach dem Henry'schen Gesetz beschrieben werden. Dieses besagt, dass die Konzentration c des permeierenden Gases im Festkörper proportional zu seinem Partialdruck p_g an der Festkörperoberfläche ist. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei der Sorptionskoeffizient S [43].

$$c = S \cdot p_g \quad (2.4)$$

Für die Teilchenstromdichte gilt damit [29]:

$$J_x = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{d} = D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (2.5)$$

Dabei beschreiben p_1 und p_2 die Partialdrücke des Gases an den Festkörperoberflächen. Die Sorption hängt von den Eigenschaften des Festkörpers und des Gases ab. So kann zum Beispiel die Sorption von Sauerstoff oder Stickstoff in vielen Polymeren mithilfe des Henry'schen Gesetzes beschrieben werden, nicht jedoch die Sorption von Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid. Kohlenstoffdioxid kann je nach Druck bis zu einer Temperatur von 31 °C an der Oberfläche kondensieren. Für Wasserdampf liegt diese kritische Temperatur sogar bei 374 °C [44]. In den Fällen, in denen das Henry'sche Gesetz nicht angewendet werden kann, muss die Sorption durch andere Modelle wie die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme oder die Brunauer-Emmett-Teller (BET) Isotherme beschrieben werden [42]. Die BET-Isotherme kann verwendet werden, um die reale Oberfläche eines Festkörpers zu bestimmen. Die Henry'sche Isotherme (Gleichung 2.4) ist der lineare Grenzfall des BET-Modells für $p \ll p_s$ mit dem Dampfdruck des Adsorbats p_s .

2.2. Permeation durch Metalle

Die Permeation durch Festkörper mit einem hohen kristallinen Ordnungsgrad wie z. B. Metalle wird beschrieben als „random walk“ der Gasteilchen entlang der Zwischenräume und Fehlstellen im Kristallgitter [27]. Die Diffusion von Gasen in Metallen lässt sich im stationären Zustand mithilfe des ersten Fick'schen Gesetzes beschreiben. Mehratomige Gase dissoziieren nach Utz [5] an der Metalloberfläche und werden im Metall gelöst. Somit muss das Henry'sche Gesetz zur Beschreibung der Sorption entsprechend angepasst werden:

$$c = S \cdot p_g^{(\frac{1}{j})} \quad (2.6)$$

Die dimensionslose Variable j beschreibt dabei die Dissoziationskonstante. Für zweiatomige Gase ist $j = 2$.

2.3. Permeation durch polykristalline und amorphe Festkörper

Aufgrund der gegenüber einkristallinen Festkörpern größeren „Unordnung“ in amorphen Festkörpern ist die Diffusion durch diese deutlich stärker ausgeprägt. Auch Korngrenzen in polykristallinen und mikro- bzw. nanokristallinen Materialien liefern einen erheblichen Beitrag zur Diffusion von Gasen. Für die Diffusion von Wasserdampf in amorphem Siliziumoxid werden bei Zimmertemperatur Diffusionskoeffizienten zwischen $10^{-25} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben [45–47].

2.4. Permeation durch Polymere

In dieser Arbeit dienen Polymerfolien aus Polyethylenterephthalat (PET) als Substrat für die durchgeführten Beschichtungsversuche. Die Permeation von Sauerstoff durch Polymere kann durch ein Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben werden [44]. Während die Gültigkeit des 1. Fick'schen Gesetzes für die Diffusion gegeben ist, kann die Sorption nur dann mithilfe des Henry'schen Gesetzes beschrieben werden, wenn

- die sorbierte Substanz nicht im Polymer dissoziiert [37]
- die Temperatur des Polymers oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt [37, 48].

Die Glasübergangstemperatur für PET liegt zwischen 70 °C und 85 °C [49]. Demnach kann die Sorption von Gasen bei PET bei Raumtemperatur nicht mithilfe des Henry'schen Gesetzes beschrieben [48].

Das Dual-Sorptions-Modell besagt für Polymere unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur, dass zusätzlich zur Sorption nach dem Henry'schen Gesetz eine Lösung des Gases in Mikrohohlräumen der amorphen Polymermatrix stattfindet [37]. Der Sorptionskoeffizient wird damit um einen zusätzlichen Summanden entsprechend einer Langmuir'schen Isotherme erweitert [5].

$$S = S_H + \frac{c_H b}{1 + b p} \quad (2.7)$$

Dabei entspricht S_H dem Sorptionskoeffizienten nach Henry. Die Größen c_H (Leerstellensättigungskonstante) und b (Leerstellenaffinitätskonstante) sind experimentell zu bestimmen. Die Größe p bezeichnet den Partialdruck des Permeanden.

Die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in Polymeren liegen mehrere Größenordnungen über denen für Sauerstoff in anorganischen Festkörpern. *Qureshi* [50] ermittelte z. B. für Sauerstoff in PET bei 25 °C Diffusionskoeffizienten zwischen $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Schwieriger ist die Interpretation der Permeation von Wasser durch die Polymerfolien. Wasserdampf kann bei den üblichen Messtemperaturen von 23 °C oder 38 °C an der Oberfläche kondensieren. Es treten zusätzliche Effekte auf, die in der Literatur durch verschiedene Modellansätze erklärt werden [44]. Diese lassen sich nach *Müller* [44] in die Gruppen molekulare, „Freies Volumen“- , empirische und geometrische Modelle unterteilen. Da die Betrachtung der Vorgänge im Polymer selbst in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, sei für nähere Erläuterungen zu den Modellen auf *Müller* [44] verwiesen.

2.5. Permeation durch dünne Schichten

Als dünne Schichten werden Schichten mit einer Dicke zwischen wenigen Nanometern (nm) und einigen Mikrometern (μm) bezeichnet, die mit einem gängigen Be-

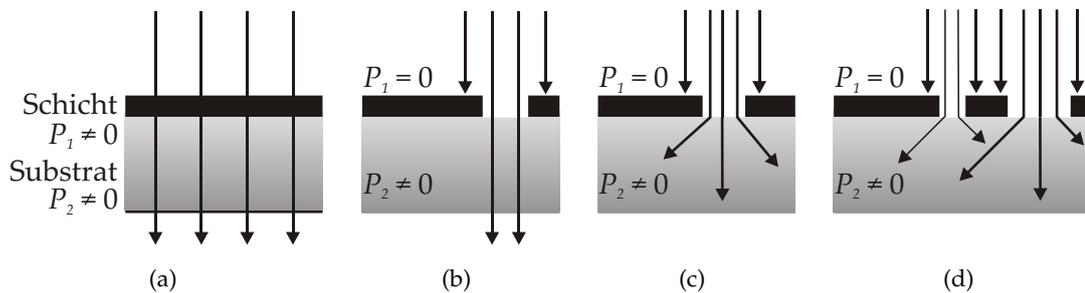


Abbildung 2.2.: Modelle für die Permeation durch dünne Schichten: (a) Ideales-Laminat-Modell, (b) Bedeckungsmodell, (c) Pinhole-Modell nach *Prins* und *Hermans* [28], (d) Erweiterung des Pinhole-Modells nach *Beu* und *Mercea* [29]

schichtungsverfahren (wie z. B. Verdampfen oder Sputtern) auf einem Substrat abgeschieden wurden.

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass dünne anorganische Schichten selbst nahezu undurchlässig sind und eine Permeation vorrangig an Defekten in der Schicht stattfindet [27, 51]. Die Festkörperdiffusion ist gegenüber der Diffusion durch Defekte vernachlässigbar klein. So stellte zum Beispiel *Kessler* [46] fest, dass der auf 100 nm Schichtdicke extrapolierte Permeationswert von massivem Siliziumoxid um 13 Größenordnungen niedriger ist als der tatsächlich beobachtete Wert für aufgedampfte SiO_x -Schichten. Abbildung 2.2 zeigt die grundlegenden Modelle, mit denen die Permeation von Gasen durch den Verbund Schicht-Substrat beschrieben werden kann. P_1 und P_2 beschreiben dabei die Permeationskoeffizienten der einzelnen Schichten des Verbundes.

2.5.1. Ideales-Laminat-Modell (Abbildung 2.2a)

Unter der Annahme, dass alle Schichten frei von Defekten sind und einen Permeationskoeffizienten ($P_1 \dots P_n$) ungleich Null haben, kann die Permeation durch ein Schichtsystem mithilfe des Modells eines idealen Laminats (auch elektrisches Modell genannt) beschrieben werden [27, 35]. Die Permeation durch ein Schichtsystem lässt sich demnach analog zur Berechnung des elektrischen Widerstandes in einer Parallelschaltung beschreiben mit

$$\frac{d_{\text{ges}}}{P_{\text{ges}}} = \frac{d_1}{P_1} + \frac{d_2}{P_2} + \dots + \frac{d_n}{P_n} \quad \text{mit} \quad P_1 \dots P_n \neq 0 \quad . \quad (2.8)$$

Die Größen $d_1 \dots d_n$ beschreiben dabei die Schichtdicken. Die durch den Schichtaufbau permeierende Gasmenge wird nach diesem Modell durch die Schicht mit dem kleinsten Permeationswert bestimmt und ist immer niedriger als dieser Einzelwert.

2. Grundlagen zur Permeation

2.5.2. Bedeckungsmodell (Abbildung 2.2b)

Das einfachste Modell, mit dem die Permeation durch ein Zweifachschichtsystem aus einem Polymer und einer defektbehafteten Schicht beschrieben werden kann, ist das Bedeckungsmodell. Die Permeation durch das Schichtsystem ist nach diesem Modell ausschließlich abhängig von der Permeation durch das Substrat und von dessen Bedeckungsgrad mit der Schicht. Sie lässt sich also beschreiben mit der Gleichung

$$P_{System} = \frac{A_{un}}{A_{ges}} \cdot P_{Substrat} \quad . \quad (2.9)$$

Dabei wird die unbeschichtete Fläche A_{un} ins Verhältnis zur gesamten Messfläche A_{ges} gesetzt [27]. Für die Bestimmung des Gasflusses durch die Schicht gilt

$$J_x = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{d} \cdot \frac{A_{un}}{A_{ges}} = P_{Sub} \cdot \frac{p_1 - p_2}{d} \cdot \frac{A_{un}}{A_{ges}} \quad (2.10)$$

mit dem Permeationskoeffizienten des Substrates P_{sub} . Eine Permeation durch den Verbund findet nach diesem Modell also nur an unbeschichteten Bereichen des Substrates statt.

2.5.3. Pinhole-Modell (Abbildung 2.2c)

Das Pinhole-Modell stellt eine Erweiterung des Bedeckungsmodells dar, die den Einfluss der allseitigen Ausbreitung des permeierenden Gases im Polymer hinter einem Defekt in die Überlegungen einbezieht [27]. Es wird davon ausgegangen, dass Defekte in der Schicht als Hohlzylinder mit dem Radius r_0 und der Höhe d_s (der Schichtdicke) vorliegen [28]. Der Gasfluss durch das System Schicht-Substrat lässt sich nach *Prins* und *Hermans* beschreiben mit

$$J_x = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{d} \cdot \frac{A_{un}}{A_{ges}} \cdot \left(1 + 1,18 \cdot \frac{d}{r_0}\right) \quad \text{mit} \quad A_{un} = \pi r_0^2 n \quad (2.11)$$

Hierbei ist d die Dicke des Polymersubstrates und r_0 der mittlere Radius der Defekte. Die Gleichung ist gültig unter den in Gleichung 2.12 dargestellten Randbedingungen.

$$\frac{A_{un}}{A_{ges}} \ll 1$$
$$\frac{d}{r_0} > 0,3 \quad (2.12)$$

2.5.4. Erweiterungen des Pinhole-Modells (Abbildung 2.2d)

Wie schon *Prins* und *Hermans* [28] gingen auch *Jamieson* und *Windle* [52] sowie *Beu* und *Mercea* [29] von idealisiert kreisrunden Defekten (Pinholes) in der Schicht aus. *Jamieson*

2.6. Permeationsmechanismen für die Permeation in dünnen Schichten

und *Windle* betrachteten das Polymer unter dem Defekt als zylindrischen Körper und berechneten Durchlässigkeiten und Konzentrationsprofile mit einem Finite-Elemente Ansatz.

Das Modell von *Beu* und *Mercea* [29] erweitert das ursprüngliche Pinhole-Modell, welches von einem mittleren Defektdurchmesser ausgeht, dahingehend, dass Defekte unterschiedlicher Größe auch unterschiedliche Einflüsse auf die Permeation haben. Sie erhalten für den Gasfluss

$$J_x = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{d} \cdot \frac{1}{A_{ges}} \cdot \sum_{i=1}^m \pi r_{0i}^2 n_i \cdot \left(1 + 1,18 \cdot \frac{d}{r_{0i}}\right) \quad (2.13)$$

Dabei wird die Fläche der Defekte über die verschiedenen Defektgrößen ($m \dots$ Anzahl verschiedener Defektgrößen) aufsummiert.

2.6. Permeationsmechanismen für die Permeation in dünnen Schichten

Die bisher gezeigten Modelle beschäftigen sich mit der Bestimmung des absoluten Gasflusses auf der Basis der Permeation durch (makroskopische) Defekte. In Abhängigkeit von der Porengröße treten in porösen Systemen (wie dünne Schichten) auch noch andere Permeationsmechanismen auf. In Abbildung 2.3 sind hierzu verschiedene mögliche Mechanismen dargestellt. Das Auftreten der unterschiedlichen Permeationsmechanismen an Defekten ist abhängig vom Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen (\bar{l}) und dem Defektdurchmesser $2r_0$, der sogenannten Knudsenzahl (Gleichung 2.14) [5, 42, 53].

$$K = \frac{\bar{l}}{2 \cdot r_0} \quad (2.14)$$

Die unterschiedlichen Permeationsmechanismen sind:

- Kapillarkondensation (Abbildung 2.3a)
Bei Gasen, die bei der Messtemperatur kondensieren können (z. B. Wasserdampf bei 20 °C), kann Kapillarkondensation auftreten [5]. Das bedeutet, dass das Gas an Defekten mit einem sehr geringen Durchmesser kondensiert und in der flüssigen Phase durch den Kapillareffekt durch die Schicht hindurch permeiert. Eine durch Kapillarkondensation aktivierte Permeation weist eine exponentielle Temperaturabhängigkeit auf (siehe dazu Abschnitt 2.7).
- Grenzflächendiffusion (Abbildung 2.3b)
Grenzflächendiffusion tritt dann auf, wenn die Knudsenzahl des Gas-Festkörpersystems deutlich größer als 1 und damit die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen deutlich größer als der Porendurchmesser ist. Hierbei diffundieren die

2. Grundlagen zur Permeation

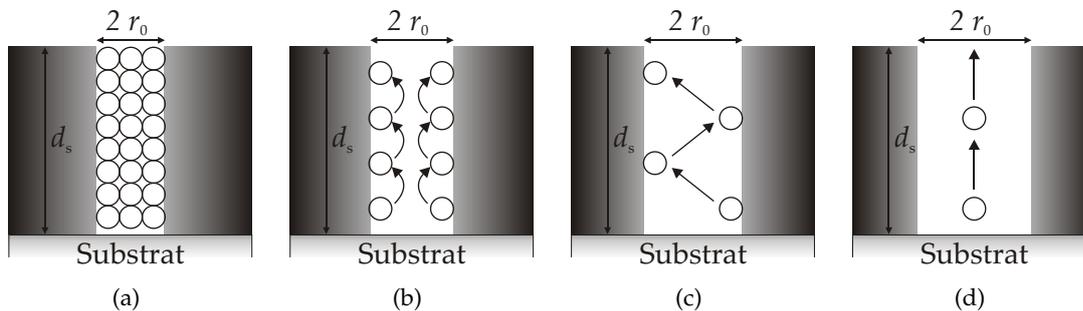


Abbildung 2.3.: Permeationsmechanismen, die bei der Permeation durch defektbehaftete Dünnschichten auftreten können (entnommen aus [5]): (a) Kapillarkondensation, (b) Grenzflächendiffusion, (c) Molekularströmung, (d) freie Diffusion.

Gasteilchen senkrecht zur Substratoberfläche entlang des Defektrandes.

- Molekularströmung (Abbildung 2.3c)
Molekularströmung, auch Knudsendiffusion genannt [46], tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen in etwa dem Defektdurchmesser entspricht bzw. geringfügig größer ist ($K \geq 1$). Der Gasfluss durch eine Schicht, in der Molekularströmung auftritt, ist hierbei proportional zur Quadratwurzel der Temperatur T und invers proportional zur Schichtdicke d_s .
- Freie Diffusion (Abbildung 2.3d)
Bei der freien Diffusion findet keine Wechselwirkung des Gases mit der Schicht statt. Die freie Diffusion findet an makroskopischen Schichtdefekten statt, deren Durchmesser deutlich größer ist als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ($\bar{\lambda}_g$). Es gilt $K < 1$. Die freie Diffusion lässt sich dadurch erkennen, dass die Permeation unabhängig von der Schichtdicke ist. Die weiter oben beschriebenen Permeationsmodelle (Bedeckungsmodell und Pinhole-Modell) basieren auf der freien Diffusion des Gases in makroskopischen Schichtdefekten.

2.7. Temperaturabhängigkeit

Bei der Permeation im Festkörper folgt sowohl die Sorption als auch die Diffusion einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit. Für den Diffusions- und Sorptionskoeffizienten gilt eine Arrhenius-Beziehung [5, 33, 42]:

$$\begin{aligned} D &= D_0 \cdot e^{-E_D/RT} \\ S &= S_0 \cdot e^{-\Delta H_S/RT} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dabei ist E_D die Aktivierungsenergie der Diffusion und ΔH_S die Lösungswärme, die gelegentlich durch die Aktivierungsenergie der Sorption ersetzt wird [42]. Für den Permeationskoeffizienten P ergibt sich damit

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{mit} \quad E_A = E_D + \Delta H_S \quad \text{und} \quad P_0 = D_0 \cdot S_0 \quad (2.16)$$

Bei der Permeation an Defekten in einer Schicht unterscheidet sich die Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten von der Temperatur für die unterschiedlichen Permeationsmechanismen: Für die Kapillarkondensation und die Grenzflächendiffusion ergibt sich ein exponentieller Verlauf (Arrhenius-Beziehung). Ist der vorrangige Permeationsmechanismus aber die Molekularströmung, so ist P proportional zu \sqrt{T} . Bei der freien Diffusion findet keine Wechselwirkung zwischen Schicht und Gas statt, damit ergibt sich auch nach der Beschichtung die Temperaturabhängigkeit der Permeation durch das Substrat. Durch Messen der Temperaturabhängigkeit der Permeation durch ein Schichtsystem lassen sich somit zumindest ansatzweise Aussagen über die wirkenden Permeationsmechanismen gewinnen.

2.8. Zeitabhängigkeit

Die zeitabhängige Permeation, im Speziellen die Diffusion im Nicht-Gleichgewichtszustand, lässt sich beschreiben durch das zweite Fick'sche Gesetz [41]:

$$\frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = -\nabla(-D\nabla\vec{c}) \quad (2.17)$$

Im Rahmen dieser Arbeit genügt die Betrachtung des eindimensionalen Falls in einem isotropen Medium mit einem orts- und konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

In einer zeitabhängigen Permeationsmessung (time-lag-Methode) werden die Partialdrücke des Gases und damit auch die Konzentrationen an der Vorder- und Rückseite der Festkörperprobe konstant gehalten. Liegt das Gas an allen Orten in der Probe zu Beginn der Messung mit der Konzentration $c(t=0) = 0$ vor, so wird sich nach einer endlichen Messzeit t_0 ein zeitlich konstantes Konzentrationsgefälle in der Probe einstellen [5, 35, 54]. Unter der Bedingung, dass $p_2 = 0$ durch Ableiten der permeierten Gasteilchen konstant gehalten wird, ergeben sich für die Lösung der Gleichung 2.18 die Randbedingungen 2.19 [5, 54].

$$\begin{aligned} c_1(x=0) &= \text{const.} \\ c(x \neq 0, t=0) &= 0 \\ c_2(x=d, t) &\approx 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

2. Grundlagen zur Permeation

Dabei ist $c(x, t)$ die Konzentration des Gases an einer beliebigen Stelle in der Probe und d die Dicke der Probe. Aus dem Konzentrationsprofil für diese Randbedingungen lässt sich für große Zeiten t , wie unter anderem in [5, 35, 55] detaillierter hergeleitet, die Anzahl der pro Zeiteinheit durch den Festkörper diffundierenden Gasteilchen $N(t)$ ermitteln mit:

$$N(t) = \frac{Dc_1}{d} \left(t - \frac{d^2}{6D} \right) \quad (2.20)$$

Die Nullstelle $t_0 = d^2/6D$ dieser Geraden wird definiert als Durchbruchzeit oder time-lag der Permeation. Die Durchbruchzeit ist die Zeit, die erforderlich ist, um einen stationären Permeationszustand in einem Schichtsystem zu erreichen. Sie lässt sich aus der Extrapolation der Permeationsmesskurve bestimmen. Damit wird ein experimenteller Zugang zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des gesamten Schichtsystems aus der Permeationsmessung geliefert. Für die Separation der Diffusionskoeffizienten der Bestandteile eines Mehrschichtsystems muss zusätzlich die in Abschnitt 2.5.1 vorgestellte Ideale-Laminat-Theorie angewandt werden [35].

2.9. Schichtsysteme mit mehreren defektbehafteten Barrierschichten

2.9.1. Betrachtung von Schichtdefekten

Das Permeationsverhalten in Schichtsystemen ist abhängig von der Größe und Anzahl der Defekte in den einzelnen Schichten, auf denen das System basiert. In der Literatur werden drei wesentliche Arten von Schichtdefekten unterschieden [56, 57]:

- Makrodefekte
Makrodefekte sind alle Schichtdefekte, die zwischen etwa einem Nanometer bis einige Mikrometer groß sind. Sie entstehen z. B. durch Partikel und Staub auf dem Substrat. Auch Kratzer oder Knicke lassen sich im weitesten Sinne dazu zählen. Die weiter vorn beschriebenen Permeationsmechanismen „Freie Diffusion“, „Molekularströmung“ und „Grenzflächendiffusion“ sind den Makrodefekten zuzuordnen. Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass Makrodefekte die treibende Kraft für die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpermeation in Barrierschichten sind [58, 59].
- Nanodefekte
Nanodefekte sind Defekte mit einer Größe zwischen ca. 0,3 nm und 1 nm. Die Permeation wird z. B. durch die Grenzflächendiffusion und abhängig vom permeierenden Gas auch durch die Kapillarkondensation bestimmt. Nach *Affinito et al.* [57] ist die Dichte dieser Defekte in Barrierschichten bis zu vier Größenordnungen höher als die Dichte der Makrodefekte. Die Autoren vermuteten daher, dass die Wasserdampfpermeation vorrangig durch diese Defekte bestimmt wird,

2.9. Schichtsysteme mit mehreren defektbehafteten Barrierschichten

auch wenn im Vergleich zu den Makrodefekten pro Defekt deutlich weniger Gas durch die Schicht permeieren kann.

- Gitterdefekte
Gitterdefekte beschreiben Fehlstellen in der Festkörperstruktur auf atomarer Ebene. Sie haben daher eine Größe zwischen ca. $0,2 \text{ nm} \leq r_0 \leq 0,3 \text{ nm}$. Die Permeation von Gasen durch diese Fehlstellen ist gegenüber den anderen beiden Defektarten vernachlässigbar [57].

2.9.2. Modelle für die Permeation durch Mehrschichtsysteme

Abhängig von der Art der betrachteten Defekte in der Barrierschicht existieren unterschiedliche Modelle, die die Permeation durch Barrierschichtsysteme beschreiben. Die Modelle basieren auf folgende Annahmen:

- Die Permeation durch die Barrierschichten findet an Defekten statt. Defektfreie Schichten bzw. beschichtete Flächen werden als undurchlässig angenommen.
- Es wird ein Schichtsystem aus mindestens zwei Barrierschichten mit einer Polymer-Zwischenschicht betrachtet.
- Die Polymerschicht selbst ist im Verhältnis zu den Barrierschichten für die permeierenden Gase durchlässig.
- Die Polymerschicht wird als defektfrei angenommen. Es existieren in ihr keine beschleunigten Diffusionspfade und der Diffusionskoeffizient der Polymerschicht ist über das gesamte Schichtvolumen konstant.
- Das Defektwachstum in den verschiedenen Barrierschichten wird durch die Zwischenschicht entkoppelt.

2.9.3. Verlängerung der Diffusionswege

Ältere Arbeiten von *Affinito et al.* [58] sowie die Mehrschichtmodelle von *Graff et al.* [35, 60] und *Hanika* [36, 61] betrachteten die Permeation für den Fall, dass Makrodefekte den entscheidenden Beitrag zur Gaspermeation durch die Schicht liefern. Es wird von der Verwendung mehrerer Barrierschichten ausgegangen. Ein typisches Schichtsystem ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Betrachtet werden dabei Systeme, in denen die Defektabstände (s) deutlich größer sind als die Dicke der Zwischenschicht (d_p).

Graff et al. [35] untersuchten ein Schichtsystem aus abwechselnden Al_2O_3 - und Polymerschichten auf einem PET Substrat. Sie fanden experimentell für ein einfaches PET/ Al_2O_3 /Polymer/ Al_2O_3 -System eine Erhöhung der Durchbruchzeit der Permeation von Wasserdampf um einen Faktor 10 gegenüber einer Al_2O_3 -Einzelschicht auf einem PET Substrat. Mithilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes und des Idealen-Laminat-Modells berechneten sie für verschiedene angenommene Defektdichten in den Al_2O_3 -

2. Grundlagen zur Permeation

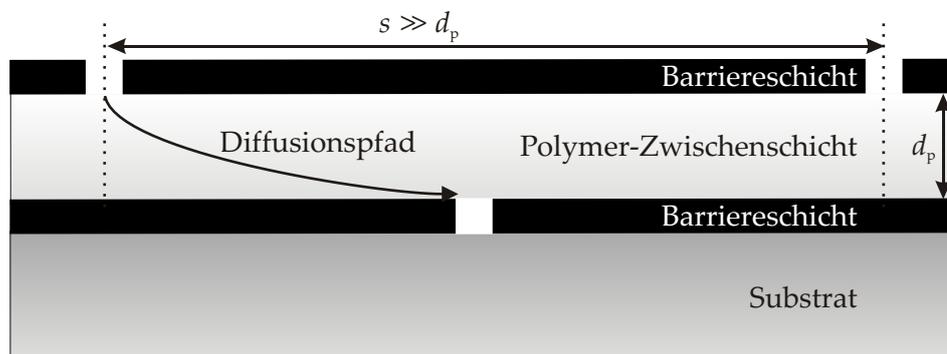


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Permeation durch ein Dreifachschichtsystem mit Makrodefekten nach *Graff et al.* [35]

Schichten die Durchbruchzeiten und die resultierenden Wasserdampfdurchlässigkeiten im Gleichgewichtszustand. Sie betrachteten dabei Schichtstapel mit n Doppelschichten aus Al_2O_3 und einem Polymer (PET+ $n \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Polymer})$). Sie konnten zeigen, dass für alle Defektdichten die Durchbruchzeit mit zunehmendem n exponentiell ansteigt. Dieses Resultat wird auf die Verlängerung der Diffusionswege zwischen den Defekten in zwei Al_2O_3 -Schichten durch die Zwischenschicht zurückgeführt. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen zwei Defekten um eine Größenordnung führt laut *Graff et al.* [35] zu einer Verzehnfachung der Durchbruchzeit aber nur zu einer unwesentlichen Verringerung der Wasserdampfpermeation im Gleichgewichtszustand. Die Gleichgewichtspermeation für ein mindestens Dreifachschichtsystem liegt nahe an den mittels der Idealen-Laminat-Theorie ermittelten Werten. Demnach verringert sich der Effekt, den weitere Barrierschichten hervorrufen, für den Gleichgewichtszustand ab der dritten Barrierschicht merklich.

Die Verlängerung der Diffusionswege bei großen Defektabständen im Vergleich zur Zwischenschichtdicke (auch „tortuous path - Modell“ genannt) konnte auch von *Hanika et al.* [36] durch Simulation gezeigt werden. Dabei gingen die Autoren von einer durch die 2. Barrierschicht behinderten Ausbreitung des permeierenden Gases im Polymer aus. Sie verdeutlichten für verschiedene gegebene Defektdichten und -größen den Zusammenhang zwischen Permeation durch das Gesamtschichtsystem und Zwischenschichtdicke. Es gilt: je dünner die Zwischenschicht, desto geringer ist auch die Permeation durch das Gesamtschichtsystem. Über die Zeitabhängigkeit der Permeation wird jedoch nicht gesprochen. Damit unterscheiden sich die Ergebnisse von *Graff et al.* und *Hanika et al.* insofern, dass nach *Graff et al.* lediglich die Durchbruchzeit erhöht wird, während nach *Hanika* die Gleichgewichtspermeation durch eine dünne Zwischenschicht bis zu fünf Größenordnungen verbessert werden kann. Zusammengefasst stellen beide Autoren fest:

- Die Permeation ist nach *Hanika* umso geringer, je dünner die Zwischenschicht ist. Nach *Graff et al.* erhöht sich für dünnere Zwischenschichten die Durchbruchzeit.

2.9. Schichtsysteme mit mehreren defektbehafteten Barrierschichten

- Die Polymerschicht muss eine glättende Wirkung aufweisen und damit eine Mindestdicke haben, um auch große Defekte zu überdecken.
- Polymere mit intrinsischen Barriereigenschaften verringern die Permeation im Gesamtschichtsystem.

2.9.4. Füllen von Nanoporen mit einer Polymerschicht

Verschiedene Autoren stellten fest, dass schon das Aufbringen einer einzelnen durchlässigen Polymerschicht auf eine Barrierschicht zu einer Verringerung der Wasserdampf- oder Sauerstoffpermeation durch das Schichtsystem führt [33, 57, 62]. Dies steht im Gegensatz zu dem „tortuous path - Modell“, welches eine zweite Barrierschicht verlangt. Weiterhin dürfte in einem Dreifachschichtsystem, entgegen den weithin untersuchten Schichtsystemen, die Zwischenschicht nur wenige Nanometer dick sein, um auch die Diffusionswege an Nanodefekten zu verlängern. Eine solch dünne Schicht würde aber die geforderte Glättungswirkung (Unterbrechung des Defektwachstums) nicht erreichen und somit zu keiner sehr deutlichen Verringerung der Permeation führen.

Affinito et al. [57] vermuteten daher, dass schon das auf die Barrierschicht abgegebene Polymer sowohl die makroskopischen also auch die meisten Nanodefekte füllt, wenn es in flüssiger Form aufgetragen und nachträglich polymerisiert wird. Diese Beschichtungsbedingungen sind zum Beispiel beim nasschemischen Aufbringen eines „Barrirelacks“ [1, 36], bei im Vakuum aufgetragenen Acrylatschichten (Flash-Verdampfung [13, 24, 63]) oder beim Laminieren von Barrierefolien mit einem polymerisierbaren Laminierkleber [33] erfüllt.

Nach dem Füllen der Defekte findet immer noch eine Permeation an Nano- und Makrodefekten statt. Sie wird aber durch die Polymerfüllung zusätzlich behindert. Als Ursache dafür führen *Affinito et al.* [57] vorrangig an, dass die Adsorption des permeierenden Gases an den Poren teilweise um Größenordnungen verringert wird, da jetzt nicht mehr die Adsorption des Gases an Luft sondern an einer Polymeroberfläche betrachtet werden muss.

3. Grundlagen zum Schichtwachstum

3.1. Keimbildung und Wachstumsmechanismen

Das Wachstum einer Schicht auf einem Substrat fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht wird hauptsächlich durch kinetische Prozesse bestimmt. Die zeitliche Abfolge der Keimbildung und damit des Schichtwachstums ist in Abbildung 3.1 kurz dargestellt. Ein auf das Substrat auftreffendes Teilchen wird entweder innerhalb einer Gitterschwingung ($\approx 10^{-12}$ s) reflektiert oder zunächst als Adatom lose gebunden [64]. Abhängig von der Diffusivität des Schichtmaterials findet eine Oberflächen- und Volumendiffusion (auch in das Substrat) der Adsorbatteilchen statt [65–67]. Anschließend kommt es zur Keimbildung (Nukleation) oder zu einer Re-Emission (Desorption) des Teilchens. Bevorzugte Keimplätze können bereits auf dem Substrat vorhandene Adsorbatteilchen (Cluster) oder Stufen (Unebenheiten) auf dem Substrat sein [64, 68]. Das Schichtwachstum selbst wird im Wesentlichen von 3 Faktoren bestimmt [64]:

- Rauheit der Substratoberfläche
- Aktivierungsenergien der Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome
- Adatom/Substrat-Bindungsenergie

Fallen die schichtbildenden Teilchen unter einer bestimmten Vorzugsrichtung auf das Substrat, bewirkt die Substratrauheit einen Abschattungseffekt, der zu einer porösen Schichtstruktur führt.

Die Abschattungseffekte werden teilweise durch die Diffusion der Adatome an der Substratoberfläche ausgeglichen. Die Oberflächen- und auch die Volumendiffusion der

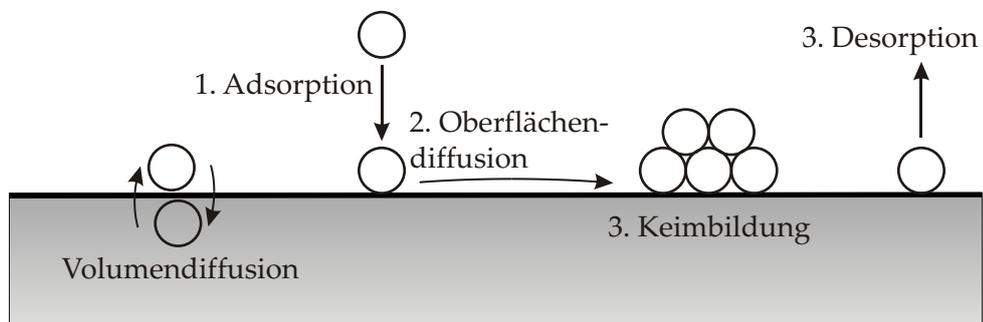


Abbildung 3.1.: Kinetische Prozesse auf atomarer Ebene bei der Schichtabscheidung

3. Grundlagen zum Schichtwachstum

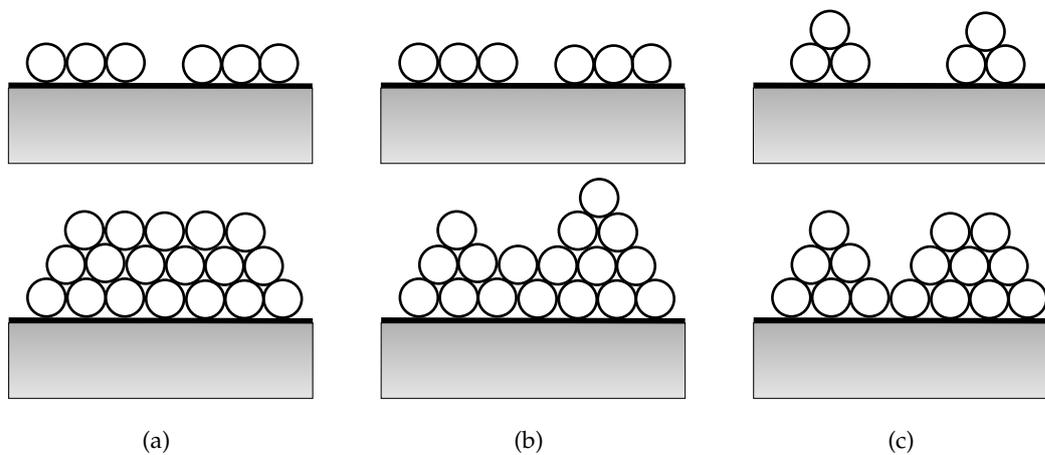


Abbildung 3.2.: Wachstumsmechanismen bei dünnen Schichten: (a) Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Lagenwachstum), (b) Stranski-Krastanov-Wachstum, (c) Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum)

Schichtatome sind thermisch aktivierte Prozesse. Der Diffusionskoeffizient gehorcht wie auch die Gaspermeation im Festkörper einer Arrhenius-Beziehung [69, 70].

In Abhängigkeit von der Adatom-Substrat-Bindungsenergie werden drei grundlegende Wachstumsmechanismen unterschieden [65, 68, 69]. Diese sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

- Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Abbildung 3.2a):
Das nach Frank van der Merwe benannte Lagenwachstum findet statt, wenn die Adatom-Substrat-Wechselwirkung (Bindungskräfte) deutlich größer ist als die Bindungskräfte zwischen zwei Adatomen. Die Schicht wächst lagenweise auf dem Substrat auf. Eine zweite Lage wächst erst dann auf, wenn die erste vollständig ist.
- Stranski-Krastanov-Wachstum (Abbildung 3.2b):
Das Wachstum nach Stranski und Krastanov beginnt zunächst ebenfalls als Lagenwachstum. Durch Störungen wie z. B. Gitterdefekte oder den Abbau von Schichtspannungen bilden sich im weiteren Verlauf des Schichtwachstums aber dreidimensionale Cluster bzw. Inseln und das Schichtwachstum setzt sich als Inselwachstum fort [68].
- Volmer-Weber Wachstum (Abbildung 3.2c):
Dieser Wachstumsmechanismus tritt auf, wenn die Bindungskräfte zwischen zwei Adatomen deutlich größer sind, als die Bindungskräfte zwischen Adatom und Substratoberfläche. Es bilden sich an spezifischen Keimplätzen, die durch die Substratrauheit, den Auftreffpunkt der schichtbildenden Teilchen und die Oberflächendiffusion bestimmt werden, dreidimensionale Inseln.

3.2. Mikrostruktur und Strukturzonenmodelle

Movchan und *Demchishin* [71] veröffentlichten 1969 auf Basis von Strukturuntersuchungen an dicken aufgedampften Ti, Ni, W, Al₂O₃ und ZrO₂-Schichten ein Modell, das die Mikrostruktur der Schichten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Substrattemperatur (T_S) zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials (T_M) beschreibt. Sie konnten zeigen, dass sich abhängig von T_S/T_M drei wesentliche Strukturzonen ausbilden [71, 72]. Die Tieftemperaturzone ($T_S/T_M < 0,25$ bis $0,3$) beschreibt eine poröse Säulenstruktur, die aufgrund einer geringen Beweglichkeit der Adatome entsteht. In der zweiten Zone ($T_S/T_M < 0,45$) entsteht eine Faserstruktur mit großer Packungsdichte und glatter Oberfläche. Zone 3 ($T_S/T_M > 0,45$) beschreibt ein rekristallisiertes Gefüge mit einer glatten Oberfläche [64, 68, 72]. Die dritte Zone ist zum Beispiel für das epitaktische Wachstum von Halbleitern von Bedeutung. Die Zonengrenzen sind abhängig davon, ob Metall- oder Oxidschichten abgeschieden werden. Bei der Herstellung von Oxidschichten verschiebt sich zum Beispiel der Übergang von Zone 1 zu Zone 2 zu einem niedrigeren $T_S/T_M \approx 0,22$ bis $0,26$ [71].

3.2.1. Strukturzonenmodell nach Thornton

Thornton [73] untersuchte die Mikrostruktur von dicken gesputterten Metallschichten und erweiterte das Modell von *Movchan* und *Demchishin* um den Einfluss des Argon-Drucks beim Sputtern. Abbildung 3.3 zeigt das Strukturzonendiagramm von Thornton. Zusätzlich zu den bereits bekannten Zonen fügte er zwischen Zone 1 und Zone 2 eine Übergangszone T ein, die bei niedrigen Argondrücken die vorherrschende Zone für kleine T_S/T_M ist. Es wird ein dichtes faserförmiges Gefüge ausgebildet. In späteren Veröffentlichungen beschreibt *Thornton* das Entstehen der Übergangszone T als Bombardierungseffekt, der bei niedrigen Drücken vorrangig durch gesputterte Teilchen zum Teil aber auch durch reflektierte und neutralisierte Arbeitsgasionen hervorgerufen wird [74, 75]. Bei hohen Prozessdrücken verschwindet die Übergangszone T nahezu völlig.

Mit abnehmender Porosität der Schicht bei steigendem T_S/T_M wird auch eine Verringerung der Permeation von Wasserdampf und Sauerstoff bei höheren Substrattemperaturen erwartet. Die Substrattemperatur lässt sich aber aufgrund der geringen thermischen Stabilität vieler Polymersubstrate nicht weit über die Zimmertemperatur hinaus erhöhen, so dass das Wachstum einer dichten Schicht durch einen niedrigen Prozessdruck bzw. durch einen Substratbeschuss mit energiereichen Teilchen erreicht werden muss (siehe Abschnitt 3.2.2). Tabelle 3.1 zeigt die Schmelztemperatur der verwendeten Target- und Schichtmaterialien und die erwartete Strukturzone bei einem Prozessdruck von 0,5 Pa und einer Substrattemperatur von 20 °C. Unter der Voraussetzung, dass auf das Substrat Oxidteilchen auftreffen, bewegen sich diese fast alle im Bereich der Strukturzone 1 während gesputterte Metallteilchen mindestens der Zone T zuzuordnen sind.

3. Grundlagen zum Schichtwachstum

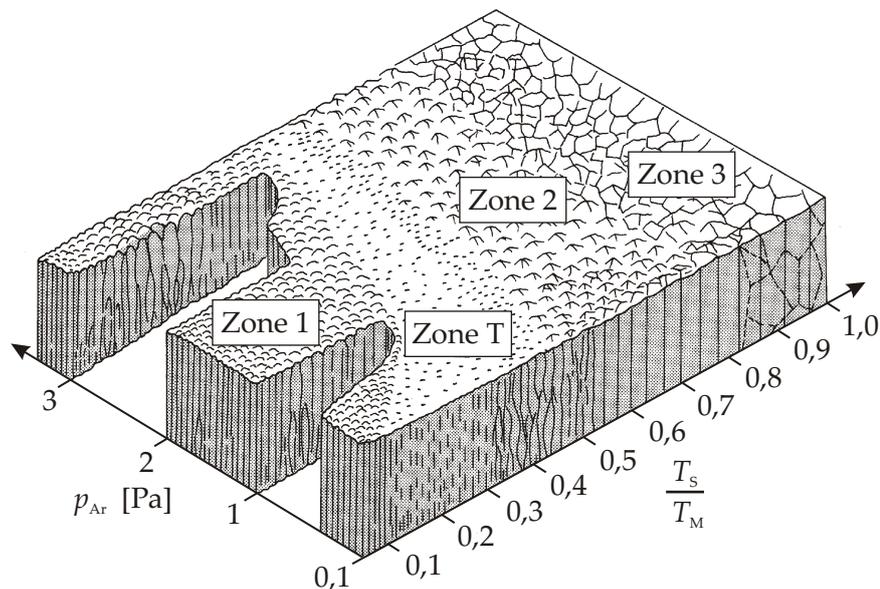


Abbildung 3.3.: Strukturzonendiagramm nach Thornton [73], dargestellt in [64]. T_S/T_M ist das Verhältnis zwischen der Substrattemperatur und der Schmelztemperatur des Schichtmaterials, p_{Ar} ist der Prozessdruck.

3.2.2. Einfluss eines Teilchenbeschusses des Substrates auf die Schichtstruktur

Der Einfluss des Substratbeschusses mit energiereichen Partikeln und Ionen wurde von *Messier et al.* [77] untersucht. In Abbildung 3.4 ist das modifizierte Strukturzonendiagramm dargestellt, welches die Abhängigkeit der Zonengrenzen von der Energie der auf das Substrat einfallenden Teilchen zeigt. Für höhere Teilchenenergien verschiebt sich die Grenze zwischen Zone 1 und T zu niedrigeren T_S/T_M . Die Grenzen zwischen Zone T und 2 sowie zwischen Zone 2 und 3 bleiben unverändert. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass die bei den Zonen 2 und 3 erforderliche Oberflächen- und Volumendiffusion aufgrund der niedrigen Substrattemperatur auch bei Beschichtungsprozessen mit Ionenbeschuss nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr führt ein Ionenbeschuss zur kontinuierlichen Bildung neuer Keime, die zur Entstehung eines feinkörnigen, dichten Gefüges führen [64]. Typische Teilchenenergien beim Aufdampfen von Kupfer liegen bei ca. 0,3-0,5 eV [72]. Beim reaktiven Magnetron-Sputtern von Titanoxid sind die mittleren Teilchenenergien (Ionen im Plasma) mit einigen eV im Gleichstrom (DC)-Modus bis hin zu 30 eV im bipolaren Dual-Magnetron-Sputterprozess deutlich höher [78] (Die Sputtermodi werden in Kapitel 4 beschrieben). Die Abscheidung mittels Dual-Magnetron-Sputtern sollte aufgrund der höheren Teilchenenergien im Vergleich zu aufgedampften Schichten zu dichteren Schichten mit niedrigeren Permeationswerten führen. Eine nähere Betrachtung zur Energie der schichtbildenden Teilchen findet sich im Abschnitt 4.3.5 auf Seite 48.

Tabelle 3.1.: Strukturzonen nach Thornton bei verschiedenen Schichtmaterialien und einer Substrattemperatur von $T_S = 293\text{K}$. T_M ist die Schmelztemperatur des Schichtmaterials (als Bulk-Material) und p der Prozessdruck.

Material	T_M [K]	T_S/T_M	erwartete Zone bei $p = 0,5$ Pa nach <i>Thornton</i>
Al	933 [8]	0,31	Zone T
Si	1683	0,17	Zone 1
Ti	1941	0,15	Zone 1
Zn	693	0,42	Zone T - Übergang zu Zone 2
Sn	505	0,58	Zone 2
ZnSn	600 [76]	0,49	Grenze Zone T - Zone 2
Al ₂ O ₃	2323 [68]	0,13	Zone 1
SiO ₂	2000	0,14	Zone 1
TiO ₂	2113	0,14	Zone 1
SnO ₂	1400	0,21	Übergang Zone 1 zu Zone T
ZnO	2248 (zerfällt)	0,13	Zone 1

3.3. Schichtspannungen

Alle Schichten stehen in einem gewissen Maße unter Spannungen. Nach *Freund* [67] lassen sich diese Spannungen in einen intrinsischen (innere Spannungen) und einen extrinsischen (induzierte Spannungen) Teil zerlegen. Zu den induzierten Spannungen zählen dabei neben den thermischen Spannungen, die durch einen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Schichtmaterials und des Substrates entstehen [64], auch Spannungen, die z. B. durch chemische Reaktionen, elektrische oder magnetische Felder oder auch plastische Verformungen hervorgerufen werden [67].

Generell treten Schichtspannungen als Druck- oder Zugspannungen auf und sind über die Durchbiegung des Substrates entweder zur Schichtseite (Zugspannung / tensile stress) oder zur Substratrückseite (Druckspannung / compressive stress) sichtbar. Schichtspannungen führen, wenn die Spannungen die Zerreißfestigkeit des Schichtmaterials überschreiten, zu Defekten in der Schicht in Form von Rissen oder Brüchen.

An aufgedampften und gesputterten Schichten wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, dass, abhängig vom Schichtmaterial, mit steigender Beschichtungsrate und steigenden Schichtdicken die inneren Spannungen zunehmen können [79–82]. Innere Schichtspannungen führen zu Defekten, wie Mikrorisse und Bruchstellen die mit steigender Schichtdicke vermehrt auftreten können. Die Permeationsrate von verschiedenen Gasen durch die Schichten kann damit negativ beeinflusst werden.

3. Grundlagen zum Schichtwachstum

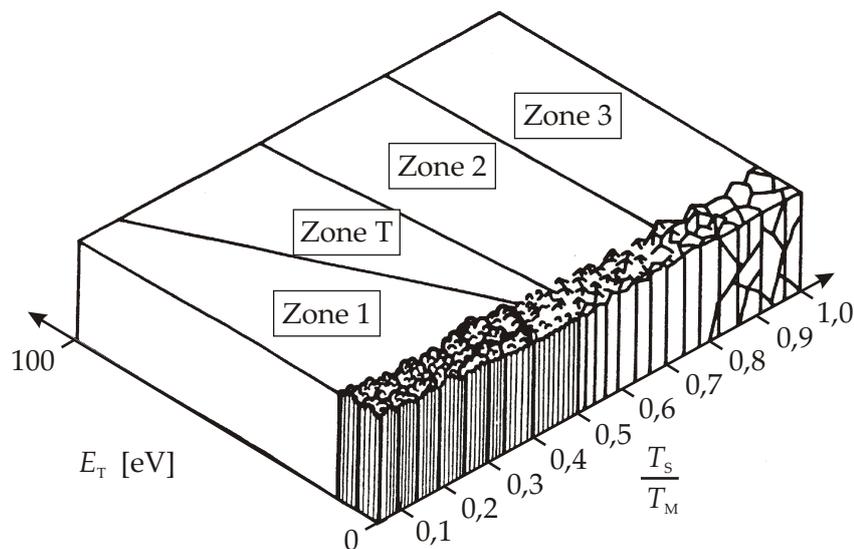


Abbildung 3.4.: Strukturzonenmodell nach Messier [77], entnommen aus [72].

3.3.1. Ursachen für Schichtspannungen

Die wichtigste Ursache für Schichtspannungen ist die Abscheidung der Schichten im Nicht-Gleichgewichtszustand. Dies ist insbesondere bei niedrigen Substrattemperaturen ($T_S/T_M < 0,25$) der Fall. Abbildung 3.5 zeigt in Abhängigkeit vom T_S/T_M Verhältnis qualitativ den Beitrag der inneren und der thermischen Spannungen zur totalen Schichtspannung in gesputterten Schichten nach Thornton [83]. Wesentliche Ursachen für innere Schichtspannungen sind die Oberflächenspannung, Korngrenzen in polykristallinen Materialien, das Besetzen von Leerstellen sowie Schäden in der Schichtstruktur durch Teilchenbeschuss [67, 84]. Mit zunehmenden T_S/T_M nehmen die inneren Spannungen deutlich ab. Die thermischen Spannungen, die aus dem Temperaturunterschied zwischen Abscheidetemperatur und Umgebungstemperatur bei der Lagerung der Probe bzw. Messung der Schichtspannungen resultieren, steigen linear mit T_S/T_M und damit linear mit der Substrattemperatur an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polymerfolien beschichtet, die auf der Rückseite auf Zimmertemperatur gekühlt wurden. Dennoch treten thermische Spannungen durch die lokale Erwärmung der Folienoberfläche auf. Bei der Folienbeschichtung in einem Rolle-zu-Rolle Verfahren führt zusätzlich die Vorspannung der Substratfolie zur einer Erhöhung der Schichtspannungen. Bei der Vorspannung der Folie wird diese geringfügig gedehnt (typische Werte zwischen 0,2% und 0,5%) und im gedehnten Zustand beschichtet. Bei Relaxation nach der Beschichtung führt dies zusätzlich zu Druckspannungen.

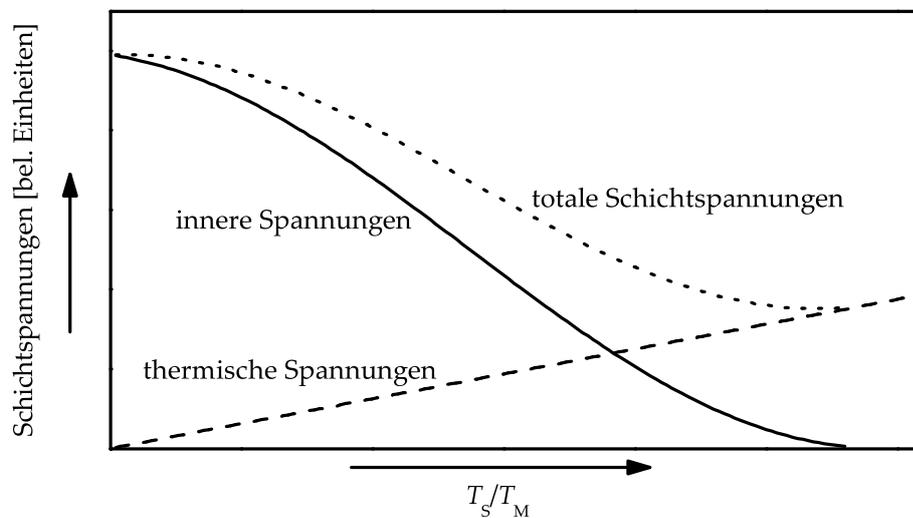


Abbildung 3.5.: Beitrag der inneren und thermischen Spannung zur gesamten Schichtspannung in Abhängigkeit von T_S/T_M nach Thornton [83]

3.3.2. Schichtspannungen in gesputterten Schichten

Windischmann [84] gibt einen ausführlichen Überblick über die verschiedenen Einflussgrößen auf die Schichtspannungen beim Sputtern. Thornton [74] konnte zeigen, dass bei niedrigen T_S/T_M (siehe Abschnitt 3.2) der Prozessdruck beim Sputtern von verschiedenen Metallschichten die Art der Schichtspannungen bestimmt. Bei höheren Drücken (für die meisten Materialien $\gg 1$ Pa) treten Zugspannungen auf. Je niedriger der Druck wird, desto mehr verschiebt sich der Spannungszustand in Richtung Druckspannungen. Thornton [74] wie auch Hoffman [85] führen die auftretenden Druckspannungen auf die Verfestigung der Schicht durch den Beschuss mit Prozessgasteilchen oder gesputterten Atomen („atomic shot peening“) zurück. Der Grenzdruck, bis zu dem Druckspannungen auftreten, verschiebt sich dabei mit steigender Atommasse des Metalls zu höheren Werten [74]. Eine höhere Sputterleistung ist mit einer höheren Energie der für den Substratbeschuss verantwortlichen Teilchen verbunden. Damit führt sie zu einer Verstärkung der Druckspannungen [86]. Die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsbedingungen führen immer zu Druckspannungen.

3.4. Schichthaftung

Eine gute Schichthaftung bedeutet zwar nicht zwingend, dass auch die Permeation von Gasen durch die Schicht geringer wird. Ist die Haftung allerdings nicht ausreichend, so dass sich die Schicht wieder ablöst, wird eine deutliche Verschlechterung der Barrierewirkung beobachtet.

3. Grundlagen zum Schichtwachstum

Die Haftfestigkeit einer Schicht auf dem Substrat wird hauptsächlich von Bindungskräften zwischen Substrat und Schicht sowie der Struktur der Grenzschicht bestimmt [64]. Die Bindungskräfte ergeben sich aus der chemischen, elektrostatischen oder van-der-Waals Bindung. Die van-der-Waals Bindung ist dabei die schwächste Bindung und nimmt mit wachsendem Abstand zwischen den Teilchen schnell ab [64, 87]. Die elektrostatische Bindung (elektrostatische Anziehungskräfte) tritt an Metall-Isolator-Grenzschichten wie z. B. bei Aluminium- oder Kupferschichten auf Polymer substraten auf. Die chemische Bindung ist wesentlich stärker (typische Bindungsenergien um 4 eV) und basiert auf einer chemischen Reaktion zwischen Schichtmaterial und Substrat. Auch bei der Abscheidung von Oxidschichten auf Polymer substraten spielt die chemische Bindung eine entscheidende Rolle: *Cueff et al.* [86] konnten z. B. für gesputterte Al_2O_3 -Schichten auf PET-Folie Al-O-C Bindungszustände an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat nachweisen. Vergleichbare Ergebnisse zeigte *Moosheimer* [88] für aufgedampfte Al_2O_3 - und SiO_2 -Schichten auf BOPP und PET-Folien.

Mit zunehmenden T_S/T_M nimmt die Keimdichte auf dem Substrat zu. Gleiches gilt auch bei einer höheren Energie der schichtbildenden Teilchen. Daraus ergibt sich, dass Sputterschichten typischerweise eine höhere Haftfestigkeit aufweisen als aufgedampfte Schichten [64]. Auch das Vorhandensein von Fremdatomen an der Substratoberfläche beeinflusst die Keimdichte und damit die Schichthaftung [89]. Bei organischen (Polymer-)Substraten wird vielfach eine Verbesserung der Haftfestigkeit mit der Zeit beobachtet. Dies ist in einer chemischen Reaktion und einer Volumendiffusion an der Grenzschicht zwischen Schicht- und Substratmaterial begründet. Um die Schichthaftung auf Polymer substraten zu verbessern, kommen nach *Haefner* [64] verschiedene Verfahren zum Einsatz:

- Aufrauen des Substrats
- Aktivieren der Substratoberfläche durch eine chemische Behandlung
- Vernetzen der Kettenmoleküle durch eine Behandlung der Substrate mittels Korona-Entladung, Argon- oder Sauerstoffplasma, UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen
- Implantation von Fremdatomen mittels Sputtern oder Ionenstrahlbehandlung

Bei einer Plasmabehandlung des Substrates mit einer hohen Teilchenenergie kann statt der gewünschten Vernetzung auch eine Spaltung der Kettenmoleküle und eine dauerhafte Schädigung der Substratoberfläche stattfinden. Dies kann zu einer Verringerung der Haftfestigkeit zwischen Schicht und Substrat führen, wie *Milde* [90] für verschiedene Metall- und Oxid-Schichten auf PET und Polypropylen-Folien gezeigt hat. Sowohl mit einem Argon- als auch mit einem Sauerstoffplasma konnte *Milde* [90] aber bei einer geringen Behandlungsdosis eine Haftungsverbesserung von Aluminiumschichten nachweisen.

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

4.1. Vakuumbeschichtung

Der Prozessdruck bei der Vakuumbeschichtung lässt sich mit der heutigen Technik von 10^5 Pa (Normaldruck) bis ca. 10^{-10} Pa variieren. Es wird zwischen dem Restgasdruck, der bei einer evakuierten Beschichtungsanlage ohne Prozessgase herrscht, und dem Prozessdruck während der Beschichtung unterschieden. Je höher die Anforderungen an die Reinheit der Schichten sind, desto niedriger muss der Restgasdruck in der Beschichtungsanlage sein, da Restgasteilchen in die Schicht mit eingebaut werden können. Bei einer Beschichtung mittels Verdampfen oder Sputtern liegen die Restgasdrücke im Hoch- und Ultrahochvakuumbereich. Das Hochvakuum erstreckt sich dabei zwischen ca. 10^{-1} Pa und 10^{-5} Pa [42]. Von einem Ultrahochvakuum wird bei Drücken unter 10^{-5} Pa gesprochen. Je nach eingelassener Prozessgasmenge sind die Prozessdrücke höher. Chemische Abscheideverfahren arbeiten typischerweise bei etwas höheren Drücken als die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). So liegt der Prozessdruck bei PECVD-Prozessen oft zwischen 1 Pa und 1000 Pa [91]. Der Arbeitsbereich der PVD Verfahren erstreckt sich vom unteren Feinvakuumbereich (10 Pa) über nahezu den gesamten Hochvakuumbereich. Einen wichtigen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat die Energie der schichtbildenden Teilchen. Um den Energieverlust der Teilchen durch Stöße mit anderen Gasteilchen gering zu halten, müssen die Teilchen möglichst stoßfrei von der Beschichtungsquelle aus das Substrat erreichen. Das Maß für die Strecke, die ein Gasteilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt ist seine mittlere freie Weglänge \bar{l} , die sich vereinfacht aus

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot 4\pi r^2} \quad (4.1)$$

berechnen lässt [42]. Dabei ist $n = N/V$ die Teilchendichte und $4\pi r$ der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zweier Teilchen mit dem minimalen Teilchenabstand r . Dieser entspricht in erster Näherung dem doppelten Teilchenradius [42, 92]. Die $\sqrt{2}$ liegt in der Relativbewegung der Teilchen einschließlich der Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten begründet. Argon-Atome bei einem typischen Sputterdruck von 0,5 Pa haben eine mittlere freie Weglänge von ca. 13 cm [42].

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

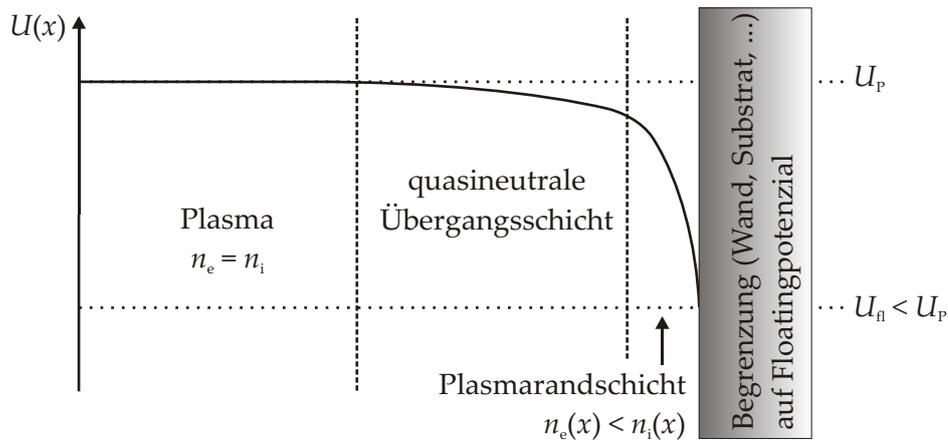


Abbildung 4.1.: Potenzialverlauf im Plasma in der Nähe einer gegenüber dem plasmaerzeugenden Elektrodensystem isolierten Wand (z. B. das Substrat)

4.2. Plasma

Ein Plasma beschreibt ein nach außen quasineutrales Gas, in dem sowohl Ladungsträger (Ionen, Elektronen) als auch Neutralteilchen gleichzeitig existieren [93]. Die elektrische Neutralität des Plasmas nach außen ist nur oberhalb eines charakteristischen Abstands vom Plasma gegeben. Dieser Abstand wird durch die Debye-Länge λ_D definiert [64, 94]. Die Debye-Länge ergibt sich aus Gleichung 4.2 [95].

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_b T_e \epsilon_0}{n_e e^2}} \quad (4.2)$$

Dabei sind T_e die Elektronentemperatur, n_e die Elektronendichte im Plasma und e die Elementarladung. Die Debye-Länge gibt an, über welche Distanz das Coulombfeld der im Plasma befindlichen geladenen Teilchen abgeschirmt wird. Von einem Plasma wird nur dann gesprochen, wenn die räumliche Ausdehnung des Systems deutlich größer ist als seine Debye-Länge. Um ein Plasma als klassisches ideales Gas betrachten zu können, muss zudem seine Debye-Länge größer sein als der mittlere Ladungsträgerabstand [94].

Wechselwirkungen zwischen einer Ladung und seiner Umgebung im Plasma sind auf ein Kugelvolumen mit einem Radius von etwa λ_D eingeschränkt [94]. Eine äußere Störung des Plasmas kann demnach auch nur ca. eine Debye-Länge ins Plasma eindringen. An Begrenzungen des Plasmas, das können Kammerwände, Magnetron-Targets und auch das zu beschichtende Substrat sein, bildet sich eine Plasmarandschicht mit einer Dicke von wenigen λ_D aus. In dieser Plasmarandschicht ist die Quasineutralität nicht mehr erfüllt. Abbildung 4.1 zeigt angelehnt an die Darstellungen

von Günther [8] und Charton [94] den Potenzialverlauf in der Nähe einer elektrisch isolierten Wand. Aufgrund der höheren mittleren Geschwindigkeit der Elektronen und der damit verbundenen zu Beginn höheren Elektronenstromdichte in der Plasmarandschicht lädt sich eine isolierte Wand solange negativ auf bis Ionenstrom und Elektronenstrom gleich sind. Es stellt sich ein gegenüber dem Plasmapotenzial U_p negativeres Floating-Potenzial U_{fl} ein. Dieses Potenzial führt zu einer positiven Raumladung in der Plasmarandschicht [78, 95].

4.3. Magnetron-Sputtern

4.3.1. Sputterprozess

Das Sputtern, in der deutschsprachigen Literatur oft auch Zerstäubung genannt [96], beschreibt Erosionsvorgänge an der Oberfläche eines Festkörpers, bei denen Teilchen aus diesem herausgelöst werden. Beim Auftreffen eines Teilchens auf die Festkörperoberfläche können verschiedene Prozesse auftreten [94, 96]:

- Zerstäubung der Festkörperoberfläche nach einzelnen oder mehreren Stößen zwischen einfallenden Ionen und Festkörperatomen
- Emission von Sekundärelektronen durch direkten Impulsübertrag oder durch den Auger-Effekt bei der Neutralisation rückgestreuter Ionen
- Emission von Photonen durch rückgestreute, gesputterte oder angeregte Teilchen
- Veränderung der Festkörperstruktur an der Oberfläche und Implantation der einfallenden Teilchen
- Rückstreuung und Neutralisation eines kleinen Anteils der einfallenden Ionen

In Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Ionen führt der Energieübertrag vom Ion zu den Festkörperatomen zu einer Stoßkaskade. Die auftretenden Prozesse bei einer solchen Stoßkaskade sind schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Hat das Projektil-Ion eine Energie zwischen einigen eV und wenigen keV, so gibt es nahezu seine komplette kinetische Energie an ein Oberflächenatom ab. Hat dieses Atom oder ein Nachbaratom nach eventuellen weiteren Stößen mit Nachbaratomen noch ausreichend Energie, um das Oberflächenpotenzial zu überwinden, kann es aus dem Festkörper herausgelöst werden [97]. Mit zunehmender Ionenenergie (bis ca. 500 keV) steigt die Zahl der gestoßenen Festkörperatome. Diese führen weiter Stöße mit anderen Festkörperatomen durch. Die Sputterausbeute steigt ebenfalls. Mit weiter zunehmender Energie werden die Ionen in den Festkörper implantiert. Sowohl durch Einwirkung hochenergetischer Ionen, als auch bei sehr hohen Ionenstromdichten treten thermische Spitzen auf [98]. Dabei werden die Projektile kurz unter der Targetoberfläche implantiert und bewirken innerhalb eines kleinen Volumens eine Umordnung der Atome, die zu einem kurzzeitigen extremen Temperatur- und Druckanstieg führt.

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

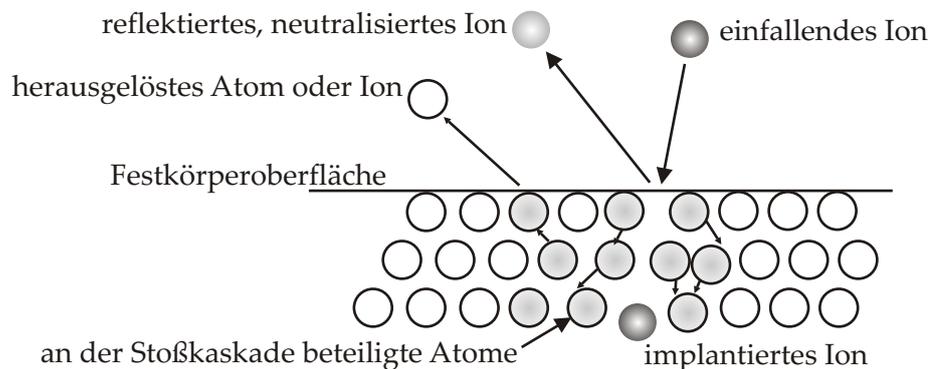


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung einer linearen Stoßkaskade, die beim Auftreffen eines Ions auf eine Festkörperoberfläche stattfindet [97].

4.3.2. Aufbau eines Magnetrons und Prinzip des Magnetronsputterns

Abbildung 4.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rechteckmagnetrons, wie es in [8] dargestellt ist. Beim Magnetron-Sputtern werden Edelgasionen (vorrangig Argon) im elektrischen Feld in Richtung Kathode, die gleichzeitig das Sputtertarget ist, beschleunigt und lösen nach den bereits dargestellten Prinzipien Teilchen aus der Targetoberfläche heraus. Das elektrische Feld wird beim Magnetron-Sputtern vom einem Magnetfeld überlagert. Durch dieses Magnetfeld werden die Elektronen auf eine Zykloidenbahn über der Targetoberfläche gezwungen. Dort ionisieren sie zusätzliche Edelgasteilchen und sind damit für eine Erhöhung der Ionendichte direkt über der Targetoberfläche verantwortlich [99].

Einzelne Magnetrons werden vorrangig zum Zerstäuben elektrisch leitfähiger Targets (Metall oder leitfähige Keramik) und zum Herstellen leitfähiger Schichten genutzt. Wird dabei zwischen dem Target (Kathode) und der Anode eine Gleichspannung angelegt, so wird vom „DC-Magnetronsputtern“ gesprochen. Zur Herstellung von nichtleitenden Schichten ist das DC-Sputtern nicht geeignet, da nicht nur das Substrat, sondern auch die Anode und das Target mit einer nichtleitenden Schicht bedeckt werden. Dieser Effekt ist unter dem Namen „verschwindende Anode (disappearing anode effect)“ bekannt. Er führt zu einer instabilen Entladung, da sich die isolierenden Schichten auf dem Target lokal aufladen können. Ist die Durchschlagfeldstärke für diese Schicht an einer solchen Stelle erreicht, kommt es zu einer Bogenentladung [94]. Bogenentladungen stören nicht nur den Prozess, sondern können auch Target und Anode schädigen.

Für die Abscheidung von isolierenden Schichten muss der Magnetron-Sputterprozess angepasst werden: Werden leitfähige Targets verwendet, um im Reaktivprozess isolierende Schichten (z. B. Aluminiumoxid oder Titanoxid) abzuscheiden, muss die Anode vor Beschichtung geschützt werden („versteckte Anode“) [100]. Alternativ dazu kann eine Doppelmagnetronanordnung verwendet werden [101–103]. Ist auch das

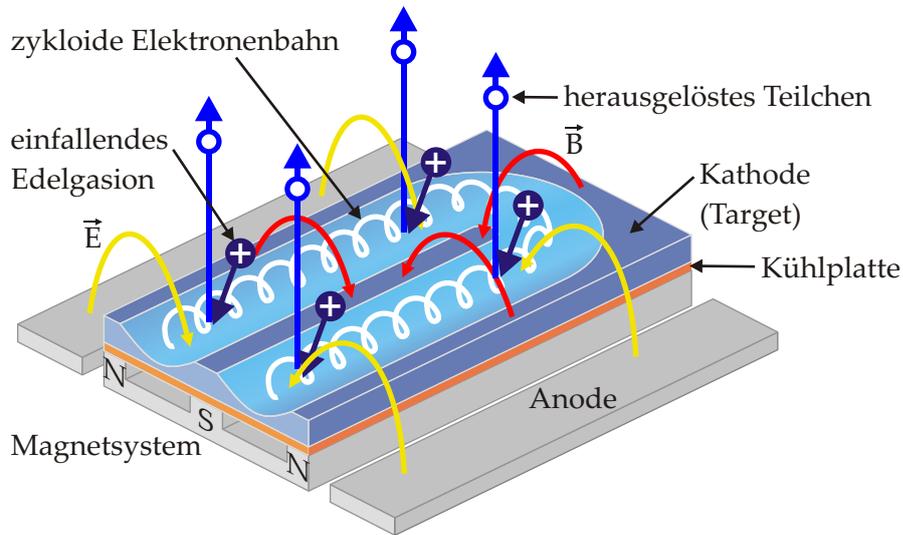


Abbildung 4.3.: Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise eines Magnetrons (Darstellung entnommen aus [8])

Targetmaterial nichtleitend (z. B. keramische Targets), ist Sputtern nur mit einem Hochfrequenz-Prozess (HF) möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abscheidung von isolierenden Schichten vom leitfähigen Target mit einer Doppelmagnetronanordnung durchgeführt.

4.3.3. Dual-Magnetron-Sputtern und Leistungseinspeisung

Abbildung 4.4 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise einer Doppelmagnetronanordnung. Ein Mittelfrequenzgenerator schaltet beide Magnetrontargets abwechselnd als Kathode bzw. Anode. Schiller *et al.* [101] konnten zeigen, dass eine effektive Unterdrückung von Bogenentladungen („micro-arcs“) auf dem Target erst bei Wechselspannungsfrequenzen größer 10 kHz möglich ist. Dementsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, mit einer Frequenz von 50 kHz und einem Tastverhältnis von 90% gearbeitet. Das Tastverhältnis beschreibt das Verhältnis zwischen der Einschaltzeit (t_{ON}) und der Summe aus der Einschaltzeit und der Ausschaltzeit (t_{OFF}), während der keine Spannung angelegt wird. Für die hier vorgestellten Beschichtungsversuche kam eine Gleichspannungsquelle mit einem nachgeschalteten Strompulsler zum Einsatz, der für die Dauer von t_{ON} die Spannung so regelt, dass der Stromfluss konstant ist. Abbildung 4.5 zeigt als Beispiel für einige Pulslängen die Verläufe von Strom und Spannung bei einem derartig bipolar betriebenen reaktiven Prozess. Zunächst wird mit einer erhöhten Zündspannung das Plasma gezündet. Durch Nachregeln der Spannung hält die Stromversorgung über die Dauer

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

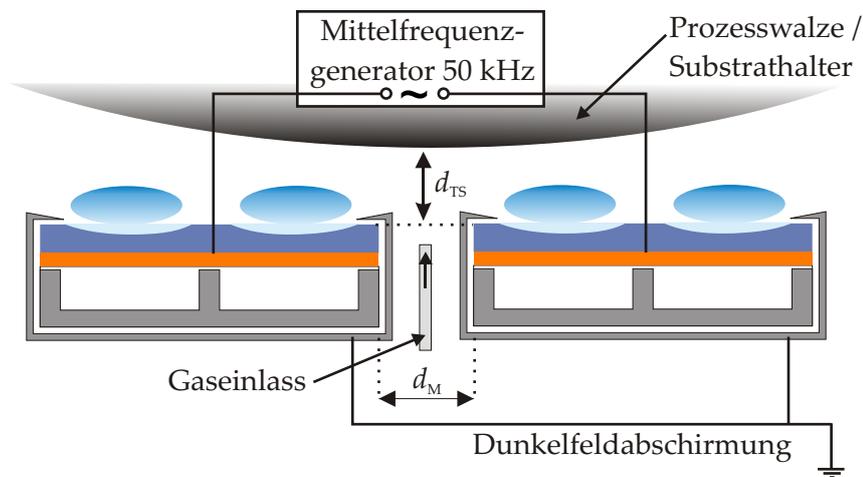


Abbildung 4.4.: Schema einer Doppelmagnetronanordnung, dabei ist d_{TS} der Target-Substrat-Abstand und d_M der Abstand zwischen den Magnetrons

der Einschaltzeit einen konstanten Strom aufrecht. Die Pulsfrequenz ergibt sich aus

$$f = (t_{ON1} + t_{OFF1} + t_{ON2} + t_{OFF2})^{-1} \quad (4.3)$$

mit den Anschaltzeiten t_{ON1} und t_{ON2} und den Abschaltzeiten t_{OFF1} und t_{OFF2} der beiden Magnetrons. Die realen Strom- und Spannungswerte im Plasma sind experimentell nur mit einem in Prozessnähe angebrachten Oszilloskop zugänglich. Dies war aufgrund von Sicherheitsbestimmungen nur bedingt möglich. Stattdessen beziehen sich alle Spannungs- und Stromangaben in dieser Arbeit auf Ausgabewerte der Gleichspannungsquelle (DC-Spannung). Der Stromwert entspricht in den meisten Fällen dem tatsächlich am Prozess gemessenen Strom. Ausnahmen bilden nur Prozesse mit einer sehr hohen Häufigkeit an Bogenentladungen. Der MF-Spannungswert im Prozess erreicht im Einschaltvorgang Spitzen über 1000 V. Die abgelesene Gleichspannung entspricht etwa dem Mittelwert der Pulsspannung.

4.3.4. Reaktives Sputtern

Beim reaktiven Sputtern werden zur Abscheidung von Oxidschichten metallische Targets benutzt und das Reaktivgas (O_2) dem Prozess von außen zugeführt. Die chemische Reaktion zwischen Targetmaterial und Reaktivgas findet dabei vorrangig auf dem Substrat, dem Target und an den Kammerwänden statt [104]. Die Beschichtungsrate und auch die Schichteigenschaften werden wesentlich durch die Art der Prozessregelung beeinflusst [105].

Ohne eine Prozessregelung (Einlass eines festen Reaktivgasflusses mittels Gasflussregler) ergibt sich bei einer Variation des Reaktivgasflusses der in Abbildung 4.6 durch

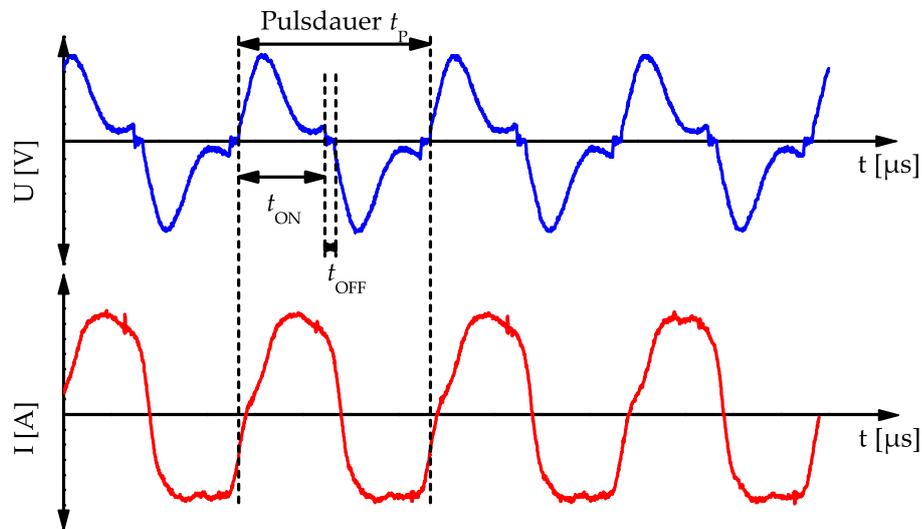


Abbildung 4.5.: Beispielhafter Verlauf von Strom und Spannung beim bipolaren reaktiven Sputtern: t_p : Pulslänge, t_{ON} : Einschaltzeit, t_{OFF} : Ausschaltzeit.

die Punkte A, B, C und D angedeutete Verlauf der Intensität der Lichtemission angeregter Metallatome im Plasma (metallische Emission). Der Verlauf der Beschichtungsrate oder auch der Entladungsspannung ist dazu äquivalent [104–106]. Wird der Reaktivgasfluss erhöht, verringert sich zunächst die metallische Emission bis zum Punkt A. Im Folgenden wird bei weiterer Erhöhung des Reaktivgasflusses ein Sprung zu Punkt B beobachtet. Der Prozess „kippt“ in den oxidischen Modus. Anschließend verändert sich die Intensität der metallischen Emission nur noch unwesentlich. Wird der Versuch bei einem hohen Reaktivgasfluss gestartet und dieser mit zunehmender Zeit verringert, ergibt sich zunächst nur ein geringfügiger Anstieg der metallischen Emission bis zum Punkt C in Abbildung 4.6. Bei weiterer Verringerung des Reaktivgasflusses „springt“ die Intensität zum Punkt D zurück in den metallischen Modus. Die Punkte C und D sind dabei gegenüber A und B zu niedrigeren Reaktivgasflüssen verschoben. Dieser Effekt wird Hysterese genannt und ist im nichtlinearen Anstieg der oxidbedeckten Targetfläche begründet [104].

Zur Stabilisierung des Prozesses im Übergangsmodus ist eine geschlossene Regel­schleife mit dem Reaktivgasfluss als Stellgröße erforderlich. Als Regelgröße kann zum Beispiel die Plasmainpedanz oder auch die Intensität einer optischen Emissionslinie des Plasmas (z. B. Emission angeregter Metallatome) dienen. Die Prozessregelung versucht dann einen vorgegebenen Wert für die Regelgröße (im Folgenden Arbeitspunkt genannt) durch Verändern der Stellgröße konstant zu halten. Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft für das reaktive Sputtern von Titanoxid den Zusammenhang zwischen Reaktivgasfluss und Wert der Regelgröße (Intensität der Titan-Emissionslinie bei 500 nm in beliebigen Einheiten). Der Vorgabewert für die Regelgröße (Arbeitspunkt) wurde

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

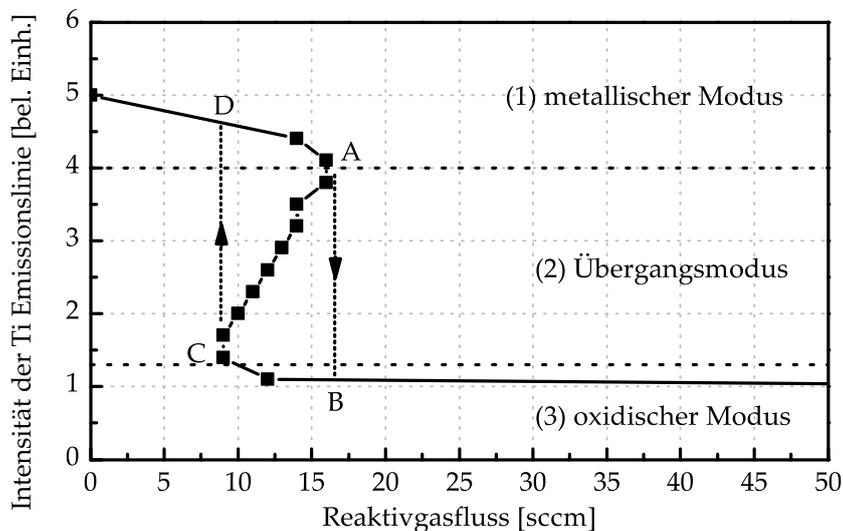


Abbildung 4.6.: Zusammenhang zwischen Reaktivgasfluss und metallischer Emission im Plasma beim geregelten reaktiven Sputtern von Titanoxid am Beispiel der 500 nm Ti-Emissionslinie

dabei von hoher Intensität angefangen Punkt für Punkt herabgesetzt und der Reaktivgasfluss mittels Proportional-Integral-Differential (PID)-Regler eingestellt. Die Impedanzregelung bzw. die Prozessregelung mit der metallischen Intensität als Regelgröße erlaubt es, dem Prozess genau soviel Reaktivgas zur Verfügung zu stellen, wie tatsächlich verbraucht wird. Der angedeutete Hystereseeffekt wird abgeschwächt und der in Abbildung 4.6 dargestellte Verlauf entspricht der von *Berg et al.* [104] vorhergesagten Abhängigkeit.

Es wird deutlich, dass der Reaktivgasflusses mit abnehmender Intensität (Arbeitspunkt) zunächst im metallischen Modus ansteigt (1), anschließend im Übergangsmodus mit zunehmender Bedeckung des Targets mit Verbundmaterial wieder geringer wird (2) und schlussendlich im oxidischen Modus (3) wieder stark ansteigt. Abbildung 4.7 zeigt ergänzend dazu den Zusammenhang zwischen Arbeitspunkt und Beschichtungsrate. Mit einem zunehmend oxidischen Arbeitspunkt nimmt die Beschichtungsrate ab. Weiterhin zeigt die Abbildung die Abhängigkeit des Prozessdrucks vom Arbeitspunkt. Dieser verändert sich vom metallischen Modus zum Übergangsmodus nur sehr geringfügig, während er im oxidischen Modus sprunghaft ansteigt.

Einrichtung für die Regelung des Reaktivgasflusses nach der Plasmaemission

Abbildung 4.8 zeigt schematisch die für die vorliegende Arbeit verwendete Einrichtung zur Regelung des Reaktivgasflusses. Mithilfe eines Kollimators (optischer Detektor - OED) wird das Emissionslicht des Plasmas aufgenommen und über ein Glasfaserkabel an ein Spektrometer (USB4000 der Firma OceanOptics) geleitet. Im Steu-

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

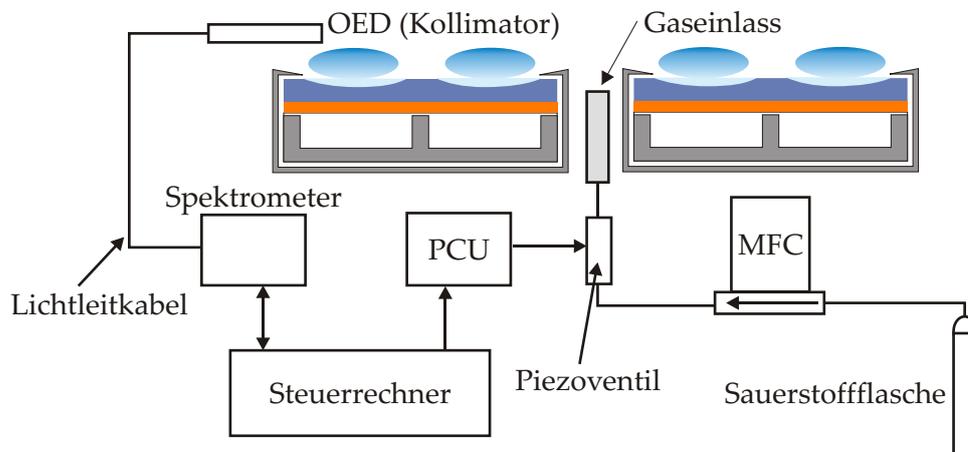


Abbildung 4.8.: Funktionsprinzip der Prozessregelung mittels optischer Emissionsspektroskopie

Tabelle 4.1.: Emissionslinien, die zur Prozessregelung verwendet wurden.

Target	Schichtmaterial [nm]	Emissionslinien
Aluminium	Al ₂ O ₃	Al (396 nm) / Ar (812 nm)
Zink	ZnO	Zn (472 nm) / Ar (812 nm)
Zink 52 wt.% - Zinn 48 wt.%	ZnSn _x O _y	Zn (472 nm) / Ar (812 nm)
Zinn	SnO ₂	O ₂ (777 nm) / Ar (812 nm)
Titan	TiO ₂	Ti (500 nm) / Ar (812 nm)
Silizium	SiO ₂	O ₂ (777 nm) / Ar (812 nm)

4.3.5. Substratbeschuss und Energie der Teilchen im Magnetron-Plasma

Nach dem Modell von *Messier* [77] ist die Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen entscheidend für die Struktur der entstehenden Schichten. Bei der verwendeten Doppelmagnetronanordnung ist das Substrat den Targets gegenüber angeordnet. *Bartzsch* [108] gibt für das reaktive Magnetron-Sputtern eine gute Übersicht über die Ursachen des Energieeintrags in das Substrat und ihre quantitativen Beiträge. Wesentliche Komponenten des Energieeintrags sind nach *Drüsedau* [109] und *Bartzsch* [108]:

- Kondensationswärme und kinetische Energie der Sputterteilchen
- am Target reflektierte Prozessgas-Neutralteilchen (Argon)
- negativ geladene Ionen (Sauerstoff)
- Rekombinationswärme

- Energie der Elektronen und Ionen entsprechend den Bedingungen für die Plasmarandschicht
- energiereiche elektromagnetische Strahlung aus dem Plasma
- Reaktionswärme bei der Oxidbildung

Auf die ersten vier genannten Punkte soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Bei den weiteren Beiträgen sei auf die Arbeit von *Bartzsch* [108] verwiesen.

Die kinetische Energie der gesputterten Teilchen folgt ohne Betrachtung der Winkelabhängigkeit nach *Sigmund* [110] der Sigmund-Thompson-Energieverteilung [111]:

$$f(E) = \frac{d\Phi}{dE} \propto \frac{E}{(E + U_0)^{3+2m}} \quad (4.4)$$

Der Parameter m liegt zwischen $m = 0$ bei niedrigen Sputterenergien und $m = 1/2$ bei mittleren Energien (um 100 keV für Al). Während *Betz et al.* [112] $m = 0$ für 1 keV Sputtergasionen vorschlagen, geben *Drüsedau et al.* [111] einen Wert $m = 1/6$ an. Dieser ergibt eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Zu beachten ist, dass die mittlere kinetische Energie der Sputterteilchen (\bar{E}_{kin}) nicht dem Maximum der Verteilung gleichzusetzen ist. Sie ist, abhängig von der maximalen Energie der Sputterteilchen, etwas höher. Die Energie der Teilchen ist außerdem abhängig vom Target-Substrat-Abstand. Nach *Bartzsch* [108] liegt die mittlere kinetische Energie gesputterter Al-Atome im Abstand von 9 cm vom Target bei 6 eV.

Die Energie am Target reflektierter Argon (Ar)-Neutralteilchen spielt insbesondere bei schweren Elementen eine Rolle [109]. Der Teilchen-Reflexionskoeffizient der Ar-Atome ist für leichte Elemente (Atommasse $M < 40$, Ordnungszahl $Z < 18$) nahezu null ($< 0,01$) und steigt auf 0,4 (Argonenergie 400 eV) für schwere Elemente ($Z = 76$) an. Der Anstieg des Energie-Reflexionskoeffizienten ist flacher. Dieser liegt für 400 eV Ar-Atome bei ca. 0,1 für $Z = 76$. Mit zunehmender Energie der Argon-Ionen sinkt ihr Reflexionskoeffizient, da die Rückstreuwahrscheinlichkeit mit zunehmender Eindringtiefe des Argons in das Target abnimmt. Für die mittlere Energie der rückgestreuten Argon-Atome, die proportional zum Verhältnis aus Teilchen- und Energiereflexionskoeffizient ist, gilt eine lineare Abhängigkeit von der Atommasse des Targetmaterials (bei einer konstanten Targetspannung).

Negative Ionen sind beim reaktiven Magnetronsputtern vorrangig Sauerstoffionen, die nahe der Kathodenoberfläche gebildet und im Kathodenfall beschleunigt werden. Nach *Bartzsch* [108] ergeben negative Ionen beim reaktiven Al-Sputtern mit 9 cm Target-Substrat-Abstand einen mittleren Energiebeitrag von ca. 7 eV je gesputtertes Al-Atom zur Substratbelastung. Die Energie der einzelnen Sauerstoffionen selbst ist sehr hoch und entspricht dem Kathodenpotenzial abzüglich dem druck- und abstandsabhängigen Energieverlust.

Bei der Rekombination von Gasionen und Elektronen wird eine Energie von $E_R = 15,8$ eV je Ereignis frei [99, 108]. Beim bipolaren reaktiven Al-Sputtern trägt die Re-

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

kombinationswärme mit 103 eV je gesputtertem Al-Atom einen erheblichen Beitrag zur thermischen Substratbelastung bei. Ebenso bestimmte *Bartzsch* [108] speziell für den bipolaren Sputterprozess einen mit $E_G = 349$ eV sehr hohen Energieanteil der Prozessgasionen an der thermischen Substratbelastung. Dies ist in der alternierenden Schaltung der Targets als Kathode bzw. Anode begründet, die zu einer erhöhten Plasmadichte am Substrat führt. Das Ergebnis deckt sich auch mit Untersuchungen zur Substratbelastung durch andere Autoren (z. B. [78]), die ebenfalls beim bipolaren Modus eine deutlich erhöhte Ionenstromdichte am Substrat ermittelt haben.

4.4. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition — CVD) scheidet sich infolge einer chemischen Reaktion eine Schicht auf dem Substrat ab. Die für diese Reaktion erforderliche Energie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden. Bei thermischen CVD-Verfahren (z. B. der Abscheidung von Fluor-dotiertem Zinnoxid) werden die Prozessgase (Reagenzien, im Folgenden Precursorgase genannt) direkt über einem heißen Substrat eingelassen, die Reaktionswärme wird durch das heiße Substrat bereitgestellt [113]. Bei der Hot-Wire CVD werden die Precursorgase in unmittelbarer Umgebung eines bis zu 2000 K heißen Wolfram- oder Tantaldrahtes eingelassen [114]. Dieses Verfahren wird zum Beispiel zur Abscheidung von amorphem oder mikrokristallinem Silizium unter Verwendung von Silan für die Herstellung von Solarzellen oder TFT Displays genutzt [115, 116].

Eine andere Möglichkeit, die für die Reaktion benötigte Energie bereitzustellen, ist die Nutzung eines Plasmas (plasmaunterstützte CVD — PECVD). Die Plasmaerzeugung erfolgt dabei entweder mit einem Hochfrequenz- (13,56 MHz bis 80 MHz) oder Mikrowellengenerator (2,4 GHz). Typische Einsatzgebiete sind die Abscheidung von amorphem oder polykristallinem Silizium [9, 117, 118] oder die Herstellung von dielektrischen Schichten wie SiO_x oder SiN_x in der Halbleiterindustrie [119, 120]. Auch die Abscheidung von Permeationsbarrierschichten oder Schichtsystemen mit den genannten Verfahren wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht. Einige Arbeiten wurden in der Einleitung kurz vorgestellt.

Die Inline-Kombination dieser PECVD-Prozesse mit Sputter- oder Verdampfungsprozessen in einer Anlage (zur Abscheidung von Mehrschichtsystemen) gestaltet sich aber als schwierig. So arbeiten sie in der Regel bei im Vergleich zum reaktiven Sputtern deutlich höheren Prozessdrücken und erfordern ein spezielles Design der Beschichtungsanlage. Zu beachten ist unter anderem für Mikrowellen-PECVD die Mikrowellensicherheit der Anlage und für die kapazitive Hochfrequenzeinkopplung die Gestaltung der Elektroden. In einer Rolle-zu-Rolle Anlage könnte die Prozesswalze eine Elektrode sein. Dies würde jedoch andere auf der gleichen Walze laufende Prozesse beeinflussen.

4.4.1. Magnetron-PECVD

Das Magnetron-PECVD Verfahren nutzt im Gegensatz zu den anderen beschriebenen Verfahren ein Magnetron oder eine Doppelmagnetronanordnung als Plasmaquelle. *Yasuda* beschrieb bereits in [91] die Herstellung von sogenannten Plasmapolymerschichten (plasma generated polymer layers) mithilfe von Magnetrons. Bei der Magnetron-PECVD werden die Precursorgase in der Nähe der Magnetrontargets in die Prozesskammer eingelassen. In Abhängigkeit von den Prozessparametern und den Precursor-Gasflüssen findet eine Überlagerung von Magnetron-Sputterprozess und PECVD statt.

Bisher sind nur wenige Arbeiten bekannt, in denen Schichten charakterisiert werden, die mittels Magnetron-PECVD abgeschieden wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Herstellung von Siliziumoxid und siliziumhaltigen Polymerschichten mithilfe eines bipolar betriebenen Dual-Magnetrons für die Verwendung in einem Permeations-Barrierschichtsystem untersucht. Dabei werden Prozess- und Schichteigenschaften zunächst grundlegend charakterisiert. Als Targetmaterial wurde Titan eingesetzt. Die Verwendung eines anderen Materials (insbesondere, um PECVD / PVD Kompositschichten herzustellen) ist möglich [121], wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Als Precursorgas wurde das Monomer Hexamethyldisiloxan (HMDSO) verwendet. Abbildung 4.9 zeigt die Strukturformel des Monomers. Das Monomer wurde wie beim reaktiven Sputtern der Sauerstoff in der Mitte der beiden Magnetrons eingelassen. Es wird im Magnetronplasma fraktioniert und die Fragmente scheiden sich nach eventuellen weiteren chemischen Reaktionen auf dem Substrat, dem Target und an den Kammerwänden ab oder werden abgepumpt.

4.4.2. Gestaltung des Monomereinlasses

Da HMDSO bei Zimmertemperatur flüssig vorliegt, kann es nicht wie die Prozessgase Argon oder Sauerstoff mit einem MFC in die Beschichtungskammer eingelassen werden. Für den gasförmigen Einlass des Monomers wurde deswegen das in Abbildung 4.10 schematisch dargestellte Dosiersystem verwendet. Aus dem Vorratsgefäß wird mithilfe eines Flüssigdosiersystems (LiquiFlow[®] der Firma Bronkhorst) vor Beginn des Versuches das eigentliche Verdampfergefäß befüllt. Dieses wird auf 35 °C geheizt

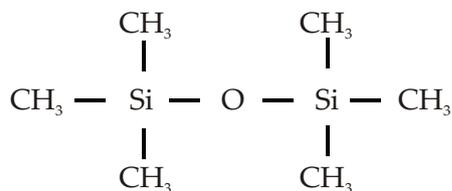


Abbildung 4.9.: Strukturformel von HMDSO (C₆H₁₈Si₂O) ohne Berücksichtigung der Bindungswinkel

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

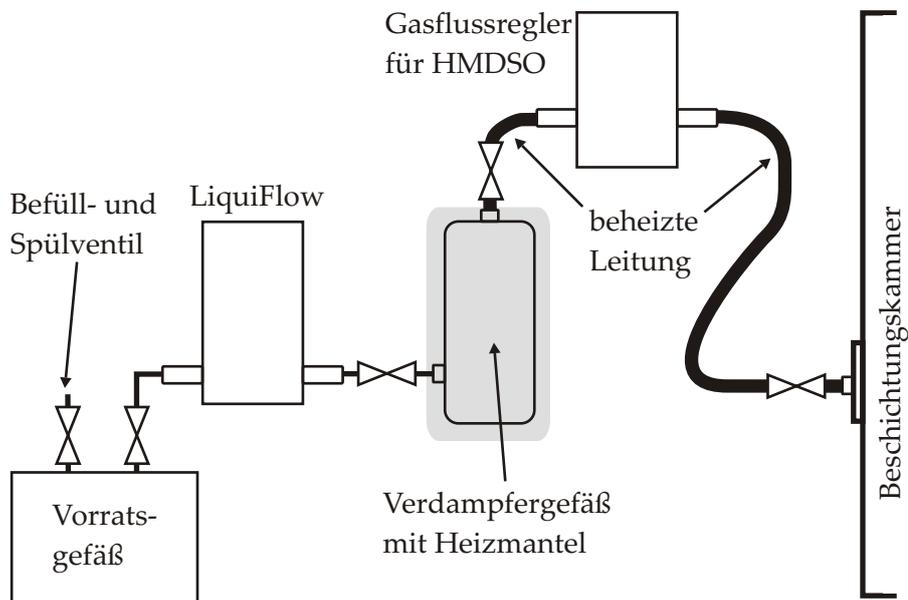


Abbildung 4.10.: Aufbau des verwendeten Monomereinlasssystems für HMDSO

und dient während der Beschichtung als HMDSO Reservoir. Über geheizte Leitungen (bei 45 °C) wird das Monomer zu einem ebenfalls beheizten MFC der Firma MKS Instruments geführt. Dieser MFC wurde speziell für die Verwendung von HMDSO entwickelt und arbeitet bei 55 °C. Eine auf 60 °C geheizte Leitung verbindet den MFC mit der Gasdurchführung an der Beschichtungsanlage.

4.5. Verwendete Beschichtungsanlagen

Der folgende Abschnitt stellt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsanlagen vor. Eine detaillierte Beschreibung wird von der Rolle-zu-Rolle Anlage *labFlex*[®] 200 gegeben, in der vorrangig die charakterisierten Einzelschichten hergestellt wurden. Die Versuche zur Reproduzierbarkeit der Permeationsmessung, die in Abschnitt 5.2.2 auf Seite 62 gezeigt werden, wurden an der Rolle-zu-Rolle Anlage *novoFlex*[®] 600, die hier nur kurz beschrieben wird, durchgeführt. Tabelle 4.2 fasst die wesentlichen technischen Anlagendaten zusammen.

4.5.1. Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage *labFlex*[®] 200

Abbildung 4.11 zeigt schematisch den Aufbau der *labFlex*[®] 200-Beschichtungsanlage. Diese Anlage wurde von der Firma FHR-Anlagenbau gefertigt. Sie besteht aus drei Kammern, die durch Bleche voneinander getrennt sind, um eine Drucktrennung zwischen den Kammern zu gewährleisten und die zeitgleiche Durchführung von meh-

Tabelle 4.2.: Übersicht über die technischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsanlagen

		<i>labFlex</i> [®] 200	<i>novoFlex</i> [®] 600
Beschichtungsbreite	[mm]	200	600
Bandgeschwindigkeit	[m/min]	0,1 ... 20	0,1 ... 600
Bandspannung	[N]	10 ... 400	20 ... 2000
Targetfläche pro Magnetron	[mm ²]	349,6×121	900×120, 900×183
Target-Substrat-Abstand	[mm]	50	137
Substratkühlung / -heizung		20 °C	-20 °C ... 80 °C

rerer Prozessen in den verschiedenen Kammern zu erlauben. Die obere Kammer (I) beinhaltet die wesentlichen Komponenten des Wickelwerks und wird mit einer 1000 l/s Turbovac 1000 Turbomolekularpumpe der Firma Oerlikon Leybold evakuiert. Die mittlere Kammer lässt sich über zwei Flansche mit 250 mm Durchmesser variabel entweder mit Magnetrons oder Ionen- bzw. Plasmaquellen zur Substratvorbehandlung ausstatten. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche waren hier ein Einzelmagnetron (Targetfläche 349,6x121 mm²) links und eine runde Hochfrequenz (13,56 MHz)- Ionenquelle der Firma Nordiko Ltd. mit 15 cm Durchmesser installiert. Für das Magnetron wurde der Gleichstromgenerator ENI-DCG 100 genutzt, dem ein im Fraunhofer FEP entwickelter unipolarer Strompulsler (UFS-C4) nachgeschaltet ist. Die mittlere Prozesskammer wurde mit zwei 1000 l/s Turbovac 1000 von Leybold gepumpt. Die untere Beschichtungskammer (III) enthält ein Dual-Magnetron-System (DMS), welches für die Abscheidung der hier vorgestellten Schichten verwendet wurde. Dieses DMS wurde mithilfe einer Gleichspannungsversorgung (Pinnacle von Advanced Energy) mit nachgeschaltetem Strompulsler (FEP Eigenentwicklung UBS C2) betrieben. Es wurde sowohl für die Abscheidung der Sputterschichten als auch der Magnetron-PECVD Schichten genutzt. Auch die untere Kammer wurde mithilfe zweier Turbomolekularpumpen der Firma Leybold evakuiert (Turbovac 1100). Das Gesamtvolumen des Rezipienten beträgt ca. 0,7 m³. Als Vorvakuumpumpen kamen eine zwei-stufige Drehschieberpumpe der Firma Edwards (Modell: E2M 275) und eine Rootspumpe (EH 1200) mit einem effektiven Saugvermögen von 1020 m³/h zum Einsatz. Mit den vorhandenen Pumpsystemen wird nach Bestücken mit einer Substratfolie in den Beschichtungskammern ein Basisdruck von ca. 10⁻³ Pa nach einer Pumpzeit von drei Stunden erreicht.

Das Bandlaufwerk der Anlage erlaubt es, Folien mit einer Dicke zwischen 12 µm und 200 µm in beide Richtungen zu wickeln. Die Bandgeschwindigkeit ist in einem Bereich zwischen 0,1 m/min und 20 m/min einstellbar. Die Folien werden mit einer Zugkraft zwischen 10 N und 400 N auf einer Breite von 220 mm vorgespannt. Im

4. Beschichtungsverfahren und Beschichtungsanlagen

Rahmen dieser Arbeit wurde eine Zugkraft von (60 ± 10) N für 75 μm dicke Folien verwendet. An den Beschichtungskammern wird das Band auf einer wassergekühlten Prozesswalze mit 500 mm Durchmesser vorbeigeführt. Die Wassertemperatur ist dabei etwa 20 °C. Ein guter Wärmekontakt zwischen Prozesswalze und Folie wird durch das bereits beschriebene Vorspannen der Folie erreicht.

Die Prozessgase Argon und Sauerstoff wurden über Gasflussregler (MFC) der Firma MKS eingelassen. Zur Regelung des Reaktivgasflusses beim reaktiven Sputtern kam die in Abschnitt 4.3.4 vorgestellte Einrichtung zum Einsatz. Eine inline Transmissionsmessung erlaubte, die Schichtdicke von Oxidschichten während des Versuches zu bestimmen und zu überwachen.

4.5.2. Pilotanlage *novoFlex*[®] 600

Die *novoFlex*[®] 600, die schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt ist, beinhaltet fünf Beschichtungsstationen, davon drei Doppelmagnetronanordnungen (die mittlere kann dabei wahlweise der ersten oder der zweiten Prozesswalze zugewandt sein) und zwei Verdampferstationen. Die Anlage erlaubt nicht nur die Kombination von Sputtern und Magnetron-PECVD sondern auch von Schiffchen- bzw. Elektronenstrahlverdampfen und Magnetronprozessen. Zwischen zwei benachbarten Beschichtungsstationen erreicht die Anlage einen Druckentkopplungsfaktor von 50. Die Prozesswalzen können in einem Temperaturbereich zwischen -20 °C und 80 °C temperiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch nur bei 20 °C gearbeitet. Die Magnetrons wurden mit einem iPulse[®]-Generator betrieben, der bis zu 60 kW Leistung erlaubt. Der iPulse[®] ist eine gemeinsame Entwicklung der Firma Thüringer Leistungselektronik GmbH und des Fraunhofer FEP. Er beinhaltet vergleichbar zur Stromversorgung der *labFlex*[®] 200 einen Gleichstromgenerator mit nachgeschaltetem Strompulser.

4.5. Verwendete Beschichtungsanlagen

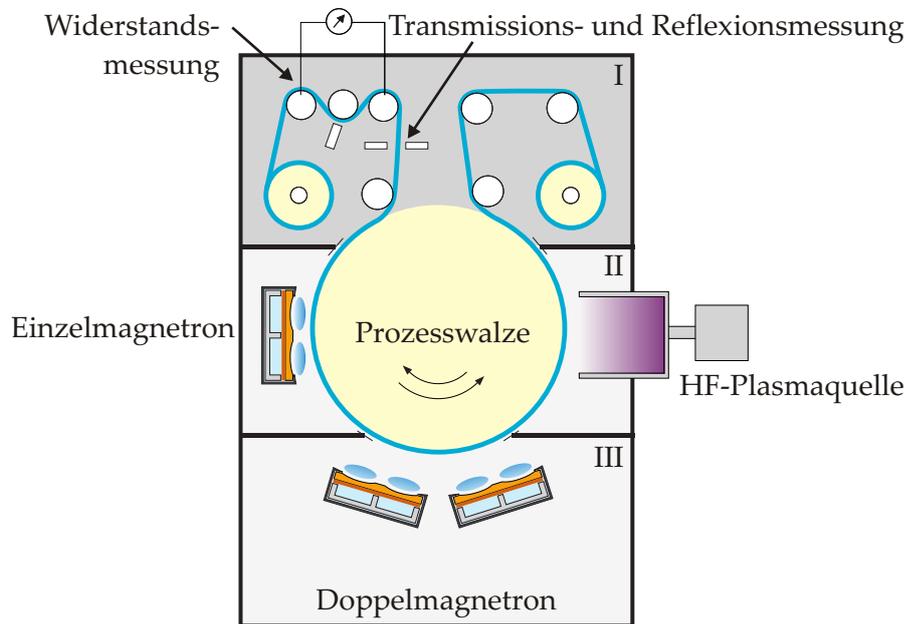


Abbildung 4.11.: Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage *labFlex*[®] 200

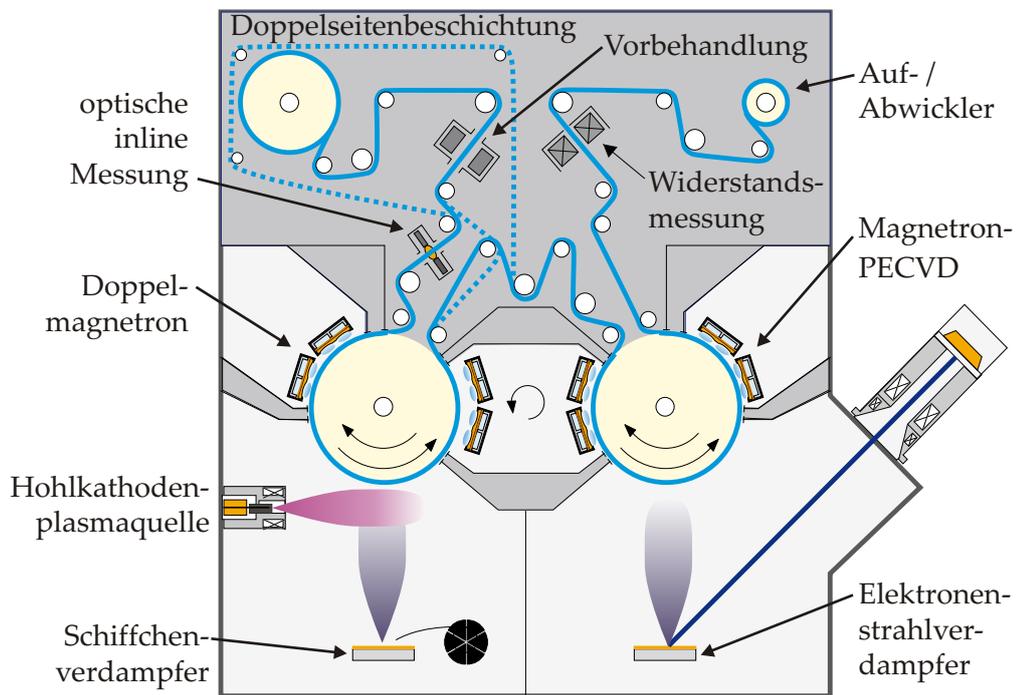


Abbildung 4.12.: Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage *novoFlex*[®] 600

5. Untersuchungsmethoden

5.1. Permeationsmessung

5.1.1. Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde nach der Norm DIN 53122-2 [122] mithilfe des Durchlässigkeitsmessgeräts WDDG der Firma Brugger Feinmechanik gemessen. Das Messprinzip ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Die Messeinrichtung wird durch die Probe in zwei Kammern geteilt. Im oberen Bereich wird mithilfe eines in einer Schwefelsäurelösung bestimmter Konzentration getränkten porösen Körpers („Fritte“) eine Atmosphäre mit konstantem Wasserdampfpartialdruck (p_1) (konstanter relative Luftfeuchtigkeit) eingestellt. Der Bereich unterhalb der Proben wird mit einem Trägergas (N_2) gespült und der permeierte Wasserdampf zusammen mit dem Trägergas zum Sensor geleitet (Trägergasverfahren). Damit gilt für den Wasserdampfpartialdruck unterhalb der Probe $p_2 \approx 0$. Der coulometrische Sensor basiert auf zwei mit Phosphoroxid beschichtete Elektroden. Als Messwert wird die permeierte Wasserdampfmenge pro Zeiteinheit und Fläche D_{H_2O} ausgegeben. Daraus lässt sich die Durchlässigkeit Q der Probe mit

$$Q = \frac{D_{H_2O}}{p_1 - p_2} \quad (5.1)$$

bestimmen. Der Permeationskoeffizient P des gesamten gemessenen Schichtsystems ergibt sich damit aus

$$P = Q \cdot d \quad (5.2)$$

mit der Probendicke $d = d_{sub} + d_s$ als Summe der Schichtdicke d_s und der Substratdicke d_{sub} . Der Wasserdampfpartialdruck kann aus der relativen Feuchte φ über die Gleichung

$$p = \varphi \cdot p_s \quad \text{mit} \quad 0 \leq \varphi \leq 1 \quad (5.3)$$

bestimmt werden. Dabei ist p_s der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf in Luft bei der eingestellten Messtemperatur.

Von den in Norm DIN 53122-2 [122] vorgeschlagenen klimatischen Umgebungsbedingungen für die Durchlässigkeitsmessung wurden $(38 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ und $(90 \pm 2)\%$ relative Luftfeuchte (r. F.) als Standard für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen festgelegt.

5. Untersuchungsmethoden

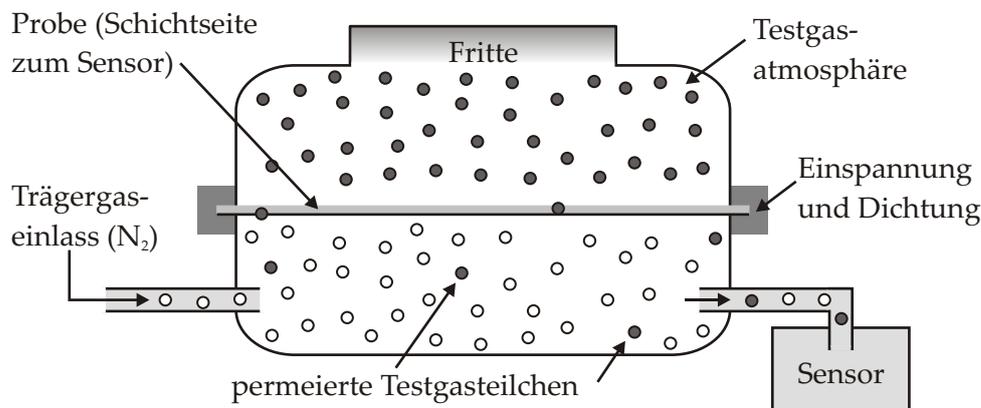


Abbildung 5.1.: Aufbau eines Permeationsmessgerätes, das mit einem Trägergasverfahren arbeitet.

5.1.2. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit wurde nach der Norm DIN 53380-3 [123] unter Verwendung eines Mocon OX-TRAN 2/21 Gerätes durchgeführt. Wie auch bei der Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit kommt ein Trägergasverfahren zum Einsatz. Der Sauerstoff wird mit entfeuchteter Luft bereitgestellt. Die permeierte Sauerstoffmenge wird mit einem coulometrischen Sauerstoff-Detektor mit einer Nickel-Cadmium-Graphit Elektrodenanordnung ermittelt. Entsprechend der DIN Norm betragen die standardmäßig für diese Arbeit verwendeten Messbedingungen 23 °C und 0% relative Luftfeuchte.

Tabelle 5.1 fasst sowohl für die Sauerstoff- als auch für die Wasserdampfmessung die wesentlichen Geräteparameter wie Probengröße, Messgrenzen und Messfehler zusammen.

Tabelle 5.1.: Geräteparameter der Permeationsmessgeräte (Herstellerangaben)

	Wasserdampf	Sauerstoff
obere Messgrenze	10 g/(m ² ·d)	200 cm ³ /(m ² ·d·bar)
untere Messgrenze	0,005 g/(m ² ·d)	0,05 cm ³ /(m ² ·d·bar)
relative Messgenauigkeit	±2%	±1%
absolute Messgenauigkeit	±0,005 g/(m ² ·d)	±0,05 cm ³ /(m ² ·d·bar)
Messfläche	104 cm ²	50 cm ²
verwendete Messbedingungen	38 °C, 90% r. F.	23 °C, 0% r. F.

5.1.3. Temperaturabhängige Permeationsmessung

Sowohl die Brugger WDDG als auch die Mocon OX-TRAN Geräte erlauben die Permeationsmessung bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie der Permeation lässt sich entsprechend Abschnitt 2.7 auf Seite 24 aus dem Permeationskoeffizienten P berechnen. Unter der Annahme, dass der Sauerstoffpartialdruck im Testgas nicht temperaturabhängig ist, lässt sich die Aktivierungsenergie direkt aus der gemessenen Sauerstoffdurchlässigkeit bestimmen.

Die Wasserdampfpermeation wurde bei allen Temperaturen bei 90% relativer Feuchte (φ) gemessen. Nach *Sonntag et al.* [124] ist der Wasserdampfpartialdruck bei konstanter relativer Feuchte exponentiell von der Messtemperatur (ϑ in °C) abhängig. Der Sättigungsdampfdruck (p_s) von Wasser lässt sich mithilfe der Magnus-Formel bestimmen:

$$p_s(\vartheta) = p_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot \vartheta}{\beta + \vartheta}\right) \quad (5.4)$$

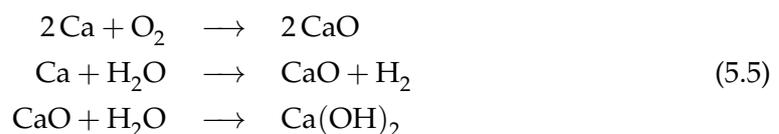
Dabei sind $\alpha = 17,62$, $\beta = 243,12$ °C und $p_0 = 611,2$ Pa empirisch ermittelte Werte (entnommen aus [125]). Zu beachten ist, dass diese Formel nur für -45 °C $\leq \vartheta \leq 60$ °C hinreichend genau ist. Für die in dieser Arbeit vorgestellten temperaturabhängigen Permeationsmessungen wurde der Wasserdampfpartialdruck entsprechend dieser Temperaturabhängigkeit korrigiert.

Aufgrund des engen verfügbaren Temperaturbereichs sowohl bei der Messung der Wasserdampf- (10 °C $\leq \vartheta \leq 70$ °C) als auch der Sauerstoffdurchlässigkeit (10 °C $\leq \vartheta \leq 40$ °C) ist jedoch die Aussagekraft der Messung auf qualitative Unterschiede zwischen verschiedenen Proben beschränkt.

5.1.4. Kalziumspiegeltest

Messprinzip

Die Messung mittels Trägergasverfahren erlaubt nur eine integrale Bestimmung der Permeation über eine gegebene größere Messfläche. Zur Charakterisierung von lokalen Defekten ist deshalb ein anderes Verfahren erforderlich. Hierzu kann der Kalziumspiegeltest (Ca-Test) verwendet werden, mit dem sowohl lokale Defekte als auch integrale Durchlässigkeiten bestimmt werden können [126]. Der Ca-Test basiert darauf, dass Kalzium bei Kontakt mit Wasser zu Kalziumoxid und anschließend zu Kalziumhydroxid und bei Kontakt mit Sauerstoff zu Kalziumoxid reagiert. Dabei finden die in Gleichung 5.6 beschriebenen Reaktionen statt [126].



5. Untersuchungsmethoden

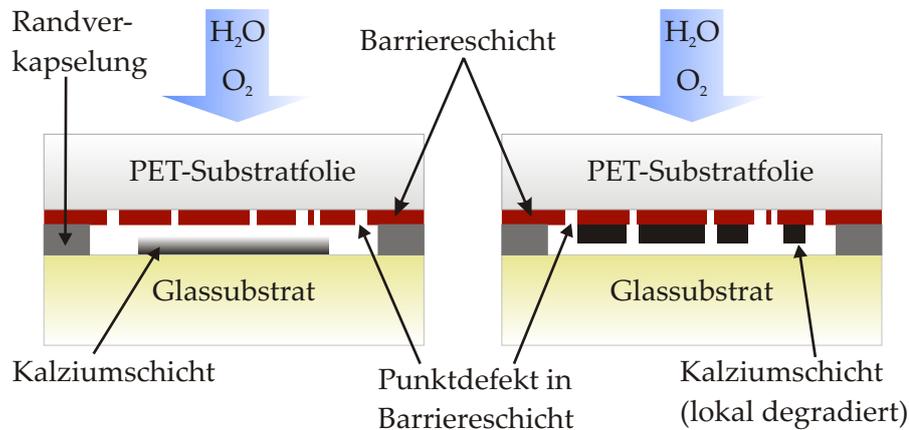


Abbildung 5.2.: Schichtaufbau und Wirkungsweise des Kalziumspiegeltests für die integrale Messung (links) und die ortsaufgelöste Messung (rechts)

Die Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zu metallischem Kalzium optisch transparent und elektrisch nicht leitfähig. Aus der Zunahme der optischen Transparenz [22, 126] oder der Zunahme des elektrischen Widerstands [127] der Ca-Schicht mit der Zeit lässt sich die Menge des durch die Probe permeierten Wassers bzw. Sauerstoffs bestimmen. Das Verfahren erlaubt die Messung sehr geringer Wasserdampfdurchlässigkeiten von weniger als 10^{-5} g/(m²·d).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kalziumtestmessungen in Zusammenarbeit mit der Fraunhofer Einrichtung für Polymermaterialien und Komposite (PYCO) durchgeführt. Vor Durchführung des Tests wurden die Barriereproben zunächst in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C über einen Zeitraum von 72 Stunden getrocknet. Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Schichtaufbau für die integrale und die ortsaufgelöste Messung mittels Ca-Test. Zur integralen Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde die Barriereprobe auf ein mit 100 nm Kalzium beschichtetes Substrat mit einem geringen Hohlraum zwischen Kalzium und Barrierschicht aufgeklebt (linkes Bild in Abbildung 5.2). So ist gewährleistet, dass sich das durch die Barrierschicht permeierende Gas noch vor dem Kontakt mit der Kalziumschicht ausbreiten kann. Diese degradiert damit nahezu gleichverteilt auf der gesamten Probenfläche.

Für die ortsaufgelöste Messung wurde die Barrierschicht selbst mit 100 nm metallischem Kalzium bedampft (rechtes Bild in Abbildung 5.2) und eine ebenfalls vorge-trocknete Glasplatte auf die Probe geklebt. Die Kalziumschicht degradiert bei dieser Methode vorrangig an Defekten in der Barrierschicht.

Bei allen Messungen wurde in definierten Zeitabständen die Transmission der Kalziumschicht in einer Durchlichteinheit mittels CCD-Kamera gemessen. Zwischen den Messungen wurden die Proben bei 38 °C und 90% relativer Luftfeuchte im Klimaschrank gelagert.

5.2. Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Permeationsmessung

Auswertung

Zur Bestimmung der integralen Wasserdampfdurchlässigkeit von beschichteten Folien mittels Ca-Test müssen zwei sich überlagernde Effekte beachtet werden:

- lokale Kalzium-Degradation an Schichtdefekten (Löcherwachstum)
- scheinbar gleichverteilte Degradation auf der mit Kalzium beschichteten Fläche

Bei einer scheinbar gleichverteilten Degradation der Kalziumschicht kann die Umrechnung zwischen optischer Dichte (ρ_{opt}), optischer Transmission (T) und Schichtdicke (d_{Ca}) mithilfe des Lambert-Beer-Gesetzes erfolgen. Die optische Dichte bei einer festgelegten Wellenlänge ist definiert als

$$d_{Ca} \propto \rho_{opt} = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (5.6)$$

mit der Intensität der Lichtquelle (I_0) und der Lichtintensität (I) nach Durchstrahlung der Probe.

Auch mit einem Hohlraum zwischen Barrierschicht und Kalzium findet ein Löcherwachstum in der Kalzium-Schicht statt. Dabei handelt es sich um sehr viele und sehr kleine Löcher. Aus dem Löcherwachstum ergibt sich ein linearer Transmissionsanstieg mit der Zeit. Für die integrale effektive Kalzium-Schichtdicke gilt:

$$d_{Ca} \propto \frac{I_0}{I} \quad (5.7)$$

Die Bestimmung der integralen Durchlässigkeit reeller Proben erfolgte aus einem gewichteten Mittelwert der beiden genannten Beziehungen. Die Bestimmung der Defektdichten bei der orts aufgelösten Messung erfolgte mithilfe der Schritte (c) und (d) der Auswertung, die im Anhang A dargestellt ist.

5.2. Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Permeationsmessung

5.2.1. Reproduzierbarkeit der Permeationsmessung

Die Genauigkeit, mit der sich die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit einer beschichteten Barrierefolie bestimmen lässt, hängt von mehreren Faktoren ab. Dieser Abschnitt betrachtet die Fehler, die durch die Permeationsmessung selbst entstehen.

Die durch den Hersteller angegebenen Messgenauigkeiten der Geräte sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Zur Bestimmung der realen Messgenauigkeit des Gerätes wurde zunächst der Nullwert der Permeationsmessung bestimmt. Der Nullwert beschreibt den Anzeigewert der Geräte für den Fall, dass eine absolut undurchlässige Probe vermessen wird. Aufgrund von unreinem Gas oder einem nicht ausreichend lange vorkonditionierten („getrockneten“) Sensor ist der Nullwert immer ungleich Null. Tabelle

5. Untersuchungsmethoden

Tabelle 5.2.: Nullwerte und Messgenauigkeit bei der Messung der Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit. Dabei ist n_{wdh} die Anzahl der Wiederholungsmessungen.

	Brugger WDDG g/(m ² ·d)	n_{wdh}	OXTRAN 2/21 cm ³ /(m ² ·d·bar)	n_{wdh}
Nullwert (Al-Folie, 100 μm)	0,003 ± 0,001	102	0,1 ± 0,06	199
Referenzfolie (Melinex 505, 175 μm)	2,85 ± 0,06	157	-	-
Referenzfolie (Hostaphan RN36, 36 μm)	-	-	39,0 ± 1,1	207
Referenzfolie (PCTFE P8000TR, 200 μm)	0,023 ± 0,002	3	-	-
ZnSn _x O _y , 95 nm, auf Melinex 400 CW	0,016 ± 0,002	3	0,08 ± 0,04	3

5.2 zeigt für die beiden verwendeten Messgeräte den Nullwert, die Messwerte für eine Referenzfolie mit einem hohen Durchlässigkeitswert und für die Wasserdampfdurchlässigkeit zusätzlich die Messwerte für eine Referenzfolie mit einer sehr niedrigen Durchlässigkeit. Weiterhin wurden mehrfache Messungen an einer mit ZnSn_xO_y beschichteten Melinex 400 CW Folie durchgeführt.

Es wird deutlich, dass die absolute Messunsicherheit von ±0,005 g/(m²·d) bei der Wasserdampfpermeation in allen Fällen erreicht und sogar unterboten wird. Die experimentell ermittelte relative Messgenauigkeit entspricht etwa den Herstellerangaben. Bei der Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit liegt die absolute Messunsicherheit geringfügig über dem vom Hersteller angegebenen Wert von ±0,05 cm³/(m²·d·bar). Die angegebenen ±1% für die relative Messunsicherheit werden hingegen deutlich überschritten. Der experimentell ermittelte Wert liegt bei ±2,8%. Alle hier betrachteten Werte bezeichnen immer die mehrfache Messung an exakt der gleichen Probe.

5.2.2. Reproduzierbarkeit der Permeationseigenschaften der Schichten

Neben der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Messung im Gerät spielen auch Schwankungen verschiedener Proben, die unter gleichen Prozessbedingungen abgedreht wurden, eine Rolle. Abbildung 5.3 zeigt für eine 80 nm dicke ZnSn_xO_y-Schicht, die über einen Zeitraum von 50 min mit einer Bandgeschwindigkeit von 1 m/min abgedreht wurde, sowohl die Wasserdampfdurchlässigkeit als auch die Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Die Prozessparameter wurden über die Zeit nicht verändert. Aus der Folie wurden im Abstand

5.2. Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit bei der Permeationsmessung

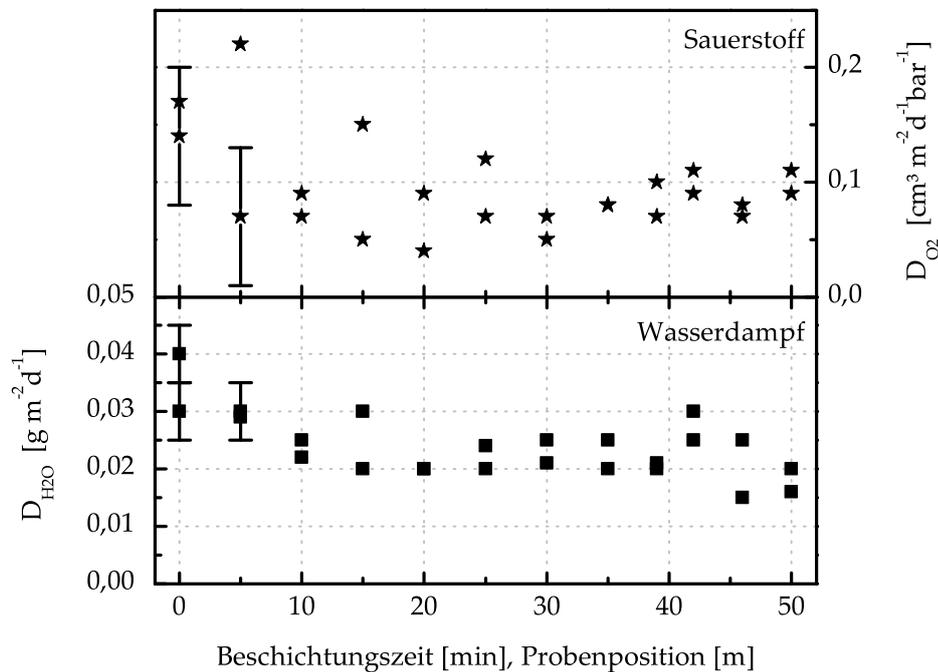


Abbildung 5.3.: Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von 80 nm dicken ZnSn_xO_y -Schichten in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit bei unveränderten Prozessparametern. Je Position wurden zwei benachbarte Probenstücke gemessen.

von 5 m jeweils zwei benachbarte Probenstücke entnommen und hinsichtlich ihrer Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit untersucht. Abbildung 5.3 zeigt die Permeationswerte der Proben in Abhängigkeit von der Probenposition und damit der Beschichtungszeit.

Für die Proben, die zuerst beschichtet wurden, wurden geringfügig höhere Durchlässigkeitswerte gemessen, die sich nach ca. 10 bis 20 Minuten Beschichtungszeit auf einem konstanten Niveau stabilisieren. Aus der Auswertung aller gemessenen Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeiten ergeben sich nach Erreichen eines konstanten Niveaus (ab 15 Minuten) die in Tabelle 5.3 angegebenen statistischen Werte.

Demnach lassen sich auch über größere Probenmengen die vom Hersteller der Permeationsmessgeräte angegebenen absoluten Messgenauigkeiten erreichen. Unter Beachtung der Messunsicherheiten der Geräte und der Streuung zwischen verschiedenen Proben ergibt sich eine minimale Messunsicherheit von $\pm 0,005 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ für die Wasserdampfdurchlässigkeit und $\pm 0,06 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ für die Sauerstoffdurchlässigkeit. Diese Werte gelten für Schichten mit niedrigen Durchlässigkeiten ($D_{\text{H}_2\text{O}} < 0,3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $D_{\text{O}_2} < 2,15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$). Darüber gelten die oben bestimmten relativen Messunsicherheiten.

5. Untersuchungsmethoden

Tabelle 5.3.: Statistische Auswertung der Reproduzierbarkeit der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung

	Wasserdampf	Sauerstoff
Mittelwert	0,02	0,083
Standardabweichung	0,0033	0,021
Maximale Abweichung vom Mittelwert	0,005	0,043

5.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy - AFM) wurde genutzt, um die Oberflächenrauheit der Barrierschichten zu charakterisieren. Dabei wurde mit dem Gerät „Explorer“ der Firma Topometrix im Non-Contact Modus gearbeitet. Die Probenoberfläche wurde dabei in einem $2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$ großen Bereich abgerastert. Die Ortsauflösung des AFM wird durch den Spitzenradius begrenzt. Für die hier vorgestellten Messungen wurde eine Siliziumspitze mit einem Radius $< 10 \text{ nm}$ verwendet. Die vertikale Auflösung beträgt weniger als $0,1 \text{ nm}$. Aus der Oberflächentopographie wurden mittlere Rauheitswerte (R_A) sowie die maximale Rautiefe (R_T) bestimmt. Dabei ist R_T die Differenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt der Probe während R_A nach

$$R_A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i - \bar{z}| \quad (5.8)$$

berechnet wurde. In diese Gleichung geht die Anzahl der Messpunkte (n), die mittlere gemessene vertikale Auslenkung \bar{z} und die vertikale Auslenkung des i -ten Messpunkts (z_i) ein. Für die Auswertung der AFM-Aufnahmen kam das Programm WSxM der Firma Nanotec Electronics zum Einsatz, welches in [128] beschrieben ist.

5.4. Profilometrie

Die Profilometrie basiert auf einem ähnlichen Prinzip wie die Rasterkraftmikroskopie. Die Oberfläche wird mit einer dünnen Diamantspitze abgetastet. Im Gegensatz zum AFM ist der Spitzendurchmesser größer und die Spitze („Stylus“) liegt mit einer festgelegten Auflagekraft auf der Probenoberfläche auf. Die Messung der Oberflächenrauheit erfolgt durch Veränderung der vertikalen Auslenkung der Spitze. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Profilometer „P-2 Long Scan Profiler“ der Firma „Kla Tencor“ verwendet, um die Probenoberfläche auf einer Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ abzurastern. Dazu wurden 100 lineare Scans im Abstand von $5 \mu\text{m}$ mit einer Länge von $500 \mu\text{m}$ bei 2500 Messpunkten je Scan durchgeführt. Daraus ergibt sich eine Auflösung entlang der Scanrichtung von $0,2 \mu\text{m}$ und quer zur Scanrichtung von $5 \mu\text{m}$. Aus der Oberflä-

chentopographie wurde analog zu den AFM-Messungen die mittlere Rauheit und die maximale Rautiefe bestimmt.

5.5. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird die Oberfläche der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgetastet und die gestreuten Primär- bzw. emittierten Sekundärelektronen werden detektiert und zu einem orts aufgelösten Bild verarbeitet.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zwei Rasterelektronenmikroskope verwendet. Zunächst wurden Untersuchungen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops DSM 962 der Firma Zeiss durchgeführt, welches mit einer Glühemissionskathode ausgestattet ist. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV gearbeitet. Elektrisch isolierende Proben wurden zur Vermeidung von Aufladungseffekten vorher mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Die hochauflösenden Bilder entstanden unter Verwendung eines „SU9800“-Elektronenmikroskops des Herstellers „Hitachi“. Dieses Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung betrug in diesem Fall 1 kV. Das Beschichten mit Gold war auch bei elektrisch isolierenden Substraten nicht notwendig.

5.6. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) und der Technischen Universität Dresden, Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, wurde die Schichtzusammensetzung der Magnetron-PECVD-Schichten und der ZnSn_xO_y -Schichten mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Dazu kam zur Charakterisierung der PECVD-Schichten ein „Axis Ultra“ XPS-Gerät der Firma „Kratos Ltd.“ zum Einsatz. Dieses verfügt über einen Aluminium $\text{K-}\alpha$ -Monochromator mit einer Magnesium $\text{K-}\alpha$, Aluminium $\text{K-}\alpha$ Doppelanode.

Die Zusammensetzung der ZnSn_xO_y -Schichten wurde mit dem Multisonden-Oberflächenanalytik-System XPS/SPM der Firma „Omicron Nanotechnology“ bestimmt. Dazu wurde eine Doppelanoden-Röntgenquelle mit einer Aluminium $\text{K-}\alpha$ Anode verwendet. Vor der XPS-Messung wurden die beschichteten Folien einige Stunden im Ultrahochvakuum gelagert. Um den Einfluss der Oberflächenkontamination zu untersuchen wurde an einigen Referenzproben die Oberfläche zusätzlich durch 30 s langes Sputtern in einem Argonplasma gereinigt.

5.7. Röntgendiffraktometrie

Die Kristallinität der gesputterten Barrierschichten wurde mithilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Die Messungen wurden in Kooperation mit der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Es wurde mit dem „Diffraktometer D8 Advance“ des Herstellers „Bruker-AXS“ unter einem streifendem Einfallswinkel (1°) mit Cu K- α Strahlung gearbeitet. Zur Parallelisierung der einfallenden Strahlung wurde ein Göbel-Spiegel (parabolische Multilagenschicht mit lateral veränderlicher Dicke der einzelnen Schichten) verwendet.

5.8. Schichtdickenbestimmung

5.8.1. Optische Transmissions- und Reflexionsmessung

Für die optische Transmissions- und Reflexionsmessung wurde ein Lambda 900 Spektrometer der Firma PerkinElmer verwendet. Das Gerät ist mit einer Deuterium- und einer Halogenlampe ausgestattet und arbeitet im Zweistrahlverfahren. Das bedeutet, neben dem eigentlichen Strahl, der die Probe durchläuft, markiert ein Referenzstrahl den 100%-Wert. Mithilfe eines Doppelmonochromators werden die Wellenlängen im Messbereich nacheinander abgetastet. Als Detektoren kommen ein Photomultiplier für den UV Bereich und sichtbaren Bereich und ein peltier-gekühlter Bleisulfid (PbS)-Detektor für den nahen IR Bereich zum Einsatz. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden Transmissionsspektren und Reflexionsspektren im Bereich zwischen 300 nm und 1700 nm mit einer Wellenlängengenauigkeit von 2 nm gemessen. Die Reflexion wurde dabei mithilfe einer sogenannten Ulbricht-Kugel (Integrationskugel) unter einem Winkel von 8° gemessen.

Die optische Schichtdicke ($n_s \cdot d_s$ mit dem Brechungsindex n_s und der geometrischen Schichtdicke d_s) lässt sich bei Folien, die mit einer transparenten Schicht beschichtet wurden, näherungsweise aus den auftretenden Interferenzen bei der Transmissions- bzw. Reflexionsmessung bestimmen. Basierend auf den Fresnel'schen Formeln ergibt sich für den senkrechten Lichteinfall das wellenlängenabhängige Reflexionsvermögen einer absorptionsfreien Schicht auf einem Substrat aus:

$$R = \frac{r_I^2 + r_{II}^2 + 2r_I r_{II} \cos \Delta}{1 + r_I^2 r_{II}^2 + 2r_I r_{II} \cos \Delta} \quad (5.9)$$

mit $\Delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_s d_s$ und den Fresnel-Koeffizienten für die Grenzflächen Luft-Schicht (r_I) und Schicht-Substrat (r_{II}) [129]. Für r_I und r_{II} gilt:

$$r_I = \frac{n_0 - n_S}{n_0 + n_S} \quad r_{II} = \frac{n_S - n_{Sub}}{n_S + n_{Sub}} \quad (5.10)$$

mit $n_0 = 1$ (Brechungsindex von Luft).

Mit der zusätzlichen Vereinfachung $n_s = \text{konstant}$ (Dispersionsfreiheit) hat das Reflexionsvermögen Extremwerte bei

$$\frac{4\pi}{\lambda}n_s d = (2m - 1) \cdot \pi \quad \text{und} \quad \frac{4\pi}{\lambda}n_s d_s = m \cdot \pi \quad \text{mit} \quad m = 1; 2; 3... \quad (5.11)$$

mit der (Beugungs)Ordnung m [129, 130].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Schichtdicke näherungsweise aus Gleichung 5.11 bestimmt. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit von n_s ($\pm 5\%$), geringfügigen Schwankungen in n_s durch unterschiedliche reaktive Arbeitspunkte ($\pm 1\%$) und der ungenauen Bestimmung der Position des Extremums im Spektrum (± 20 nm) ist die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung nicht besser als $\pm 8\%$ für $d_s > 100$ nm. Aufgrund fehlender Extrema im Spektrum wurde bei dünneren Schichten ihre Dicke rechnerisch aus der Bandgeschwindigkeit ermittelt. Dabei muss von einer Ungenauigkeit von $\pm 15\%$ ausgegangen werden, da die Skalierung mit der Bandgeschwindigkeit aufgrund geringfügig veränderter Prozessbedingungen (geschwindigkeitsabhängiges Ausgasen der Folie) nicht exakt ist.

Die Simulationssoftware „Scout“ von „W. Theiss Hard- u. Software“ erlaubt die Bestimmung der Dispersionsrelation von n_s und des Absorptionskoeffizienten aus den Transmissions- und Reflexionsspektren. „Scout“ wurde daher genutzt, um an Referenzproben die optischen Konstanten des Schichtmaterials und die Schichtdicke (und damit die dynamische Beschichtungsrate) zu bestimmen. Die dielektrische Funktion des Schichtmaterials wurde mithilfe des Lorentzoszillator-Modells und des OJL-Modells nach *O'Leary et al.* [131] bestimmt. Die Simulation ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der geometrischen Schichtdicke ($\pm 1\%$).

5.8.2. Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Probe einer breitbandigen Röntgenstrahlung ausgesetzt, die dazu führt, dass aus einer kernnahen Schale in den bestrahlten Festkörperatomen Elektronen emittiert werden. Die freiwerdenden Plätze werden unter Emission von Strahlung durch Elektronen aus höheren Energieniveaus besetzt. Die Energie dieser Strahlung ist charakteristisch für das jeweilige Element und den jeweiligen Energieniveau-Übergang. Die Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich daher dazu, qualitativ die Elementzusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Die Intensität der charakteristischen Strahlung steigt monoton mit steigender Anzahl der dazugehörigen Atome. Aus der Intensität der ausgesendeten Strahlung lässt sich damit die Schichtdicke von sowohl metallischen als auch keramischen Schichten auf Polymerfolie bestimmen. Dazu werden an Referenzproben mit bekannter Schichtdicke diese Intensitäten gemessen und eine Kalibrierung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Intensität angefertigt. Die Kalibrierproben wurden vorher entweder mittels Profilometrie, REM oder optischer Verfahren charakterisiert.

Der Messfehler der für diese Arbeit verwendeten Geräte Asoma 200T und Spectro

5. Untersuchungsmethoden

XEPOS ist mit weniger als 1% angegeben. Die Schichtdickenmessung ist aber deutlich ungenauer: So steckt in dieser Messmethode die Annahme, dass die Dichte der Proben mit der Dichte der Kalibrierproben übereinstimmt. Diese Bedingung ist insbesondere bei Veränderung der Prozessparameter nicht zwingend erfüllt. *Günther* [8] bestimmte einen durch den Dichteunterschied verursachten Messfehler von $\pm 10\%$ am Beispiel aufgedampfter und gesputterter Aluminiumschichten.

6. Substratcharakterisierung

6.1. Kriterien für die Substratauswahl

Die Permeationsbarriereigenschaften einer anorganischen Schicht werden durch die Wahl eines geeigneten Substrates wesentlich mitbestimmt. Relevante Substrateigenschaften sind

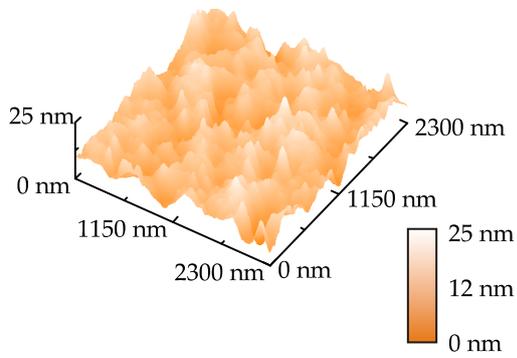
- Oberflächenrauheit
- chemische Beschaffenheit der Substratoberfläche
- Haftung anorganischer Schichten auf der Oberfläche
- thermische Belastbarkeit, Schrumpfung und Glasübergangstemperatur
- Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit der Folie
- Beständigkeit der Folie gegenüber UV Licht, mechanische Stabilität und optische Eigenschaften abhängig von der gewünschten Anwendung

Anhand dieser Kriterien und dem zusätzlichen Kriterium der guten Verfügbarkeit und eines geringen Preises wurde die Polyethylenterephthalat-(PET) Folie Melinex 400 CW des Hersteller DuPont Teijin Films mit einer Dicke von 75 μm als Substrat für alle in dieser Arbeit vorgestellten Beschichtungen ausgewählt. Im Abschnitt 7.10 ab Seite 100 wird am Beispiel der Substratrauheit die Bedeutung der Substratauswahl gezeigt. Dabei werden die Permeationseigenschaften von Al_2O_3 -Schichten auf Melinex 400 CW mit denen von Schichten auf einer anderen, raueren PET Folie (Melinex ST 506) verglichen. Die wesentlichen Eigenschaften beider verwendeter Folien werden im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst.

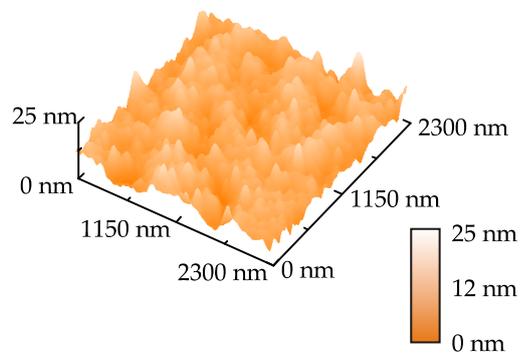
6.2. Oberflächenrauheit

Die Oberflächentopografie der Folien wurde mittels Rasterkraftmikroskopie und Profilometrie bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt für die beiden genannten Folien die AFM-Aufnahmen von der Vorder- und Rückseite sowie für die Melinex 400 CW Folie die Profilometrie Oberflächenscans im Maßstab $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Die Melinex 400 CW Folie weist auf der Innenseite eine sehr glatte Oberfläche auf. Vereinzelt Spitzen im Profilometriebild sind auf Partikel auf der Oberfläche zurückzuführen. Auf der Außenseite wurde die Folie herstellerseitig vorbehandelt, um die Wickelbarkeit in Rollenform zu

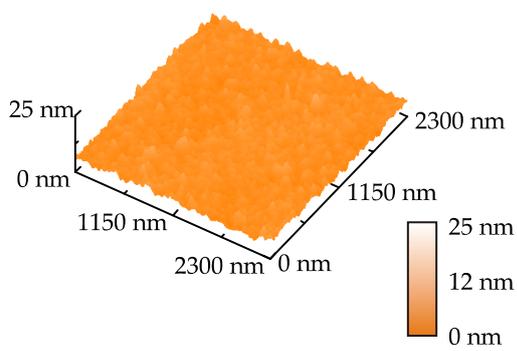
6. Substratcharakterisierung



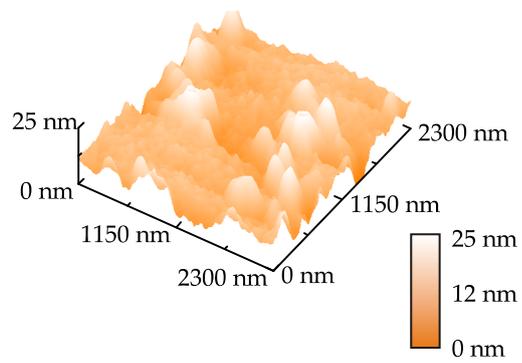
(a) AFM Melinex ST 506 innen



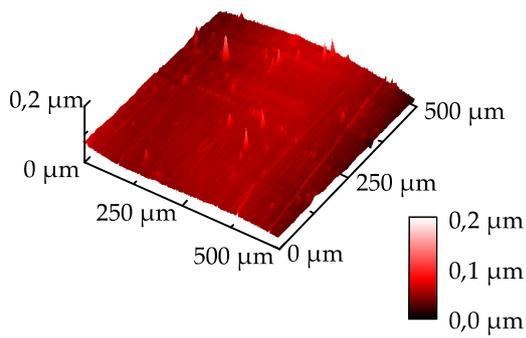
(b) AFM Melinex ST 506 außen



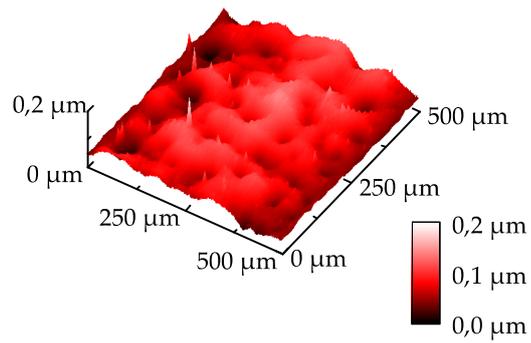
(c) AFM Melinex 400 CW innen



(d) AFM Melinex 400 CW außen



(e) Profilometrie Melinex 400 CW innen



(f) Profilometrie Melinex 400 CW außen

Abbildung 6.1.: Oberflächentopographie der verwendeten Substratfolien

6.3. Zusammenfassung der Substrateigenschaften

Tabelle 6.1.: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Substrate. Dabei sind D_{H_2O} und D_{O_2} die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit sowie R_A und R_T die mittlere bzw. maximale Rautiefe. Quellen: ^a: Polymer Handbook [49], ^b: MacDonald et. al. [132], ^c Datenblatt des Herstellers. Alle anderen Werte wurden selbst bestimmt.

	Melinex 400 CW	Melinex ST506
Foliendicke [μm]	75	125
D_{H_2O} [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]	$7,9 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$
D_{O_2} [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$]	$21,2 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$
R_A Innenseite [nm], AFM	$0,8 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$
R_T Innenseite [nm], AFM	9 ± 1	23 ± 2
R_A Außenseite [nm], Profilometrie	$1,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$
R_T Außenseite [nm], Profilometrie	$16 \pm 1,5$	29 ± 2
Glasübergangstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	72^a	78^b
Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]		255^c
Schrumpfung bei 150°C [%]	$1,1^c$	$< 0,1^b$
Elastizitätsmodul [GPa]	$3,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$
Dehnung der Folie bei 60 N Bandzug auf 220 mm Breite [%]	0,09	0,11

gewährleisten. Dies äußert sich in einer größeren Rauheit. Die Melinex ST 506 Folie ist laut Herstellerangaben auf beiden Seiten gleich rau. Bei der Bestimmung der Rauheit mittels AFM konnten dennoch geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Die Rauheitswerte einschließlich derer, die auf 0,5 mm Länge mittels Profilometrie gemessen wurden, sind in Tabelle 6.1 mit erfasst. Soweit nicht anders angegeben, wurde im Folgenden immer die Innenseite der Melinex 400 CW Folie beschichtet.

6.3. Zusammenfassung der Substrateigenschaften

Tabelle 6.1 fasst die wesentlichen Eigenschaften der Substrate zusammen. Bei den Beschichtungen wurden die Substrate über die Prozesswalze auf Zimmertemperatur gekühlt. Damit konnte gewährleistet werden, dass die Substrattemperatur immer unterhalb der Glasübergangstemperatur blieb. Die für PET Folie übliche Schrumpfung unter Temperatureinfluss sowie thermische Schäden wurden durch die Kühlung ebenfalls vermieden. Abschätzungen haben ergeben, dass sich die Oberfläche der Folie während der Beschichtung auf nicht mehr als 70°C erwärmt.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

7.1. Beschichtungsraten und optische Eigenschaften

Tabelle 7.1 fasst die bei 6 kW Sputterleistung (entspricht einer Leistungsdichte von $7,1 \text{ W je cm}^2$ Targetfläche) erreichten Raten und Brechungsindizes für drei Wellenlängen zusammen. Der Prozessdruck lag bei allen Beschichtungen zwischen $0,7 \text{ Pa}$ und $1,2 \text{ Pa}$. Alle Schichten wurden im Übergangsmodus mit aktiver Prozessregelung am Transparenzpunkt abgeschieden (vgl. Abschnitt 4.3.4 ab Seite 44).

Die Beschichtungsraten wurden aus der Schichtdicke und der Bandgeschwindigkeit errechnet. Die höchste dynamische Beschichtungsrate R_D und damit die höchste Produktivität wird mit dem Material ZnSn_xO_y erreicht. Die geringsten dynamischen Raten wurden bei den Materialien SiO_2 und TiO_2 gemessen.

Werden die Schichten im oxidischen Modus abgeschieden, sind die Beschichtungsraten deutlich niedriger. Bei ZnSn_xO_y ist die Rate im oxidischen Modus um etwa 50% geringer, bei Al_2O_3 fällt die Rate im oxidischen Modus um 80%. Die Ursache dafür ist die geringere Sputterausbeute der Verbundmaterials, welches die Targetoberfläche im oxidischen Modus bedeckt.

Die in Tabelle 7.1 angegebenen Werte für den Brechungsindex (n_s) und den Extinktionskoeffizienten (k_s) zeigen, dass mit Ausnahme von ZnO und TiO_2 alle Schichten im visuellen und nahen infraroten Wellenlängenbereich nahezu absorptionsfrei sind ($k_s < 10^{-2}$). ZnO ist für Wellenlängen im ultravioletten (UV)-Bereich $\lambda < 400 \text{ nm}$ absorbierend. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass es besonders zum Schutz von UV-empfindlichen Bauelementen geeignet sein kann.

Weiterhin haben TiO_2 , ZnO und ZnSn_xO_y einen im Vergleich zur Substratfolie höheren Brechungsindex. Eine beschichtete Folie wird damit eine höhere mittlere Reflexion aufweisen als eine unbeschichtete Folie. Die Schichten wirken verspiegelnd. Der Brechungsindex von SiO_2 ist hingegen niedriger als der des Substrates. SiO_2 wirkt damit entspiegelnd. Al_2O_3 verhält sich aufgrund des nahezu gleichen Brechungsindex wie das Substrat optisch neutral.

Die optischen Eigenschaften der Schichten sind insbesondere in der Nähe des Transparenzpunktes im Übergangsmodus stark vom reaktiven Arbeitspunkt abhängig. Ist der Arbeitspunkt etwas in Richtung metallischen Modus verschoben, werden unterstöchiometrische, leicht absorbierende Schichten abgeschieden.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

Tabelle 7.1.: Dynamische Beschichtungsraten (R_D) bei einer Leistung von 6 kW ($7,1 \text{ W/cm}^2$ Leistungsdichte), Brechungsindizes (n_s) und Extinktionskoeffizienten (k_s) für verschiedene reaktiv gesputterte Barrierschichten.

	R_D	n_s bei	k_s bei	n_s bei	k_s bei	n_s bei	k_s bei
	nm·m/min	400 nm	400 nm	550 nm	550 nm	900 nm	900 nm
ZnSn _x O _y	95 ± 9	1,98	3 · 10 ⁻³	1,97	1 · 10 ⁻³	1,97	5 · 10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	50 ± 5	1,68	4 · 10 ⁻³	1,64	2 · 10 ⁻³	1,64	1 · 10 ⁻³
TiO ₂	26 ± 3	2,61	5 · 10 ⁻²	2,38	8 · 10 ⁻³	2,25	6 · 10 ⁻³
SiO ₂	40 ± 4	1,49	9 · 10 ⁻⁴	1,47	3 · 10 ⁻⁴	1,46	2 · 10 ⁻⁴
ZnO	90 ± 9	1,95	5 · 10 ⁻²	1,93	4 · 10 ⁻³	1,91	1 · 10 ⁻³

Tabelle 7.2.: Schichtzusammensetzung von reaktiv gesputterten ZnSn_xO_y-Schichten

Alter [Jahre] / Modus	Dicke [nm]	Zn [at-%]	Sn [at-%]	O [at-%]
2,5 / Übergangsmodus	307	34 ± 3	17 ± 2	49 ± 5
2,5 / oxid. Modus	300	33 ± 3	17 ± 2	50 ± 5
0,2 / Übergangsmodus	300	33 ± 3	18 ± 2	50 ± 5

7.2. Zusammensetzung der Zink-Zinn-Oxid-Schichten

ZnSn_xO_y ist ein Material, welches in den bekannten Phasen ZnSnO₃ (Zinkstannat) sowie Zn₂SnO₄ im Gebiet der transparenten leitfähigen Oxide (TCO) z. B. als Pufferschicht zwischen Absorber und TCO oder direkt als transparente Elektrode für Solarzellen verwendet wird [133, 134]. ZnSn_xO_y unterscheidet sich von den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien dahingehend, dass ein Mischtarget mit einem Anteil von 52 Masseprozent Zink und 48 Masseprozent Zinn verwendet wurde. Während bei den anderen Materialien die Schichtzusammensetzung bekannt ist, muss sie für ZnSn_xO_y gesondert betrachtet werden. Die verwendete Targetzusammensetzung entspricht einer atomaren Zusammensetzung von 67 at-% Zink und 33 at-% Zinn. Aus diesem Zink zu Zinn Verhältnis von 2:1 wird bei der reaktiven Abscheidung von ZnSn_xO_y die Phase Zn₂SnO₄ erwartet. Dies entspricht den atomaren Anteilen Zn: 28,6 at-%, Sn: 14,3 at-%, O: 57,1 at-%. Um diese Angaben zu überprüfen wurden im Übergangsmodus abgeschiedene absorptionsfreie Schichten mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) hinsichtlich ihrer realen Zusammensetzung untersucht. Nach Reinigung der Proben durch Sputtern wurde die in Tabelle 7.2 dargestellte Zusammensetzung bestimmt. In diesem Zusammenhang wurden die Schichten zusätzlich auf eventuelle Änderungen ihrer Schichtzusammensetzung mit zunehmender Alterung untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen deutlich geringeren Sauerstoffgehalt in den Schichten als erwartet. Dies gilt auch für die im oxidischen

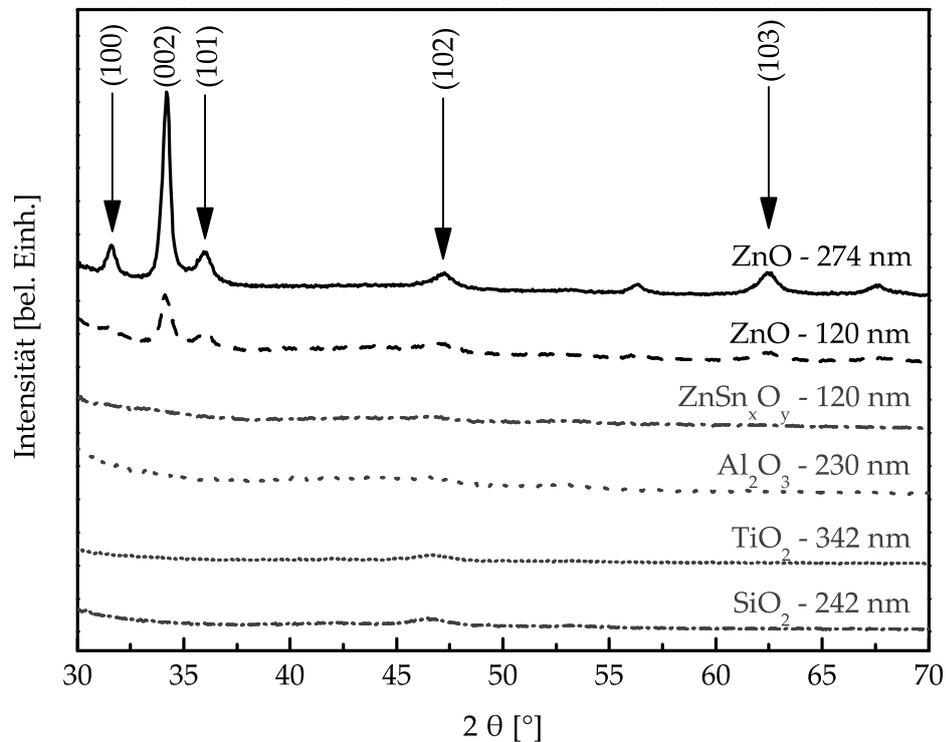


Abbildung 7.1.: Röntgen-Diffraktogramme verschiedener Oxidschichten

Modus abgeschiedenen Schichten. Als Ursache dafür konnte das bevorzugte Sputtern von Sauerstoff beim Reinigen der Proben vor der XPS Messung identifiziert werden. Eine weitere Fehlerquelle ist die Unterscheidung der Bindungszustände des Sauerstoffs im ZnSn_xO_y zwischen gebundenem Sauerstoff und dem Sauerstoff, der durch Kontamination nachträglich in die Schicht eingebaut wurde. In Vergleichsmessungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde ein Sauerstoffgehalt von (58 ± 2) at-% ermittelt. Nach Korrektur der Zusammensetzung um den erhöhten Sauerstoffgehalt ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den aus der Targetzusammensetzung erwarteten Werten.

7.3. Festkörperphase der Oxidschichten

Anhand von Röntgen-Diffraktometrie-Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit ein Zusammenhang zwischen der entsprechenden Festkörperphase und den Permeationseigenschaften der Schichten besteht. Die Permeation von Gasen durch einkristalline Materialien ist typischerweise sehr gering und findet nur an Gitterdefekten bzw. durch einen „Random-Walk“ über Gitterzwischenräume statt [27]. Beim reaktiven Sputtern bei Zimmertemperatur findet aber keine Abscheidung von einkristalli-

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

nen, sondern amorphen oder polykristallinen Schichten statt. Nach *Decker et al.* [27] können Korngrenzen in polykristallinen Schichten beschleunigte Diffusionspfade für Gase sein. Abbildung 7.1 zeigt Röntgen-Diffraktogramme von ZnSn_xO_y -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 und ZnO -Schichten. Außer dem ZnO sind alle Materialien röntgenamorph, wenn sie bei Zimmertemperatur auf PET-Folie mittels reaktivem Sputtern abgeschieden werden. ZnO hingegen ist, wie schon von anderen Autoren gezeigt wurde, polykristallin [135, 136]. Bei den hier gezeigten Schichten bildet sich eine bevorzugte (002) Orientierung.

TiO_2 kann schon bei verhältnismäßig niedrigen Substrattemperaturen beim bipolaren Dual-Magnetron-Sputtern polykristallin aufwachsen [78]. Dennoch konnte *Glöß* [78] zeigen, dass reaktiv gesputtertes Titanoxid im Übergangsmodus bei Raumtemperatur auf Glas amorph abgeschieden wird. Seine Ergebnisse bestätigen damit das hier gezeigte Resultat. Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 130 °C führte jedoch in seinen Untersuchungen zu polykristallinen TiO_2 -Schichten.

7.4. Struktur- und Oberflächeneigenschaften

Abbildung 7.2 zeigt die REM-Aufnahmen der Bruchkante senkrecht zur Substratebene für ca. 300 nm dicke Schichten der verschiedenen Schichtmaterialien. Die Eigenschaften der untersuchten SiO_2 -Schichten werden in Kapitel 8 ab Seite 103 im Vergleich zu den Eigenschaften der PECVD-Schichten dargestellt. An den dargestellten Querschnitten wird die materialabhängige Schichtstruktur deutlich. Titanoxid zeigt eine kolumnare Struktur, die der Zone 1 des Strukturzonenmodells von Thornton (siehe Kapitel 3) zugeordnet werden kann. Zinkoxid zeichnet sich ebenfalls durch eine kolumnare Struktur aus, die aus der Polykristallinität des Materials hervorgeht. Bei den Materialien Al_2O_3 und ZnSn_xO_y hingegen wurde eine sehr dichte amorphe Struktur festgestellt, die nach dem Strukturzonenendiagramm von Thornton [73] der Zone T oder 2 zugeordnet werden kann.

Abbildung 7.3 zeigt für vergleichbar dicke Schichten der verschiedenen untersuchten Materialien AFM-Oberflächenaufnahmen. Wie bereits an den Querschnitten angedeutet, haben Al_2O_3 und ZnSn_xO_y die glatteste Oberfläche. Tabelle 7.3 fasst die dazugehörigen Rauheitswerte zusammen. Die gezeigte Schichtstruktur der Materialien spiegelt sich auch in der Oberflächenrauheit wieder. So ist erkennbar, dass die polykristallinen ZnO -Schichten deutlich rauer sind als die amorphen Materialien. Die Rauheit steigt, wie erwartet, mit zunehmender Schichtdicke deutlich an. Auch bei Titanoxid nimmt die Rauheit mit steigender Schichtdicke zu. Al_2O_3 und ZnSn_xO_y hingegen spiegeln auch bei 300 nm dicken Schichten die Substratrauheit wieder. Für eine möglichst geringe Adsorption bzw. Desorption von Wasserdampf und Sauerstoff ist eine niedrige Oberflächenrauheit und damit auch eine niedrige absolute Oberfläche von Vorteil. Die hier gezeigten Struktureigenschaften lassen damit vermuten, dass ZnSn_xO_y und Al_2O_3 niedrigere Permeationswerte als die anderen untersuchten Materialien zeigen.

7.4. Struktur- und Oberflächeneigenschaften

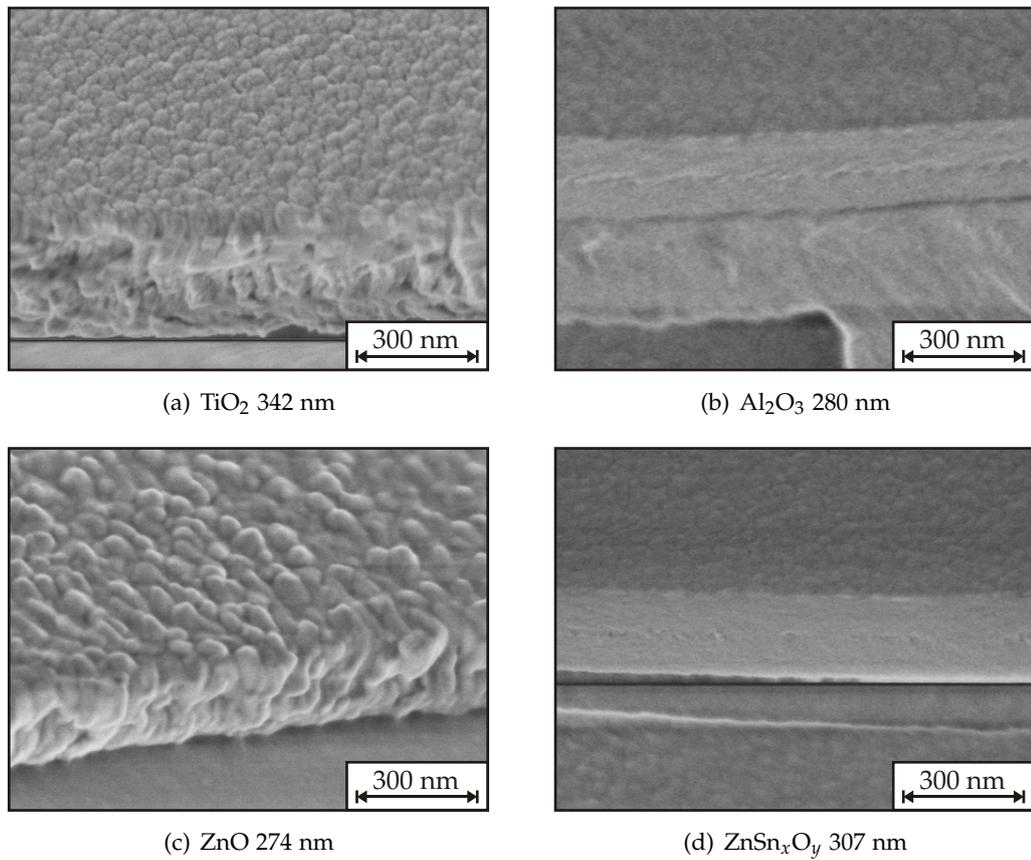


Abbildung 7.2.: REM-Querschnittsbilder verschiedener gesputterter Oxidschichten

Tabelle 7.3.: Oberflächenrauheit von gesputterten Oxidschichten auf Melinex 400 CW

Material	Schichtdicke [nm]	R_A [nm]	R_T [nm]
ZnSn_xO_y	307	0,9	10,4
Al_2O_3	280	0,9	9
ZnO	100	1,4	16
	274	5,3	45
TiO_2	118	1,2	12
	342	1,7	16

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

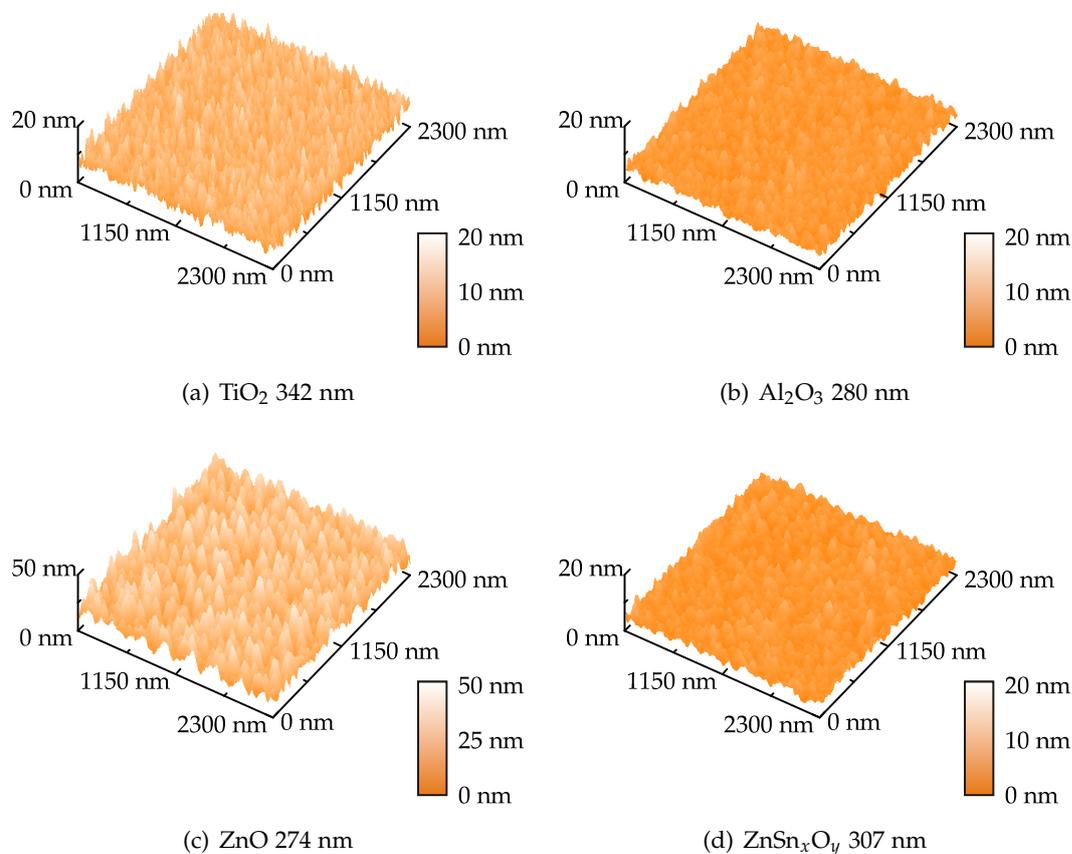


Abbildung 7.3.: Oberflächentopographie verschiedener gesputterter Oxidschichten auf Melinex 400 CW

7.5. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

Im folgenden Abschnitt werden die genannten Sputterschichten hinsichtlich ihrer Permeationseigenschaften verglichen. Abbildung 7.4 zeigt dazu für die Materialien Al_2O_3 , TiO_2 , ZnSn_xO_y und ZnO die Wasserdampfdurchlässigkeit und die daraus berechneten Permeationskoeffizienten P der Schichten. Abbildung 7.5 zeigt die Sauerstoffdurchlässigkeiten und die errechneten Permeationskoeffizienten für die gleichen Schichtmaterialien. Die Permeationskoeffizienten wurden vereinfacht nach Gleichung 5.2 auf Seite 57 sowie nach der Idealen-Laminat-Theorie (siehe Abschnitt 2.5.1 auf Seite 21) berechnet. Damit beschreiben sie nicht etwa den Permeationskoeffizienten für das entsprechende Festkörpermaterial, sondern beinhalten auch die Permeation durch Defekte. Sie werden daher in der Literatur auch „effektive Permeabilitäten“ genannt [51], um sie von den Permeationskoeffizienten einer defektfreien Schicht zu unterscheiden.

Alle untersuchten Schichten wurden bei einer Leistung von 5 kW bis 6 kW und ei-

nem Prozessdruck zwischen 0,7 Pa und 1,2 Pa abgeschieden. Als Substrat diente die Innenseite der Melinex 400 CW Folie. Es wurde mit einem geregelten reaktiven Sputterprozess nahe des Transparenzpunktes gearbeitet. Mit Werten kleiner $0,01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ für Schichtdicken größer 300 nm erreichen die ZnSn_xO_y -Schichten die Messgrenze der Wasserdampfmessgeräte. Ebenfalls sehr niedrige Durchlässigkeiten werden von Al_2O_3 - und auch ZnO-Schichten erreicht. Für ZnO ist dieses Ergebnis überraschend, da es, wie bereits weiter vorn gezeigt, auf PET-Folie polykristallin aufwächst. Damit widerspricht das Ergebnis der z. B. von *Decker* und *Henry* [27] beschriebenen Aussage, dass Korngrenzen in polykristallinen Materialien als Diffusionspfade bzw. zusätzliche Defekte im Sinne der Wasserdampfpermeation wirken. Die für Aluminiumoxid (Al_2O_3) gemessenen Werte entsprechen in etwa den Literaturwerten [31, 51]. Im Gegensatz zu ZnO, Al_2O_3 und ZnSn_xO_y weisen TiO_2 -Schichten deutlich höhere Durchlässigkeitswerte auf. Ab einer Schichtdicke von ca. 60 nm verbessert sich die Barrierewirkung nicht mehr. Es hat sogar den Anschein, dass sie sich für große Schichtdicken wieder verschlechtert. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass an den Säulengrenzen in der gezeigten kolumnaren Struktur des Titanoxid Diffusionspfade existieren, die als zusätzliche Defekte eine erhöhte Permeation von sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff bewirken.

Der generelle Verlauf der Gaspermeation mit zunehmender Schichtdicke (siehe Abbildungen 7.4 und 7.5) kann, wie bereits von anderen Gruppen am Beispiel Aluminium, Aluminiumoxid und Siliziumoxid gezeigt wurde, in drei Abschnitte unterteilt werden [8, 30, 38]:

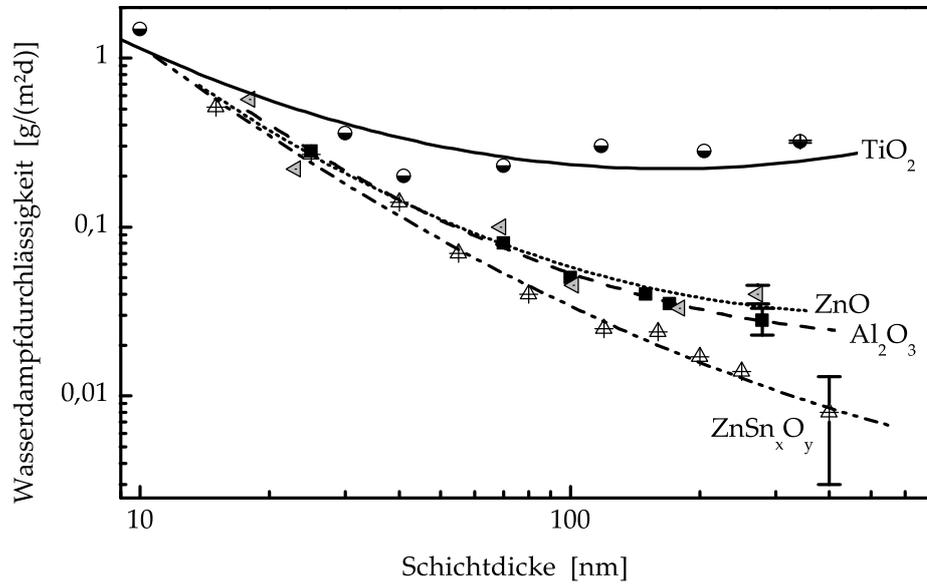
I Starke Verringerung der Durchlässigkeit mit steigender Schichtdicke [30]

Bei einer Substrattemperatur von 20°C wird von einem Inselwachstum der Oxidschichten ausgegangen. Die Schichten sind bei sehr geringen Schichtdicken (d_s) nicht geschlossen. Die unbedeckte Substratfläche nimmt mit steigender Schichtdicke ab, so dass auch die effektive Permeabilität für die Schicht abnimmt. Dieses Verhalten wurde für alle untersuchten Schichten sowohl bei der Wasserdampf- als auch bei der Sauerstoffpermeation beobachtet.

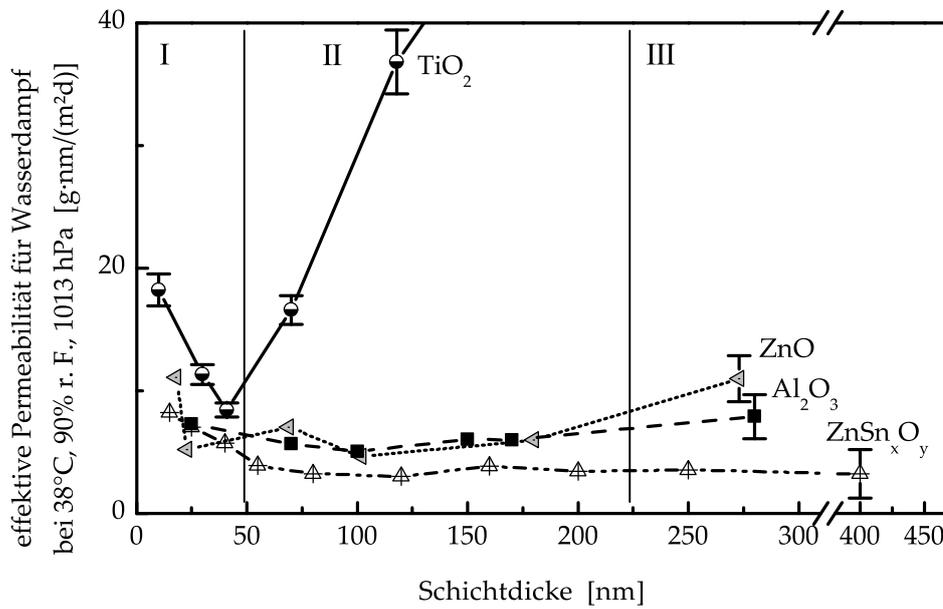
II(a) Fick'sche Diffusion - Verringerung der Durchlässigkeit proportional zu d_s^{-x}

Für den Bereich II sind zwei unterschiedliche Interpretationen möglich: Die erste betrachtet den Fall, dass eine Fick'sche Diffusion stattfindet. Bei dieser gilt $x = 1$. Die effektive Permeabilität ist konstant. Ist $x < 1$ wird diese von einer defektdominierten Permeation überlagert. Auch $x = 1$ ist kein hinreichendes Kriterium für eine Fick'sche Diffusion, da sich mit zunehmender Schichtdicke auch die Dichte und Größe von Defekten weiter verringern kann. Ist $x > 1$ muss mit zunehmender Schichtdicke eine Verringerung der Defektdichte bzw. -größe stattfinden. Al_2O_3 - und ZnSn_xO_y -Schichten zeigen im Schichtdickenbereich zwischen 40 nm und ca. 100 nm (Al_2O_3) bzw. 300 nm (ZnSn_xO_y) einen sinkenden Permeationskoeffizienten. Ob die Ursache dafür eine Fick'sche Diffusion oder die Verringerung der Defektdichte ist, wird im Abschnitt zur orts aufgelösten Permeationsmessung näher untersucht.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten



(a)



(b)

Abbildung 7.4.: Wasserdampfdurchlässigkeiten (a) und effektive Permeabilitäten (b) verschiedener gesputterter Oxidschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

7.5. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

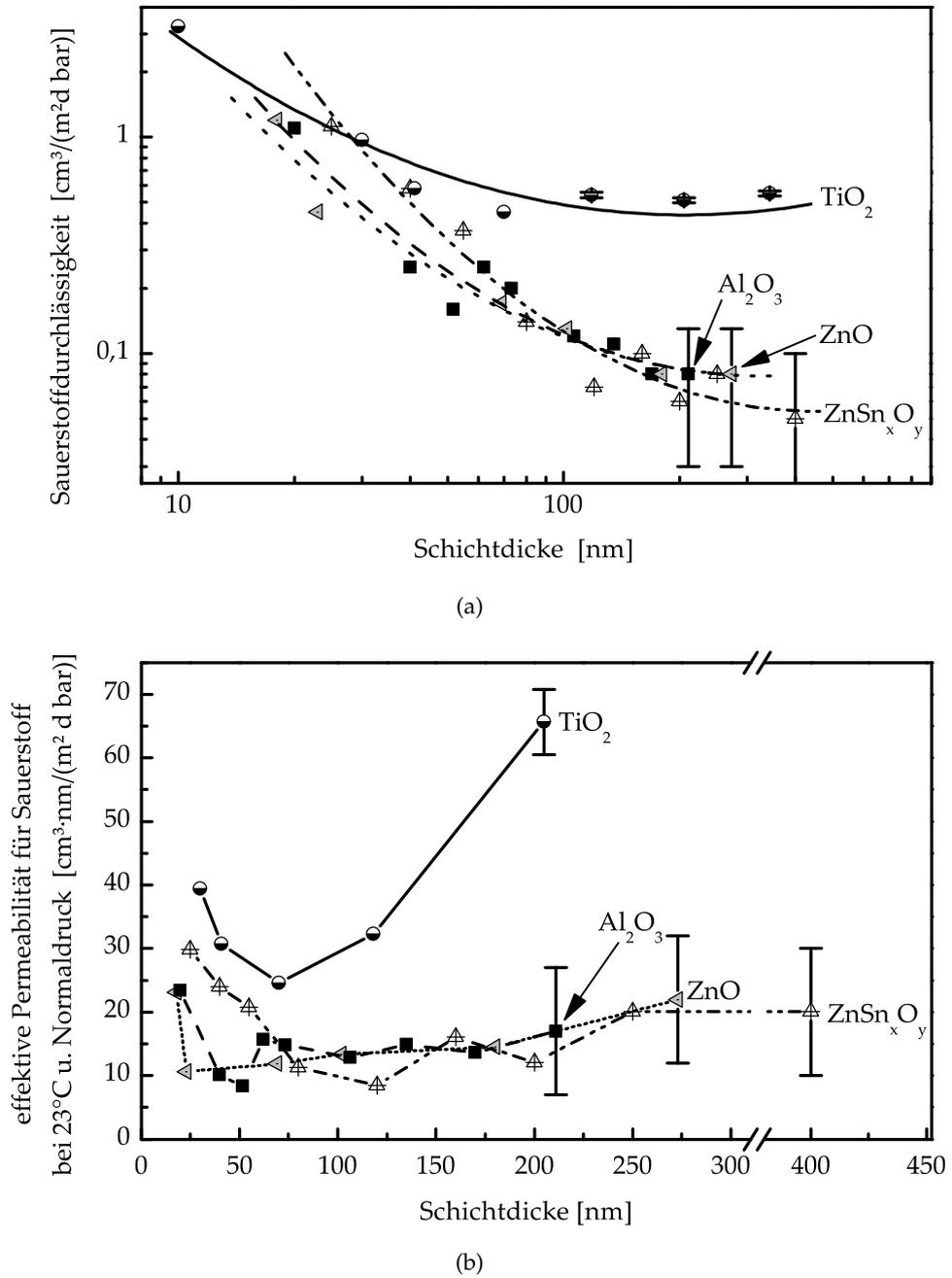


Abbildung 7.5.: Sauerstoffdurchlässigkeiten (a) und effektive Permeabilitäten (b) verschiedener gesputterter Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

II(b) Defektdominierte Permeation - Gasdurchlässigkeit ist konstant

Die zweite Interpretation des Bereichs II geht von einer defektdominierten Permeation aus. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Gasdurchlässigkeit nicht weiter ab. Die effektive Permeabilität steigt an. Begründet wird dies damit, dass die zur Permeation beitragenden Defekte nicht mehr mit zunehmender Schichtdicke geschlossen werden. Die Defektdichte bleibt konstant (und führt zu einem linearen Anstieg der effektiven Permeabilität). Außerdem werden von *Henry et al.* [30] zunehmende innere Schichtspannungen als Ursache für die nicht mehr geringer werdende Permeation angeführt. Dieses Plateau ist zum Beispiel bei TiO₂-Schichten ab ca. 40 nm und bei ZnO-Schichten und Al₂O₃-Schichten ab Dicken größer 100 nm erkennbar.

III Erhöhung der Durchlässigkeit mit steigender Schichtdicke

Als Ursache für ein solches Verhalten werden die mit zunehmender Schichtdicke immer stärker werdenden inneren Schichtspannungen angeführt. Damit verbunden ist das Auftreten von Mikrorissen und Defekten, die zu einer erhöhten Permeation beitragen [30, 38, 137]. Nach *Leterrier* [38] wirken kleinere Schichtdefekte (Nanoporen) als Startpunkte für Brüche und Risse in den Schichten bei größeren Schichtdicken. Das Verhalten der Titanoxidschichten deutet demnach darauf hin, dass die Schichten im Gegensatz zu den anderen untersuchten Schichtmaterialien sehr viele kleine Defekte aufweisen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang noch die Frage, ab welcher Dicke die Schichten als geschlossen angenommen werden können. Geschlossen sind die Schichten am Übergang von Abschnitt I nach Abschnitt II. *Günther* [8] stellte am Beispiel von Aluminiumschichten fest, dass sich an diesem Punkt der Anstieg der Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke abrupt ändert. Dieser von verschiedenen Gruppen als „kritische Schichtdicke“ bezeichnete Punkt unterscheidet sich für die Sauerstoff- und die Wasserdampfpermeation [138]. Begründet wird das damit, dass die Permeation von Sauerstoff durch eine Schicht vorrangig an „makroskopischen“ Defekten stattfindet, die schon bei geringeren Schichtdicken kaum noch vorhanden sind. Die Wasserdampfpermeation hingegen findet auch an viel kleineren Defekten von wenigen Nanometern Durchmesser statt [8, 30, 33, 139]. Für aufgedampfte Aluminiumschichten liegt die kritische Schichtdicke der Wasserdampfpermeation nach *Günther* [8] bei 40 nm. Für gesputtertes Al₂O₃ gilt nach *Henry et al.* [30] ein Wert von 30 nm.

Die gezeigten Abhängigkeiten gelten sowohl für die Wasserdampf- als auch für die Sauerstoffpermeation. Eine sinnvolle Auswertung der Sauerstoff-Werte kann bei den vorliegenden Schichten aber nur für TiO₂ bzw. für niedrige Schichtdicken bei den anderen Materialien erfolgen. Die Ursache dafür ist die untere Messgrenze des genutzten Messgerätes für die Sauerstoffpermeation. Diese liegt bei 0,05 cm³/(m²·d·bar), die von ZnSn_xO_y, Al₂O₃ und ZnO ab einer Schichtdicke von 100 nm erreicht wird. Aufgrund der Messunsicherheit nahe der Messgrenze lassen sich für Al₂O₃, ZnSn_xO_y und ZnO keine Aussagen über Entwicklung der effektiven Permeabilitäten der Sauerstoffpermeation gewinnen.

7.6. Ortsabhängige Permeationsmessungen

Abbildung 7.6 zeigt für verschiedene Lagerzeiten im Klimaschrank (von links nach rechts: 0 Tage, 1 Tag, 3 Tage, 7 Tage) die Kalziumdegradation (Zunahme der Transparenz) an verschiedenen gesputterten Oxidschichten. Deutlich zu erkennen ist eine lokal verstärkte Degradation der Kalziumschicht (weiße Flächen) bei Betrachtung der Al_2O_3 -, ZnO und ZnSn_xO_y -Schichten. Dies deutet auf eine defektdominierte Permeation hin. Die Punktdefekte in den Schichten sind statistisch verteilt. Dieses Verhalten deckt sich mit den von anderen Autoren gefundenen Ergebnissen [26, 126, 140, 141]. Die Autoren führten die punktuelle Degradation ebenfalls auf Pinhole-Defekte in der Barrierschicht zurück. Unterschiedlich große transparente Flächen bedeuten dabei unterschiedlich große Pinhole-Defekte.

Im Vergleich der verschiedenen Materialien zeigt Al_2O_3 die niedrigste Defektdichte. Bei ZnO und ZnSn_xO_y nimmt die Dichte sichtbarer Punktdefekte mit der Zeit etwas zu. Dies deutet darauf hin, dass neben wenigen großen Punktdefekte auch Defekte mit einer sehr kleinen Permeation pro Defekt vorhanden sind, die erst nach längerer Zeit im Kalziumtest sichtbar werden. Bei den polykristallinen ZnO -Schichten wurde im Vergleich zu den anderen untersuchten Schichten keine deutliche Erhöhung der Defektdichte sowie keine homogene Kalziumdegradation beobachtet. Die polykristalline Struktur und das säulenartige Wachstum führen demnach nicht dazu, dass an den Säulengrenzen oder Korngrenzen eine erhöhte Permeation stattfindet. Ebenfalls auffällig ist bei Betrachtung des größten Defekts in der ZnO -Schicht der schwarze Punkt in der degradierten Ca-Fläche. Vermutlich handelt es sich hier um ein Partikel (z. B. Staubkorn), welches die Ursache für den Schichtdefekt ist. Eine zeitabhängige Transmissionserhöhung des Kalziums an Orten, wo keine Punktdefekte auftreten, wurde nur in einem sehr geringen Umfang festgestellt. An defektfreien Stellen sind die Barrierschichten demnach nahezu undurchlässig für Wasserdampf.

Im Gegensatz dazu verhält sich Titanoxid anders. Zunächst wird deutlich, dass eine Kalziumdegradation schon nach einem kürzeren Zeitraum stattfindet als bei den anderen Materialien. Die Schichten sind insgesamt durchlässiger. Neben einigen Punktdefekten zeigt sich eine weitestgehend flächige Degradation des Kalziums. Im Titanoxid sind demnach sehr viele kleine Defekte oder sogar eine Fick'sche Diffusion für die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit verantwortlich. Für die These der vielen kleinen Punktdefekte spricht nach *Leterrier* [38] die weiter oben gezeigte leichte Erhöhung der Wasserdampfpermeation mit steigender Schichtdicke bereits bei Schichtdicken oberhalb von 60 nm. Als Begründung wurde von *Leterrier* das Auftreten von Mikrorissen und -brüchen an solchen kleinen Punktdefekten angeführt.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

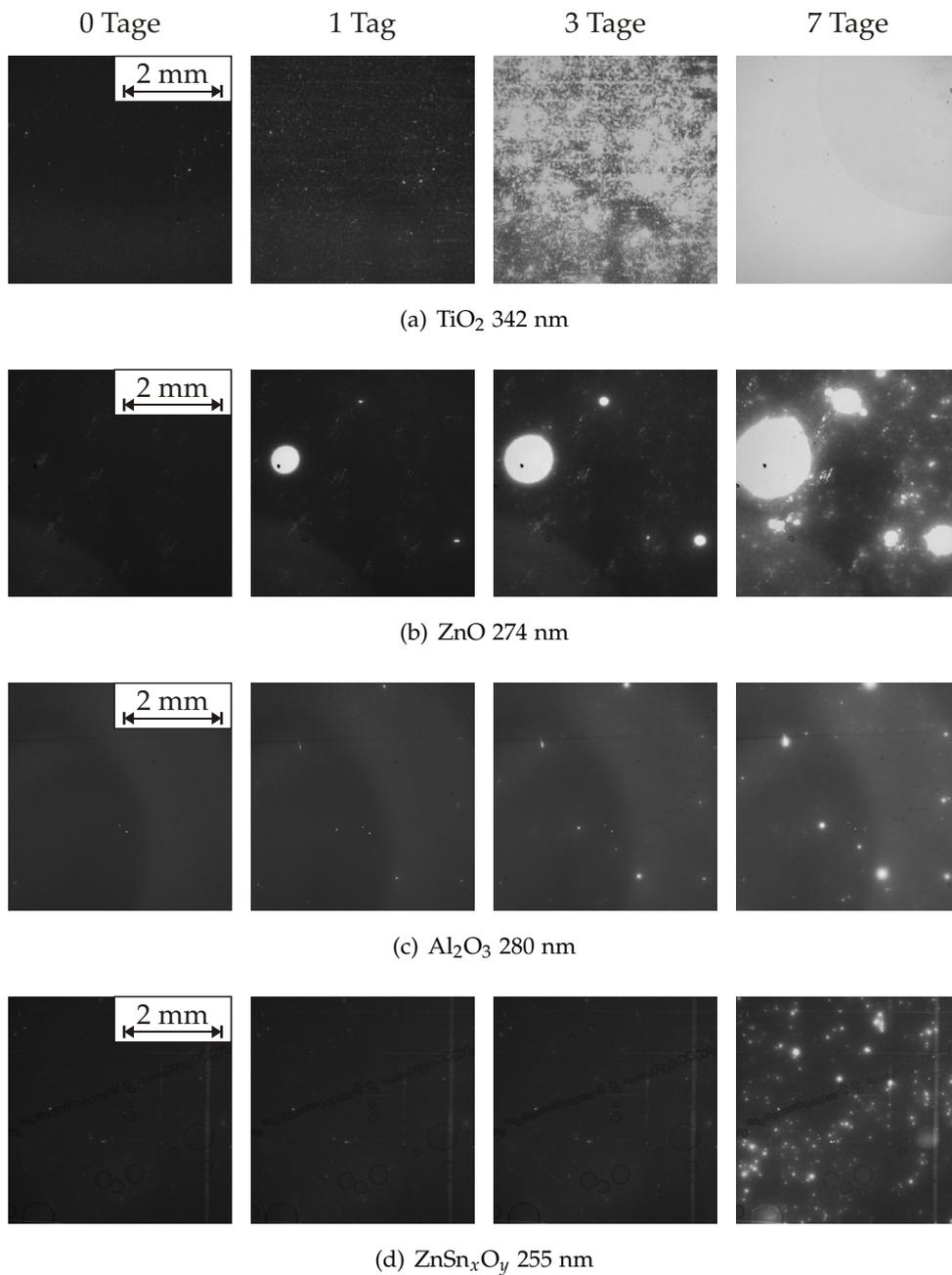


Abbildung 7.6.: Zeitabhängige Kalziumdegradation an verschiedenen Oxidschichten. Die Aufnahmen entstanden (von links nach rechts) direkt nach der Beschichtung, nach 1 Tag, nach 3 Tagen und nach 7 Tagen.

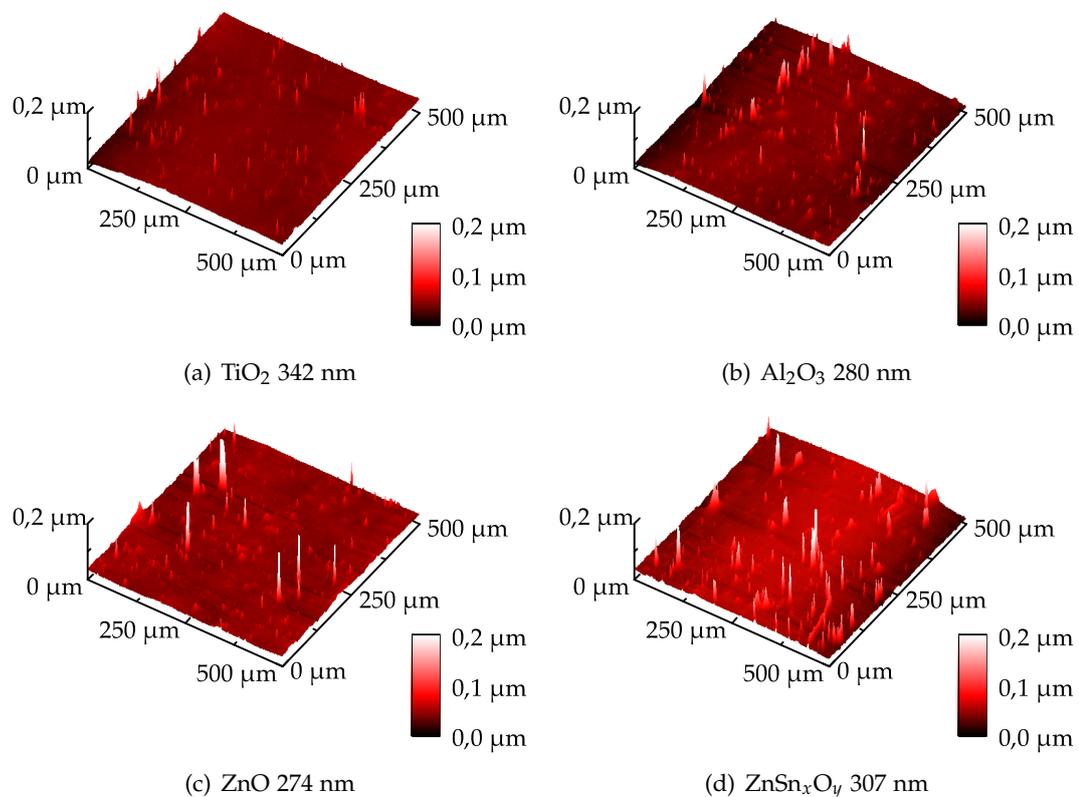


Abbildung 7.7.: Profilometrie Oberflächenbilder von verschiedenen gesputterten Oxidschichten auf Melinex 400 CW

7.7. Schichtdefekte in Sputterschichten

Der Kalziumspiegeltest hat ergeben, dass bei den Materialien mit einer geringen Durchlässigkeit die Permeation vorrangig an Punktdefekten stattfindet. Als Ursache für solche Defekte werden von verschiedenen Autoren Partikel (auf dem Substrat) angeführt. Diese führen zu Wachstumsdefekten in den Schichten, die als Erhöhung im Oberflächenbild sichtbar sind [142–144]. Wie im Folgenden gezeigt wird, führt aber nicht jedes Partikel zu einer lokal verstärkten Permeation. Wird im kommenden Abschnitt von Schichtdefekten gesprochen, so sind damit nur die Defekte gemeint, die auch zu einer erhöhten Permeation führen. „Defekte“ ohne Einfluss auf die Permeation werden als Partikel bezeichnet. Zur Charakterisierung der Partikeldichte wurde die Oberfläche mittels Profilometrie auf einer Fläche von $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ abgetastet. Abbildung 7.7 zeigt die Oberflächenbilder für die verschiedenen untersuchten Sputterschichten. Auf der Schichtoberfläche wurden Spitzen mit einer Höhe von mehreren hundert Nanometern beobachtet. Auf der unbeschichteten Folie, wie sie vom Hersteller geliefert wird, sind derartige Spitzen nur sehr vereinzelt sichtbar. Aus den Bildern wurde entspre-

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

Tabelle 7.4.: Mittlere Rauheit (R_A), maximale Rautiefe (R_T), Partikeldichte ($Q_{Partikel}$) und Defektdichte (Q_{Defekt}) verschiedener Sputterschichten

Schicht	Dicke [nm]	R_A [nm]	R_T [nm]	$Q_{Partikel}$ [1/mm ²]	Q_{Defekt}	
					1/mm ² (3 d)	1/mm ² (7 d)
TiO ₂	342	1,4	158	444 ± 110	vollst. degradiert	
Al ₂ O ₃	280	1,9	283	472 ± 120	1 ± 1	2 ± 2
ZnO	274	2,2	275	524 ± 130	6 ± 2	20 ± 6
ZnSn _x O _y	255	2,6	319	472 ± 120	3 ± 1,3	15 ± 5

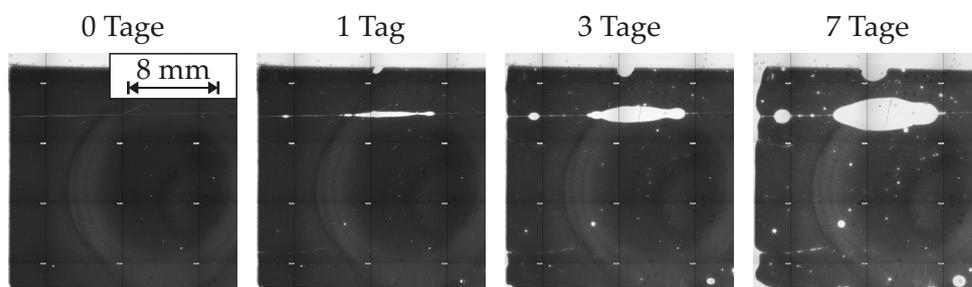


Abbildung 7.8.: Kalziumdegradation an einer Al₂O₃-Schicht mit Kratzern.

chend der im Anhang A vorgestellten Vorgehensweise die Partikeldichte bestimmt.

Tabelle 7.4 fasst die Dichte der Spitzen, die Rauheitswerte und die Defektdichte, die sich aus den Kalziumtestmessungen ergibt, für die verschiedenen Oxidschichten zusammen. Die mittels Profilometrie ermittelten Spitzen weisen vereinzelt eine Höhe von bis zu 300 nm auf. Diese großen Spitzen werden vermutlich durch Partikel, die nach der Beschichtung auf das Substrat aufgebracht wurden, verursacht. Die durchschnittliche Höhe der Spitzen liegt zwischen ca. 10 nm bis 50 nm. Für alle Schichten wurde eine Partikeldichte von bis zu 500 Partikeln pro mm² festgestellt. Sie ist im Rahmen der Fehlertoleranzen unabhängig vom Schichtmaterial. Dies deutet darauf hin, dass es sich zu einem großen Teil um Partikel handelt, die bereits auf dem Substrat vorhanden waren, oder vor bzw. auch nach der Beschichtung eingebracht wurden.

Die Dichte der Defekte, die zu einer erhöhten Wasserdampfpermeation führen, ist, wie die Kalziumtestergebnisse zeigen, deutlich geringer. Die geringste Defektdichte hat Al₂O₃, wobei eine starke Streuung der Werte an verschiedenen Stellen der gleichen Probe beobachtet wurde. Aus dem Unterschied zwischen Partikel- und Defektdichte lässt sich vermuten, dass nur ein kleiner Teil der Partikel, die auf dem Oberflächenbild sichtbar sind, zu einer messbar erhöhten Wasserdampfpermeation führt. Neben den Wachstumsdefekten führen Defekte, die durch mechanische Beanspruchung der beschichteten Folie verursacht werden, zu einer erhöhten Permeation von Wasserdampf.

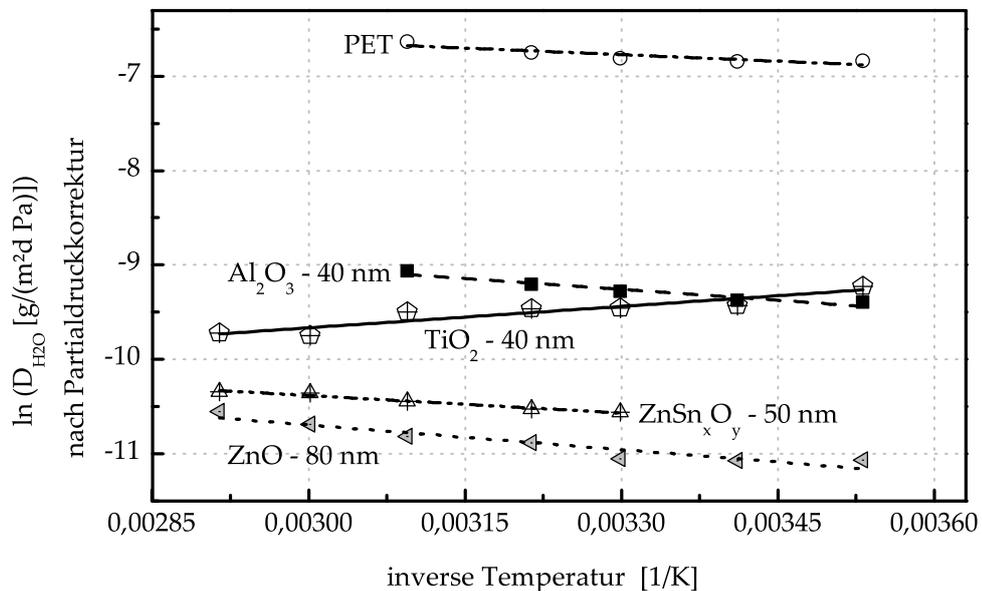


Abbildung 7.9.: Arrhenius-Plot der Wasserdampfdurchlässigkeit für verschiedene Schichtmaterialien im Vergleich.

Abbildung 7.8 zeigt die Kalziumdegradation für eine 280 nm dicke Al_2O_3 -Schicht auf einer größeren Probenfläche. Deutlich sichtbar sind Kratzer auf der Probe, entlang derer das Kalzium wesentlich schneller degradiert als auf der übrigen Probenfläche.

7.8. Temperaturabhängige Permeationsmessungen

Die temperaturabhängige Permeationsmessung erlaubt Aussagen über den wirkenden Permeationsmechanismus. Dabei ist entscheidend, inwieweit sich die Aktivierungsenergie der Permeation (siehe Gleichung 2.16 auf Seite 25) durch die beschichtete Folie von der einer unbeschichteten Folie unterscheidet.

Abbildung 7.9 zeigt für verschiedene Materialien den Arrhenius-Plot (Logarithmus der Permeabilität in Abhängigkeit von der inversen Temperatur) für die Wasserdampfpermeation. Die aus den Anstiegen der Geraden berechneten Aktivierungsenergien sind zudem in Tabelle 7.5 angegeben. Die Tabelle enthält ebenfalls die Aktivierungsenergien der Sauerstoffpermeation. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation wurde zunächst die in Abschnitt 5.1.3 auf Seite 59 beschriebene Partialdruckkorrektur durchgeführt. Ohne diese Partialdruckkorrektur wäre die bestimmte Aktivierungsenergie um 42 kJ/mol höher [43].

Zunächst sollen die Aktivierungsenergien der Sauerstoffpermeation betrachtet werden. Diese unterscheiden sich für die verschiedenen Schichtmaterialien und Schichtdicken im Rahmen der Messunsicherheit nicht von der einer unbeschichteten PET-Folie.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

Tabelle 7.5.: Aktivierungsenergien der Wasserdampfpermeation (D_{H_2O}) und der Sauerstoffpermeation (D_{O_2}) für verschiedene gesputterte Barrierschichten.

Schichtmaterial	Schichtdicke [nm]	E_A für D_{H_2O} [kJ/mol]	E_A für D_{O_2} [kJ/mol]
PET Substrat	75 000	$3,6 \pm 0,7$	$28,7 \pm 1,2$
ZnSnO _x	50	$5,4 \pm 1$	$27,4 \pm 1,2$
	100	$4,3 \pm 1,4$	$29,4 \pm 3,1$
Al ₂ O ₃	40	$7,3 \pm 1$	$26,9 \pm 1,4$
	56	$7,4 \pm 1,2$	-
ZnO	80	$8,1 \pm 0,9$	-
TiO ₂	40	$-2,5 \pm 1,8$	$25,9 \pm 3$

Demnach ist die Sauerstoffpermeation für alle Schichten und alle Schichtdicken durch Defekte (wie z. B. Pinholes, Bruchstellen etc.) ohne chemische Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Schichtmaterial bestimmt. Diese Ergebnisse decken sich mit den von *Henry et al.* [51], *da Silva Sobrinho et al.* [43] oder auch *Roberts et al.* [56] vorgestellten Werten. Leider konnte die Aktivierungsenergie für ZnO-Schichten nicht mehr bestimmt werden, da durch die Alterung der Proben nicht mehr ausreichend geeignetes Probenmaterial zur Verfügung stand. Wie bei den anderen Materialien wird aber für ZnO eine defektdominierte Sauerstoffpermeation erwartet.

Das Verhalten der Wasserdampfpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur unterscheidet sich von dem der Sauerstoffpermeation. Für alle gesputterten Schichtmaterialien unterscheidet sich Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation von der des unbeschichteten Substrats. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie zwischen beschichteter und unbeschichteter Folie ist für ZnSn_xO_y-Schichten am geringsten. Daraus lässt sich ableiten, dass hier die Wasserdampfpermeation weitestgehend defektbestimmt ist und andere Effekte wie Kapillarkondensation, Grenzflächendiffusion oder eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Schichtmaterial und dem Wasserdampf vernachlässigt werden können. Für Al₂O₃ und ZnO wurden etwas höhere Aktivierungsenergien bestimmt. Wie in Abbildung 7.9 deutlich wird, ist die Aktivierungsenergie für TiO₂ niedriger als die des unbeschichteten Substrates.

Neben der Permeation durch Pinholes (Makrodefekte) wirken bei diesen Materialien weitere Permeationsmechanismen. Diese können nach *Henry et al.* [51] eine Dissoziation und Lösung der Wassermoleküle im Schichtmaterial oder, wie von anderen Autoren vorgeschlagen, die Permeation durch sehr kleine Defekte (Nanodefekte) sein, die zu einer Kapillarkondensation oder Grenzflächendiffusion (z. B. an Korngrenzen) führt [5, 46]. Gegen eine chemische Wechselwirkung zwischen Schicht und Wasserdampf sprechen die Beobachtungen aus den ortsaufgelösten Permeationsmessungen

7.8. Temperaturabhängige Permeationsmessungen

für Al_2O_3 und ZnO . Eine chemische Wechselwirkung oder Fick'sche Diffusion würde zu einer gleichmäßigeren Degradation des Kalziums auf der gesamten beschichteten Fläche führen. Die ist weder für Al_2O_3 noch für ZnO der Fall. Stattdessen werden nach 7 Tagen zusätzliche kleine Punktdefekte sichtbar. Das Ergebnis kann zusätzlich mit einem Kalziumtest bei höheren Umgebungstemperaturen verifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit waren diese Untersuchungen leider nicht mehr möglich. Allerdings zeigten *Louch et al.* [141] für reaktiv gesputtertes Al_2O_3 mittels Kalziumtest bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls eine ausschließlich punktuelle Kalziumdegradation.

TiO_2 zeigt als einziges untersuchtes Material eine Aktivierungsenergie für die Wasserdampfpermeation, die niedriger ist als die des unbeschichteten Substrates. Ein vergleichbares Verhalten konnten *Henry et al.* [33] für Indium-Zinn-Oxid-Schichten (ITO) zeigen. Sie vermuteten eine chemische Reaktion zwischen dem ITO und dem Wasserdampf als Ursache dafür. Weiterhin zeigt sich beim TiO_2 eine im Vergleich zu den anderen Materialien gleichmäßigere Degradation des Kalziums auf der gesamten Messfläche, so dass eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Wasserdampf und dem Titanoxid nicht ausgeschlossen werden kann. Weitere Untersuchungen sind jedoch zum besseren Verständnis der wirkenden Permeationsmechanismen sowohl für Al_2O_3 und ZnO als auch für TiO_2 erforderlich.

Henry et al. [30, 51] zeigten am Beispiel Al_2O_3 eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Beschichtungsverfahren. Sie stellten fest, dass bei mittels Elektronenstrahlbedampfen abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten die Wasserdampfpermeation ausschließlich durch makroskopische Defekte bestimmt ist. Die Aktivierungsenergie unterscheidet sich von der des Substrates im Rahmen der Messunsicherheit nicht. Bei reaktiv gesputterten Schichten hingegen stellten die Autoren, wie auch in dieser Arbeit gezeigt, eine höhere Aktivierungsenergie fest. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Al_2O_3 -Schichten begründet *Henry* [51] mit einer prozessbedingt unterschiedlichen Dichte bzw. Defektdichte. Die absolute Wasserdampfdurchlässigkeit verglichen bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ ist bei der Sputterschicht niedriger als bei der aufgedampften Schicht. Aus der temperaturabhängigen Messung lässt sich damit ableiten, dass die elektronenstrahlgedampften Schichten eine wesentlich größere Dichte an Makrodefekten (ohne Wechselwirkung) aufweisen als Sputterschichten.

Aufgrund der unteren Messgrenze der verwendeten Permeationsmessgeräte wurden für die hier gezeigten temperaturabhängigen Permeationsmessungen wesentlich dünnere Proben verwendet als für die ortsabhängige Messung. Es konnte damit nicht untersucht werden, ob sich die Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation mit steigender Schichtdicke verringert und damit die Dichte an kleinen Punktdefekten mit thermisch aktivierter Permeation ebenfalls geringer wird. Ein Ansatz für diese Untersuchungen bietet die wesentlich sensitivere temperaturabhängige Permeationsmessung mittels Kalziumtest.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

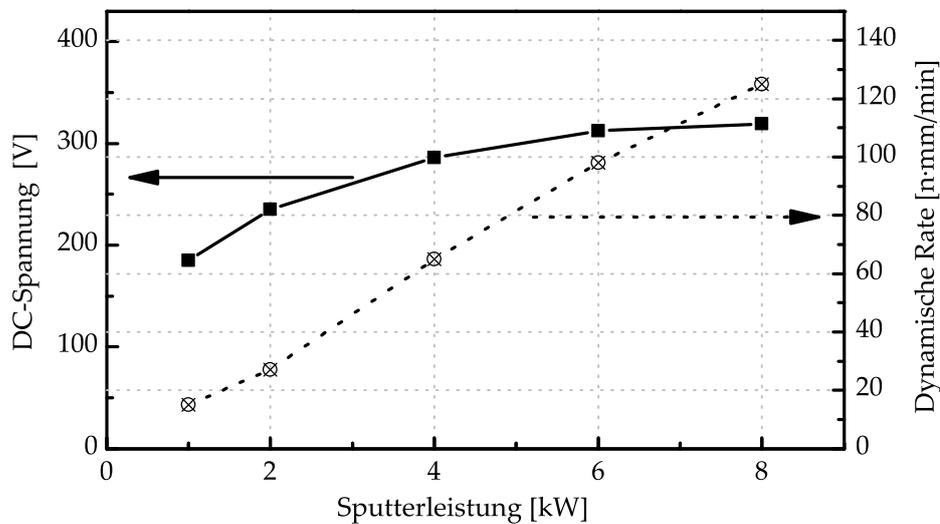


Abbildung 7.10.: Abhängigkeit der DC-Spannung und der Beschichtungsrate von der Sputterleistung

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern

7.9.1. Sputterleistung

Die Abhängigkeit der Permeationseigenschaften von der Sputterleistung wurde am Beispiel von ZnSn_xO_y -Schichten untersucht. Die Leistung wurde in einem Bereich zwischen 1 kW ($1,2 \text{ W/cm}^2$) und 8 kW ($9,3 \text{ W/cm}^2$) variiert.

Abbildung 7.10 zeigt die DC-Spannung und die Beschichtungsrate des ZnSn_xO_y -Prozesses in Abhängigkeit von der Leistung. Der Prozessdruck betrug in allen Fällen 0,5 Pa und der reaktive Arbeitspunkt wurde für alle Leistungen nahe des Transparenzpunktes neu bestimmt. Es zeigt sich, dass zunächst mit steigender Leistung auch die DC-Spannung ansteigt. Diese Erhöhung der mittleren Entladungsspannung führt zu einer Erhöhung der mittleren Energie der Teilchen im Plasma und damit zu einer Erhöhung des Energieeintrags auf das Substrat. Nach dem Strukturzonenmodell von Messier [77] werden damit bei höheren Leistungen dichtere, weniger kolumnare Schichten erwartet. Mit zunehmender Leistung schwächt sich dieser Spannungsanstieg ab. Bei weiterer Leistungserhöhung steigt nur noch der Entladungsstrom und damit die Ionenstromdichte. Dies erhöht zusätzlich den absoluten Energieeintrag auf das Substrat. Aufgrund der linearen Erhöhung der Beschichtungsrate mit steigender Leistung nimmt der Energieeintrag pro gesputtertes Teilchen (und damit der Energieeintrag pro Schichtdicke) mit zunehmender Ionenstromdichte nicht zu.

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern

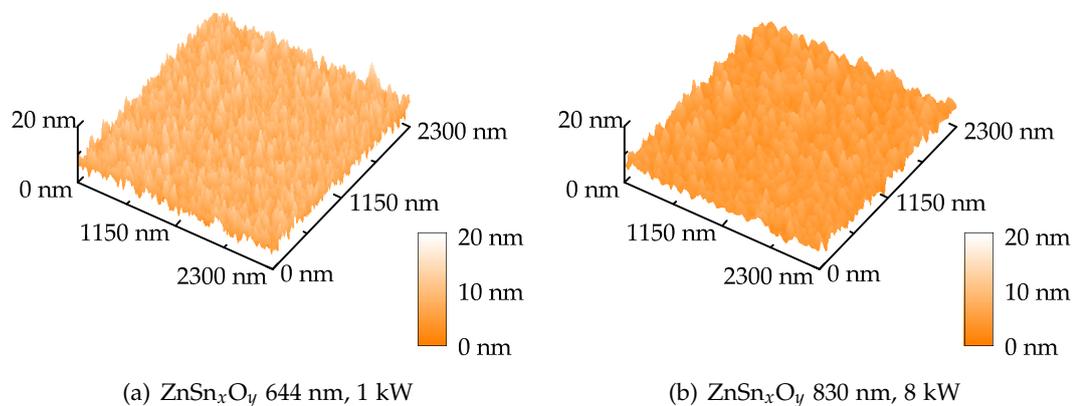


Abbildung 7.11.: AFM-Oberflächenaufnahmen von dicken ZnSn_xO_y -Schichten, die bei 1 kW bzw. 8 kW abgeschieden wurden.

Oberflächenrauheit und Schichtstruktur

Abbildung 7.11 zeigt AFM-Oberflächenscans von zwei sehr dicken ZnSn_xO_y -Schichten, die bei 1 kW (linkes Bild) bzw. 8 kW (rechtes Bild) abgeschieden wurden. Die mittlere Rauheit R_A der bei 8 kW abgeschiedenen Schicht ist deutlich niedriger (1 kW: $R_A = 1,6$ nm, 8 kW: $R_A = 1,0$ nm). Dies trifft auch für die maximale Rautiefe ($R_T = 10$ nm bei 8 kW gegenüber $R_T = 17$ nm bei 1 kW) zu. Bei 8 kW wird trotz der sehr hohen Schichtdicke die Rauheit des Substrats abgebildet. Dieses Ergebnis unterstreicht die Tendenz zu dichteren glatteren Schichten bei höheren Leistungen und die Anwendbarkeit des Messier-Strukturzonenmodells.

Die in Abbildung 7.12 dargestellten Schichtquerschnitte zeigen, dass unabhängig von der Leistung amorphe und dichte Schichten aufwachsen. Die etwas höhere Oberflächenrauheit bei der mit 1 kW Sputterleistung abgeschiedenen Schicht wird ebenfalls deutlich.

Permeationseigenschaften

In Abbildung 7.13a ist die Wasserdampfdurchlässigkeit für verschiedene Sputterleistungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Abbildung 7.13b verdeutlicht für Schichtdicken von 85 ± 16 nm sowohl die Wasserdampf- als auch die Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Sputterleistung.

Aus der Abbildung ergeben sich die folgenden Ergebnisse:

- Bei sehr großen Schichtdicken konnte der Einfluss der Sputterleistung aufgrund der Messgrenze der verwendeten Messgeräte nicht untersucht werden.
- Bei sehr geringen Schichtdicken ergibt sich eine starke Streuung der Durchlässigkeiten.

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

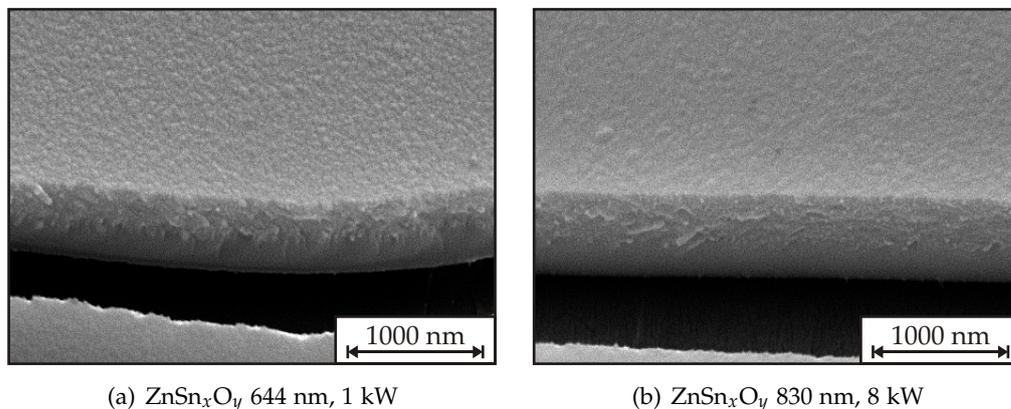


Abbildung 7.12.: REM-Querschnitte von dicken ZnSn_xO_y -Schichten, die bei 1 kW bzw. 8 kW abgeschieden wurden.

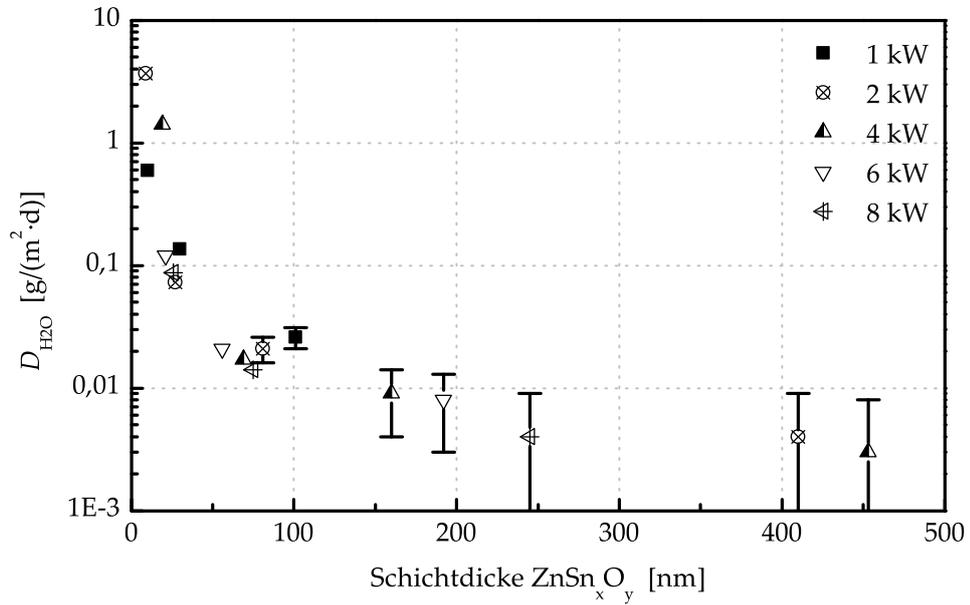
- Im anwendungsrelevanten Schichtdickenbereich (zwischen ca. 50 nm und ca. 300 nm) konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Leistung sowohl die Wasserdampf-, als auch die Sauerstoffdurchlässigkeit leicht abnimmt. Der erhöhte Energieeintrag bei höheren Leistungen führt zu defektärmeren, dichteren Schichten und damit zu einer verringerten Gaspermeation. Wie auch für die Entladungsspannung beobachtet, schwächt sich der Effekt mit zunehmender Leistung ab.

Ein Literaturvergleich zur Leistungsabhängigkeit der Permeationseigenschaften von reaktiv gesputterten Schichten ist aufgrund der geringen Anzahl an Veröffentlichungen schwierig. Vereinzelt wird die Permeation von Wasserdampf oder Sauerstoff zwar leistungsabhängig untersucht, die Betrachtung der dazugehörigen Schichtdicken wird aber nur unzureichend durchgeführt. So zeigten *Lin et al.* [34] für reaktiv gesputtertes SiO_2 (HF-Sputtern, festgelegter Sauerstofffluss) eine deutliche Abnahme der Wasserdampfdurchlässigkeit mit zunehmender Sputterleistung, allerdings wurde dabei die Beschichtungszeit und nicht die Schichtdicke konstant gehalten. Die bei höheren Leistungen abgeschiedenen Schichten waren also deutlich dicker. Neben der höheren Schichtdicke machten die Autoren eine dichtere Schichtstruktur für die geringere Wasserdampfdurchlässigkeit verantwortlich, ohne einen gesicherten Beweis dafür zu liefern.

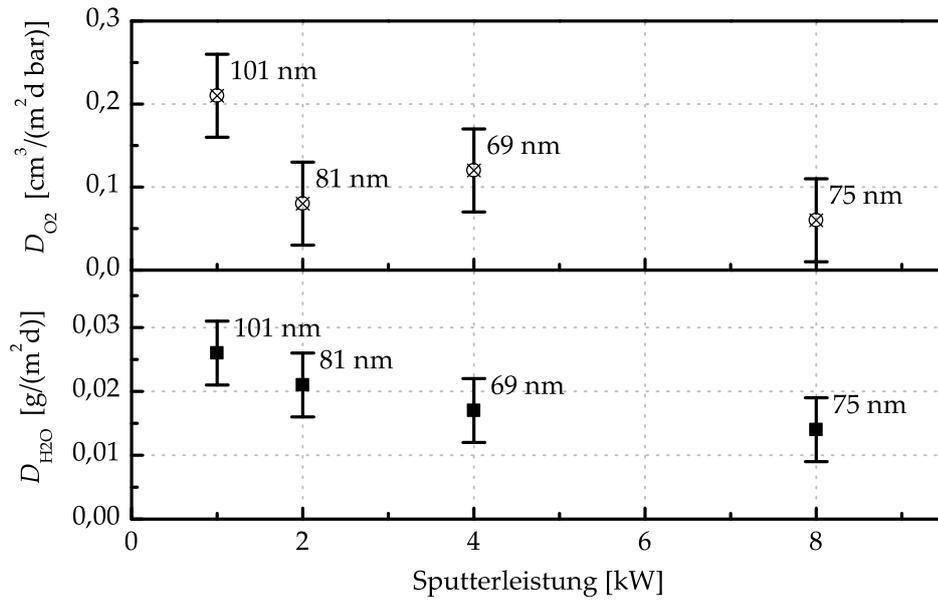
7.9.2. Prozessdruck

Sowohl das Strukturzonenmodell von *Thornton* [73] als auch die Untersuchungen von *Messier* [77] betrachten die Abhängigkeit der Schichtstruktur vom Prozessdruck. Die Grenze zwischen den für die hier betrachteten Schichten relevanten Strukturzonen 1 und T verschiebt sich bei sehr geringen Prozessdrücken zu niedrigeren T_S/T_M -

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern



(a)



(b)

Abbildung 7.13.: Wasserdampfdurchlässigkeit (D_{H_2O}) in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Sputterleistung (a) bzw. Wasserdampf- (D_{H_2O}) und Sauerstoffdurchlässigkeit (D_{O_2}) von 85 ± 16 nm dicken ZnSn_xO_y-Schichten in Abhängigkeit von der Sputterleistung (b)

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

Tabelle 7.6.: Entladungsspannung und Beschichtungsrate bei reaktiven Sputtern von ZnSn_xO_y bei verschiedenen Prozessdrücken

Druck [Pa]	DC-Spannung [V]	Rate [nm·m/min]
0,33	340	77 ± 7
0,5	290	75 ± 7
1,2	241	78 ± 7
2,1	222	77 ± 7

Verhältnissen. Ein höherer Prozessdruck führt zu einer geringeren mittleren freien Weglänge der Teilchen. Damit verbunden ist ein druck- und abstandsabhängiger Energieverlust der Sputterteilchen. Dieser wurde ausführlich von *Somekh* [145] für verschiedene Targetmaterialien theoretisch untersucht und berechnet. Für $p \cdot s < 100 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ mit dem Prozessdruck p und der im Gas zurückgelegten Strecke des Sputterteilchens s gilt vereinfacht eine exponentielle Abhängigkeit [108, 145]:

$$E = E_0 \cdot e^{-c \cdot s \cdot p} \quad . \quad (7.1)$$

Dabei ist c ein von der Teilchenart und Gastemperatur abhängiger Koeffizient und E_0 die Energie der Sputterteilchen beim Verlassen des Targets [108]. Der Prozessdruck wurde durch Öffnen und Schließen von Drosselventilen vor den Turbomolekularpumpen im Bereich zwischen 0,3 Pa und 2 Pa variiert. Entsprechend Gleichung 7.1 ist die Energie der Sputterteilchen am Substrat bei sehr niedrigen Drücken höher und damit nach Messier [77] die Schicht dichter und kompakter. Der Target-Substrat-Abstand (5 cm) und die Sputterleistung (4 kW) wurden konstant gehalten.

Tabelle 7.6 fasst die DC-Spannung und die Beschichtungsrate für die verschiedenen Arbeitsdrücke zusammen. Die DC-Spannung, welche als „mittlere Spannung“ auf die Entladungsspannung am Prozess übertragbar ist, ist bei einem geringeren Druck höher. Daraus ergibt sich eine höhere mittlere Energie der gesputterten Teilchen. Es werden demnach dichtere, kompaktere Schichten erwartet.

Oberflächeneigenschaften und Schichtstruktur

Die mittels AFM-Messungen bestimmten Oberflächenrauheiten von verschiedenen dicken ZnSn_xO_y -Schichten, die bei unterschiedlichen Drücken abgeschieden wurden, sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Bei höheren Prozessdrücken zeigt sich auch eine Erhöhung der Oberflächenrauheit mit steigender Schichtdicke. Dieser Effekt wird allerdings erst bei verhältnismäßig großen Schichtdicken deutlich. Die Schichtquerschnitte (Abbildung 7.15) zeigen, dass sowohl bei 0,33 Pa als auch bei 2,1 Pa amorphe ZnSn_xO_y Schichten aufwachsen. Die geringfügig höhere Oberflächenrauheit ist auch in den REM-Bildern erkennbar.

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern

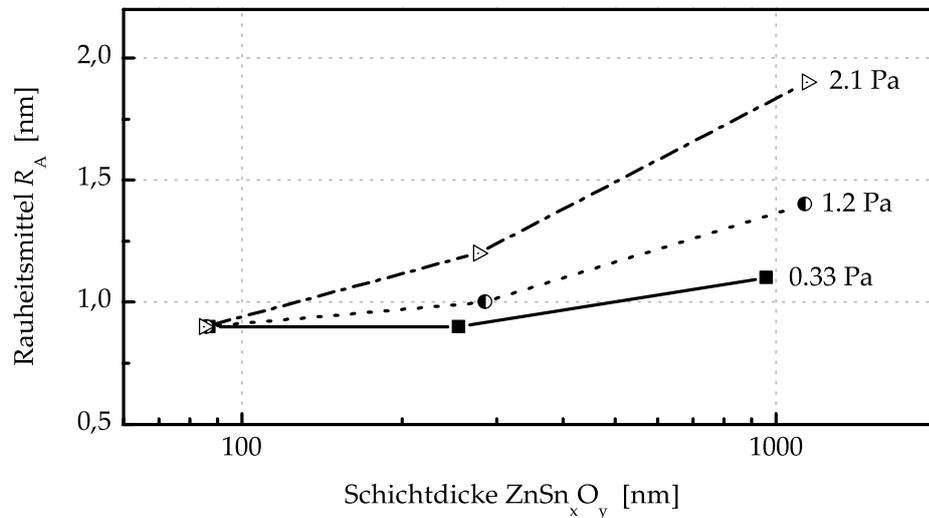


Abbildung 7.14.: Mittels AFM gemessene mittlere Rauheit von verschieden dicken ZnSn_xO_y-Schichten in Abhängigkeit vom Prozessdruck

Permeationseigenschaften

Der Einfluss des Prozessdrucks auf die Wasserdampfpermeation in ZnSn_xO_y-Schichten ist in Abbildung 7.16 für zwei verschiedene Schichtdickenbereiche dargestellt. Eine Druckabhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit wird nur im gezeigten Schichtdickenbereich zwischen ca. 60 nm und ca. 300 nm sichtbar. Die bei 0,33 Pa hergestellten Schichten zeigen die niedrigsten Durchlässigkeiten. Bei den höheren Prozessdrücken ist eine Druckabhängigkeit im Rahmen der Fehlergrenzen nicht mehr feststellbar. Für dünnere Schichten konnte die Druckabhängigkeit aufgrund der starken Streuung der Werte nicht näher untersucht werden und bei sehr dicken Schichten liegen alle gemessenen Permeationswerte auch bei einem hohen Prozessdruck nahe der Messgrenze der verwendeten Messgeräte.

Nur wenige Autoren untersuchten die Abhängigkeit der Gaspermeation in Sputterschichten in Abhängigkeit vom Prozessdruck. So fanden *Lin et al.* [34] beim HF-Sputtern von etwa 240 nm dicken SiO₂-Schichten in einem Druckbereich zwischen 0,2 Pa und 2 Pa ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit vom Prozessdruck, wohl aber eine Erhöhung der Oberflächenrauheit mit zunehmendem Prozessdruck. Diese Ergebnisse entsprechen den hier für ZnSn_xO_y gezeigten Resultaten.

7.9.3. Reaktiver Arbeitspunkt

Henry et al. [23] konnten für reaktiv gesputterte Al₂O₃-Schichten zeigen, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit von im oxidischen Modus abgeschiedenen Schichten auf einem PEN Substrat wesentlich höher ist als von Schichten, die im Übergangsmodus

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

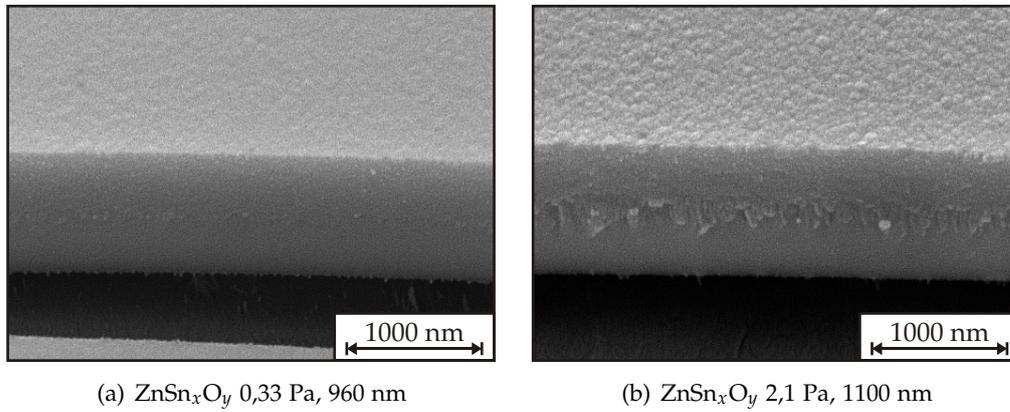


Abbildung 7.15.: REM-Schichtquerschnitte von ZnSn_xO_y -Schichten in Abhängigkeit vom Prozessdruck.

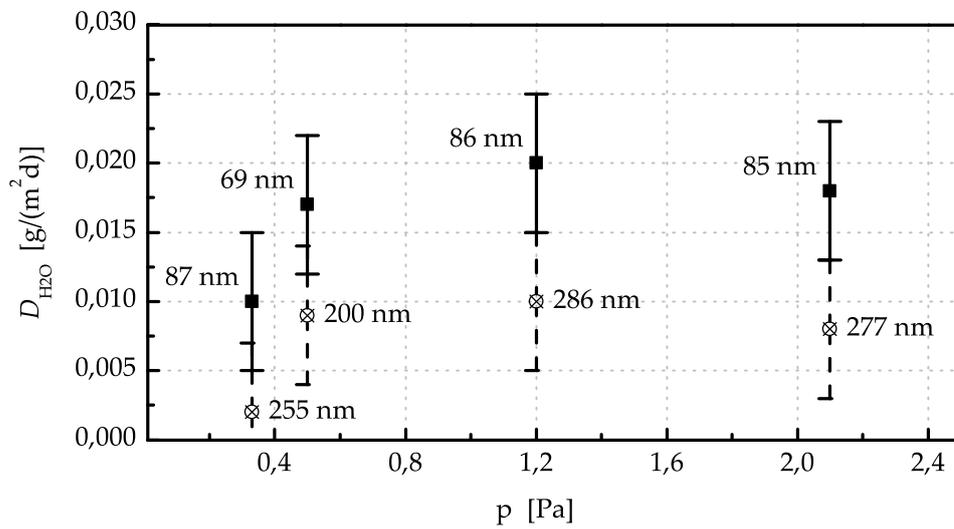


Abbildung 7.16.: Abhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit vom Prozessdruck für zwei verschiedene ZnSn_xO_y -Schichtdicken.

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern

Tabelle 7.7.: Vergleich der Prozessparameter beim geregelten (Übergangsmodus) und beim unregulierten (oxidischen) Sputtern von ZnSn_xO_y

		Übergangsmodus	oxidischer Modus
Substrat		PET Melinex 400 CW	
Leistung	[kW]	6	6
Prozessdruck	[Pa]	1,1	1
Sauerstofffluss	[sccm]	77	100
DC-Spannung	[V]	320	290
Beschichtungsrate	[nm·m/min]	95	60

abgeschieden wurden. Eine Begründung für die schlechte Barrierewirkung der oxidisch abgeschiedenen Schicht wurde nicht gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit vom reaktiven Arbeitspunkt sowohl für ZnSn_xO_y - als auch für Al_2O_3 -Schichten untersucht. Die Prozessregelung erfolgte dabei wie in Kapitel 4.3.4 auf Seite 46 beschrieben. Für den oxidischen Modus wurden bei der Abscheidung der ZnSn_xO_y -Schichten 100 sccm Sauerstoff über die gesamte Beschichtungsdauer eingelassen. Die entsprechenden Prozessparameter sind in Tabelle 7.7 vergleichend dargestellt. Der Prozessdruck wurde bei der Beschichtung im oxidischen Modus durch das Einstellen der Drosselventile vor den Turbomolekularpumpen so eingestellt, dass er in etwa dem Prozessdruck während der Beschichtung im Übergangsmodus entsprach.

Oberflächenrauheit und Schichtstruktur

Abbildung 7.17 zeigt ein mittels AFM generiertes lineares Rauheitsprofil zweier ca. 300 nm dicken ZnSn_xO_y -Schichten. In Abbildung 7.18 sind REM-Schichtquerschnitte der gleichen Schichten dargestellt. Anhand der Profile deutet sich an, dass die oxidisch abgeschiedenen Schichten eine rauere Oberfläche aufweisen als die im Übergangsmodus hergestellten Schichten. Im Übergangsmodus entspricht die Rauheit der beschichteten Folie der Substratrauheit. Die mittlere Rauheit ist $R_A = 1$ nm und die maximale Rautiefe $R_T = 10$ nm. Im oxidischen Modus erhöhen sich die Werte zu $R_A = 1,3$ nm und $R_T = 16$ nm. Aus den Schichtquerschnitten lässt sich vermuten, dass die im Übergangsmodus abgeschiedene Schicht eine dichtere Struktur aufweist.

Permeationseigenschaften

Abbildung 7.19 zeigt den Vergleich der Wasserdampfdurchlässigkeiten für Schichten, die im Übergangsmodus und im oxidischen Modus abgeschieden wurden, in Abhängigkeit von der ZnSn_xO_y -Schichtdicke. Für alle Schichtdicken ist die Wasserdampfper-

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

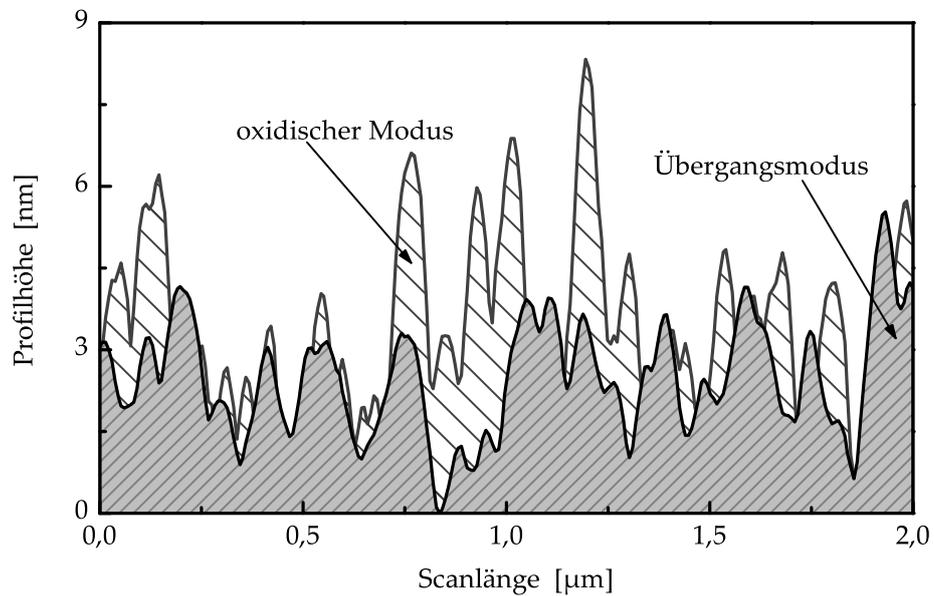


Abbildung 7.17.: Rauheitsprofil von 300 nm dicken $ZnSn_xO_y$ -Schichten im Übergangsmodus und im oxidischen Modus im Vergleich

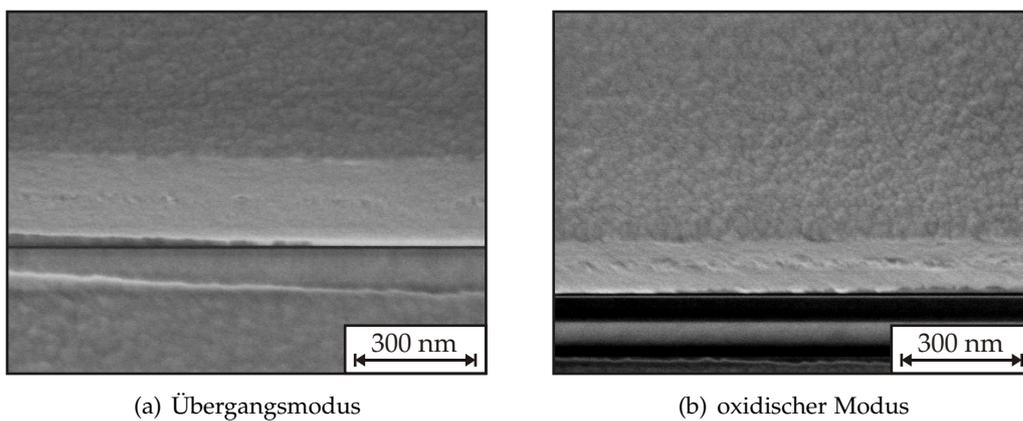


Abbildung 7.18.: REM Querschnittsaufnahmen von Zink-Zinn-Oxid-Schichten, die im Übergangsmodus (linkes Bild, Dicke: 307 nm) bzw. oxidischen Modus (rechtes Bild, Dicke: 300 nm) abgeschieden wurden.

7.9. Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern

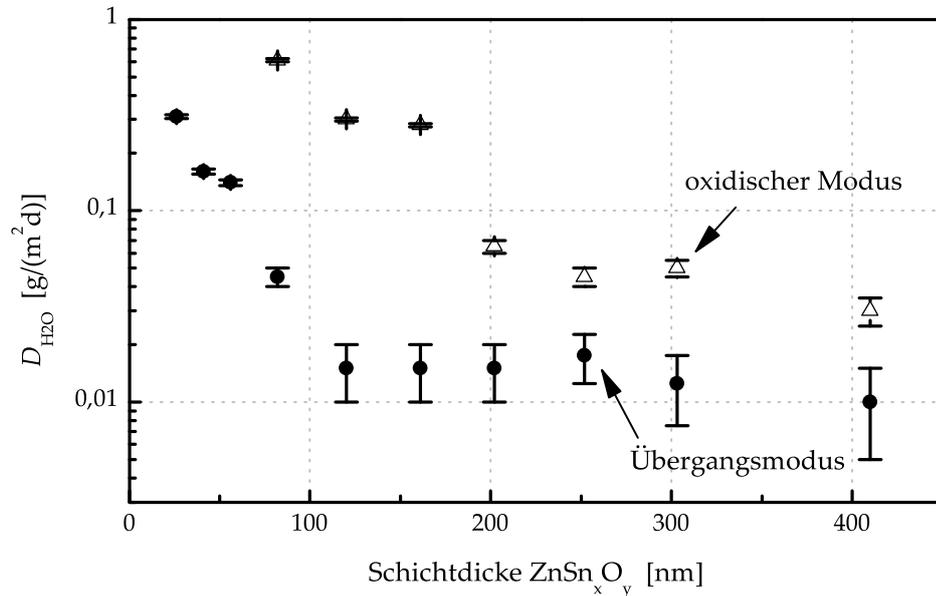


Abbildung 7.19.: Wasserdampfdurchlässigkeit von $ZnSn_xO_y$ -Schichten, die im Übergangsmodus bzw. im oxidischen Modus abgeschieden wurden, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

meation im oxidischen Modus mindestens um einen Faktor drei höher ist als im Übergangsmodus. Der prinzipielle Verlauf der Abhängigkeit von der Schichtdicke ist dabei aber weitestgehend vergleichbar. Für die (hier nicht dargestellte) Sauerstoffdurchlässigkeit wurde ein ähnliches Verhalten ermittelt.

Die Untersuchung verschiedener reaktiver Arbeitspunkte ergab, dass sich die Permeationseigenschaften solange nicht signifikant ändern, solange sich der Arbeitspunkt im Übergangsmodus befindet. Erst bei Erreichen des oxidischen Modus (in dem der Sauerstoffpartialdruck abrupt ansteigt), erhöht sich die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpermeation. Als Ursache dafür kann der verstärkte Substratbeschuss mit negativen Sauerstoffionen angesehen werden. Dieser Ionenbeschuss führt, wie von *Kaless et al.* [146] am Beispiel einer gezielten Plasmabehandlung des Substrates gezeigt wird, zu einer Substratschädigung und Aufrauung. *Kaless et al.* [146] nutzten die Sauerstoffplasmabehandlung sogar gezielt, um Polymerfolien für optische Anwendungen zu strukturieren.

Beim Al_2O_3 ist die Beschichtungsrate im Übergangsmodus nahe des Transparenzpunktes (50 nm·m/min bei 7,1 W/cm²) fünfmal höher als im oxidischen Modus (10 nm·m/min bei 7,1 W/cm²). Demnach ist die Beschichtungszeit und damit die Dauer der Plasmaeinwirkung für die Abscheidung gleicher Schichtdicken deutlich länger als beim $ZnSn_xO_y$, bei dem die Beschichtungsrate im oxidischen Modus etwa 60% der Rate am Transparenzpunkt entspricht. Daher wird beim Al_2O_3 -Sputtern das Substrat

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

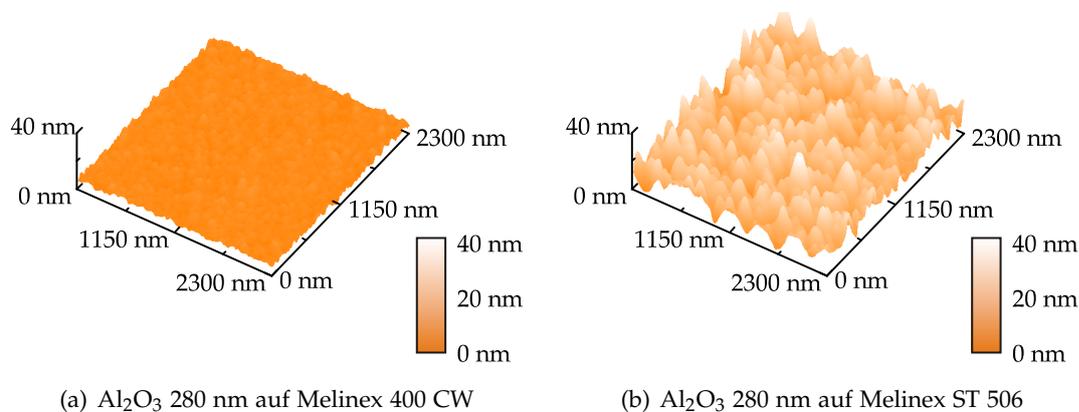


Abbildung 7.20.: AFM-Aufnahme der Oberfläche von 280 nm dicken Al₂O₃-Schichten auf Melinex 400 CW (linkes Bild) bzw. Melinex ST 506 (rechtes Bild)

deutlich mehr geschädigt und aufgeraut, so dass eine deutlich höhere Permeation als für ZnSn_xO_y-Schichten gemessen wurde.

Neben der Darstellung von *Henry et al.* [23] und den eigenen bereits veröffentlichten Ergebnissen [147] konnten keine weiteren Arbeiten gefunden werden, in denen die Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom reaktiven Arbeitspunkt vergleichend untersucht wurden. Die Abhängigkeit der Permeation vom Verhältnis zwischen Argon und Sauerstofffluss bei einem festgelegten Absolutdruck von 0,27 Pa hingegen wurde von *Ivamori et al.* [148] am Beispiel von reaktiv gesputterten SiO_x-Schichten untersucht. Ihre Ergebnisse decken sich insofern mit den hier gezeigten, als dass mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck sowohl die Sauerstoffpermeation als auch die Dichte der Schichtdefekte zunimmt. Aufgrund unvollständiger Schichtdickenangaben können diese Daten aber nur als Indiz gewertet werden.

7.10. Abhängigkeit der Permeation von der Substratrauheit

7.10.1. Oberflächenrauheit und Schichtstruktur

Abbildung 7.20 zeigt für zwei ca. 280 nm dicke Al₂O₃-Schichten AFM-Oberflächenbilder. Auf den Bildern ist erkennbar, dass die Schicht, die auf der Melinex ST 506 Folie abgeschieden wurde, deutlich rauer ist. Auf der Melinex 400 CW Folie verändert sich die Rauheit ($R_A = 0,9$ nm, $R_T = 9$ nm) auch nach der Al₂O₃-Beschichtung nicht. Die Melinex ST 506 hingegen wird noch zusätzlich durch die Al₂O₃-Schicht aufgeraut ($R_A = 4,1$ nm, $R_T = 40$ nm). Dies bedeutet, dass die raue Substratoberfläche nicht durch Oberflächendiffusion der Adatome bei der Al₂O₃-Beschichtung ausgeglichen werden kann. Es findet ein verstärktes Inselwachstum statt. Die Schichtstruktur selbst wird von der Substratrauheit kaum beeinflusst. Dies wird bei Betrachtung von mittels

7.10. Abhängigkeit der Permeation von der Substratrauheit

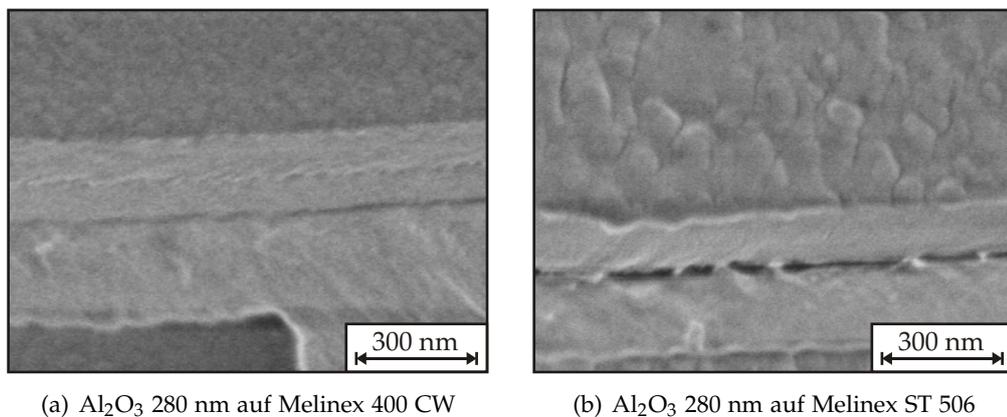


Abbildung 7.21.: REM-Querschnitte von 280 nm dicken Al_2O_3 -Schichten auf Melinex 400 CW (linkes Bild) bzw. Melinex ST 506 (rechtes Bild)

REM aufgenommenen Schichtquerschnitten deutlich. Die Schichtquerschnitte sind in Abbildung 7.21 dargestellt. Die höhere Oberflächenrauheit der beschichteten Melinex ST 506 Folie ist auch in den Querschnitten erkennbar.

7.10.2. Permeationseigenschaften

Abbildung 7.22 zeigt für verschiedene Schichtdicken die Wasserdampfdurchlässigkeit von Al_2O_3 -Schichten auf den Substraten Melinex 400 CW und Melinex ST 506. Die Prozessparameter waren bei beiden Beschichtungen gleich (Leistung 4 kW, Prozessdruck 0.5 Pa, Abscheidung im Übergangsmodus). Auf der Melinex ST 506 Folie, die wesentlich rauer ist, wurde eine deutlich höhere Wasserdampfpermeation festgestellt. Für die Sauerstoffpermeation gilt ein vergleichbarer Zusammenhang. Erst bei sehr hohen Schichtdicken gleichen sich die Durchlässigkeitswerte auf den beiden Substraten an. Bei sehr kleinen Schichtdicken zeigt sich eine geringere Permeation der auf der Melinex ST 506 Folie abgeschiedenen Schichten. Diese Beobachtung liegt in der geringeren Wasserdampfdurchlässigkeit der unbeschichteten Folie begründet.

Vergleichbare Untersuchungen an ZnSn_xO_y -Schichten führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Wurde z. B. statt der Innenseite die rauere Außenseite der Melinex 400 CW Folie beschichtet, wurde eine um einen Faktor 10 höhere Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen.

Der Einfluss der Substratrauheit auf die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpermeation wurde auch von anderen Gruppen untersucht: So konnten *Chen et al.* [149] an mittels PECVD hergestellten Siliziumnitridschichten zeigen, dass bei einer deutlichen Aufrauung des Substrats durch eine Sauerstoffplasma-Vorbehandlung auch die Barriereigenschaften der Schicht deutlich schlechter werden. Gleichzeitig konnten sie zeigen, dass eine Verringerung der Rauheit (hier durch eine Argon-Plasmabehandlung) zu ei-

7. Eigenschaften gesputterter Oxidschichten

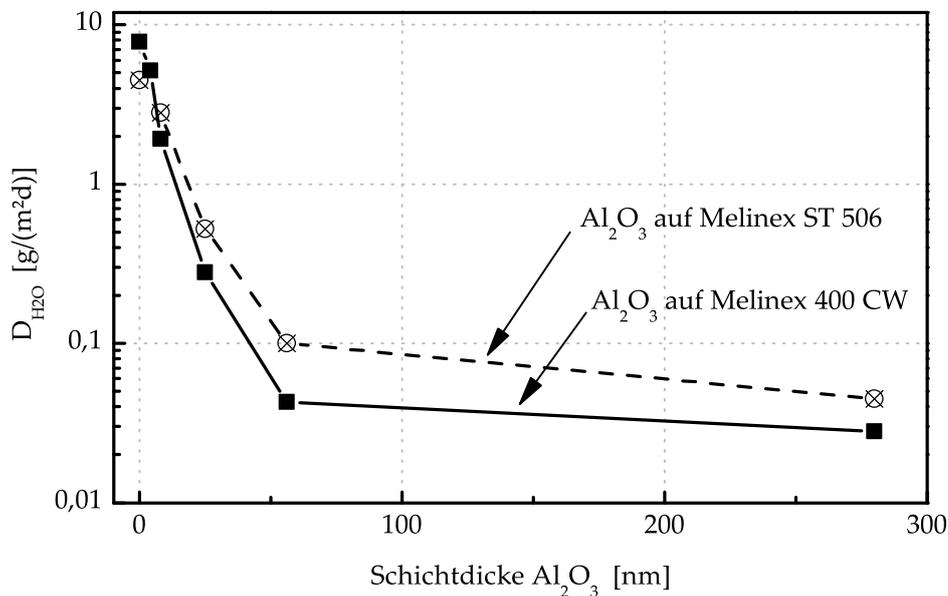


Abbildung 7.22.: Vergleich der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von verschieden dicken Al_2O_3 -Schichten auf den Substraten Melinex 400 CW und Melinex ST 506

ner Verbesserung der Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf bzw. Sauerstoff führt.

Low und Xu [150] untersuchten die Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation vom Substratmaterial anhand von Al_2O_3 -Schichten, die vom keramischen Target gesputtert wurden. Sie beschichteten verschiedene Substrate mit 80 nm Al_2O_3 . Dabei wurde die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit auf dem Substrat erreicht, welches die niedrigste Oberflächenrauheit besitzt. Auf rauen PEN Substraten wurde keine Verringerung der Wasserdampfpermeation gegenüber dem unbeschichteten Substrat festgestellt.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass die Substratrauheit einen entscheidenden Einfluss auf die Permeationseigenschaften der beschichteten Folien hat. Eine glatte Substratoberfläche ist eine Voraussetzung für eine gute Barrierewirkung. Das bedeutet aber nicht, dass mit einer glatten Substratoberfläche grundsätzlich eine niedrige Wasserdampfpermeation erreicht wird. Weitere Faktoren, wie die Schichthaftung oder die chemische Anbindung der Schicht an das Substrat müssen beachtet werden.

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

8.1. Schichtzusammensetzung

Beim Magnetron-PECVD Prozess lässt sich die Schichtzusammensetzung leicht durch Anpassen der eingelassenen Monomermenge und der eingelassenen Reaktivgasart und -menge variieren [19, 40, 151, 152]. Zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung wurden bei konstanter Leistungsdichte am Beispiel von HMDSO der Monomerfluss und der Sauerstofffluss so variiert, dass die Summe der beiden Flüsse immer 80 sccm ergab. Die Elementzusammensetzung der Schichten ohne Beachtung des Wasserstoffs wurde in Abhängigkeit vom Monomerfluss mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt.

Abbildung 8.1 zeigt den Sauerstoff-, Silizium-, Kohlenstoff und Titangehalt (Targetmaterial) in den Schichten in at.% in Abhängigkeit vom Reaktivgasverhältnis. Der Prozessdruck lag zwischen 0,8 Pa und 1,3 Pa. Die Leistungsdichte betrug 2,4 W/cm². Zusätzlich zum Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Sauerstoff wurden 60 sccm Argon in die Prozesskammer eingelassen.

Bei einem geringen Monomerfluss und gleichzeitig hohem Sauerstofffluss ergibt sich eine Schichtzusammensetzung, die mit der von reaktiv gesputtertem SiO₂ vergleichbar ist. Der gezeigte Kohlenstoffanteil, sowohl bei dem gesputterten SiO₂ als auch bei der PECVD-Schicht, ist auf die Oberflächenkontamination zurückzuführen. Wird die Probe durch 30 Sekunden Sputtern mittels Argon-Plasma gereinigt, verringert sich der Kohlenstoffgehalt in den SiO₂-Schichten auf unter 1 at.%.

Mit zunehmendem HMDSO-Fluss nimmt der Kohlenstoffgehalt in den PECVD-Schichten zu. Gleichzeitig verringert sich der Sauerstoffgehalt deutlich, während sich der Siliziumgehalt nur um ca. 5 at.% verringert. Liegt das Verhältnis zwischen dem HMDSO-Fluss und dem Gesamtfluss bei 50%, werden Schichten abgeschieden, die eine für siliziumorganische Plasmapolymerschichten typische Zusammensetzung aufweisen. Es ergibt sich eine [(CH₃)₂-Si-O]_n Kette [153]. Die Kohlenstoffkonzentration ohne Beachtung des Wasserstoffanteils liegt nahe 50 at.% und die Silizium- bzw. Sauerstoffkonzentration bei 25 at.%. In einer anderen Arbeit wurde dieses Ergebnis durch ERDA-Messungen (elastische Rückstreuetechnik) und Infrarotspektroskopie bestätigt [154]. Auffällig ist ebenfalls ein geringer, aber messbarer Anteil an Targetmaterial (Titan) in den Schichten, insbesondere bei geringen Monomerflüssen. In den hier gezeigten Untersuchungen wurde ein Titangehalt ≤ 2 at.% gemessen. Durch Reduzie-

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

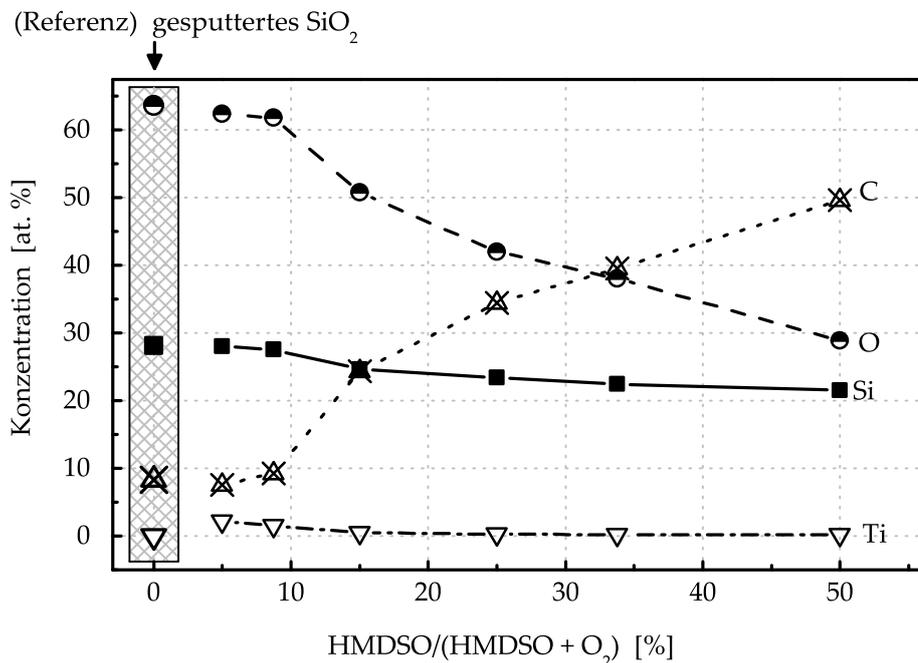


Abbildung 8.1.: Schichtzusammensetzung von Magnetron-PECVD Schichten, die mittels HMDSO hergestellt wurden, in Abhängigkeit von Verhältnis zwischen Monomerfluss und Gesamt-Reaktivgasfluss (HMDSO + O₂)

rung des Monomer und/oder Sauerstoffpartialdrucks, Erhöhung der Plasmaleistung oder Verwendung eines Targetmaterials mit einer hohen Sputterausbeute lässt sich der Anteil an Targetmaterial in den Schichten erhöhen und einstellen.

8.2. Beschichtungsraten und optische Eigenschaften

Die Beschichtungsraten werden wesentlich von den Parametern Monomerfluss, Reaktivgasfluss, Plasmaleistung und Prozessdruck bestimmt. Für das Monomer HMDSO ist bei einem Gesamtreaktivgasfluss (HMDSO + O₂) von 80 sccm die Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Monomeranteil im Plasma in Abbildung 8.2 für verschiedene Leistungen dargestellt. Die Beschichtungen wurden an der *labFlex*[®] 200 durchgeführt, damit entspricht 1 kW Sputterleistung einer Leistungsdichte von 1,2 W/cm² auf den Targets. Wie schon in anderen Arbeiten [154–156] dargestellt, ergeben sich die folgenden Abhängigkeiten der Beschichtungsrate von den Prozessparametern:

- Plasmaleistung
Bei gleich bleibendem Monomerfluss führt eine Erhöhung der Leistung nur dann zu einer Erhöhung der Rate, wenn der Monomerfluss ausreichend hoch ist (leis-

8.2. Beschichtungsrate und optische Eigenschaften

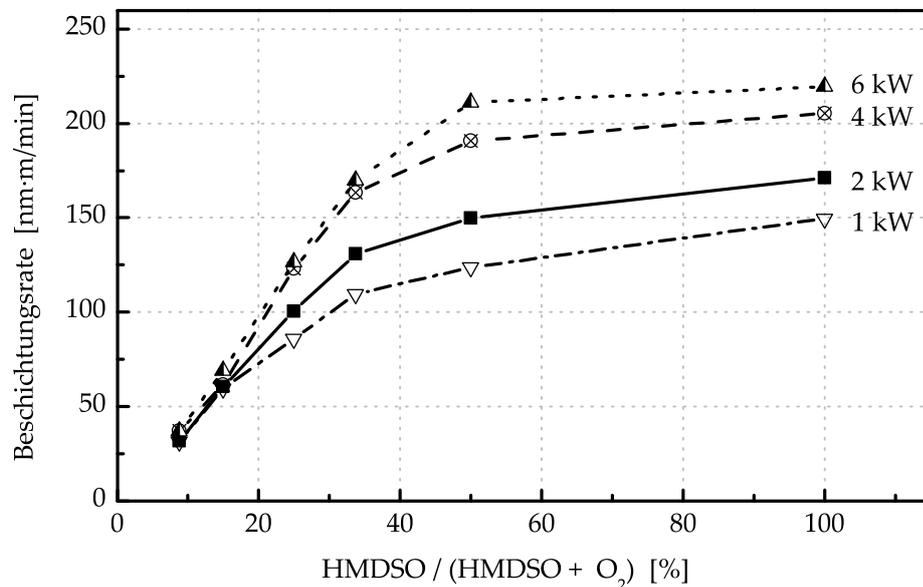


Abbildung 8.2.: Beschichtungsrate bei der Abscheidung von SiO_x mittels Magnetron-PECVD in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen HMDSO-Fluss und gesamten Reaktivgasfluss.

tungsarmes Regime). In Abbildung 8.2 ist das leistungsarme Regime sichtbar für die $\text{HMDSO}/(\text{HMDSO} + \text{O}_2)$ Verhältnisse $> 30\%$.

- Monomerfluss
Wie in Abbildung 8.2 dargestellt, führt eine Erhöhung des Monomerflusses dann zu einer Rateerhöhung, wenn die Plasmaleistung ausreicht, um das zusätzliche Monomer umzusetzen (monomerarmes Regime).
- Prozessdruck (absolut)
Eine Erhöhung des Prozessdrucks hat im untersuchten Druckbereich (0,3 Pa bis 2,1 Pa) keinen signifikanten Einfluss auf die Beschichtungsrate.
- Sauerstofffluss
Bei konstantem Monomerfluss kann eine Erhöhung des Sauerstoffflusses zunächst zu einer Erhöhung der Beschichtungsrate führen. Bei einem Monomer zu Sauerstoff Verhältnis von etwa 1:1 befindet sich ein Maximum. Mit weiter steigendem Sauerstofffluss verringert sich die Rate bis auf etwa die Hälfte bei einem Monomer zu Sauerstoff Verhältnis von 1:10 [154, 157].
- Inertgasfluss (Argon)
Die Veränderung des Argonflusses führt zu keiner nachweisbaren Veränderung der dynamischen Beschichtungsrate. Der Einfluss des Argonflusses auf die Menge des in die Schicht eingebauten Targetmaterials oder auf die Schichtzusammensetzung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

Tabelle 8.1.: Zusammenfassung der Brechungsindizes n und Extinktionskoeffizienten k für siliziumoxidartige und polymerartige PECVD-Schichten

Schicht	HMDSO	O ₂	n_s bei	k_s bei	n_s bei	k_s bei
	sccm	sccm	400 nm	400 nm	550 nm	550 nm
SiO ₂	7	73	1,52	0,01	1,48	$4 \cdot 10^{-3}$
SiO _x C _y H _z	40	40	1,58	0,06	1,56	$8 \cdot 10^{-4}$
SiO ₂	gesputtert		1,48	0,004	1,47	$2 \cdot 10^{-4}$

Bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften interessierte vorrangig das Absorptionsverhalten der Schichten. So wird für transparente Permeationsbarriereschichten gefordert, dass sie im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorptionsfrei sind. Tabelle 8.1 fasst die Brechungsindizes und die Extinktionskoeffizienten für SiO₂- bzw. SiO_xC_yH_z-Schichten für 2 verschiedene Wellenlängen zusammen. Mit steigendem Monomeranteil am Prozessgas wurde ein geringfügig höherer Brechungsindex ermittelt. Der Extinktionskoeffizient k_s steigt bei niedrigen Wellenlängen ebenfalls. Polymerartige Schichten sind im UV-Bereich absorbierend. Auf dem verwendeten PET-Substrat wirken alle hier gezeigten Schichten entspiegelnd, da der Brechungsindex niedriger ist als der des Substrates.

8.3. Schichtstruktur

Abbildung 8.3 zeigt die Schichtquerschnitte einer reaktiv gesputterten SiO₂-Schicht und einer mittels Magnetron-PECVD abgeschiedenen SiO₂- bzw. SiO_xC_yH_z-Schicht. Zunächst wird deutlich, dass sich die Schichten nicht erkennbar in ihrer Struktur unterscheiden. Allerdings treten in der PECVD-Schicht gehäuft Wachstumsdefekte auf. Abbildung 8.3d zeigt noch einmal die 560 nm dicke SiO₂-Schicht in einem verkleinerten Maßstab. Die weißen Pfeile markieren diese Wachstumsdefekte, die bei den gesputterten Schichten in einer deutlich geringeren Dichte beobachtet wurden. An dem im Bild 8.3b dargestellten Defekt ist deutlich erkennbar, dass die Defekte nicht nur durch Keimstellen auf dem Substrat (wie Staubkörner, etc.) sondern auch während des Beschichtungsprozesses entstehen. Denn der Defekt beginnt erst in der Mitte der Schicht und damit an der Stelle, wo die durch das Plasma über dem zweiten Magnetron abgeschiedene Schicht beginnt.

Michaeli et al. [142] stellten bei der Beschichtung von Polycarbonat mit HMDSO basierten Plasmapolymerschichten ebenfalls derartige Wachstumsdefekte fest. Als Verfahren nutzten sie Mikrowellen-PECVD. Sie führten zwei mögliche Ursachen für die Defekte an:

- Partikel oder Unregelmäßigkeiten auf der Substratoberfläche als Keimplätze für

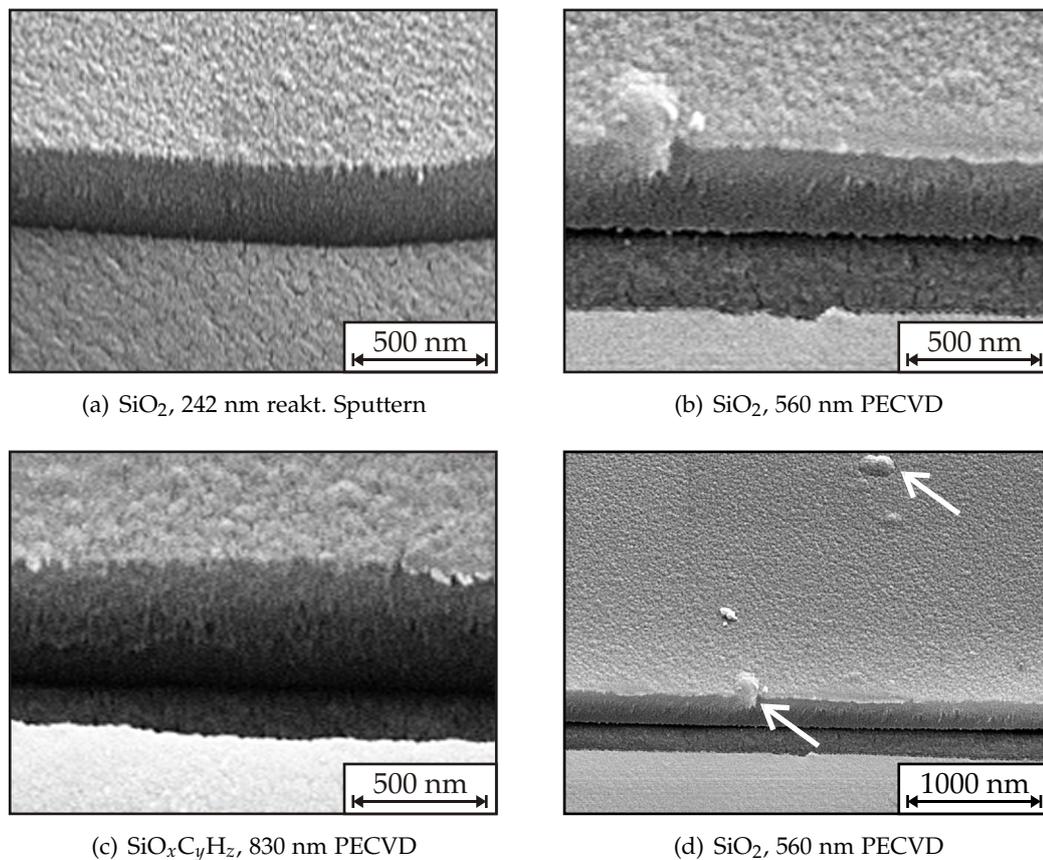


Abbildung 8.3.: REM-Schichtquerschnitte von gesputterten SiO_2 -Schichten und mittels PECVD abgeschiedenen SiO_2 - bzw. $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten im Vergleich

Wachstumsdefekte

Nach *Brett et al.* [144] entstehen Wachstumsdefekte („nodular defects“) dann, wenn ein Partikel größer ist als der mittlere Diffusionsweg der Adatome auf dem Substrat.

- Partikelbildung im Plasma und Volumenpolymerisation

Die Volumenpolymerisation bezeichnet das Entstehen von Partikeln in der Gasphase beim PECVD-Prozess [143]. Diese Partikel können dabei abhängig von den Prozessparametern Größen zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern haben. Die Partikelbildung findet vorrangig an negativ geladenen Teilchen statt.

Im zweiten Fall lagern sich im Plasma generierte Partikel auf dem Substrat an und führen so zu den beschriebenen Wachstumsdefekten. In beiden Fällen haben diese Defekte je nach Einfallsrichtung der schichtbildenden Teilchen eine kegelförmige Struktur.

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

Durch Abschattungseffekte kann zwischen dem Wachstumsdefekt und der Schicht ein Leerraum entstehen, der als beschleunigter Diffusionspfad für die Gaspermeation wirkt und damit zu einer erhöhten Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit führt [144].

Während die Volumenpolymerisation vorrangig ein Effekt bei PECVD-Prozessen ist, spielen Substratfehler auch bei Sputterschichten eine bedeutende Rolle. Ebenfalls kann beim reaktiven Sputtern eine Partikelbildung an negativ geladenen Teilchen im Plasma stattfinden.

8.4. Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation im Vergleich zu gesputtertem SiO_2

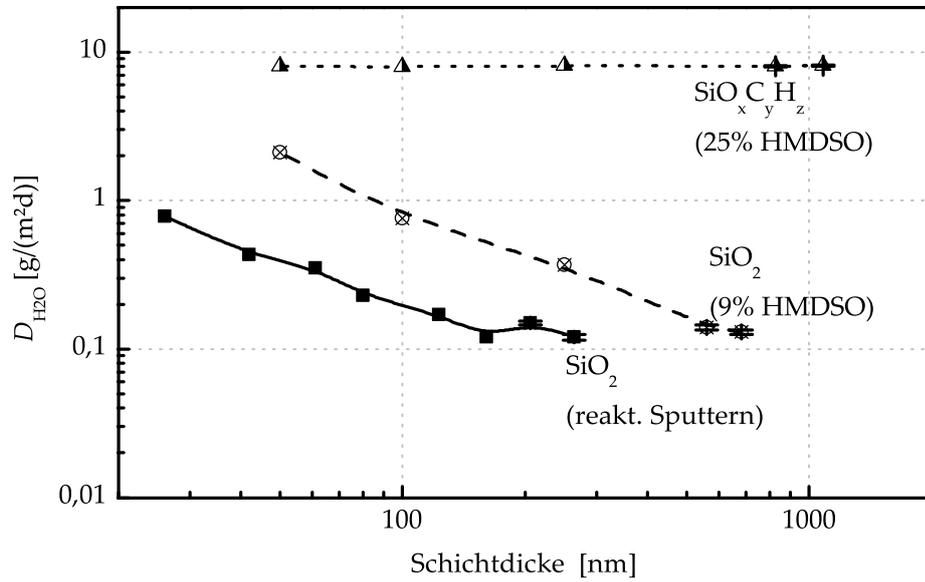
Die Besonderheiten des Magnetron-PECVD Prozesses verlangen, dass die Permeationseigenschaften der damit abgeschiedenen Schichten getrennt von den Sputterschichten betrachtet werden. Wie bereits dargestellt, erlaubt der Magnetron-PECVD Prozess die Variation der Schichtzusammensetzung vom Siliziumoxid hin zu siliziumhaltigen Plasmapolymerschichten durch Anpassen des Monomerflusses. Sowohl die Wasserdampf- als auch die Sauerstoffdurchlässigkeit wurden für verschiedene Schichtdicken und verschiedene Schichtzusammensetzungen gemessen.

Abbildung 8.4 zeigt dazu für Schichten, die mit verschiedenen HMDSO Konzentrationen im Reaktivgas hergestellt wurden, die Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Im Vergleich dazu ist das auf dem gleichen Substrat abgeschiedene gesputterte Siliziumoxid mit in die Diagramme eingetragen. Abbildung 8.5 zeigt für 90 nm Schichtdicke die Abhängigkeit sowohl der Wasserdampfdurchlässigkeit als auch der Sauerstoffdurchlässigkeit vom Monomerfluss und damit vom Kohlenstoffgehalt in der Schicht. Für die Untersuchung der Monomerfluss-Abhängigkeit wurde das Substrat Melinex ST 506 mit einer Dicke von 125 μm verwendet. Der Gesamt-Reaktivgasfluss ($\text{HMDSO} + \text{O}_2$) betrug 80 sccm.

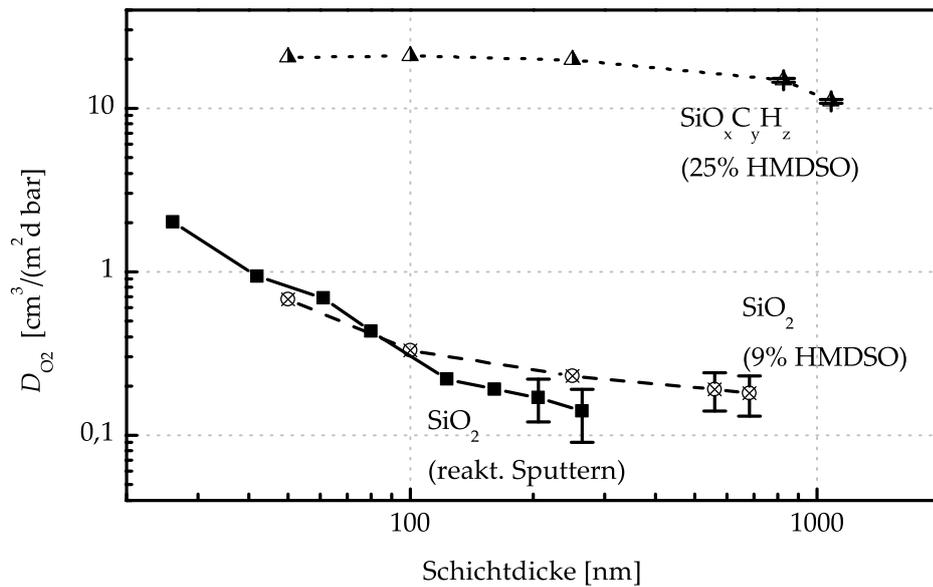
Zunächst zeigt sich für die mittels Magnetron-PECVD hergestellten SiO_2 -Schichten bei gleicher Schichtdicke eine deutlich höhere Wasserdampfdurchlässigkeit als für Sputterschichten. Eine Barrierewirkung gegenüber der Wasserdampfpermeation wird nur für Schichten erreicht, die einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Ist der Kohlenstoffgehalt hoch, werden die gleichen Wasserdampfdurchlässigkeiten wie beim unbeschichteten Substrat gemessen. Aus Abbildung 8.5 wird deutlich, dass bereits ein geringer Kohlenstoffgehalt ausreicht, um die Wasserdampfdurchlässigkeit deutlich zu erhöhen. Das Verhalten der Sauerstoffdurchlässigkeit ist vergleichbar. Allerdings zeigen $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten bei einer sehr hohen Schichtdicke eine schwache Verringerung der Sauerstoffpermeation im Vergleich zum unbeschichteten Substrat.

Das gesputterte Siliziumoxid zeigt eine vergleichbare Schichtdickenabhängigkeit der Permeation wie die anderen gesputterten Barrierschichten. Bereits die dünnsten untersuchten Schichten (25 nm) liegen in Zone II der drei Zonen der Schichtdicken-

8.4. Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation im Vergleich zu gesputtertem SiO₂



(a)



(b)

Abbildung 8.4.: Wasserdampf- (a) und Sauerstoffdurchlässigkeit (b) von Magnetron-PECVD Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke im Vergleich zu gesputtertem SiO₂

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

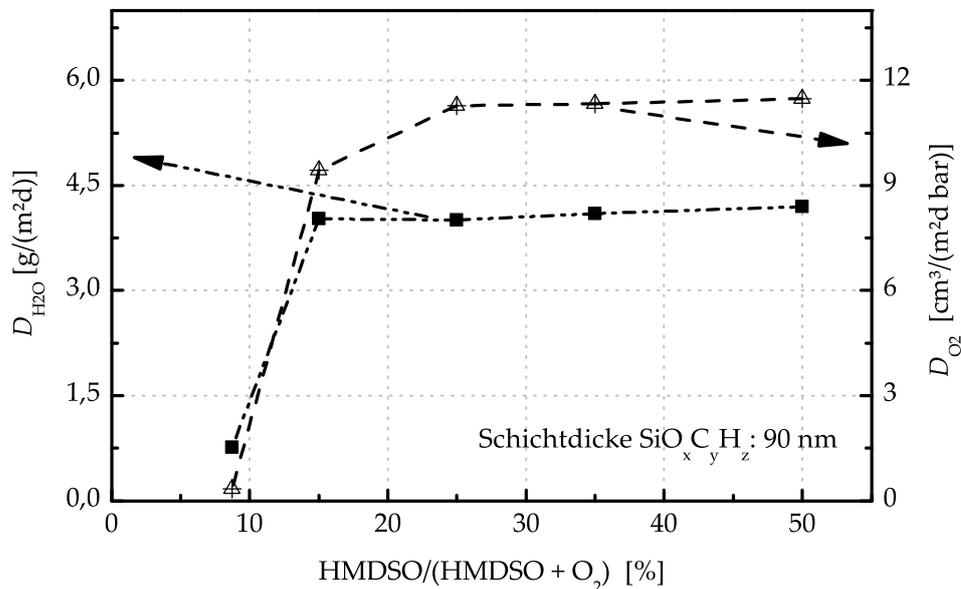


Abbildung 8.5.: Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schichten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration im Reaktivgas

abhängigkeit. Die Absolutwerte sind höher als die des ZnSn_xO_y und Al_2O_3 und nur geringfügig niedriger als die des TiO_2 . Das mittels PECVD hergestellte SiO_2 erreicht in etwa die gleichen minimalen Wasserdampfdurchlässigkeiten wie die Sputterschicht allerdings bei einer wesentlich höheren Schichtdicke. Die effektive Permeabilität ist um einen Faktor 5 höher, unterscheidet sich aber im Verlauf nicht von der Sputterschicht. Dies deutet darauf hin, dass die gleichen Permeationsmechanismen wirksam sind. Untersuchungen von *Da Silva Sobrinho et al.* [138] bestätigen diese Vermutung. Sie haben festgestellt, dass HMDSO basierte SiO_2 -Schichten, die mittels Hochfrequenz- und Mikrowellen-PECVD abgeschieden wurden, ein Verhalten zeigen, wie es hier für das gesputterte SiO_2 vorgestellt wurde. In der genannten Veröffentlichung wird bei einem HMDSO zu Sauerstoff Verhältnis von 1:6 eine Verringerung der Wasserdampfpermeation bis 100 nm Schichtdicke mit anschließendem Erreichen einer minimalen Durchlässigkeit von ca. $0,2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ beschrieben (gemessen bei 33°C / 100% r. F.). *Bieder et al.* [158] untersuchten die Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation von den Prozessparametern wie Prozessdruck und Leistung bei der Dualfrequenz (HF + Mikrowellen)-PECVD-Abscheidung von SiO_x -Schichten. Sie erreichten bei einer hohen HF-Leistung und bei einem HMDSO-zu-Sauerstoff Verhältnis von 1:20 eine Wasserdampfdurchlässigkeit von $0,13 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Die Schichtdicke mit der niedrigsten Permeation war dabei etwa 700 nm. Leider wird in der genannten Veröffentlichung keine Aussage über die Messbedingungen (Temperatur und relative Feuchte) gemacht, sodass der direkte Vergleich zu den hier gemessenen Werten schwierig ist.

Wird der Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke betrachtet (Abbildung 8.4b), unterscheidet sich das Schicht-Verhalten für die unterschiedlichen Beschichtungsverfahren. Während für kleine Schichtdicken ≤ 100 nm die Durchlässigkeiten etwa gleich sind, ist bei größeren Schichtdicken die Sauerstoffpermeation durch PECVD-Schichten höher. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffpermeation defektdominiert ist, gilt, dass die Defektdichte und/oder -größe in den dickeren PECVD-Schichten höher ist als in den Sputterschichten. Die Eigenschaften der Magnetron-PECVD-SiO₂-Schichten decken sich mit den Schichteigenschaften, die für Hochfrequenz- oder Mikrowellen-PECVD basierte SiO_x-Schichten veröffentlicht wurden. *Izu et al.* [159] erreichte mit einem Mikrowellen-PECVD Prozess ab einer Schichtdicke von 125 nm eine Sauerstoffdurchlässigkeit von $0,5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ auf einer 12 μm dicken PET-Folie. *Da Silva Sobrinho et al.* [138] beobachteten keine weitere Verringerung der O₂-Durchlässigkeit ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm. In einer späteren Veröffentlichung [43] konnten sie zeigen, dass die Defektdichte (Punktdefekte) in den PECVD-Schichten einem ähnlichen Verlauf mit steigender Schichtdicke folgt, wie die Sauerstoffdurchlässigkeit. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Defektdichte und Sauerstoffpermeation festgestellt und damit der Nachweis der defektdominierten Sauerstoffpermeation erbracht.

8.5. Ortsabhängige Permeationsmessung

Abbildung 8.6 zeigt die Kalziumdegradation für SiO₂-Schichten, die mittels reaktivem Sputtern (a) bzw. mittels Magnetron-PECVD (b) abgeschieden wurden. Bei beiden Schichten wird zuerst die Permeation an makroskopischen Schichtdefekten sichtbar. Wie schon für TiO₂ in Abschnitt 7.6 auf Seite 83 gezeigt wurde, wird die Permeation durch Makrodefekte frühzeitig durch eine Permeation an kleinen Punktdefekten mit einer großen Dichte oder sogar eine Festkörperdiffusion überlagert. Bei der PECVD-Schicht deutet sich dabei eine höhere Dichte an kleinen Defekten als bei der Sputterschicht an. Das Kalzium ist früher vollständig degradiert. Die Dichte der Makrodefekte hingegen ist im Rahmen der statistischen Unsicherheiten für alle Materialien vergleichbar. In Schichten wie SiO₂ und TiO₂, bei denen die Wasserdampfpermeation deutlich höher ist, wird die Permeation durch große Punktdefekte von einer Permeation durch kleine Punktdefekte (Nanodefekte) überlagert. Pro Defekt ist die Permeation niedriger, durch die hohe Dichte der Defekte führen sie aber zu einer wesentlich höheren integralen Wasserdampfdurchlässigkeit.

8.6. Charakterisierung der Schichtdefekte

Abbildung 8.7 vergleicht die Oberflächentopographie gesputterter SiO₂-Schichten mit der von SiO₂- und SiO_xC_yH_z-Schichten, die mittels Magnetron-PECVD abgeschieden wurden. Zusätzlich enthält die Abbildung ein Oberflächenbild einer ZnSn_xO_y-Schicht,

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

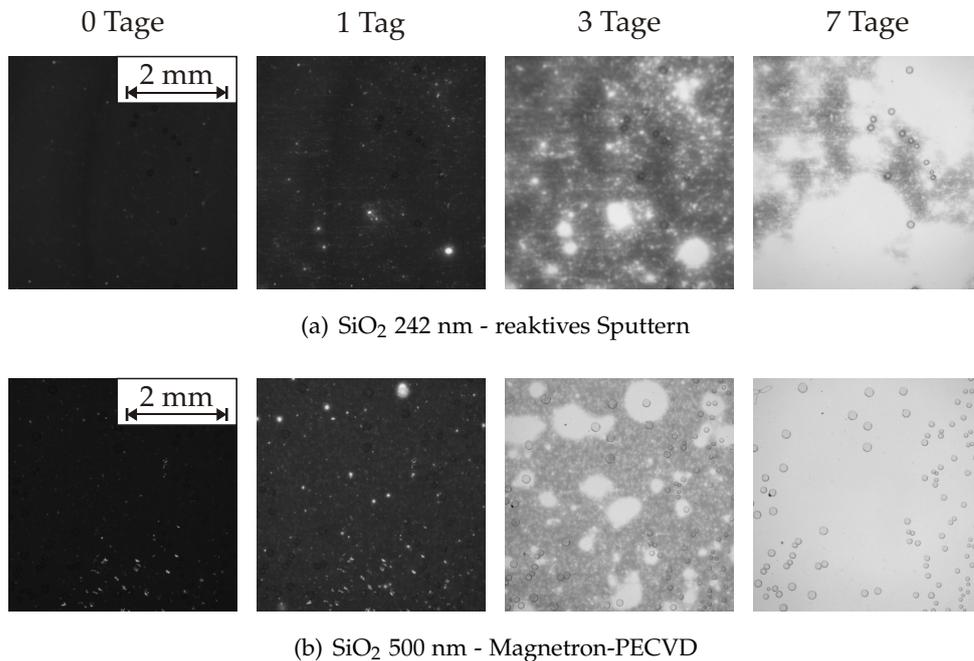


Abbildung 8.6.: Zeitabhängige Kalziumdegradation an gesputtertem und mittels PECVD abgeschiedenem SiO₂. Die Aufnahmen entstanden (von links nach rechts) nach Beschichtung, nach 1 Tag, nach 3 und nach 7 Tagen.

die in der gleichen Anlage wie die PECVD-Schichten in einer benachbarten Kammer abgeschieden wurde, nachdem bereits PECVD-Beschichtungen stattgefunden haben.

Die Abbildung zeigt für das gesputterte Siliziumoxid eine zu den anderen Sputterschichten vergleichbare Partikel-Dichte. Unter dem Begriff Partikel werden an dieser Stelle alle Wachstumsprobleme zusammengefasst, die zu einer lokalen Erhöhung auf der Schichtoberfläche führen. Die Betrachtung der PECVD-Schichten bestätigt die bereits zu den REM-Bilder geäußerte Vermutung: Die Partikeldichte ist deutlich höher als beim reaktiven Sputtern. Prozesse in benachbarten Beschichtungskammern sind ebenfalls von der erhöhten Partikeldichte betroffen. Die dort abgeschiedenen ZnSn_xO_y-Schichten weisen eine gegenüber typischen Sputterschichten erhöhte Partikeldichte auf. Mittels REM-Untersuchungen konnten vermehrt Wachstumsdefekte in den Schichten gefunden werden. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten spielt für die Partikeldichte nur eine untergeordnete Rolle.

Die Partikeldichten, Rauheiten und die dazugehörigen Wasserdampfdurchlässigkeiten sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Bei allen PECVD-Schichten und bei der ZnSn_xO_y-Schicht, die in direkter Nachbarschaft einer PECVD-Station abgeschieden wurde, wurden deutlich erhöhte Rauheitswerte gemessen. Die durch Partikel verursachten Wachstumsdefekte können nach *Brett et al.* [144] eine Ursache für die erhöhte Wasserdampfpermeation von mittels PECVD abgeschiedenen Schichten im Vergleich

8.6. Charakterisierung der Schichtdefekte

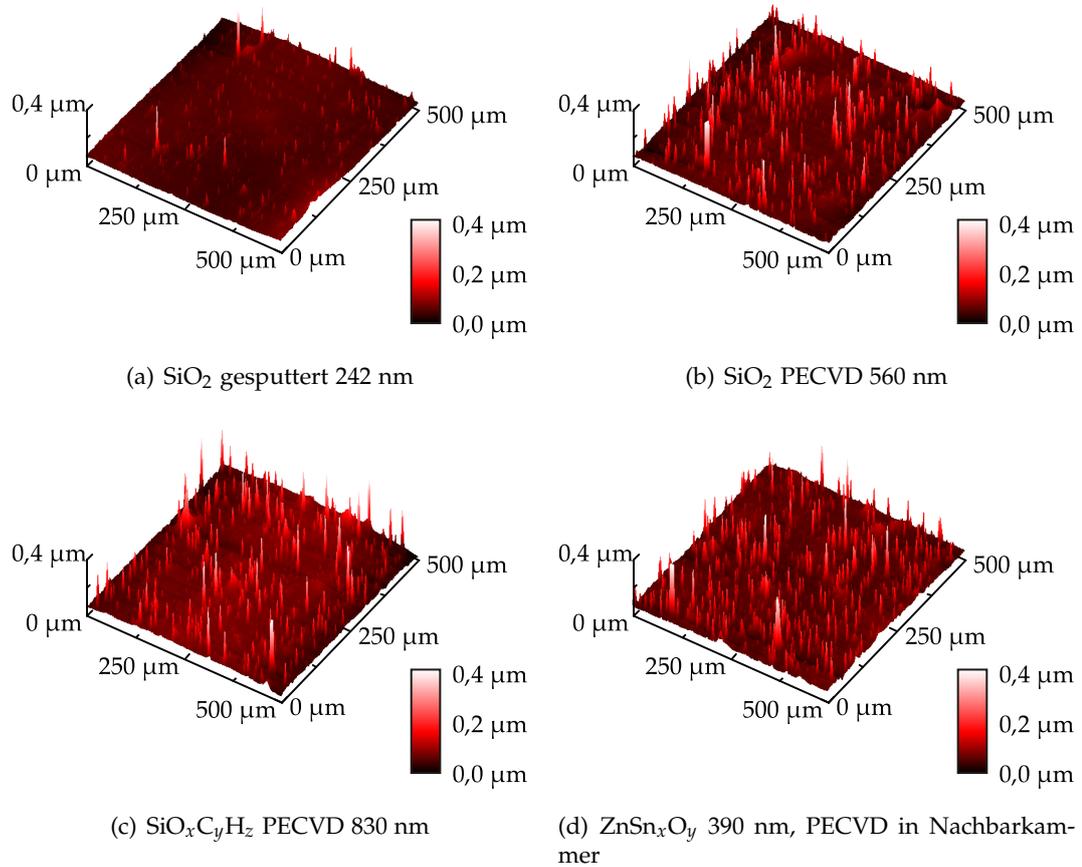


Abbildung 8.7.: Profilometrie Oberflächenbilder von Sputterschichten und mittels PECVD abgeschiedenen SiO₂- und SiO_xC_yH_z-Schichten im Vergleich

Tabelle 8.2.: Mittlere Rauheit (R_A), maximale Rautiefe (R_T), Wasserdampfdurchlässigkeit (D_{H_2O}) sowie die mittels Profilometrie bestimmte Partikeldichte ($q_{Partikel}$) verschiedener Sputterschichten und PECVD-Schichten im Vergleich

Schicht	Technologie	Dicke [nm]	R_A [nm]	R_T [nm]	D_{H_2O} g/(m ² ·d)	$q_{Partikel}$ 1/mm ²
SiO ₂	Sputtern	264	2,2	562	0,12	708 ± 180
SiO ₂	PECVD	560	8,5	1090	0,14	1424 ± 280
SiO _x C _y H _z	PECVD	830	8,9	275	8,1	1472 ± 290
ZnSn _x O _y	Sputtern	390	9,7	528	0,01	1776 ± 440

8. Eigenschaften siliziumbasierter Magnetron-PECVD Schichten

Tabelle 8.3.: Aktivierungsenergien (E_A) der Wasserdampf- (D_{H_2O}) und Sauerstoffpermeation (D_{O_2}) für gesputtertes und mittels PECVD abgeschiedenes SiO_2

Schichtmaterial	Schichtdicke [nm]	E_A für D_{H_2O} [kJ/mol]	E_A für D_{O_2} [kJ/mol]
PET Substrat	75 000	$3,6 \pm 0,7$	$28,7 \pm 1,2$
SiO_2 - PECVD	50	$7,1 \pm 1,8$	$30,8 \pm 1,1$
	200	$15,3 \pm 1,3$	$29,6 \pm 1,4$
SiO_2 - reakt. Sputtern	40	$5,9 \pm 1,4$	28 ± 1

zu gesputtertem SiO_2 sein. Gegen diese Vermutung spricht, dass bei der $ZnSn_xO_y$ -Schicht in der Nachbarkammer trotz der höheren Partikeldichte eine sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen wurde. Die zusätzlichen Partikel führen nicht zu einer deutlichen Erhöhung der Permeation bei $ZnSn_xO_y$ und wirken damit nicht als zusätzliche Punktdefekte bezogen auf die Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation.

8.7. Temperaturabhängige Permeationsmessung

Tabelle 8.3 fasst die Aktivierungsenergien für die Wasserdampf- und die Sauerstoffpermeation für die verschiedenen Schichten zusammen. Bei der Sauerstoffpermeation zeigt sich wie schon bei den Sputterschichten keine signifikante Änderung der Aktivierungsenergie im Vergleich zum Substrat. Die Sauerstoffpermeation wird daher durch makroskopische Defekte dominiert.

Unter der Annahme, dass die Wasserdampfpermeation durch die kleinen Punktdefekte eine Veränderung der Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation hervorruft und die Permeation durch die großen Defekte nicht, bestätigt die temperaturabhängige Permeationsmessung an Siliziumoxidschichten die Theorie der kleinen Punktdefekte. So zeigt sich eine gegenüber dem Substrat deutlich erhöhte Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation für die PECVD- SiO_2 -Schicht. Mit zunehmender Schichtdicke steigt sie noch zusätzlich an. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Dichte großer Punktdefekte mit steigender Schichtdicke sinkt und damit der Anteil der Nanodefekte am Absolutwert der Wasserdampfdurchlässigkeit zunimmt. Für die gesputterte SiO_2 -Schicht zeigt sich ebenfalls eine gegenüber dem Substrat erhöhte Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation. Aufgrund der geringeren Dichte an Nanodefekten ist sie aber niedriger als für PECVD-Schichten.

9. Zusammenfassung und Ausblick

9.1. Konsequenzen für die Entwicklung eines Mehrschichtsystems

Die von ZnSn_xO_y -Schichten auf Melinex 400 CW erreichten Durchlässigkeitswerte für Wasserdampf ($\leq 0,01 \pm 0,005 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) sind nicht für die Verkapselung von organischen Leuchtdioden ausreichend. Von diesen werden Wasserdampfdurchlässigkeiten $< 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ gefordert, die nach dem aktuellen Stand der Technik nur mit einem Mehrschichtsystem erreicht werden können. Die Bedingungen, die einzelne Teilschichten in einem solchen Mehrschichtsystem erfüllen müssen, wurden in Abschnitt 2.9.2 auf Seite 27 erläutert. Eine dieser Anforderungen ist, dass die polymere Zwischenschicht eine glättende Wirkung für nachfolgende Schichten ausübt. Sie muss weiterhin defektfrei sein, um für die nachfolgende Schicht ein ideales defektfreies Substrat zu sein. Defekte in der bereits vorhandenen Barrierschicht sollen durch die Zwischenschicht möglichst gut überdeckt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Dichte der Partikel und Wachstumsdefekte in den mittels Magnetron-PECVD hergestellten Schichten wesentlich höher ist als in Sputterschichten. Eine Ursache dafür sind Partikel, die beim PECVD-Prozess aufgrund von Volumenpolymerisation entstehen und die Rauheit der Schichten deutlich erhöhen. Dabei ist es unerheblich, ob SiO_2 , oder $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Plasmapolymerschichten abgeschieden werden. Die zweite ZnSn_xO_y -Barrierschicht wird damit auf ein deutlich raueres, defektbehaftetes Substrat abgeschieden und kann aufgrund dieser Gegebenheiten keinen deutlichen Beitrag zur Verringerung der Permeation durch das Gesamt-Schichtsystem mehr leisten.

Bei den gesputterten Barrierschichten hingegen steht mit ZnSn_xO_y bereits eine sehr gute Barrierschicht mit einer glatten Oberfläche zur Verfügung. Allerdings hat ZnSn_xO_y einen verhältnismäßig hohen Brechungsindex. In Kombination mit Zwischenschichten mit einem sehr niedrigen Brechungsindex (wie z. B. $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -PECVD-Schichten) kann es daher zu unerwünschten Interferenzerscheinungen und damit Farbverfälschungen bei OLEDs oder einer unerwünschten Verspiegelung bei Solarzellen kommen. Eine Alternative zum ZnSn_xO_y ist das ebenfalls sehr gute Barriere-material Al_2O_3 , welches einen niedrigeren Brechungsindex von $n = 1,65$ aufweist. Al_2O_3 -Schichten sind auf glatten Substraten ebenfalls sehr glatt und erreichen eine sehr niedrige Wasserdampf- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeit. In beiden Schichtmaterialien wurde eine vorrangige Permeation durch Punktdefekte festgestellt.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Sowohl der Magnetron-PECVD-Prozess als auch der reaktive Sputterprozess lassen sich in den Prozessparametern (insbesondere Beschichtungsrate) so skalieren, dass ein gleichzeitiger Betrieb beider Beschichtungsprozesse in benachbarten Stationen einer Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage möglich ist. Mit einem Druckentkopplungsfaktor 50 zwischen den Stationen konnte die kontinuierliche Rolle-zu-Rolle Beschichtung eines Dreifachschichtsystems in einem Beschichtungsdurchlauf gezeigt werden. Schwierigkeiten bereitet hingegen noch der Partikeltransport in benachbarte Beschichtungskammern.

Aufgrund der Defektproblematik beim Magnetron-PECVD-Prozess wurde bisher mit dem Mehrfachschichtsystem keine deutliche Verbesserung der Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf- und Sauerstoff im Vergleich zur Einzelschicht erreicht.

9.2. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Permeationsbarriereschichten hinsichtlich ihrer Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit untersucht. Neben der Optimierung der Barrierewirkung der Schichten gegenüber den beiden Gasen war die Erforschung der wirkenden Permeationsmechanismen und Ursachen für die Permeation ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit. Im Hinblick auf die Entwicklung eines Barrieremehrfachschichtsystems wurden zunächst verschiedene Schichtmaterialien mittels reaktivem Sputtern abgeschieden und analysiert. Diese Materialien bilden im Schichtsystem die eigentliche Barrierschicht. Zusätzlich wurde eine mittels Magnetron-PECVD abgeschiedene $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ -Schicht auf ihre Permeationseigenschaften und ihre Eignung als Zwischenschicht untersucht. Abschließend wurde versucht, auf Basis der gewonnenen Ergebnisse eine Bewertung der Machbarkeit eines Barrierschichtsystems auf Basis der Kombination aus reaktivem Sputtern und Magnetron-PECVD zu geben.

Unter den reaktiv gesputterten Barrierschichten weist ZnSn_xO_y die geringste Wasserdampfdurchlässigkeit auf. Die niedrigsten bei 38 °C und 90% relative Luftfeuchte gemessenen Werte erreichen nahezu die Messgrenze des verwendeten Wasserdampf-Permeationsmessgerätes ($0,005 \pm 0,005 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$). Beim Sauerstoff wurde sowohl von Al_2O_3 als auch von ZnSn_xO_y die Messgrenze ($0,05 \pm 0,05 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$) der zur Verfügung stehenden Messeinrichtungen erreicht, so dass eine abschließende Aussage bezüglich der wahren Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Schichten nicht getroffen werden konnte. Bei Betrachtung der Schichtstruktur und der Oberflächenrauheit zeigte sich, dass diese beiden Materialien eine dichte Struktur ohne Anzeichen eines kolumnaren Schichtwachstums aufweisen. Die Oberflächenrauheit ist im Vergleich zu anderen Materialien deutlich niedriger. Die Schichtstruktur liefert einen entscheidenden Beitrag zu einer niedrigen Wasserdampfpermeation. So konnte gezeigt werden, dass bei Al_2O_3 - und ZnSn_xO_y -Schichten makroskopische Defekte mit einer geringen Dichte dominierend für die Wasserdampfpermeation sind. Bei TiO_2 - und SiO_2 -Schichten hingegen führt eine hohe Dichte an Nanodefekten zu einer erhöhten Wasserdampfpermeati-

on. Mithilfe von temperaturabhängigen Permeationsmessungen wurde gezeigt, dass bei der Wasserdampfpermeation thermisch aktivierte Prozesse wie die Kondensation von Wasserdampf an Nanodefekten eine Rolle spielen. Bei der Sauerstoffpermeation hingegen wurde keine thermisch aktivierte Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Schichtmaterial festgestellt. Daraus folgt, dass diese vollständig durch Makrodefekte bestimmt ist. Weiterhin wurden die Permeationseigenschaften von Sputterschichten, insbesondere ZnSn_xO_y , in Abhängigkeit von den wesentlichen Prozessparametern Sputterleistung, Prozessdruck und reaktiver Arbeitspunkt betrachtet. Es konnte nur eine leichte Leistungs- bzw. Druckabhängigkeit der Wasserdampfpermeation festgestellt werden. Der reaktive Arbeitspunkt hingegen hat einen sehr deutlichen Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit der beschichteten Folien. Schichten, die im oxidischen Modus abgeschieden wurden, sind wesentlich durchlässiger als Schichten, die im Übergangsmodus hergestellt wurden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpermeation auch durch die Substratrauheit wesentlich mitbestimmt wird. Dabei gilt bei gleichem Substratmaterial: je glatter das Substrat ist, desto geringer sind die Gasdurchlässigkeiten von Sputterschichten auf dem Substrat.

Schichten, die mittels Magnetron-PECVD abgeschieden wurden, haben bei gleicher Schichtdicke eine höhere Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit als Sputterschichten. Die Durchlässigkeit ist zudem abhängig von der Schichtzusammensetzung. So konnte für polymerartige Schichten keine Verringerung der Gasdurchlässigkeit gegenüber dem Rohsubstrat festgestellt werden. Alle PECVD-basierten Schichten weisen eine gegenüber Sputterschichten erhöhte Partikeldichte auf. Ortsabhängige Permeationsmessungen haben weiterhin ergeben, dass die Dichte an Nanodefekten deutlich höher ist als bei Sputterschichten. Zudem führt ein Volumenpolymerisationsprozess und die damit verbundene Partikelbildung im PECVD-Plasma zu einer deutlichen höheren Rauheit der PECVD-Schichten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Sputterschichten sind sehr gut als Barrierschicht für ein Mehrschichtsystem geeignet. Die hier vorgestellten PECVD-Schichten aber können aufgrund der erhöhten Partikeldichte und damit verbundenen erhöhten Rauheit nicht in dieser Form als Zwischenschicht im Barrierschichtsystem verwendet werden. Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich, die die Verminderung der Partikelgeneration im Plasma zum Ziel haben.

9.3. Ausblick

Mittels reaktivem Sputtern wurden bereits sehr niedrige Gasdurchlässigkeiten erreicht. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Wasserdampfpermeation durch SiO_2 - und TiO_2 -Schichten nicht ausschließlich durch makroskopische Schichtdefekte dominiert ist. Stattdessen wurden Nanodefekte als mögliche Permeationspfade und Kondensationseffekte als Permeationsmechanismen identifiziert. Über das Aussehen der Nanodefekte, ihre Dichte und effektive Fläche konnten keine Aussagen gewonnen werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Zukünftige Arbeiten sollten sich mit der Charakterisierung und wenn möglich Minimierung dieser Nanodefekte beschäftigen.

Die temperaturabhängige Permeationsmessung konnte besonders bei Schichten mit sehr niedrigen Durchlässigkeiten nicht abschließend ausgewertet werden, da die untere Messgrenze der verwendeten Permeationsmessgeräte erreicht wurde. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten zumindest bei SiO₂-PECVD Schichten auf eine Schichtdickenabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Wasserdampfpermeation hin. In zukünftigen Arbeiten wird die Temperaturabhängigkeit der Permeation mit sensitiveren Messmethoden weiter untersucht. Hierzu wird der Kalziumspiegeltest genutzt. Neben der Verringerung der Messgrenze sowohl für die Wasserdampf- als auch für die Sauerstoffpermeation ist ein Ziel dieser Untersuchungen, herauszufinden, bei welcher Messtemperatur Nano- und Strukturdefekte der dominante Permeationsmechanismus werden. Ebenso erlaubt eine schichtdicken- und temperaturabhängige Permeationsmessung Aussagen dazu, wie sich die Dichte der Makro- und Nanodefekte mit steigender Schichtdicke verhält.

Nach dem Strukturzonenmodell von Thornton spielt das Verhältnis zwischen Substrattemperatur und Schmelztemperatur des Schichtmaterials eine entscheidende Rolle für die Schichtstruktur. Bei einer Variation (Erhöhung) der Substrattemperatur, die in dieser Arbeit aufgrund des wärmeempfindlichen Substrates nicht möglich war, wird demnach auch eine Verringerung der Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpermeation erwartet. Möglicherweise kann auf diese Weise die Permeation durch SiO₂-Schichten vermindert werden. SiO₂ hat gegenüber Al₂O₃ und ZnSn_xO_y den Vorteil, dass es einen niedrigeren Brechungsindex hat und chemisch beständiger ist.

Makrodefekte spielen für die OLED-Verkapselung eine entscheidende Rolle. Hier können sie zur Bildung von dunklen Flecken („Dark-Spots“) führen, die unerwünscht sind. Sowohl in Sputterschichten als auch in PECVD Schichten muss deswegen die Dichte der Makrodefekte minimiert werden. In aktuellen und zukünftigen Arbeiten soll untersucht werden, ob und inwieweit sich insbesondere die Dichte der Wachstumsdefekte im PECVD-Prozess verringern lässt. Ansätze dafür sind eine negative Substratbiasspannung, die Veränderung der Position des Monomereinlasses bzw. eine geeignete Anpassung der Prozessparameter wie z. B. Prozessdruck, Sputterleistung oder Prozessgasverhältnis. *Courteille et al.* [160] z. B. untersuchten bei Hochfrequenz-PECVD-Prozessen die Größe und Anzahl der im Plasma generierten Partikel in Abhängigkeit von der Prozessgaszusammensetzung. So werden bei einem HMDSO-armen und sauerstoffreichen Plasma eher viele kleine Partikel und bei einem HMDSO-reichen Plasma eher größere SiO_x-Partikel generiert.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Wissen wird in folgenden Arbeiten die Entwicklung des Mehrschichtsystems weitergeführt. Als Basis dafür dienen sowohl Al₂O₃- als auch ZnSn_xO_y-Barrierschichten mit einer polymerartigen Zwischenschicht.

A. Arbeitsschritte und Funktionsweise der Partikelzählung mittels ImageJ

Zur Bestimmung der Partikeldichte wurden die Profilometrie Oberflächenscans verwendet. Als Partikel werden dabei punktuelle deutliche Erhöhungen gegenüber der regulären Substratoberfläche (Spitzen, „Peaks“) definiert. Die Bestimmung der Anzahl dieser Spitzen und damit der Partikeldichte erfolgte anhand von Graustufenbildern über eine Auswertung der Helligkeit. Dabei kamen die frei verfügbaren Programme „WSxM 4.0 Beta 1“ der Firma Nanotec [128] und das „OpenSource“ Bildbearbeitungsprogramm „ImageJ 1.42q“ zum Einsatz. Die folgenden Arbeitsschritte wurden durchgeführt und führten zu dem jeweiligen in Abbildung A.1 gezeigten Zwischenergebnis:

- a Vorbereitung der Rohdaten und Korrektur der Oberflächenwölbung
Die Rohdaten lagen als Matrix im Nur-Text Dateiformat vor. Um sie mit WSxM öffnen zu können, mussten sie zunächst in eine X,Y,Z-Wertetabelle konvertiert werden. Dies geschah mit einem eigens für diese Konvertierung entwickelten kleinen Java-Programm.
Die Wertetabellen wurden mit „WSxM 4.0 Beta 1“, welches vorrangig zur Bearbeitung von AFM-Bildern entwickelt wurde, geladen und mithilfe eines „Simple Flatten“-Filter geglättet. Dabei wurde von einer „parabelartigen“ Wölbung der Substratoberfläche ausgegangen. Das Glätten ist erforderlich, da bei der Partikel-suche nur absolute Helligkeitsinformationen ausgewertet werden können. Dies erfordert eine ebene Substratoberfläche mit einheitlichem mittleren Grauwert.
- b Skalierung des Bildes und Konvertierung in ein Graustufenbild
Zunächst wurde das Bild in ein 8 Bit Graustufenbild (Helligkeit $H = 0 \dots 255$) konvertiert und derartig skaliert, dass der Mittelwert der absoluten Höhe schwarz und alle weiteren Erhöhungen zunehmend heller eingefärbt werden. Der Mittelwert der absoluten Höhe wurde anhand des Histogramms der Höhen des geglätteten Oberflächenbildes ermittelt. Die Skalierung wurde so festgelegt, dass eine Höhe von 128 nm über dem Mittelwert der maximalen Helligkeit ($H = 255$) entspricht. Größere Erhebungen wurden ebenfalls mit dem maximalen Helligkeitswert gezeichnet. Diese Skalierung ist notwendig, um auch relativ kleine Erhöhungen von wenigen Nanometern auflösen zu können.
- c Festlegen des Partikel-Grenzwerts
Anschließend wurde die Helligkeit (Höhe) festgelegt, ab der eine Erhebung als

A. Arbeitsschritte und Funktionsweise der Partikelzählung mittels ImageJ

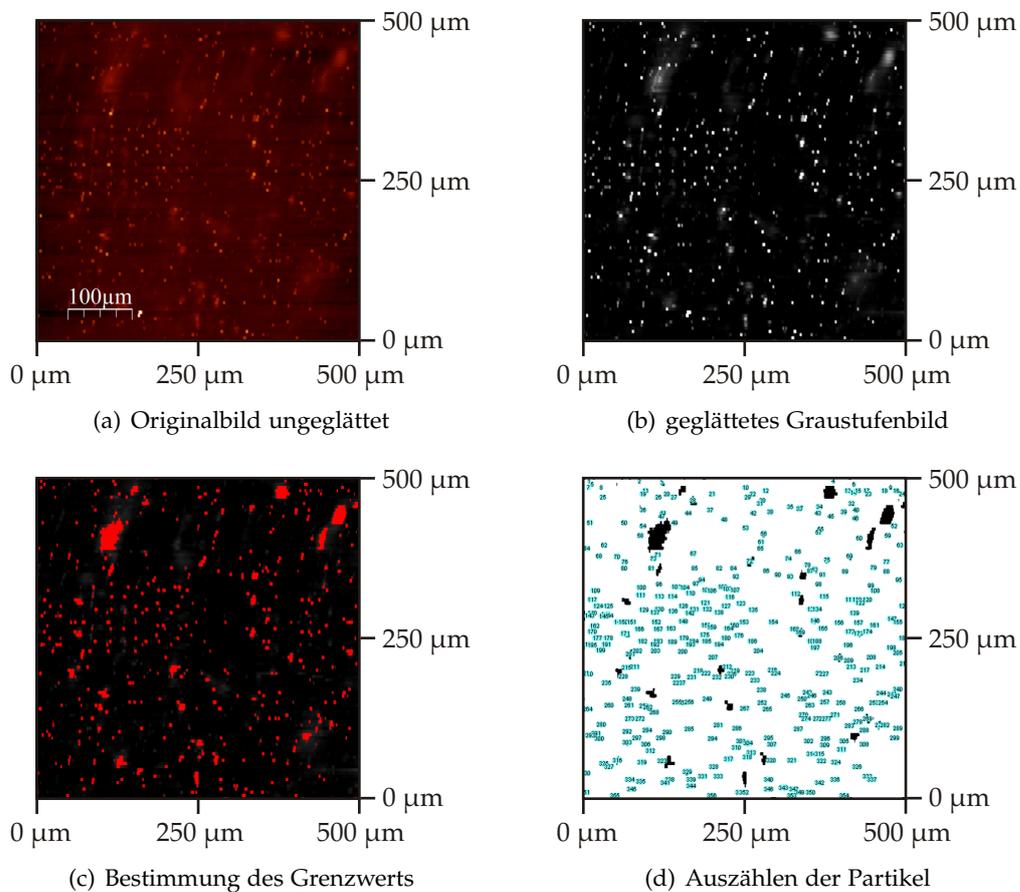


Abbildung A.1.: Arbeitsschritte bei der Bestimmung der Partikeldichte am Beispiel einer SiO_x -PECVD-Schicht

Partikel gezählt wurde. Diese Höhe ist schichtdickenabhängig und betrug für Sputterschichten 10 nm ($H = 20$) und für die dickeren PECVD-Schichten 20 nm ($H = 40$). Daraus ergaben sich die in Klammern stehenden Grenzwerte für die Pixelhelligkeit. Alle größeren Erhebungen (helleren Punkte) wurden im nachfolgenden Schritt mithilfe des „Treshold“-Befehls in „ImageJ“ schwarz und alle flacheren Punkte weiß eingefärbt. Damit ergab sich ein Schwarz-Weiß-Bild mit schwarzen Partikeln.

Bei den Kalziumtestbildern wurde als Grenzwert der Helligkeitswert festgelegt, der um das doppelte der Standardabweichung im Histogramm heller war, als die Durchschnittshelligkeit aller Pixel.

- d Bestimmung der Defektdichte über die „Analyze Particles“ Funktion
 „ImageJ“ durchsucht das Bild nach schwarzen Pixelclustern, die eine Größe zwi-

schen 10 Pixel^2 und 400 Pixel^2 haben. Die Größenbeschränkung ist erforderlich, um Kratzer und sehr große Partikel, die wahrscheinlich nach der Beschichtung durch große Staubteilchen auf das Substrat gekommen sind aus der Messung auszuschließen. Die untere Grenze von 10 Pixel^2 ist erforderlich, um Doppelzählungen der Partikel zu vermeiden, die eine Höhe in der Nähe des gesetzten Grenzwerts aufweisen. Diese Partikel können bei der Konvertierung fälschlicherweise nicht zusammenhängend dargestellt werden und durch mehrere kleine „Teilpartikel“ repräsentiert sein. Weiterhin kann beim „Analyze Particles“ Befehl die Form der Partikel eingestellt werden. Da die Profilometerscans in X- bzw. Y-Richtung eine deutlich unterschiedliche Auflösung aufweisen, und somit auch kreisrunde Partikel im Bild eine längliche Form haben können, wurde jede beliebige Partikelform zugelassen. Die „Analyze Particles“ Funktion generiert automatisch eine Tabelle, in der alle Partikel mit ihrer Größe und Position aufgelistet sind. Im Bild werden die Partikel markiert und nummeriert. Weiterhin bestimmt die Funktion automatisch die Partikeldichte und -fläche, sowie den Mittelwert der Partikelgröße.

Die Bestimmung der Partikeldichte auf diesem Weg dient nur der groben Orientierung und dem groben Vergleich zwischen verschiedenen Proben. Schon die Veränderung des Höhengrenzwerts für die Partikelerkennung um 1 nm führt zu einer Veränderung der bestimmten Partikeldichte um bis zu 10%. Damit eignet sich diese Methode nicht zur exakten Bestimmung der realen Partikeldichte, sondern mehr zum qualitativen Vergleich verschiedener Partikeldichten. Entsprechend der mit dieser Methode gemachten Erfahrungen ist bei der Bestimmung der Partikeldichte von einem Fehler von $\pm 25\%$ auszugehen.

Die Schritte (c) und (d) wurden auch zur Bestimmung der Defektdichte aus den Kalziumtest-Defektbildern angewendet. Da die Helligkeitsunterschiede zwischen Defekt und intakter Kalziumschicht deutlicher ausgeprägt sind, ist in diesem Fall die Messgenauigkeit für die Defektdichte deutlich größer. Aufgrund der geringen Defektdichte im Vergleich zur Messfläche und der stochastischen Verteilung der Defekte auf einer großflächigen Probe muss aber dennoch von einer großen Streuung der bestimmten Defektdichten ausgegangen werden.

B. Häufig verwendete Abkürzungen

<i>ALD</i>	Atomic Layer Deposition (Atomlagenabscheidung)
<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
<i>DMS</i>	Dual-Magnetron-System
<i>HMDSO</i>	Hexamethyldisiloxan
<i>IR</i>	infrarot
<i>MFC</i>	Mass Flow Controller (Gasflussregler)
<i>OLED</i>	Organic Light Emitting Diode (Organische Leuchtdiode)
<i>PECVD</i>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
<i>PET</i>	Polyethylenterephthalat
<i>PID</i>	proportional-integral-differential
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskopie
<i>UV</i>	ultraviolett
<i>XPS</i>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)
Al_2O_3	Aluminiumoxid
SiO_2	Siliziumoxid
SiO_x	unterstöchiometrisches Siliziumoxid
$SiO_xC_yH_z$	siliziumhaltige Plasmapolymerschicht
SnO_2	Zinnoxid
TiO_2	Titanoxid
ZnO	Zinkoxid
$ZnSn_xO_y$	Zink-Zinn-Oxid

C. Häufig verwendete Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
D_{H_2O}	Wasserdampfdurchlässigkeit	g/(m ² ·d)
D_{O_2}	Sauerstoffdurchlässigkeit	cm ³ /(m ² ·d·bar)
d_s	Schichtdicke	nm
d_{sub}	Substratdicke	nm
E_A	Aktivierungsenergie der Permeation	kJ/mol
λ	Wellenlänge	nm
n	Brechungsindex	
k	Extinktionskoeffizient	
p	Prozessdruck	Pa
P	Wasserdampf-Permeationskoeffizient	g·nm/(m ² d)
R_D	dynamische Beschichtungsrate	nm·m/min
R_A	arithmetische mittlere Rauheit	nm
R_T	maximale Rautiefe	nm
T_S	Substrattemperatur	K
T_M	Schmelztemperatur	K
$Q_{Partikel}$	Partikeldichte	1/mm ²
Q_{Defekt}	Defektdichte	1/mm ²

Tabellenverzeichnis

1.1. Ansätze zur Herstellung von Hochbarriereschichten	13
3.1. Strukturzonen nach Thornton bei verschiedenen Schichtmaterialien und 20 °C Substrattemperatur	35
4.1. Emissionslinien, die zur Prozessregelung verwendet wurden.	48
4.2. Technische Daten der verwendeten Beschichtungsanlagen	53
5.1. Geräteparameter der Permeationsmessgeräte (Herstellerangaben)	58
5.2. Null- und Referenzwerte bei der Messung der Gasdurchlässigkeit . . .	62
5.3. Reproduzierbarkeit der Gasdurchlässigkeitsmessung	64
6.1. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Substrate	71
7.1. Beschichtungsraten und optische Eigenschaften gesputterter Oxidschich- ten	74
7.2. Schichtzusammensetzung von reaktiv gesputterten $ZnSn_xO_y$ -Schichten	74
7.3. Oberflächenrauheit von gesputterten Oxidschichten	77
7.4. Rauheit sowie Partikel- und Defektdichten verschiedener Sputterschichten	86
7.5. Aktivierungsenergien der Wasserdampfpermeation (D_{H_2O}) und der Sau- erstoffpermeation (D_{O_2}) für verschiedene Schichtmaterialien und ver- schiedene Schichtdicken.	88
7.6. Entladungsspannung und Beschichtungsrate bei reaktiven Sputtern von $ZnSn_xO_y$ bei verschiedenen Prozessdrücken	94
7.7. Vergleich der Prozessparameter beim geregelten (Übergangsmodus) und beim ungeregelten (oxidischen) Sputtern von $ZnSn_xO_y$	97
8.1. Zusammenfassung der Brechungsindizes n und Extinktionskoeffizien- ten k für siliziumoxidartige und polymerartige PECVD-Schichten	106
8.2. Mittlere und maximale Rauheit, Defektdichte und Wasserdampfdurch- lässigkeit von Sputterschichten und PECVD-Schichten im Vergleich . .	113
8.3. Aktivierungsenergie für die Gaspermeation in SiO_2 -Schichten	114

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anforderungen verschiedener Produkte an Permeationsbarrieren	12
1.2. Mehrlagenmodell für Permeationsbarrieren	14
2.1. Schematische Darstellung des Permeationsprozesses	18
2.2. Modelle für die Permeation durch dünne Schichten	21
2.3. Permeationsmechanismen bei defektbehafteten Dünnschichten	24
2.4. Modell der Permeation durch ein Dreifachschichtsystem	28
3.1. Kinetische Prozesse auf atomarer Ebene bei der Schichtabscheidung	31
3.2. Wachstumsmechanismen bei dünnen Schichten	32
3.3. Strukturzonendiagramm nach Thornton	34
3.4. Modifiziertes Strukturzonenmodell nach Messier	36
3.5. Beitrag der inneren und thermischen Spannung zur gesamten Schichtspannung	37
4.1. Potenzialverlauf an einer Plasmabegrenzung	40
4.2. Schematische Darstellung einer linearen Stoßkaskade	42
4.3. Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise eines Magnetrons	43
4.4. Schema einer Doppelmagnetronanordnung	44
4.5. Verlauf von Strom und Spannung beim bipolaren reaktiven Sputtern	45
4.6. Zusammenhang zwischen Reaktivgasfluss und metallischer Emission im Plasma beim geregelten reaktiven Sputtern	46
4.7. Beschichtungsrate und Prozessdruck in Abhängigkeit von der metallischen Emission im Plasmas	47
4.8. Funktionsprinzip der Prozessregelung beim reaktiven Sputtern	48
4.9. Strukturformel von HMDSO	51
4.10. Aufbau des verwendeten Monomereinlasssystems für HMDSO	52
4.11. Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage <i>labFlex</i> [®] 200	55
4.12. Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage <i>novoFlex</i> [®] 600	55
5.1. Schema eines Permeationsmessgerätes mit einem Trägergasverfahren	58
5.2. Schichtaufbau und Wirkungsweise des Kalziumspiegeltests	60
5.3. Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit von der Beschichtungszeit	63
6.1. Oberflächentopographie der verwendeten Substratfolien	70

Abbildungsverzeichnis

7.1. Röntgen-Diffraktogramme verschiedener Oxidschichten	75
7.2. REM-Querschnittsbilder verschiedener Oxidschichten	77
7.3. Oberflächentopographie verschiedener Oxidschichten	78
7.4. Wasserdampfdurchlässigkeiten und effektive Permeabilitäten verschiedener Oxidschichten	80
7.5. Sauerstoffdurchlässigkeiten und effektive Permeabilitäten verschiedener Oxidschichten	81
7.6. Zeitabhängige Kalziumdegradation an verschiedenen Oxidschichten . .	84
7.7. Profilometrie Oberflächenbilder für verschiedene Oxidschichten	85
7.8. Kalziumdegradation an einer Al ₂ O ₃ -Schicht mit Kratzern.	86
7.9. Arrhenius-Plot der Wasserdampfpermeation verschiedener Oxidschichten	87
7.10. Abhängigkeit der DC-Spannung und der Beschichtungsrate von der Sputterleistung	90
7.11. Oberflächentopographie von ZnSn _x O _y für verschiedene Sputterleistungen	91
7.12. Querschnitte von ZnSn _x O _y -Schichten für verschiedene Sputterleistungen	92
7.13. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von ZnSn _x O _y -Schichten in Abhängigkeit von der Sputterleistung	93
7.14. Mittlere Rauheit von ZnSn _x O _y in Abhängigkeit vom Prozessdruck . . .	95
7.15. Schichtquerschnitte von ZnSn _x O _y in Abhängigkeit vom Prozessdruck .	96
7.16. Wasserdampfdurchlässigkeit von ZnSn _x O _y bei verschiedenen Prozessdrücken	96
7.17. Rauheitsprofile von ZnSn _x O _y im Übergangs- und oxidischen Modus . .	98
7.18. Schichtquerschnitte von ZnSn _x O _y im Übergangs- und oxidischen Modus	98
7.19. Wasserdampfdurchlässigkeit in Abhängigkeit von reaktiven Modus . .	99
7.20. Oberflächentopographie von Al ₂ O ₃ auf unterschiedlich rauen Substraten	100
7.21. Schichtquerschnitte von Al ₂ O ₃ auf unterschiedlich rauen Substraten . .	101
7.22. Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation in Al ₂ O ₃ -Schichten auf unterschiedlich rauen Substraten	102
8.1. Schichtzusammensetzung von Magnetron-PECVD Schichten	104
8.2. Beschichtungsraten beim Magnetron-PECVD-Prozess mit HMDSO . . .	105
8.3. REM-Schichtquerschnitte von gesputterten SiO ₂ -Schichten und mittels PECVD abgeschiedenen SiO ₂ - bzw. SiO _x C _y H _z -Schichten im Vergleich .	107
8.4. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von SiO ₂ und SiO _x C _y H _z in Abhängigkeit von der Schichtdicke	109
8.5. Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit von SiO _x C _y H _z -Schichten in Abhängigkeit vom Monomerfluss	110
8.6. Kalziumdegradation an gesputtertem und an PECVD-SiO ₂	112
8.7. Oberflächentopographie von SiO ₂ - und SiO _x C _y H _z -Schichten im Vergleich zu Sputterschichten	113
A.1. Arbeitsschritte bei der Bestimmung der Partikeldichte	120

Literaturverzeichnis

- [1] H.-C. Langowski. In *Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 559–565, (2003).
- [2] J. Lange und Y. Wyser. *Packaging Technology and Science* **16**, 149–158 (2003).
- [3] W. Lohwasser, O. Frei, H. Serverus, und A. Wisard. In *Proceedings of the 38th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 40–46, (1995).
- [4] G. Hoffmann, R. Ludwig, J. Meinel, und G. Steiniger. In *Proceedings of the 37th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, (1994).
- [5] H. Utz. *Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien*. Dissertation, Technische Universität München, (1995).
- [6] H. Morgner. *Untersuchungen zur Hochrate - Bedampfung von Kunststofffolien mit Aluminiumoxid*. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (1999).
- [7] S. Schiller, V. Kirchhoff, N. Schiller, und H. Morgner. *Surface and Coating Technology* **125**, 354–360 (2000).
- [8] S. Günther. *Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, (2007).
- [9] Bernd Rech. *Vakuum in Forschung und Praxis* **5**, 306–312 (2000).
- [10] Gilles Dennler und Serdar Sariciftci. In *Proceedings of the IEEE*, Ausgabe 93, 1429–1439, (2005).
- [11] Chandra Narayanaswami und M. T. Raghunath. Research report, IBM Research Division, June (2005).
- [12] S. R. Forrest, P. E. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic, und M. E. Thompson. *Synthetic Metals* **91**, 9–13 (1997).
- [13] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, und M. B. Sullivan. *Displays* **22**, 65–69 (2001).
- [14] Jay S. Lewis und Michael S. Weaver. *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS* **10**, 45–57 (2004).

Literaturverzeichnis

- [15] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, H. S. Sariciftci, M. Latreche, G. Czeremuszkin, und M. R. Wertheimer. *Thin Solid Films* **511**, 349–353 (2006).
- [16] S. Cros, M. Firon, S. Lenfant, P. Trouslard, und L. Beck. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **251**, 257–260 (2006).
- [17] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski, und N. Rutherford. *Applied Physics Letters* **83**(3), 413–415 (2003).
- [18] S. F. Lim, W. Wang, und S. J. Chua. *Materials Science and Engineering B* **85**, 154–159 (2001).
- [19] A. G. Erlat, M. Yan, T. W. Kim, M. Schaepkens, J. Liu, C. M. Heller, P. McConolee, T. Feist, und A. R. Duggal. In *Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 116–120, (2005).
- [20] J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, und O. M. Küttel. In *Proceedings of the 36th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 445–449, (1993).
- [21] Ralf Dunkel. <http://displayproducts.ga.com>, (2005).
- [22] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, und S. M. George. *Applied Physics Letters* **89**, 031915 (2006).
- [23] B. M. Henry, A. J. Topping, A. Searle, H. E. Assender, C. R. M. Grovenor, M. Create, und M. C. M. van de Sanden. In *Proceedings of the 50th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 700–703, (2007).
- [24] L. Moro, T.A. Krajewski, N. M. Rutherford, O. Philips, R.J. Visser, M. Gross, W. D. Bennett, und G. Graff. In *Proceedings of the SPIE annual meeting*, (2004).
- [25] C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollaender, A. Wedel, und K. Noller. *Thin Solid Films* **502**, 99 – 103 (2006).
- [26] T.-N. Chen, D.-S. Wu, C.-C. Wu, C.-C. Chiang, und Y.-P. Chen. *Plasma Processes and Polymers* **4**, 180–185 (2007).
- [27] W. Decker und B. Henry. In *Proceedings of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 492–502, (2002).
- [28] W. Prins und J. J. Hermans. *The Journal of Physical Chemistry* **63**(5), 716–719 (1959).
- [29] T. A. Beu und P.-V. Mercea. *Materials Chemistry and Physics* **26**, 309–322 (1990).
- [30] B. M. Henry, H. E. Assender, A. G. Erlat, C. R. M Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, und Y. Tsukahara. In *Proceedings of the 47th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 609–613, (2004).

- [31] B. M. Henry, F. Dinelli, K.-Y. Zhao, C. R. M. Grovenor, O. V. Kolosov, G. A. D. Briggs, A. P. Roberts, R. S. Kumar, und R. P. Howson. *Thin Solid Films* **355**, 500–505 (1999).
- [32] A. G. Erlat, B. M. Henry, J. J. Ingram, D. B. Mountain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, und Y. Tsukahara. *Thin Solid Films* **388**, 78–86 (2001).
- [33] B. M. Henry, A. G. Erlat, A. McGuigan, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, und T. Nijima. *Thin Solid Films* **382**, 194–201 (2001).
- [34] M.-C. Lin, C.-H. Tseng, L.-S. Chang, und D.-S. Wu. *Thin Solid Films* **515**, 4596–4602 (2007).
- [35] G. L. Graff, R. E. Williford, und P. E. Burrows. *J. Appl. Phys.* **96**(4), 1840–1849 (2004).
- [36] M. Hanika, H.-C. Langowski, und W. Peukert. In *Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 592–599, (2003).
- [37] K. Vasko. *Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften*. Dissertation, Technische Universität München, (2006).
- [38] Y. Leterrier. *Progress in Material Science* **48**, 1–55 (2003).
- [39] C. Charton, M. Fahland, M. Krug, N. Schiller, und S. Straach. DE102004005313A1, 02 (2004). Patent.
- [40] C. Charton, M. Fahland, und N. Schiller. In *Proceedings of the 48th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 623–625, (2005).
- [41] Martin Eden Glicksman. *Diffusion in Solids*. Wiley-Interscience, (1999).
- [42] M. Wutz, H. Adam, und W. Walcher. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. vieweg Verlag Braunschweig, (1992).
- [43] A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latrèche, und M. R. Wertheimer. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 149–157 (2000).
- [44] K. Müller. *O₂-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen - Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge*. Dissertation, Technische Universität München, (2003).
- [45] J. J. Mazer, J. K. Bates, C. R. Bradley, und C. M. Stevenson. *Journal of Nuclear Materials* , 277–284 (1992).

Literaturverzeichnis

- [46] K. Kessler. *O₂ und H₂O Permeation durch SiO_x-beschichtete PET Folien*. Dissertation, Eidgenössische Hochschule Zürich, (1994).
- [47] J. J. Perez-Bueno, R. Ramirez-Bon, Y. V. Vorobiev, F. Espinoza-Beltran, und J. Gonzalez-Hernandez. *Thin Solid Films* **379**, 57–63 (2000).
- [48] P. H. Pfromm und W. J. Koros. *Polymer* **36**, 2379–2387 (1995).
- [49] J. Brandrup, E-H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, und D. R. Bloch, Herausgeber. *Polymer Handbook Fourth Edition*. Wiley-Interscience, (1999).
- [50] N. Qureshi, E. V. Stepanov, D. Schiraldi, A. Hiltner, und E. Baer. *Journal of Polymer Science* **38**, 1679–1686 (2000).
- [51] B. M. Henry, A. G. Erlat, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, und Y. Tsukahara. In *Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 600–605, (2003).
- [52] E. H. H. Jamieson und A. H. Windle. *Journal of Materials Science* **18**, 64–80 (1983).
- [53] M. Knudsen. *Annalen der Physik* **333**, 75–130 (1909).
- [54] S. W. Rutherford und D. D. Do. *Chemical Engineering Science* **52**, 703–713 (1997).
- [55] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, (1979).
- [56] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kanob, Y. Tsukahara, und M. Yanaka. *Journal of Membrane Science* **208**, 75–88 (2002).
- [57] J. Affinito und D. Hilliard. In *Proceedings of the 47th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 563–593, (2004).
- [58] J. D. Affinito, M.E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, I. N. Greenwell, und P. M. Martin. *Thin Solid Films* **290-291**, 63–67 (1996).
- [59] G. Czeremuszkina, M. Latrèche, A. S. da Siva Sobrinho, und M. R. Wertheimer. In *Proceedings of the 42nd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 176–180, (1999).
- [60] G. L. Graff, M. E. Gross und M. G. Hall, E. S. Mast, C. C. Bonham, P. M. Martin, M. K. Shi, J. Brown, J. Mahon, und P. Burrows. In *Proceedings of the 43rd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 397–400, (2000).
- [61] M. Hanika. *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*. Dissertation, Technische Universität München, (2004).

- [62] D. G. Shaw und M. G. Langlois. In *Proceedings of the 37th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 240–244, (1994).
- [63] A. Yializis, M. G. Mikhael, und R. E. Ellwanger. In *Proceedings of the 43rd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, (2000).
- [64] Rene A. Haefler und Bernhard Ilshner. *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie Teil 1 - Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Verlag Berlin, (1987).
- [65] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, und M. Hanbücken. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399–459 (1984).
- [66] G. Filleböck. *Diffusion und Agglomeration von Adatomen auf der anisotropen Pd(110)-Oberfläche*. Dissertation, Universität Konstanz, (1998).
- [67] L. B. Freund und S. Suresh. *Thin Film Materials - Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, (2003).
- [68] R. F. Bunshah, G. E. McGuire, und S. M. Rossnagel, Herausgeber. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Noyes Publications, (1994).
- [69] Z. Zhang und M. G. Lagally. *Science* **276**, 377–383 (1997).
- [70] K. Reichelt. *Vacuum* **38**(12), 1083–1099 (1988).
- [71] B. A. Movchan und A. V. Demchishin. *Phys. Met. Metallogr.* **28**, 653–660 (1969).
- [72] R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin, und J. M. Lafferty, Herausgeber. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Noyes Publications, (1995).
- [73] John A. Thornton. *J. Vac. Sci. Technol.* **11**(4), 666–670 (1974).
- [74] J. A. Thornton und D. W. Hoffman. *J. Vac. Sci. Technol.* **14**(1), 164–168 (1977).
- [75] J. A. Thornton. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**(6), 3059–3085 (1986).
- [76] B. Predel. In *Landolt Börnstein Group IV Physical Chemistry*, O. Madelung, Herausgeber, Ausgabe 5 J. Springer Verlag Berlin (1998).
- [77] R. Messier. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**(2), 500–503 (1984).
- [78] D. Glöß. *Einfluss von Beschichtungsparametern auf den Teilchen- und Energiestrom zum Substrat und Auswirkungen auf ausgewählte Eigenschaften von Titanoxidschichten beim reaktiven Puls-Magnetron-Sputtern*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz, (2007).
- [79] D. W. Hoffman und J. A. Thornton. *Thin Solid Films* **40**, 355–363 (1977).
- [80] K. Kinoshita. *Thin Solid Films* **12**, 17–28 (1972).

Literaturverzeichnis

- [81] H. K. Pulker und J. Mäser. *Thin Solid Films* **59**, 65–76 (1979).
- [82] H. K. Pulker. *Thin Solid Films* **89**, 191–204 (1982).
- [83] J. A. Thornton und D. W. Hoffman. *Thin Solid Films* , 5–31 (1989).
- [84] H. Windischmann. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* **17**(6), 547–596 (1992).
- [85] R. W. Hoffman. *Physics of Thin Films* **3**, 211–274 (1966).
- [86] R. Cuffe, G. Baud, M. Benmalek, J. P. Besse, J. R. Butruille, H. M. Dunlop, und M. Jacquet. *Thin Solid Films* **270**, 230–236 (1995).
- [87] C. Weaver. *J. Vac. Sci. Technol.* **12**(1), 18–25 (1975).
- [88] U. Moosheimer. *Plasmasvorbehandlung und Beschichtung von Kunststofffolien*. Dissertation, Universität Regensburg, (1997).
- [89] D. M. Mattox. *Thin Solid Films* **18**, 173–186 (1973).
- [90] F. Milde. *Untersuchungen zur Plasma- und Ionenstrahlbehandlung von Polymer substraten*. Dissertation, Otto-von Guericke-Universität Magdeburg, (1996).
- [91] H. Yasuda. *Plasma Polymerization*. Academic Press Inc., (1985).
- [92] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag Berlin, (1992).
- [93] Wilhelm H. Kegel. *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer Verlag Berlin, (1998).
- [94] J. C. Charton. *Schichtwachstum, optische und elektrische Eigenschaften von Silber auf PET-Folie*. Dissertation, Universität Magdeburg, (2002).
- [95] Brian Chapman. *Glow Discharge Processes*. Wiley-Interscience, (1980).
- [96] R. Behrisch. *Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuss*. Springer Verlag (Sonderdruck aus der Reihe Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften), (1964).
- [97] E. Franke. *Ionengestützte Abscheidung und optische Charakterisierung von polykristallinen Dünnschichten am Beispiel von Bornitrid*. Dissertation, Universität Leipzig, (1998).
- [98] M. Nastasi, J. W. Mayer, und J. K. Hirvonen. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, (1996).
- [99] H. Frey und G. Kienel, Herausgeber. *Dünnschichttechnologie*. VDI Verlag Düsseldorf, (1987).

- [100] P. Frach, U. Heisig, C. Gottfried, und H. Walde. *Surface and Coatings Technology* **59**, 177–182 (1993).
- [101] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, und F. Milde. *Surface and Coatings Technology* **61**, 331–337 (1993).
- [102] S. Beißwenger, G. Bräuer, W. Dicken, und J. Szczyrbowski. *Surface and Coatings Technology* **60**, 624–628 (1993).
- [103] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, W. Dicken, M. Scherer, W. Maaß, G. Teschner, und A. Zmely. *Surface and Coatings Technology* **93**, 14–20 (1997).
- [104] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, und C. Nender. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**(2), 202–207 (1987).
- [105] S. Berg und T. Nyberg. *Thin Solid Films* **476**, 215–230 (2005).
- [106] J. Schulte und G. Sobe. *Thin Solid Films* **324**, 19–24 (1998).
- [107] W. Schönberger. *Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Magnetronsputterprozessen mithilfe der optischen Plasmaemissionsspektroskopie*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, (2006).
- [108] H. Bartzsch. *Physikalische Grundlagenuntersuchungen zur Prozeßstabilität und zur Homogenität des Teilchen- und Energiestroms auf das Substrat beim stationären reaktiven Pulssputtern mit dem Doppelringmagnetron*. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, (2000).
- [109] T. P. Drüsedau, T. Bock, T.-M. John, F. Klabunde, und W. Eckstein. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2896–2905 (1999).
- [110] P. Sigmund. In *Sputtering by Particle Bombardement I*, R. Behrisch, Herausgeber, 9–67. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1981).
- [111] T. P. Drüsedau, F. Klabunde, P. Veit, und Th. Hempel. *phys. stat. sol. (a)* **161**, 167–184 (1997).
- [112] G. Betz und K. Wien. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **140**, 1–110 (1994).
- [113] Z. Remes, M. Vanecek, H.M. Yates and P. Evans, und D.W. Sheel. *Thin Solid Films* **517**, 6287–6289 (2009).
- [114] B. Schroeder, U. Weber, H. Seitz, A. Ledermann, und C. Mukherjee. *Thin Solid Films* **395**, 298–304 (2001).
- [115] R. E. I. Schropp. *Thin Solid Films* **395**, 17–24 (2001).

Literaturverzeichnis

- [116] B. Schroeder, M. Kupich, P. Kumar, und D. Grunsky. *Thin Solid Films* **516**, 722–727 (2008).
- [117] H. Takatsuka, M. Noda, Y. Yonekura, Y. Takeuchi, und Y. Yamauchi. *Solar Energy* **77**, 951–960 (2004).
- [118] W. J. Soppe, C. Devilee, M. Geusebroek, J. Löffler, und H.-J. Muffler. *Thin Solid Films* **515**, 7490–7494 (2007).
- [119] Y. Kuo. *Vacuum* **51**, 741–745 (1998).
- [120] B. R. Rogers und T. S. Cale. *Vacuum* **65**, 267–279 (2002).
- [121] M. Fahland, N. Schiller, T. Vogt, und J. Fahlteich. Offenlegungsschrift DE102006060057A, Deutsches Patent- und Markenamt, (2008).
- [122] NORM DIN 53122-2: Prüfung von Kunststoff-Folien, Elastomerfolien, Papier, Pappe und anderen Flächengebilden; Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit; Elektrolyse-Verfahren, Juli (1982).
- [123] NORM DIN 53380-3: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit - Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen, Juli (1998).
- [124] D. Sonntag und D. Heinze. *Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1982).
- [125] D. Sonntag. *Z. Meteorol.* **70**, 340–344 (1990).
- [126] G. Nisato, P. C. P. Bouten, P. J. Slikkerveer, W. D. Bennett, G. L. Graff, N. Rutherford, und L. Wiese. *Proc. Asia Display/IDW01*, 1435 (2001).
- [127] R. Paetzold, A. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, und K. Heuser. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 5147 (2003).
- [128] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, und A. M. Baro. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [129] G. Koppelman und K. Krebs. *Zeitschrift der Physik* **145**, 486–495 (1956).
- [130] H.-J. Eichler, M. Freyberger, H. Fuchs, F. Haug, H. Kaase, J. Kross, H. Lang, H. Lichte, H. Niedrig, T. Pfau, H. Rauch, W. Schleich, G. Schmahl, E. Sedlmayr, F. Serick, K. Vogel, H. Weber, und K. Weber. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3 Optik Wellen- und Teilchenoptik*. de Gruyter, (2004).
- [131] S. K. O’Leary, S. R. Johnson, und P. K. Lim. *J. Appl. Phys.* **82**(7), 3334–3340 (1997).

- [132] W. A. MacDonald, M. K. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto, und K. Rakos. *Journal of the SID* **15**, 1075–1083 (2007).
- [133] X. Wu, P. Sheldon and. Y. Mahathongdy, R. Ribelin, A. Mason, H. R. Moutinho, und T. J. Coutts. In *National Center for Photovoltaics Program Review Meeting*, (1998).
- [134] O. Knuth, C. Agashe, J. Hüpkes, J. Müller, und B. Rech. In *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 1800–1803, (2003).
- [135] C. Koidis, S. Logothetidis, A. Laskarakis, I. Tsiaoussis, und N. Frangis. *micron* **40**(1), 130–134 (2009).
- [136] A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. K. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya, und T. Endo. *Thin Solid Films* **496**, 112–116 (2006).
- [137] M. Benmalek und H.M Dunlop. *Surface and Coatings Technology* **76-77**, 821–826 (1995).
- [138] A. S. da Silva Sobrinho, M. Latreche, G. Czeremuszkina, J. E. Klemberg-Sapieha, und M. R. Wertheimer. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 3190–3198 (1998).
- [139] G. Garcia-Ayuso, L. Vazquez, und J. M. Martinez-Duart. *Surface and Coating Technology* **80**, 203–206 (1996).
- [140] R. S. Kumar, M. Auch, E. Ou, G. Ewald, und C. S. Jin. *Thin Solid Films* **417**, 120–126 (2002).
- [141] S. Louch und S. Edge. In *Proceedings of the 52nd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 760–764, (2009).
- [142] W. Michaeli, I. Fronteiner, und S. Goebel. *Macromol. Mater. Eng.* **284/285**, 30–34 (2000).
- [143] S. A. Letts, D. W. Myers, und L. A. Witt. *J. Vac. Sci. Technol.* **19**(3), 739–742 (1981).
- [144] M. J. Brett, R. N. Tait, S. K. Dew, S. Kamasz, und A. H. Labun. *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **3**, 64–70 (1992).
- [145] R. E. Somekh. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**(3), 1285–1291 (1984).
- [146] A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert, und N. Kaiser. *Surface and Coating Technology* **200**, 58–61 (2005).
- [147] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, und N. Schiller. *Thin Solid Films* **517**, 3075–3080 (2009).

Literaturverzeichnis

- [148] S. Ivamori, Y. Gotoh, und M. Krzysztow. *Surface and Coating Technology* **166**, 24–30 (2003).
- [149] T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Chiang, H. B. Lin, Y. P. Chen, und R. H. Horng. *Thin Solid Films* **514**, 188–192 (2006).
- [150] H. Y. Low und Y. Xu. *Applied Surface Science* **250**, 135–145 (2005).
- [151] A. Izumi und K. Oda. *Thin Solid Films* **501**, 195–197 (2006).
- [152] L. Martinu. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(6), 2619–2645 (2000).
- [153] R. Schmittgens, J. Fahlteich, M. Fahland, B. Meyer, W. Schönberger, und E. Schultheiß. In *Proceedings of the XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, 771–774, (2007).
- [154] M. Fahland, T. Vogt, B. Meyer, J. Fahlteich, N. Schiller, M. Vinnichenko, und F. Munnik. *Thin Solid Films* **517**, 3043–3047 (2009).
- [155] J. Fahlteich, W. Schönberger, B. Meyer, M. Fahland, und N. Schiller. In *Proceedings of the 51st Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 808–813, (2008).
- [156] J. Fahlteich, W. Schönberger, M. Fahland, S. Barth, und N. Schiller. In *Proceedings of the 52nd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 765–770, (2009).
- [157] C. Goebert. *Untersuchung der Magnetron-PECVD-Beschichtung mittels Dual-Magnetron-System anhand von SiOxCy-Schichten*. Diplomarbeit, Hochschule Anhalt, (2008).
- [158] A. Bieder, A. Gruniger, und Ph. R. von Rohr. *Surface and Coatings Technology* **200**, 928–931 (2005).
- [159] M. Izu, B. Dotter, S.R. Ovshinsky, und W. Hasegawa. In *Proceedings of the 36th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 333–340, (1993).
- [160] C. Courteille, D. Magni, C. Deschenaux, A. A. Howling, C. Hollenstein, und P. Fayet. In *Proceedings of the 41st Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 327–332, (1998).

Liste eigener Veröffentlichungen

Zeitschriftenaufsätze

- J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, und N. Schiller. *Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates*. *Thin Solid Films* **517**, 3075–3080 (2009).
- E. Schubert, J. Fahlteich, Th. Höche, G. Wagner, und B. Rauschenbach. *Chiral Silicon Nanostructures*. *Nucl. Instr. Meth. B* **244 (1)**, 40–44 (2006).
- E. Schubert, J. Fahlteich, B. Rauschenbach, M. Schubert, M. Lorenz, M. Grundmann, und G. Wagner. *Recrystallization behavior in chiral sculptured thin films from silicon*. *J. Appl. Phys.* **100**, 016107 (2006).
- M. Fahland, T. Vogt, B. Meyer, J. Fahlteich, N. Schiller, M. Vinnechenko, und F. Munnik. *Deposition of functional coatings on polyethylene terephthalate films by magnetron-plasma-enhanced chemical vapour deposition*. *Thin Solid Films* **517**, 3043–3047 (2009).

Konferenzvorträge (V) und -poster (P) (nur Erstautor)

- V: J. Fahlteich, R. Schmittgens, M. Fahland, B. Meyer, und W. Schönberger. *Deposition of silicon oxide thin films on polymer films using magnetron based PECVD an high frequency PECVD*. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Sektion Dünne Schichten, Regensburg, Nr. DS 27.7 (2007).
- V: J. Fahlteich, M. Fahland, und N. Schiller. *Permeation Barrier Properties of Oxide Layers on Polymer Film Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering*. *Proceedings of the 50th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 723–727 (2007).
- V: J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, und N. Schiller. *The quest for transparent barriers on flexible substrates*. *Proceedings of the 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics*, 155–160 (2008).
- V: J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, B. Meyer, T. Vogt, und N. Schiller. *Magnetron-PECVD als neuartiger Beschichtungsprozess zur Herstellung von SiO_xCy-Schichten auf flexiblen Substraten*. 16. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, 10–16 (2008).
- V: J. Fahlteich, W. Schönberger, B. Meyer, M. Fahland, und N. Schiller. *Mechanical and Barrier Properties of Thin Oxide Films on Flexible Polymer Substrates*. *Proceedings of the 51st Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, 808–813 (2008).

Literaturverzeichnis

- V: J. Fahlteich, W. Schönberger, M. Fahland, S. Barth, und N. Schiller. *All-In-Vacuum Deposited Transparent Multilayer Barriers on Polymer Substrates*. Proceedings of the 52nd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, 765–770 (2009).
- V: J. Fahlteich, S. Barth, M. Fahland, und N. Schiller. *Vakuumtechnologien zur Herstellung von transparenten Hochbarrierefolien*. Tagungsband des 11. Wörlitzer Workshops der EFDS vom 09. Juni 2010.
- V: J. Fahlteich, S. Barth, M. Fahland, und N. Schiller. *All-in-vacuum Deposited Transparent Multilayer Barriers on Polymer Substrates*. Proceedings of the 8th International Conference on Coatings on Glass and Plastics, 127–134 (2010).
- P: J. Fahlteich, M. Fahland, B. Meyer, T. Vogt, W. Schönberger, und N. Schiller. *Deposition of silicon-oxide and plasma-polymer layers using Magnetron-PECVD on flexible Substrates*. Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, Nr. PO1050 (2008).

Offenlegungsschriften / Patente

- J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, und N. Schiller. *Transparentes Barrierschichtsystem*. DE102008019665 A1, 22.10.2009
- J. von Sonntag, M. R. Buchmeiser, E. Bilz, K. Otte, M. Fahland, und J. Fahlteich. *Barriereverbund*. DE102006037931 B4, 09.10.2008
- M. Fahland, T. Vogt, N. Schiller, W. Schönberger, S. Günther, und J. Fahlteich. *Transparente Kunststofffolie zum Abschirmen elektromagnetischer Wellen und Verfahren zum Herstellen einer solchen Kunststofffolie*. DE102007061419 A1, 25.06.2009
- M. Fahland, T. Vogt, N. Schiller, und J. Fahlteich. *Antimikrobiell wirkendes Material sowie Verfahren zum Herstellen eines antimikrobiell wirkenden Materials*. DE102006060057 A1; EP2102381, 05.11.2009
- M. Fahland, T. Vogt, S. Günther, J. Fahlteich, W. Schönberger, und A. Schönberger. *Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden einer Schicht auf einem Substrat mittels einer plasmagestützten chemischen Reaktion*. DE102008028542 A1, 17.12.2009
- M. Fahland, T. Vogt, N. Schiller, J. Fahlteich, und W. Schönberger. *Transparente Barrierefolie und Verfahren zum Herstellen derselben*. DE 102007019994 A1; EP2148899, 18.03.2010.
- B. Meyer, M. Fahland, S. Günther, W. Schönberger, T. Vogt, und J. Fahlteich. *Vorrichtung und Verfahren zum Abscheiden einer Gradientenschicht*. DE102008050196 A1, 08.04.2010.