

# **Analyse und Optimierung ionenbasierter Beschichtungsverfahren**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Carsten Schmitz

geboren am 10.11.1980 in Offenbach am Main

2013

Referent: Prof. Dr. Detlev Ristau  
Korreferent: Prof. Dr. Uwe Morgner

Tag der Promotion: 25.06.2013

"Das Licht denkt, es bewege sich schneller als alles andere, doch da täuscht es sich gewaltig. Ganz gleich, wie schnell es auch sein mag, immer wird die Dunkelheit vor ihm da sein und es erwarten."

Terry Pratchett, „Alles Sense“



## Kurzzusammenfassung

Die Anwendungsgebiete optischer Funktionsschichten nehmen immer stärker zu. Neben den klassischen Einsatzgebieten z.B. in Lasersystemen oder als Dünnschichtspiegel für Scheinwerfer intensiviert sich besonders der Markt für optische Schichten in den Bereichen der Informationstechnologie und Telekommunikation. Durch den Einsatz einer immer größeren Anzahl an Optiken mit Funktionsschichten in einem einzelnen System steigen nicht nur die Anforderungen bezüglich der Lichtverluste, sondern auch an die exakte Einhaltung der gewünschten Schichtdicken, die vor allem die optischen Funktionen entscheidend mitbestimmen.

Der Erfolg und die Gutausbeute dieser Beschichtungen hängen daher maßgeblich von der präzisen Schichtdickenbestimmung und -abschaltung sowie der Stabilität und Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens ab. Nicht rechtzeitig erkannte Prozessabweichungen und -instabilitäten führen nicht selten zu Defiziten und zum Ausschluss der Funktionsschicht.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war es deshalb, neue Messverfahren und -methoden für die umfangreichere Analyse und verbesserte Kontrolle ionenbasierter Beschichtungsverfahren (Ionenstrahlzerstäuben und ionengestütztes Verdampfen) zu entwickeln. Im Mittelpunkt der Prozessverfolgung standen die Plasmaanalyse, die Kontrolle der Schichtdicke und Änderungen der Prozessgase.

Erreicht werden konnten dabei u.a. die erfolgreiche Qualifikation eines Gegenfeldanalysators und dessen Kombination mit unterschiedlichen Langmuir Sonden. Mit dem charakterisierten Gegenfeldanalysator konnte dann erstmals eine Messtechnik verfügbar gemacht werden, die frei in der Beschichtungskammer positionierbar und bei den im Beschichtungsprozess herrschenden Druckverhältnissen schnelle Neutralteilchen nachzuweisen vermag. Dies ermöglicht nun eine vielseitigere, flexiblere und weiterführende Analyse der verschiedenen Beschichtungsprozesse.

Darüber hinaus konnte auch das Konzept der Schichtdickenverfolgung maßgeblich verbessert werden. So konnte durch die Kombination eines Schwingquarz Schichtdickenmonitors mit einem Breitbandmonitor die Performance des Quarz Monitors deutlich gesteigert werden. Ein idealer Zeitpunkt zum Nullen des Schwingquarzes und eine Offsetkorrektur wurden ermittelt und ermöglichen nunmehr eine stabilisierte Schichtdickenmessung.

Bei der Verfolgung der Einwirkung von Prozessgasen konnte zudem demonstriert werden, dass nahezu eine komplette Sensorik allein mit einem Massenspektrometer möglich ist. So eignet es sich nicht nur zur Früherkennung eines Prozessgas mangels, sondern kann auch zur klaren Erkennung von Zustandsänderungen, wie etwa Materialwechsel, Kühlung oder auch Shutterbewegungen genutzt werden.

**Schlagworte:** *Optische Dünnschichttechnologie, Prozessanalyse, IBS, IAD*



## Abstract

The applications fields of optical and functional layer stacks extend more and more. Besides the classical fields like laser systems or mirror coatings for headlights, there is e.g. a great need for optical layer systems in the information technology and telecommunication market. Since more lenses with functional layer stacks are used in a single actual system, there are increased requirements for low light losses and to exactly maintain the desired thicknesses, because they crucially influence the optical functions.

Therefore, the success and the yield of these coatings significantly depend on the precise thickness determination and termination as well as the stability and reproducibility of the manufacturing process. Not in time identified process deviations and instabilities often lead to deficits and to wastage of produced optical functional layer systems.

Hence, the generic goal of this work was to develop new measurement procedures and methods, so that ion based coating processes (ion beam sputtering and ion assisted evaporation) could be analyzed and controlled with higher precision and versatility. The focus of research was the plasma analysis, the thickness control and changes in the process gases.

Among others, a successful qualification of a retarding field analyzer and its combination with Langmuir probes could be achieved. With this characterized retarding field analyzer, a measurement technology could be made available for the first time, which is freely positionable in the coating chamber and can detect fast neutrals in the prevailing process pressure. This enables a more versatile, flexible and advanced analysis of the different coating processes. Moreover, the concept of thickness determination could be improved significantly. Thus, through a combination of a quartz crystal monitor and an optical broad band monitor, the performance of the quartz monitor could be clearly improved. An ideal time to zero the quartz and an offset correction was determined and enables now a stabilized thickness measurement.

By tracking the influence of process gases it could be demonstrated, that almost a complete sensor system is possible only on the basis of a mass spectrometer. It is not only suitable for early detection of a lack of process gas, but it can also be used for the clear recognition of state changes like changes of material, cooling or shutter movements.

**Keywords:** *thin film technology, process analyzing, IBS, IAD*





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xvi</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Beschichtungsverfahren</b>	<b>3</b>
1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	3
1.2 Ionengestützte Beschichtung . . . . .	5
1.2.1 Advanced Plasma Source . . . . .	6
1.2.2 Denton CC-105 . . . . .	8
1.3 Festkörperzerstäubung . . . . .	9
1.4 Ionenstrahlzerstäuben . . . . .	11
1.4.1 Motivation der Prozessanalyse und -kontrolle . . . . .	14
<b>2 Die verwendeten Messkonzepte</b>	<b>17</b>
2.1 Optische Emissionspektroskopie . . . . .	17
2.2 Sauerstoffsonde . . . . .	20
2.3 Massenspektrometer . . . . .	21
2.4 Langmuirsonde . . . . .	24
2.4.1 Zylindrischer Messkopf . . . . .	25
2.4.2 Planer, runder Messkopf . . . . .	29
2.5 Gegenfeldanalysator . . . . .	31
2.5.1 Der Gegenfeldanalysator mit zwei Gittern . . . . .	33
2.6 Quarzkristall-Mikrowaage (Schwingquarz) . . . . .	36
2.7 Breitbandmonitor . . . . .	38
<b>3 Charakterisierung des Gegenfeldanalysators</b>	<b>41</b>

3.1	Verifizierung des Sekundärelektronenpeaks und dessen Einfluss auf die Messung . . . . .	41
3.2	Entstehung der Sekundärelektronen . . . . .	44
3.3	Vergleich zwischen 2 und 4 Gitter GFAs . . . . .	46
3.3.1	Vergleich unterschiedlicher Beschaltungen des 4 Gitter GFAs . . . . .	48
3.3.2	Ionenoptik und Potentialverlauf im Gegenfeldanalysator . . . . .	51
3.4	Schnelle Neutrale . . . . .	52
3.5	Reproduzierbarkeit und der Einfluss vom Floatingpotenzial . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Mit Langmuirsonden kombinierte Analysen - Absolutmessungen</b>	<b>57</b>
4.1	Floating- und Plasmapotenzial . . . . .	57
4.2	Kalibration und Absolutmessungen . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Plasmaanalyse mit dem qualifizierten Messsystem</b>	<b>63</b>
5.1	Plasmaanalyse beim Ionenstrahlzerstäuben . . . . .	63
5.2	Stabilisierung und Optimierung einer IAD Quelle . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Weiterführende, kombinierte Prozessanalyse</b>	<b>77</b>
6.1	Vergleich Breitbandmonitor – Quarzkristallmikrowaage . . . . .	77
6.2	Analyse des reaktiven IBS-Beschichtungsprozesses . . . . .	85
6.2.1	Messung im Rezipienten . . . . .	86
6.2.2	Messung am Target . . . . .	88
6.2.3	Messung in der separat gepumpten Kammer . . . . .	89
6.2.4	Messung am Monitorsubstrat . . . . .	93
6.2.5	Fazit . . . . .	96
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>
	<b>Anhang</b>	<b>101</b>
	A. Parametersätze und Messaufbauten . . . . .	101
	B. Simulation einer Beschichtungsverteilung mit SRIM/TRIM . . . . .	103
	C. Messrauschen durch das Keithley Netzteil . . . . .	106
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>117</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Verhindern der Kanalbildung und Planieren mittels einer Stützquelle (lila = Beschichtungsteilchen, grün = Ionen). . . . .	5
1.2	IAD-Skizze . . . . .	6
1.3	Links: Prinzipskizze der APS Ionenquelle. Rechts: Blick von oben in die Quelle. . . . .	7
1.4	a) Denton CC-105 b) Funktionsweise einer gitterlosen, offenen Kathoden-Ionenquelle. Die Kathode (engl. cathode) wirkt gleichzeitig als Neutralisator. . . . .	9
1.5	Stoßkaskaden im IBS-Target . . . . .	10
1.6	Prinzipskizze einer Ionenquelle mit dreifachem Gittersystem. . . .	12
1.7	Schematische Darstellung des Ionenstrahlerstäubens. . . . .	13
1.8	Motivation an der Untersuchung einstellbarer und variabler Beschichtungsparameter. . . . .	14
2.1	Wichtige Emissionslinien beim Arbeiten mit Reaktivgas. Die mit einem Stern markierten Peaks entsprechen angeregten Argonzuständen. . . . .	18
2.2	Funktionsweise des Quadrupol Massenseparators. . . . .	22
2.3	Massenspektren an zwei unterschiedlichen IBS-Beschichtungsanlagen. Die den Massenzahlen zugehörigen, möglichen Atome und Moleküle finden sich in Tabelle 2.2. . . . .	23
2.4	Strom Spannungskennlinie einer zylindrischen Langmuirsonde. . . .	25
2.5	Graphische Bestimmung von $dI/dU(\ln(I_{Langmuir}))$ . . . . .	27
2.6	Schematischer Aufbau der planen Langmuirsonde (links) und die Ummantelung mit langem Schaft (rechts). . . . .	29
2.7	Vergleich von Langmuirsonden mit unterschiedlich langem Schaft. . .	30
2.8	Schematische Ansicht eines Gegenfeldanalystors mit vier Gittern. . . .	32
2.9	Typische GFA Messung (Strom Spannungskennlinie), bei der keine Elektronen durch ein entsprechendes Gegenfeld abgehalten werden. . . . .	33

2.10	Schematische Darstellung des verwendeten GFAs. . . . .	34
2.11	Strom-Spannungskennlinie (schwarz) und die daraus resultierende relative Ionenenergieverteilung (cyan). . . . .	36
2.12	Dickenscherschwungung eines Quarzkristalls. . . . .	37
2.13	Bestimmung des Transmissionsvermögens beschichteter Optiken in einer rotierenden Kalotte (links) mit einem handelsüblichen Spektrometer (rechts). . . . .	39
3.1	I-V Charakteristiken einer IBS-Quelle bei unterschiedlichen Beamspannungen (400 V, 500 V und 900 V) und einer angelegten Suppressorspannung von -100 V. Der Stromsprung im negativen Spannungsbereich (Sekundärelektronen) ist nahezu gleich groß wie der Offset. . . . .	42
3.2	Variation der Suppressorspannung von -80 V auf -65 V und die damit einhergehende Verschiebung des Sekundärelektronenpeaks. . . . .	43
3.3	Energieverteilung eines Gegenfeldanalysators der senkrecht über eine IAD Plasmaquelle gehalten ist und gekippt wurde. 0° ist dabei die direkte Sicht auf die Quelle, 90° ist senkrecht dazu und 135° bedeutet, dass der GFA weg von der Quelle schaut. . . . .	45
3.4	Die zur 3.3 gehörenden I-V Charakteristiken. . . . .	46
3.5	Aufbau des 4 Gitter (GFA 1) und 2 Gitter (GFA 2) Gegenfeldanalysators. . . . .	47
3.6	Vergleich der normierten Energieverteilungen vom 2 Gitter und 4 Gitter GFA. . . . .	48
3.7	Vergleich unterschiedlicher Beschaltungen des Gegenfeldanalysators mit vier Gittern. . . . .	49
3.8	Entstehung der unterschiedlichen Stromverläufe für negative Gegenspannungen. . . . .	50
3.9	Bereich zwischen Gitter und Kollektor mit einem möglichen Potenzialverlauf. . . . .	52
3.10	Auslösen von Sekundärelektronen am Suppressorgitter durch hochenergetische Ionen. . . . .	53
3.11	Messung mit GFA 1 und GFA 2 an drei nacheinander folgenden Messtagen bei leicht unterschiedlichen Positionen. . . . .	54
4.1	Bestimmung des Floating- und Plasmapotenzials im Ionenstrahl. . . . .	58
4.2	Bestimmung der Ionenenergieverteilungen mit und ohne Sauerstoff oberhalb eines Titantargets beim Ionenstrahlerzerstäuben. . . . .	61

5.1	Auswirkung der Lochblende auf das Auflösungsvermögen des Gegenfeldanalysators (oben) und die Möglichkeit zur Analyse des hochenergetischen Anteils (unten). . . . .	64
5.2	Änderung der Ionenenergieverteilung bei Variation der Sauerstoffzufuhr. . . . .	65
5.3	Änderung der Ionenenergieverteilung bei verschiedenen Drehwinkeln des Targets. . . . .	66
5.4	Unterschied der Ionenenergieverteilung oberhalb eines Zinktargets mit und ohne Sauerstoffzufuhr ( $h = 118$ nm). . . . .	68
5.5	Änderung der Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit des Abstandes zwischen GFA und Targetoberfläche. . . . .	69
5.6	Ionenflussdichte gemessen mit der planen Langmuirsonde. . . . .	74
5.7	Durchschnittsenergie der Ionen (bestimmt mit dem GFA) und die daraus resultierende Leistungsdichte (zusammen mit der Ionenflussdichte von der Langmuirsonde). . . . .	75
6.1	Analyse und Kontrolle des Beschichtungsprozesses zur Erhöhung der Stabilität. . . . .	78
6.2	Bestimmung des Offsets (a) und Toolingfaktors (b). . . . .	79
6.3	Schichtdickenunterschied zwischen BBM und korrigiertem Schwingquarz. . . . .	80
6.4	Unterteilung des Schichtdickenverhältnisses in einen stabilen und instabilen Zustand. . . . .	81
6.5	Einfluss falscher Dispersionsdaten auf den Schichtdickenunterschied zwischen korrigiertem Schwingquarz und BBM. . . . .	82
6.6	Korrektur der Schwingquarzdicken für Titandioxidschichten eines Wechselschichtsystems (HR 532). Die Schwingung ist ein Anzeichen für falsche Dispersionsdaten. . . . .	84
6.7	Messaufbau in einer IBS Beschichtungsanlage. . . . .	86
6.8	Messung des Sauerstoffgehaltes in der Kammer mit der Lambdasonde. . . . .	87
6.9	Entstehung einer Siliziumlinie (bei 278,8 nm) durch die Zugabe von Sauerstoff. . . . .	88
6.10	Abnahme der Gasmenge (Strom) von atomarem (O) und molekularem (O <sub>2</sub> ) Sauerstoff, sowie Stickstoffdioxid (NO <sub>2</sub> ) nach Reduktion der Sauerstoffzufuhr. . . . .	90

6.11	Zeitliche Verfolgung des N/NO (14/30) Verhältnisses während einer IBS Beschichtung unter Variation des Targetmaterials und der Gasflüsse. . . . .	91
6.12	Vergleich der Beschichtungsrate (BBM) mit der Lichtstärke (OES) gemessen in unmittelbarer Nähe der Targetoberfläche. . . . .	95
B.1	Winkelverteilung aller gesputterten Atome bei einem Ionenbeschuss auf ein TiO <sub>2</sub> Target unter 57° (0° bedeutet senkrecht zum Target). . . . .	104
B.2	Winkelverteilung der gesputterten Titanatome. . . . .	104
B.3	Entwicklung der Stoßkaskaden bei Variation des Ionenaufschlagwinkels (grün = Sauerstoffatom, blau = Titanatom, rot = Argonionen). . . . .	105
C.1	Schwebungsfrequenz durch Überlagerung der Messfrequenz und dem alternierenden Rauschen vom Keithley. . . . .	106

# Tabellenverzeichnis

2.1	Mögliche Elektronenübergänge für verschiedene detektierte Wellenlängen $\lambda$ . . . . .	19
2.2	Häufig vorkommende Massenzahlen (Atome und Moleküle) während einer IBS-Beschichtung. . . . .	23
3.1	Anzahl an Sekundärelektronen die den Kollektor bei unterschiedlichen Gegenfeldern erreichen . . . . .	50
4.1	Entwicklung des Floatingpotenzials unter Variation der Elektronenemission am Neutralisator. Die Elektronenanzahl wird über den Emissionsstrom $I_N$ geregelt und ist ein Vielfaches des Quellenstromes $I_Q$ . . . . .	57
4.2	Bestimmung der Ionenanzahl, Durchschnittsenergie und Leistungsdichte oberhalb eines Titantargets. . . . .	60
5.1	Quellenanalyse sortiert nach dem Signalrauschen (R), welches die Quellenstabilität widerspiegelt. . . . .	72
5.2	Quellenanalyse sortiert nach der Spannung an der Quelle. . . . .	72
5.3	Quellenanalyse sortiert nach der Spannung am Filament. . . . .	73
6.1	Die zu Abbildung 6.12 zugehörigen Beschleunigungs- und Fokussierspannungen ( $U_{\text{Beam}}$ und $U_{\text{Acc}}$ ). . . . .	94





# Abkürzungsverzeichnis

2Mat	.....	Zwei Materialien
3Mat	.....	Drei Materialien
BBAR	.....	Breitband-Antireflex
BBM	.....	Breitbandmonitor
BPF	.....	Bandpassfilter
CVD	.....	Chemical Vapour Deposition
Disp	.....	Dispersion
EBE	.....	Elektronenstrahlverdampfer
EH	.....	Error Handling
FC	.....	Faraday Cup
GFA	.....	Gegenfeldanalysator
HV	.....	Hochspannung
IAD	.....	Ion Assisted Deposition
IBS	.....	Ion Beam Sputtering
KPF	.....	Kurzpassfilter
MBE	.....	Molekularstrahlepitaxie
MCP	.....	Multikanalplatten
MS	.....	Massenspektrometer
mse	.....	mittlere quadratische Abweichung
O <sub>2</sub> -Sonde	.....	Nernst- bzw. Sauerstoffsonde
OES	.....	optische Emissionsspektroskopie
pv	.....	Peak to Valley
PVD	.....	Physical Vapour Deposition
QCM	.....	Quarzkristall-Mikrowaage
re-calc	.....	automatische Rekalkulierung
re-opt	.....	automatische Reoptimierung

rep .....	Repulsion
sccm .....	Standardkubikzentimeter
SEV .....	Sekundärelektronenvervielfacher
SIM .....	Simulator
specs .....	Spezifikationen
SRIM .....	The Stopping and Range of Ions in Matter
sup .....	Suppressor
TRIM .....	Transport of Ions in Matter
VIS .....	Visible

# Einleitung

Oft sind wir uns dessen gar nicht bewusst, aber zahlreiche moderne Alltagsgegenstände wie Smartphones, Tablets, Kameras und CDs (bzw. DVDs und BluRays) kämen ohne sie nicht aus: die optische Dünnschichttechnologie. Sie findet nicht mehr nur ausschließlich in komplexen Lasersystemen oder in der Forschung Anwendung, sondern ist z.B. für minimal invasive Operationen mit einem Endoskop, Internet über Glasfaserkabel, Stromgewinnung mit Solarzellen und vor allem für die topaktuelle Kommunikations- und Unterhaltungsindustrie unersetzlich. Bei jedem zeitgemäßen Gebrauchsgegenstand, der eine oder mehrere Linsen, Spiegel, Strahlteiler, Displays oder Fasern enthält, ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine optische Funktionsschicht auf mindestens einer der Komponenten aufgetragen worden.

Wie die Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten erahnen lässt, befinden sich solche Optiken mit Funktionsschichten selten in vollklimatisierten Räumen, sehr gut geschützt vor äußeren Einflüssen. Stattdessen werden sie in der Erde, im Wasser oder im Weltall verwendet und müssen über dem gesamten Globus verstreut, den örtlichen Wind- und Wetterbedingungen trotzen. Somit vereint die optische Dünnschichttechnologie unterschiedliche optische Funktionen wie z.B. das Entspiegeln einer Substratoberfläche mit mechanischen Eigenschaften wie z.B. Abriebfestigkeit. Optische Funktionsschichten müssen daher vielseitig und flexibel sein. Diese Arbeit bezieht sich auf die Prozesse zur Herstellung dünner optischer Funktionsschichten mittels der Gasphasenabscheidung mit ionengestützten bzw. ionenbasierten Verfahren. Dabei bilden meist mehrere aufeinander aufgebrachte Einzelschichten die eigentliche optische Funktion (wellenlängenabhängige Interferenzen), während einzelne Schichten bzw. Abschlusschichten den Abnutzungswiderstand oder die photokatalytische Aktivität erhöhen können. Diese Schichtstapel bestehen nicht selten aus mehr als hundert einzelnen Schichten die sich meist aus zwei alternierend aufgetragenen Materialien zusammensetzen. Um die Funktionalität des Schichtstapels zu gewährleisten, ist es u.a. von entscheidender Bedeutung, dass die Dicken und (optischen) Eigenschaften der einzelnen Schichten präzise eingehalten werden. Zu diesem Zweck werden Schichtdickenmonitore

eingesetzt, die der Überwachung und Abschaltung der Beschichtung dienen. Wegen stets steigender Ansprüche an die Funktionalitäten und Wirtschaftlichkeit erhöht sich auch die Komplexität der dünnen Schichten bei gleichzeitig verringerter Fehlertoleranz. Daher sind Anlagen- und Prozessschwankungen, die zu Verläufen oder Abweichungen führen (könnten), zu reduzieren und Schichtdickenfehler zu vermeiden bzw. rechtzeitig zu korrigieren. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit gilt es, die Beschichtungsraten und Gutausbeuten zu erhöhen sowie Ressourcen einzusparen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, geeignete Messmethoden und -sonden zu qualifizieren und gezielt zu kombinieren, damit ionenbasierte Beschichtungsprozesse präziser analysiert und kontrolliert werden können. Die Intention war, besagte Prozessschwankungen auf diese Weise zu reduzieren und Abweichungen und Fehler rechtzeitig zu erkennen.

Ausgangspunkt der Ionen- und Plasmaanalyse war dabei ein zwei Gitter Gegenfeldanalysator (GFA), der sich bereits für die relative Bestimmung von Ionenenergieverteilungen bewährt hat. Wegen ungeklärter Unterschiede zu Messungen mit vier Gitter Gegenfeldanalysatoren anderer Forschungsgruppen, erfolgte im ersten Schritt eine genaue Charakterisierung und Qualifizierung unterschiedlicher GFA-Aufbauten. Um die Möglichkeiten der Plasmaanalyse zu erhöhen und um die gemessenen, relativen Energieverteilungen in absolute umrechnen zu können, wurden im zweiten Schritt GFA- und Langmuirsonden kombiniert. Dieses zusammengeführte Messsystem ist anschließend zur Ionen- und Plasmaanalyse der ionenbasierten Beschichtungsprozesse eingesetzt worden. Da sich die bisherigen Plasmaanalysen beim Ionenstrahlzerstäuben auf die Charakterisierung der Ionenquellen begrenzten, galt es, grundlegende Erkenntnisse über das Plasma im Rezipienten und über dem Target zu erforschen. Abschließend sollte geklärt werden, ob der Gegenfeldanalysator zur direkten Stabilisierung und Optimierung einer Stützquelle beitragen kann.

Der Kern des zweiten Arbeitspaketes lag in der Kombination diverser, bereits erprobter Messsonden und -verfahren, um die Möglichkeiten der Prozessanalyse und -verfolgung zu erhöhen. Dabei sollten die eigentlichen Messsonden und -verfahren nicht zwingend verbessert, sondern durch die gezielten Kombinationen neue bzw. mehr Informationen über den Beschichtungsprozess erhalten werden, die zur Prozessverbesserung beitragen könnten. Kombiniert wurden dafür zwei Schichtdickenmonitore (Breitbandmonitor und Schwingquarz) sowie verschiedene Messsonden zur Analyse der reaktiven Abläufe im IBS Beschichtungsprozess (Massenspektrometer, optische Emissionsspektroskopie und Lambdasonde).

# 1 Beschichtungsverfahren

Je nach gewünschter Beschichtung können verschiedene Beschichtungsverfahren eingesetzt werden. Diese unterteilen sich grob in chemische und physikalische Gasphasenabscheidung. Wie die Namen schon sagen, wird das Beschichtungsmaterial hierbei aus der Gasphase gewonnen. Bei der chemischen Variante (engl. Chemical Vapour Deposition, kurz CVD) reagiert ein Gasgemisch im Rezipienten mit der z.B. erhitzten Oberfläche eines Substrates. Befinden sich flüchtige Feststoffkomponenten im Gasgemisch, werden sie an der Substratoberfläche abgeschieden und bilden die aufwachsende Schicht [1]. Bereits früh beobachtete z.B. Wilhelm Bunsen, dass bei der Zusammenführung von gasförmigen Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) abgesondert wurde [2]. Somit zeichnet sich das Verfahren des CVD dadurch aus, dass gasförmige Ausgangsverbindungen an einer Festkörperoberfläche reagieren und dabei mindestens eine als Feststoff haften bleibt. Um die (gleichmäßige) Schichtbildung zu fördern und die Beschichtungsrate zu erhöhen, ist es teilweise notwendig den Totaldruck, einzelne Partialdrücke oder die Temperatur im Rezipienten anzupassen [3]. Auch kann eine gezielte bzw. selektive Abscheidung mit fokussierten Elektronen- oder Ionenstrahlen generiert werden. Ein großer Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung besteht in der Möglichkeit auch komplexe dreidimensionale Körper oder Vertiefungen wie z.B. Hohlkörper homogen zu beschichten.

## 1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Anders als beim CVD wird bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition, kurz PVD) das Beschichtungsmaterial direkt in die Gasphase überführt, gelangt auf geradlinigem Weg zum Substrat und wächst entsprechend unverändert auf der Oberfläche auf. Komplizierte oder ungewollte chemische Reaktionen entfallen dadurch meist, setzen aber ein Vakuum voraus, damit die Beschichtungsteilchen ungehindert vom Entstehungsort der Gasphase zum

Substrat gelangen können. Eine klassische Methode hierfür stellt das Verdampfen [4] dar, bei dem die gewünschten Beschichtungsteilchen durch Erhitzen einer Lösung oder eines Festkörpers in die Gasphase überführt werden und am Substrat durch Kondensation das Schichtwachstum hervorrufen. Je nachdem, wie der Übergang in die Gasphase realisiert wird, unterscheidet man zwischen Thermischen Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen (EBE), Laserstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen oder Molekularstrahlepitaxie (MBE).

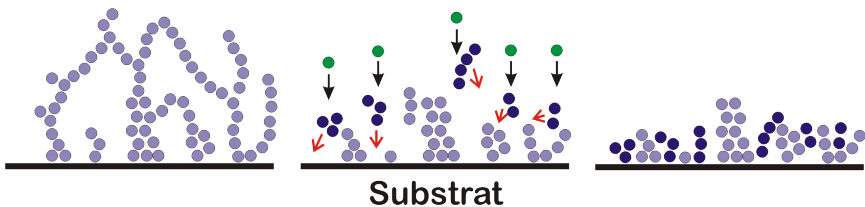
Eine weitere Möglichkeit besteht z.B. im Herauslösen von einzelnen Teilchen aus einem Festkörper. Dies kann unter anderem durch Ionen erfolgen, die mit hoher kinetischer Energie auf ein Target (der Festkörper) geschossen werden und durch den Aufprall oberflächennahe Atome heraus sprengen. Durch die hohe Geschwindigkeit beim Verlassen des Festkörpers fliegen die Atome nahezu ungestört zum Substrat und bleiben dort haften. Zwei bekannte Möglichkeiten bilden das Zerstäuben des Targets mit einem (mehreren) Ionenstrahl(en) oder einem Magneton [5].

Neben den in der Einleitung vorgestellten Anwendungsmöglichkeiten für die optische Dünnschichttechnologie werden PVD-Verfahren vermehrt dazu verwendet, um dünne metallische, Halbleiter oder chrombasierte Schichten aufzutragen. So dienen Chromverbindungen wie Chromnitrid CrN oder Chromvanadium CrVN zum Veredeln von Oberflächen (Rostsperr, Glanzeffekt oder härten) und metallische Schichten, meist Aluminium, u.a. als Spiegel bei der Lampenherstellung oder in der Unterhaltungsindustrie (z.B. bei Festplatten oder BluRay Discs). Halbleiter wie Silizium werden zur Herstellung komplexer Elektronikbauteile oder bei der Beschichtung von Wafern genutzt.

Dabei wird je nach Beschichtung eine speziell auf das Beschichtungsverfahren zugeschnittene Beschichtungskammer verwendet. Da zumeist ein niedriger Druck notwendig ist, bestehen sie aus einer Vakuumkammer (Rezipient) und einem normalerweise mehrstufigen Pumpensystem. Für den eigentlichen Beschichtungsprozess wird dann noch ein Substrathalter (Kalotte), eine Gaszufuhr und das Beschichtungsmaterial [6] benötigt. Letzteres liegt beim PVD in der Regel als Festkörper im Tiegel (Verdampfen) oder als Target (Zerstäuben) vor. Da das Einschmelzen der Tiegel während der laufenden Beschichtung variieren kann und die Sublimation z.B. von Siliziumdioxid abhängig von der  $\text{SiO}_2$ -Körnerstruktur und der damit einhergehenden Oberflächenbeschaffenheit ist, ist eine Verfolgung und Analyse mit verschiedenen Messsonden sinnvoll. Wird zusätzlich zur Verdichtung der aufwachsenden Schicht eine Plasmaquelle verwendet, so heißt es Ionengestützte Beschichtung (engl. Ion Assisted Deposition, kurz IAD)

## 1.2 Ionengestützte Beschichtung

Die für diese Arbeit genutzten Verdampfungsanlagen verwenden zum Erhitzen des Materials einen gebündelten Elektronenstrahl. Dazu werden Elektronen an einer Elektrode erzeugt und über starke elektromagnetische Felder auf das Beschichtungsmaterial geschossen. Durch die starke Abbremsung (Reibung) und Wechselwirkung der Elektronen im Material bildet sich große Hitze, die das feste Material zum Schmelzen und Verdampfen bzw. direkt zum Sublimieren bringt. Somit bildet sich oberhalb des Tiegels eine Wolke (Dampfkeule) der Beschichtungsteilchen, welche expandiert und große Teile des Rezipienten und die eigentliche Substrate erreicht. Um ein Wechselschichtsystem aufzutragen, werden z.B. alternierend zwei unterschiedliche Beschichtungsmaterialien in ihrem jeweils eigenen Tiegel verdampft bzw. sublimiert. Durch die enorme Ausdehnung der Teilchenwolke können auch große bzw. viele kleine Substrate über einfache Kalottenrotationen sehr gleichmäßig dick beschichtet werden. Ein weiterer Vorteil ist die hohe erreichbare Beschichtungsrate, was besonders bei großen Stückzahlen eine gute Wirtschaftlichkeit ermöglicht. Dadurch, dass die Teilchen aber nur über eine geringe thermische Energie verfügen (weniger als 1 eV), wird die aufwachsende Schicht nicht atomar plan, sondern es kommt zu unregelmäßigen Insel- und Kanalbildungen (poröse Schichten). Das kann zu Wassereinlagerungen in den Leerräumen führen, sobald die Kammer belüftet wird. Die Schichtstabilität nimmt ab, und die optischen Eigenschaften der Beschichtungen ändern sich. Um diesen ungewollten Effekten entgegenzuwirken, werden die Schichten mit schnellen Ionen beaufschlagt (siehe grüne Kreise in Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Verhindern der Kanalbildung und Planieren mittels einer Stützequelle (lila = Beschichtungsteilchen, grün = Ionen).

Diese übertragen einen Teil ihres Impulses auf die Atome und Moleküle der sich bildenden Schicht und erhöhen damit deren kinetische Energie. Mit der damit ge-

wonnenen, vergrößerten Mobilität der oberflächennahen Atome wird eine Planierung und somit eine Schließung der Kanäle und Leerräume generiert bzw. eine Kanalbildung vermieden. Die benötigten Ionen werden in einer Plasma- oder Ionenquelle erzeugt und über verschiedene Potenziale in Richtung der Substrate beschleunigt. Dieses Verfahren wird Ionengestütztes Beschichten (engl. Ion Assisted Deposition, kurz IAD) genannt, wobei typische Ionenenergien im Bereich zwischen 100 eV und 150 eV liegen. Der schematische Aufbau mit Verdampfertiegel (blau) und Stützquelle (rot) ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Da die Dichte, sowohl des Teilchenflusses innerhalb der Dampfkeule als auch des Ionenflusses aus der Stützquelle, nahe der Mittelsenkrechten am größten ist und zum Rand hin

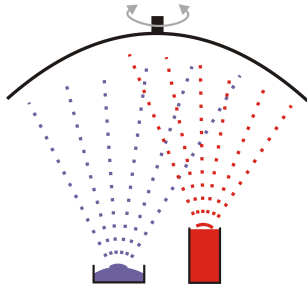


Abbildung 1.2: IAD-Skizze

abnimmt, sind die verwendeten Tiegel und Stützquellen asymmetrisch und nicht mittig in der Kammer angeordnet [7]. Durch die gekrümmte Form der Kalotte (schwarz) und die gleichmäßige Rotation wird somit eine homogene Beaufschlagung der Substrate und aufwachsenden Schichten über den gesamten Halter erzielt und die mögliche, gleichzeitig zu beschichtende Stückzahl bzw. Fläche erhöht.

Als Stützquelle können verschiedene Arten zum Einsatz kommen, die sich im Aufbau und Funktionsweise unterscheiden. Um aber ebenfalls große Flächen zu beaufschlagen, eignen sich beim Verdampfen vor allem offene Plasmaquellen. Diese unterscheiden sich von den geschlossenen u.a. dadurch, dass die Ionen nicht über ein Gittersystem sehr gerichtet beschleunigt werden, sondern über die in der Quelle vorherrschenden elektromagnetischen Felder. Zwei verschiedene, für diese Arbeit genutzte Stützquellen sollen nun näher beschrieben werden.

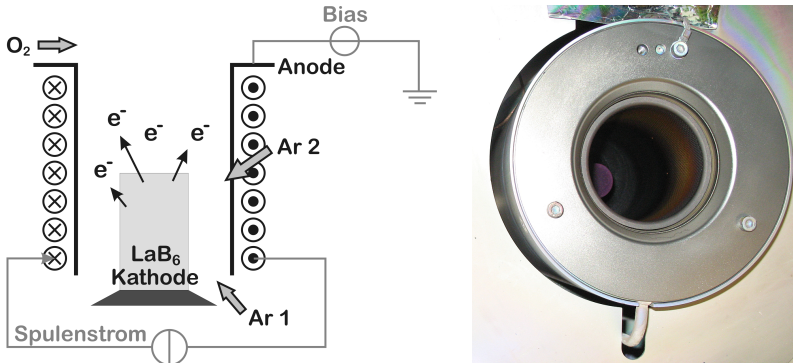
Als Stützquelle können verschiedene Arten zum Einsatz kommen, die sich im Aufbau und Funktionsweise unterscheiden. Um aber ebenfalls große Flächen zu beaufschlagen, eignen sich beim Verdampfen vor allem offene Plasmaquellen. Diese unterscheiden sich von den geschlossenen u.a. dadurch, dass die Ionen nicht über ein Gittersystem sehr gerichtet beschleunigt werden, sondern über die in der Quelle vorherrschenden elektromagnetischen Felder. Zwei verschiedene, für diese Arbeit genutzte Stützquellen sollen nun näher beschrieben werden.

### 1.2.1 Advanced Plasma Source

Die Advanced Plasma Source (erweiterte Plasmaquelle, kurz APS [8]) der Firma Leybold Optics GmbH wurde in Verbindung einer SYRUSpro 1100 Beschichtungsanlage (ebenfalls Leybold Optics [9]) verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Um ein Plasma zu generieren, wird über zwei ringförmige, feine Gaseinlässe die Quelle mit Argon gespült (Ar 1 und Ar 2) und der Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ ) Zylinder über einen innen liegenden Graphitheizstab bis zum Glühen erhitzt [10]. Die dadurch aus dem Zylinder austretenden Elektronen



werden über eine Gleichspannung zwischen Kathode (Heizer) und der wassergekühlten, rohrförmigen Anode (aus Kupfer) beschleunigt.



**Abbildung 1.3:** Links: Prinzipskizze der APS Ionenquelle. Rechts: Blick von oben in die Quelle.

Stoßen diese beschleunigten Elektronen auf Atome, können weitere freie Elektronen generiert werden (gemäß einer Glimmentladung). Liegen genügend schnelle Elektronen vor, so befindet sich das Plasma in einem stabilen Zustand. Wegen der normalerweise viel zu kurzen Flugzeit der Elektronen zwischen Kathode und Anode müssen sie mit einem Magnetfeld, das über eine außerhalb des Kupferrohres liegende Selenoidspule angelegt wird, auf eine Spiralbahn innerhalb der Stützquelle gezwungen werden. Dies erhöht die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Atomen und Elektronen und die Anzahl neuer, freier Elektronen.

Mit den resultierenden elektromagnetischen Feldern (Spule, Kathode und Anode) werden nicht nur die Ionen, sondern auch die Elektronen gleichermaßen aus der Quelle beschleunigt. Dies verhindert, dass sich Raumladungszonen außerhalb der Quelle bilden. Eine weitere Neutralisierung ist daher nicht notwendig. Insgesamt ergeben sich für die APS-Stützquelle folgende Regelgrößen:

- Heizstrom  $I_H$  und Heizspannung  $U_H$  des Heizers in dem LaB<sub>6</sub> Zylinder
- Spulenstrom  $I_{Coil}$
- Entladestrom  $I_D$  und Entladespannung  $U_D$  zwischen Kathode und Anode
- Biasspannung  $U_{Bias}$  zwischen Anode und Wand bzw. Substrathalter

- Gaszufuhr

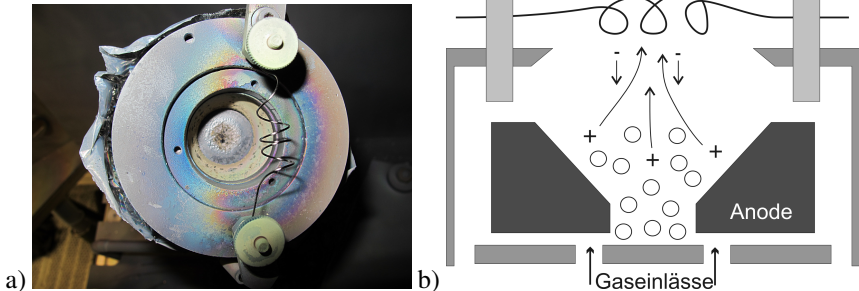
Über Variation der einzelnen Ströme und Spannungen lassen sich sowohl das Plasma als auch die Form der Plasmakäule beeinflussen. Durch Erhöhung des Spulenstroms lässt sich z.B. das Magnetfeld verdichten und somit die Plasmakäule verjüngen. Die Biasspannung hingegen ist bedeutend für die kinetische Energie der aus der Quelle beschleunigten Argonionen und deren Stützwirkung. Die Heizparameter sowie der Entladestrom und -spannung sind u.a. ausschlaggebend für die Anzahl an freien Elektronen, der Plasmastabilität und die Menge an erzeugten Ionen. Da allerdings häufig mehrere Parameter ineinandergreifen, ist stets nur eine schrittweise und fein dosierte Änderung empfehlenswert.

Zusätzlich zum Prozessgas (Argon) kann optional ein Reaktivgas (meist Sauerstoff,  $O_2$ ) am oberen Ende der Ringanode eingelassen werden. Dieses wird wegen der großen Plasmadichte innerhalb der Quelle und der damit verbundenen hohen Stoßwahrscheinlichkeit ebenfalls teilweise ionisiert bzw. angeregt [11] [12]. Die APS Stützquelle kann nicht ohne Inertgas betrieben werden, da ein zu hoher Sauerstoffgehalt im unteren Teil der Quelle zu einer Oxidation (Vergiftung) des Lanthanhexaborid Heizers führen würde.

### 1.2.2 Denton CC-105

Die Ionisierung erfolgt analog zur APS-Quelle über eine Gleichspannungs Glimmentladung (DC - Entladung) und Stöße zwischen freien Elektronen mit den zugeführten Gasatomen. Die hierfür notwendigen primären Elektronen werden aber nicht über einen Heizzyylinder sondern über einen Glühdraht oberhalb der Quelle zur Verfügung gestellt, welcher zusätzlich als Kathode dient (siehe Abbildung 1.4). Über das elektrische Feld zwischen dem Glühdraht und der ebenfalls seitlich der Quelle angeordneten Anode werden die Elektronen in die Quelle hinein gezogen, während die erzeugten Ionen in Richtung der Kathode beschleunigt werden. Durch die entgegengesetzte Bewegungsrichtung erhöhen sich die Elektronendichte in der Plasmaquelle und die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und Atome, wodurch mehr Ionen und neue freie Elektronen entstehen und das Plasma leichter aufrecht gehalten werden kann. Da sich der Heizdraht außerhalb der Quelle befindet und dieser Elektronen in alle Richtungen emittiert, werden positive Raumladungszonen ausgeglichen und ebenfalls ein quasi neutrales Plasma generiert. Der Heizdraht fungiert also zusätzlich als Neutralisator. Als Regelgrößen für die Denton CC-105 Stützquelle gelten:

- Filamentstrom des Heiz- bzw. Neutralisatorrahtes  $I_{\text{Filament}}$
- Quellenstrom  $I_{\text{Quelle}}$  zwischen den Elektroden
- Gaszufuhr



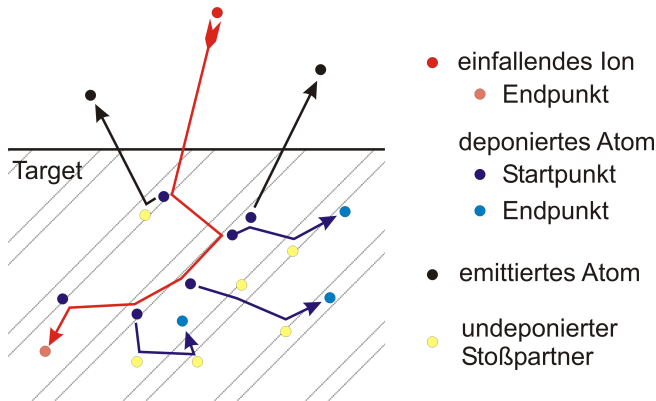
**Abbildung 1.4:** a) Denton CC-105 b) Funktionsweise einer gitterlosen, offenen Kathoden-Ionenquelle. Die Kathode (engl. cathode) wirkt gleichzeitig als Neutralisator.

Über die drei genannten Parameter stellt sich die kinetische Energie der Ionen bei etwa  $2/3 e \cdot U_{\text{Quelle}}$  ein [13]. Sowohl das Potenzial zwischen den Elektroden ( $U_{\text{Quelle}}$ ) als auch die Ionenanzahl ist abhängig von der zugeführten Gasmenge sowie dem Filament- und Quellenstrom. Da im Laufe einer Beschichtung der Durchmesser des Neutralisatorrahtes durch Verglühen stark abnimmt ist eine immer größere Filamentsspannung notwendig, um den Stromfluss sicher zu stellen. Dies verändert aber die Plasmaparameter, so dass ein schnelles Verglühen der Kathode vermieden werden sollte und eine Langzeitstabilitätsprüfung und Analyse verschiedener Messsonden empfehlenswert ist. Die Denton CC-105 ist in der Lage, ohne Inertgas und ausschließlich mit Prozessgas (z.B. Sauerstoff) zu arbeiten.

### 1.3 Festkörperzerstäubung

Wird beim ionengestützten Beschichten die Plasma- oder Ionenquelle nicht zum Verdichten der aufwachsenden Schicht verwendet, sondern zum Generieren einer Gaswolke aus einem Festkörper, so wird dies als Zerstäuben bezeichnet. Der Begriff Zerstäuben (engl. sputter) ist definiert als das Zerteilen einer Flüssigkeit oder

eines Festkörpers in größtenfalls staubfeine Partikel oder Tröpfchen. Dabei trifft für das eigentliche Beschichtungsverfahren das Synonym atomisieren besser zu, da die aus der Oberfläche eines Festkörpertargets gelösten Beschichtungsteilchen zumeist atomar vorliegen [14], seltener als Molekül und fast nie als größere Molekülketten oder -haufen. Das eigentliche Zerstäuben erfolgt durch hochenergetische Ionen eines reaktionsträgen, inerten Gases (zumeist Argon), die mit hoher Geschwindigkeit in das Targetmaterial geschossen werden. Durch eine Vielzahl von Stoßkaskaden (vereinfacht dargestellt in Abbildung 1.5), die sich je nach Ionenenergie über mehrere Nanometer im Festkörper erstrecken können, werden auch oberflächennahe Atome in Richtung des Targetrandes beschleunigt (siehe Anhang B). Ist nun deren anteilhafte kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche größer als das Oberflächenbindungspotenzial des Materials, so werden sie aus dem Festkörper emittiert. Je nach Energie, Art und Auftreffwinkel der Ionen und des Targetmaterials liegt die Sputterrate (die Anzahl an emittierten Atomen pro einfallendes Ion) in der Regel bei unter eins bis ca. drei (siehe auch die Theorie vom Sputtern von amorphen und polykristallinen Targets [14]).



**Abbildung 1.5:** Stoßkaskaden im IBS-Target

Die Gesamtheit der vom Target emittierten Atome, die sich innerhalb des Rezipienten ausbreiten, bezeichnet man als Sputterkeule. Diese expandiert wegen der hohen kinetischen Energie der einzelnen Atome nicht wie beim thermischen Verdampfen, sondern fliegt analog der Bewegungsrichtung seiner Bestandteile linear von der Targetoberfläche. Die größte Teilchenflussdichte befindet sich meist im

Bereich der Targetnormalen und nimmt mit steigendem Winkel mäßig bis stark ab. Dies beschränkt die Substrat- bzw. Probenausmaße auf eine Größe verhältnismäßig zur Targetoberfläche.

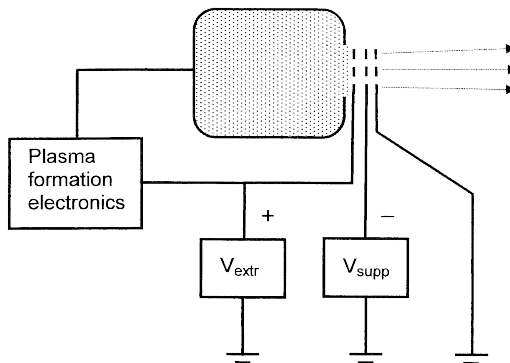
Zur Erzeugung der schnellen Ionen stehen verschiedene Quellentypen zur Auswahl. Ist eine besonders flache Bauweise gewünscht, so eignet sich das Magnetron Sputtern [15] hervorragend. Dabei wird das Target zugleich als Kathode und der Substrathalter als Anode verwendet. Durch seitliche bzw. hinter dem Target angeordnete Magnete werden Elektronen im entstandenen elektromagnetischen Feld (wie bei der APS-Stützquelle) beschleunigt und auf eine Spiralbahn (Selektorbahn) gezwungen. Durch Stöße mit den Argonatomen werden diese ionisiert und neue freie Elektronen generiert, bis ein stabiles Plasma vor dem Festkörpertarget brennt. Da die zu den Elektronen verhältnismäßig langsamen Ionen nahezu ausschließlich dem elektrischen Feld folgen, werden sie in Richtung Kathode beschleunigt und zerstäuben das Target.

Ist eine Festkörperzerstäubung gewünscht, ohne dass ein Plasma vor dem Target gezündet wird, z.B. um eine Wechselwirkung mit dem Target zu vermeiden oder auch die Verwendung nicht leitender (bzw. weniger stark leitende) Targets zu ermöglichen, so muss eine Ionenquelle separat an die Beschichtungskammer geflanscht werden.

## 1.4 Ionenstrahlzerstäuben

Auch hier erfolgt die Ionisation eines Inertgases (z.B. Argon) hauptsächlich durch Stöße zwischen freien Elektronen und den Gasatomen in einem außerhalb des Beschichtungsraumes befindlichen Quarzrohrs (runde Quelle) oder Quarztubus (rechteckige Quelle). Um die zur Aufrechterhaltung des Plasmas notwendigen freien Elektronen sowie Stoßionisationen zu erzielen, wird von außerhalb des Quarzkörpers ein elektromagnetisches Wechselfeld z.B. über einen Plattenkondensator oder eine Spule angelegt [16]. Das Wechselfeld sorgt für eine starke alternierende Beschleunigung der leichten Elektronen und regt sie damit zur Schwingung an. Da das elektromagnetische Feld zum Erzeuger hin zunimmt (Spule bzw. Plattenkondensator), wird die auf die Elektronen ausgeübte beschleunigende Kraft zum Rand des Quarzbehälters größer. Somit werden alle Elektronen, die auf den Rand zufliegen und dann durch das wechselnde Feld abgestoßen werden, immer stärker abgestoßen als angezogen. Dies verhindert, dass Elektronen den Plasmaraum verlassen können, was die Elektronendichte und somit die Zahl der

Stöße mit den Gasatomen erhöht. Die deutlich schwereren, erzeugten Ionen können diesem Wechselfeld (ab etwa 50 kHz) nicht folgen und verbleiben nahezu unverändert in ihrer Bewegung. Die Extraktion der Ionen erfolgt über ein Gittersystem aus zumeist drei hintereinander angelegten Gittern (siehe Abbildung 1.6). Das erste Gitter (Extraktionsgitter,  $V_{\text{extr}}$ ) wird zusammen mit dem Quarzkörper und einer rückseitigen Deckplatte auf ein positives Hochspannungspotenzial (kurz HV) gebracht. Diese Spannung bestimmt die spätere kinetische Energie der Ionen und liegt häufig im Bereich mehrerer hundert bis hin zu wenigen tausend Volt. Da die Ionen über die durch die Löcher hereinragenden elektrischen Feldlinien die Quelle in einen Raumwinkel von nahezu  $180^\circ$  verlassen würden, müssen sie in Richtung des Targets fokussiert werden, um unter anderem ein Zerstäuben der Kammer und Anlagenteile zu vermeiden.

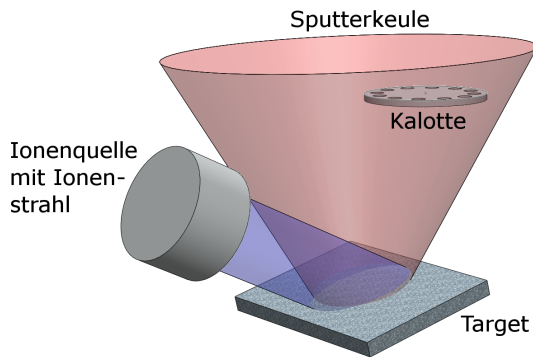


**Abbildung 1.6:** Prinzipskizze einer Ionenquelle mit dreifachem Gittersystem [17].

Dies erfolgt über das zweite (mittlere,  $V_{\text{supp}}$ ) Gitter, welches sich auf einem negativen Potenzial von einigen hundert Volt befindet. Dieses verhindert zudem, dass das Gittersystem selbst abgetragen und in die auf den Substraten aufwachsende Schichten mit eingebunden wird. Um die Bündelung der Ionen zu vervollständigen und eine nach außen neutrale Quelle zu erschaffen, wird das dritte (kammerseitige) Gitter auf Wand bzw. Massepotenzial gelegt. Die einzelnen Gitter bestehen typischerweise aus Titan, haben zueinander einen Abstand im Bereich von 1 mm, die Lochöffnungen liegen im Verhältnis 4-3-4 [18] und betragen daher häufig 4-3-4 mm. Wegen der Fokussierung, Bündelung und zielgerichteten Beschleu-

nigung der Ionen mittels des Gittersystems wird dieses Beschichtungsverfahren als Ionenstrahlzerstäuben (engl. Ion Beam Sputtering, kurz IBS) bezeichnet. Die schematische Darstellung des Prinzips der Beschichtung mit einer Ionenquelle und Festkörperzerstäubung ist in Abbildung 1.7 gezeigt.

Im Verhältnis zum thermischen Verdampfen weist das Beschichten mittels Ionenstrahlzerstäuben eine deutlich kleinere Beschichtungsrate auf (je nach Ionenquelle etwa um den Faktor 2-5), bei gleichzeitig verringerter maximaler Beschichtungsfläche. Da die Ionenquellen sehr stabil laufen, sich während einer Beschichtung nur äußerst wenig an der Targetoberfläche ändert und somit die Anzahl, Richtung und Energie der emittierten Atome nahezu konstant ist, wächst die Schicht sehr gleichmäßig auf. Im Zusammenhang mit der geringen Beschichtungsrate lassen sich so auch extrem dünne Schichten (wenige nm) sehr präzise abscheiden. Dies ermöglicht im Vergleich zum IAD komplexere Beschichtungen.



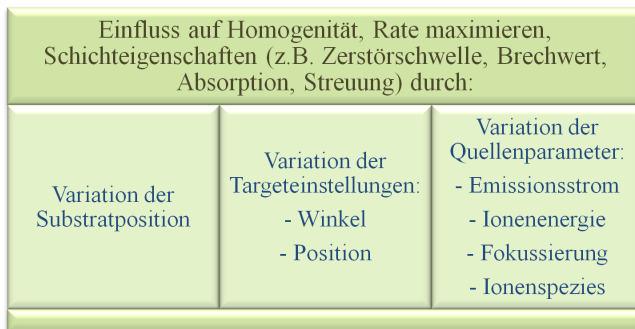
**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung des Ionenstrahlzerstäubens.

Um Wechselschichten zu realisieren, muss das Target aus einem Halter mit verschiedenen Materialien bestehen, welche abwechselnd in den Ionenstrahl gefahren werden. Dazu können die einzelnen Festkörperblöcke z.B. würfelförmig an einer Drehachse angebracht werden oder sich nebeneinander auf einer Verfahreinheit befinden. Letzteres hat den Vorteil, dass auch das gleichzeitige Zerstäuben zweier Materialien und folglich das Auftragen von Mischschichten [19] erfolgen kann. Dies ermöglicht das Einstellen eines beliebigen Brechwertes zwischen denen der beiden beteiligten Feststoffe und das Beschichten sogenannter Rugate-Filter [20].

Zur Kontrolle der Beschichtung eignen sich vor allem die reaktiven Prozesse auf und in bzw. in unmittelbarer Nähe oberhalb der Targetoberfläche [21]. Dort kommt es durch den Zusammenstoß zwischen den hochenergetischen Ionen und dem Target- bzw. Beschichtungsmaterial zu zahlreichen Wechselwirkungen wie z.B. der Anregung oder Ionisation der emittierten Atome. Hierzu gibt es verschiedene Modelle, die zusätzlich unter [22] (das bindungsbrechende Modell, engl. Bond Breaking Model) und [23] (Arbeitsfunktionenmodell, engl. Work Function Model) nachgelesen werden können.

### 1.4.1 Motivation der Prozessanalyse und -kontrolle

Wie bei jedem Beschichtungsverfahren wird selbstverständlich auch beim Ion Beam Sputtering stets eine Optimierung/Perfektionierung angestrebt, die sich hauptsächlich auf eine ideal verteilte, homogene Schichtdicke auf dem Substrat bei nur minimal kleinen, negativen Eigenschaften wie Absorption, Streuung oder laserinduzierte Zerstörschwelle bezieht. Leider führen nicht alle Einstellungsmöglichkeiten (siehe Abbildung 1.8) zu Verbesserungen aller Eigenschaften.



**Abbildung 1.8:** Motivation an der Untersuchung einstellbarer und variabler Beschichtungsparameter.

So kann z.B. eine Verschiebung der Substratposition eine erhöhte Rate hervorbringen, aber die Homogenität verschlechtern. Daher haben z.B. die Position der Substrate und des Targets, sowie die Quelleneinstellungen zur Plasmagenerierung - wie etwa Ionenenergie und Emissionsstrom - einen starken Einfluss auf die sich



bildende Dünnschicht. Die Beschichtungsrate und die Homogenität sind zudem sehr stark vom gewählten Targetwinkel abhängig. Schon kleine Variationen bei den einstellbaren Parametern können zu einer großen Änderung in der Schicht führen. Zwar ist das ionengestützte Beschichten ein sehr stabiles Verfahren, aber im Verlaufe zahlreicher Beschichtungen können sich sehr schleichend Abweichungen einstellen durch:

- Bildung von Tälern (Erhöhung der Welligkeit) der Targetoberfläche
- Beschichten des Gittersystem und dadurch Änderung der Lochgeometrie und Emissionseigenschaften
- Erhöhung der Rauigkeit der Targetoberfläche
- Beschichtung der Kammer, was die Potenziale (vor allem das des Hintergrundplasmas) verändern kann
- Targetwechsel
- Zu starke Hitzeeinwirkung, was zu einer (dauerhaften) Verbiegung der Gitter und zu veränderten Ionenstrahlcharakteristiken führen kann

Somit ist eine Verfolgung des Beschichtungsprozesses mittels Ionenstrahlzerstäuben (bzw. ionengestützte Verfahren) mit diversen Messsonden über die Zeit oder zum eigentlichen Einfahren empfehlenswert.



## 2 Die verwendeten Messkonzepte

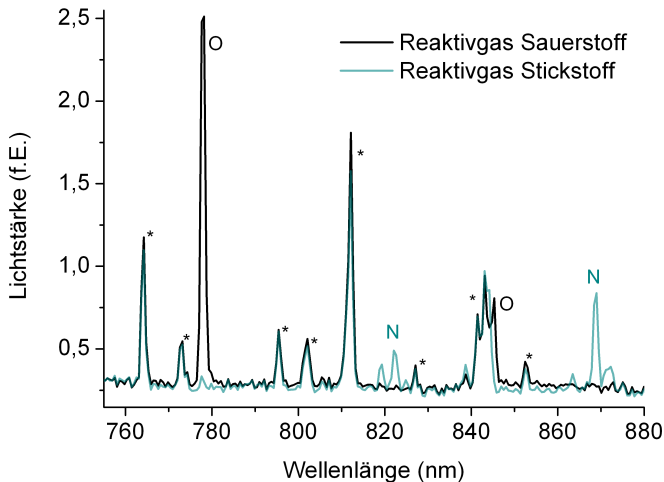
Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen zur Analyse und Kontrolle der verschiedenen Beschichtungsverfahren wurden mit verschiedenen, einzelnen oder kombinierten Messkonzepten durchgeführt. Sie dienen hauptsächlich der Prüfung der Dicke der aufwachsenden Schichten, der Untersuchung der Gaszusammensetzung und der Betrachtung geladener Teilchen. Mit der Zusammenführung unterschiedlicher Messsysteme sollen Zusammenhänge der genannten Bereiche geklärt werden (z.B. Schichtwachstum im Vergleich zu Partialdrücken). Dabei wurde zur Bestimmung der Schichtdicke die Quarzkristall Mikrowaage und der optische Breitbandmonitor genutzt. Zur Messung der geladenen Teilchen (hauptsächlich ionisierte Atome) wurden diverse Langmuirsonden und Gegenfeldanalysatoren eingesetzt, und zur Analyse des Prozessgases kamen ein Massenspektrometer, eine Sauerstoffsonde und die optische Emissionsspektroskopie zum Einsatz.

### 2.1 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein Verfahren der Atomspektroskopie und nutzt das Prinzip, dass ein zuvor angeregtes Elektron eines Atoms oder Moleküls, beim Übergang zu niedrigeren Energieniveaus eine für das chemische Element charakteristische elektromagnetische Strahlung aussendet. Die optische Emissionsspektroskopie kann daher überall dort eingesetzt werden, wo es auf Grund von Anregung zur Photonenemission kommt. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Elektron z.B. durch Stöße, Vibrationen, Wärme oder elektromagnetische Felder angeregt wurde. Bei den vorgestellten Beschichtungsprozessen erfolgt die An- und Abregung innerhalb der Stütz- oder Sputterquelle, in den Ionenstrahlen oder beim Auftreffen der hochenergetischen Teilchen auf das Target (IBS [24] und [25], Magnetron [26]). Infolgedessen lassen sich die Quellenstabilität, die zugeführten Gasmengen [27] und der Reaktivprozess auf dem Target spektroskopisch verfolgen.

Hierzu wird die generierte Strahlung über ein Linsensystem und Faseroptiken zu einem Spektrometer (hier: Ocean Optics, HR 4000CG-UV-NIR) außerhalb des Rezipienten geleitet und dort analysiert. Nicht nur, dass sich so die detektierten charakteristischen Linien und Kontinua exakt den einzelnen Atomen und Molekülen zuordnen lassen, so ist es ferner möglich, einen relativen Vergleich über die Strahlungsstärke als Indiz für die Häufigkeit der angeregten Zustände zu erhalten [28].

Die zur Analyse wichtigsten Emissionslinien beim Beschichten mit Reaktiv- und Prozessgas sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Dabei handelt es sich um zwei IBS-Beschichtungen mit Argon als Sputtergas (mit einem Stern markierte Linien) und je einmal Sauerstoff (schwarze Linie, Peaks mit O gekennzeichnet) und Stickstoff (grün, N) als Reaktivgas.



**Abbildung 2.1:** Wichtige Emissionslinien beim Arbeiten mit Reaktivgas. Die mit einem Stern markierten Peaks entsprechen angeregten Argonzuständen [29].

Die zu den dargestellten Emissionslinien zugehörigen möglichen Elektronenübergänge können der Tabelle 2.1 entnommen werden. Wegen des Auflösungsvermögens des Spektrometers von etwa 0,5 nm bis 1 nm kommen für einige Emissionslinien unterschiedliche Elektronenübergänge wie z.B. beim Sauerstoffatom (777,194 nm, 777,417 nm, 777,539 nm) in Frage. Hier erfolgt keine Aufspaltung

der einzelnen Linien. Weitere Emissionslinien z.B. von Argon sind unter [30] und [31] zu finden.

$\lambda$	möglicher Übergang				
nm	A	nm	Konfiguration	Term	$J_i - J_k$
777,5	O	777,194	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s -$ $2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^5S^\circ - {}^5P$	2 - 3
		777,417			2 - 2
		777,539			2 - 1
811	Ar	810,369	$3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{3/2}) 4s -$ $3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{3/2}) 4p$	$[{}^3/2]^0 - [{}^3/2]$ $[{}^3/2]^0 - [{}^5/2]$	1 - 1
		811,531			2 - 3
841	Ar	840,821	$3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{1/2}) 4s -$ $3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{1/2}) 4p$	$[{}^1/2]^0 - [{}^3/2]$	1 - 2
842,5	Ar	842,465	$3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{3/2}) 4s -$ $3s^2 3p^5 ({}^2P^\circ_{3/2}) 4p$	$[{}^3/2]^0 - [{}^5/2]$	1 - 2
845	O	844,625	$2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3s -$ $2s^2 2p^3 ({}^4S^\circ) 3p$	${}^3S^\circ - {}^3P$	1 - 0
		844,636			1 - 2
		844,676			1 - 1
868,5	N	868,028	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s -$ $2s^2 2p^2 ({}^3P) 3p$	${}^4P - {}^4D^\circ$	$5/2 - 7/2$
		868,340			$3/2 - 5/2$
		868,615			$1/2 - 3/2$

**Tabelle 2.1:** Mögliche Elektronenübergänge [32] für verschiedene detektierte Wellenlängen  $\lambda$ .

Abhängig vom verwendeten Targetmaterial und Reaktivgas können weitere Linien und kontinuierliche Spektren beim Beschuss mit hochenergetischen Ionen direkt oberhalb bzw. auf der Oberfläche des IBS-Targets beobachtet werden. Scharf begrenzte Linien gehören dabei stets zu angeregten Atom- bzw. Ionenzuständen, während breite Kontinua, auf Grund der starken Wechselwirkung, mehratomigen Molekülen und dem Festkörper zugeordnet werden können. Da es sich um einen reaktiven Plasmaprozess handelt, können sich die Zustände der Anregung und Abregung unter Plasmaeinwirkung [33] oder in Abhängigkeit der Gaszufuhr ändern, was eine zusätzliche indirekte Kontrolle der Prozessgase ermöglicht. Zum direkten Vergleich der Sauerstoff Emissionslinien kann z.B. die Sauerstoffsonde genutzt werden.

## 2.2 Sauerstoffsonde

Die Sauerstoffsonde ( $O_2$ -Sonde) ist eine Nernstsonde (benannt nach Walther Nernst) ähnlich der Lambdasonde bei Kraftfahrzeugen. Kernstück ist ein Festelektrolytsensor aus  $ZrO_2$ , das auf eine Temperatur zwischen  $650\text{ °C}$  und  $700\text{ °C}$  erhitzt wird. Durch die hohe Temperatur kann das Zirkonium(IV)-oxid Sauerstoffionen elektrolytisch transportieren (verwendete Vakuumsonde ist die XS22.32H-140 von ZIROX). Befinden sich unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen auf den beiden gegenüberliegenden Messeiten des Festelektrolytsensors entsteht ein  $O_2$ -Fluss zum Bereich der niedrigeren Sauerstoffkonzentration, wodurch sich am Sensor eine messbare Potenzialdifferenz einstellt. Die Moleküle werden zur Messung durch gasdurchlässige Elektroden an den Seiten des Elektrolyts über Elektronenstoß ionisiert.

Bei der Verwendung in Vakuumkammer bedeutet es, dass der Festelektrolytrohrsensor einseitig von der Umgebungsluft umspült wird und sich auf der anderen Seite das Vakuum befindet. Die Potenzialdifferenz  $U$  lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung 2.1 [34] bestimmen. Bei zu geringen Drücken muss das Spannungs-Partialdruckverhältnis aber empirisch ermittelt und korrigiert werden, da die Gleichung nur für isotherme Elektroden gilt.

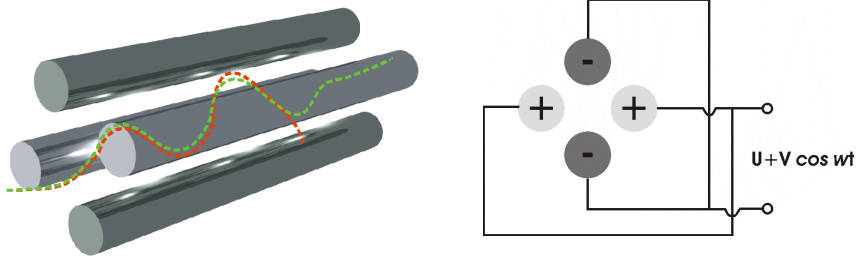
$$U = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{O_2} (\text{Atmosphäre})}{p_{O_2} (\text{Messgas})} \quad (2.1)$$

Mit der molaren Gaskonstante  $R = 8,31\text{ J}/(\text{mol K})$ , der Faraday-Konstante  $F = 9,64 \cdot 10^4\text{ C}/\text{mol}$ , der Temperatur  $T$  in Kelvin sowie den Partialdrücken  $p_{O_2}$  der Umgebungsluft und des Messgases.

Ein großer Vorteil der Sauerstoffsonde liegt in der hohen Messgeschwindigkeit und der einfach zu realisierenden, computergestützten Auslesung und Auswertung. Die logarithmische Abhängigkeit führt aber bei der Umrechnung von der gemessenen Spannung zum Sauerstoffpartialdruck zu einer exponentiellen Verstärkung des Messrauschens. Hier gilt, dass eine stabile und exakte Spannungsmessung Voraussetzung für eine gute Partialdruckbestimmung ist. Ist nicht nur der Sauerstoffpartialdruck im Rezipienten von Interesse, sondern etwa die Gaszusammensetzung, so ist die zusätzliche Analyse z.B. mit dem Massenspektrometer notwendig.

## 2.3 Massenspektrometer

Seit der britische Chemiker William Prout im frühen 19. Jahrhundert postuliert hat, dass jedem Atom eine bestimmte, definierte Masse zugeordnet werden kann [35], wurden Verfahren erforscht, unterschiedlichste Teilchen in der Gasphase zu analysieren, zu separieren und nachzuweisen. Bereits früh wurde erkannt, dass die Masse jedes Atoms ein ganzzahliges Vielfaches der Masse von Wasserstoffatomen ist [36]. Aber erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts gelang es J. J. Thomson nach zahlreichen Experimenten mit elektromagnetischen Feldern Kathodenstrahlen in Vakuumröhren abzulenken und korrekte Zusammenhänge zwischen Masse, Geschwindigkeit und Ablenkradius aufzustellen [37]. Als Erweiterung gelang ihm 1913, die mittels dieser Röhre (Massenspektroskop) separierten positiven Ladungen qualitativ und quantitative mit der Belichtung von Fotoplatten [38] genau zu analysieren. Da ungeladene Teilchen in der Gasphase nicht abgesondert werden können, ist das Prinzip dieser Massenseparation bis heute erhalten geblieben. Zunächst wird das zu untersuchende Gasgemisch teilweise ionisiert, die geladenen Atome und Moleküle herausgeführt und über ein elektromagnetisches Feld separiert, um anschließend mit einem Detektor nachgewiesen zu werden [39]. Beim verwendeten Massenspektrometer (SPM 200, Pfeiffer Vacuum) werden die zu analysierenden Teilchen der Gasphase zunächst durch eine Ionisationseinheit mit zwei Elektroden geleitet. Dort werden sie über Stöße mit erzeugten und quer zu ihrer Flugbahn beschleunigten Elektronen ionisiert. Anschließend gelangen diese positiv geladenen Atome bzw. Moleküle über eine Ionenoptik und eine Lochblende in den Quadrupol-Separator [40] bestehend aus vier langen Metallstangen (siehe Abbildung 2.2). An diese werden jeweils paarweise (gegenüberliegend) definierte Spannungen angelegt, um die Ionen entsprechend ihres Masse-Ladungsverhältnisses zu filtern. Ist das Verhältnis nicht korrekt, so können die Ionen dem elektrischen Feld nicht passend folgen und treffen auf die Metallelektroden, werden dort neutralisiert und können nicht mehr nachgewiesen werden (rote gestrichelte Linie). Dabei dient ein Wechselfeld ( $V \cdot \cos \omega t$ ,  $V$  = Spannungsamplitude,  $t$  = Zeit und  $\omega$  = Kreisfrequenz) als Filter für Ionen mit zu großem Masse-Ladungsverhältnis ( $m/e$ ) und ein Gleichspannungsfeld ( $U$ ) als Filter für Ionen mit zu geringem  $m/e$  Verhältnis. Als Detektor fungiert wahlweise ein Faraday Cup (FC) oder ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Der gemessene Strom ist dann proportional zu der Anzahl an detektierten Ionen mit vorgegebenem  $m/e$  Verhältnis.



**Abbildung 2.2:** Funktionsweise des Quadrupol Massenseparators.

Das verwendete Quadrupol Massenspektrometer ermöglichen den Nachweis von ionisierten Atomen und Molekülen bis zu einer Massenzahl von 200. Dazu wird nach den Gleichungen 2.2 und 2.3 [41] die Elektroden Spannungen durchgeföhren und am Detektor zu jedem Masse-Ladungs-Verhältnis ein Stromfluss, dessen Größe proportional zu der Ionenanzahl ist, gemessen.

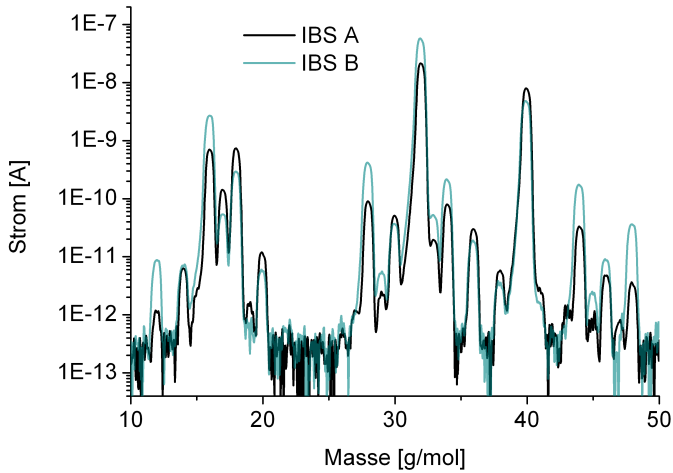
$$U = 1,212 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{A} \cdot \text{s}} \cdot M \cdot r_0^2 \cdot f^2 \quad (2.2)$$

$$V = 7,223 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{A} \cdot \text{s}} \cdot M \cdot r_0^2 \cdot f^2 \quad (2.3)$$

$M$  ist die dimensionslose Massezahl der zu separierenden Ionen,  $r_0$  ist der Feldradius (max. Schwingungsamplitude) und  $f$  die Frequenz des Filters. So ermöglicht das Massenspektrometer nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Analyse der Gaszusammensetzung (siehe dazu als Beispiel Abbildung 2.3), vorausgesetzt, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit der einzelnen Atome und Moleküle exakt bekannt ist. Zudem ist die Kenntnis über die Dissoziationswahrscheinlichkeit und -produkte sowie die relative Häufigkeit notwendig. Hier liefert der Hersteller über empirisch ermittelte Korrekturfaktoren zusammen mit einer Auswerte- und Auslesesoftware gute Lösungen.

Vor allem die zeitliche Änderung der Gaszusammensetzung ermöglicht eine gute Verfolgung von Schwankungen beim Beschichtungsablauf.





**Abbildung 2.3:** Massenspektren an zwei unterschiedlichen IBS-Beschichtungsanlagen. Die den Massenzahlen zugehörigen, möglichen Atome und Moleküle finden sich in Tabelle 2.2.

Masse (g/mol)	Atom/Molekül	Masse (g/mol)	Atom/Molekül
12	C	32	O <sub>2</sub>
14	N / CH <sub>2</sub>	34	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
16	O / CH <sub>4</sub>	36	<sup>36</sup> Ar
17	OH	38	<sup>38</sup> Ar / C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
18	H <sub>2</sub> O	40	Ar / C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
20	Ar <sup>++</sup>	44	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> O / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
28	N <sub>2</sub> / CO	45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> / <sup>15</sup> N <sup>14</sup> N	47	NO <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
30	NO / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	O <sub>3</sub>

**Tabelle 2.2:** Häufig vorkommende Massenzahlen (Atome und Moleküle) während einer IBS-Beschichtung.

## 2.4 Langmuirsonde

Wird ein Gas über eine Temperatur von ca. 1000 K erhitzt, was einer thermischen Energie der Gasbestandteile von etwa 0,1 eV entspricht, werden zunehmend Moleküle dissoziiert und Atome ionisiert [42]. Langmuir definierte 1929 dieses heiße, teilweise ionisierte und somit elektrisch leitfähige Gas als 4. Aggregatzustand und hat es auf den Namen „Plasma“ getauft. Zur Untersuchung verschiedener Plasmen nutzte er leitfähige Messspitzen [43], die später nach ihm benannt wurden (Langmuir-Sonden). Damit war es ihm nicht nur möglich, unterschiedliche Potenziale und Stromflüsse im Plasma zu charakterisieren, er konnte auch die Plasmaschwingungen und die Abschirmlänge (Debye Abstand [44]) von Überschussladungen bestimmen. Der Debye-Abstand bzw. Debye-Radius bezeichnet die charakteristische Länge, bei der ein Potenzial einer lokalen Ladung auf das  $1/e$  Fache abfällt und errechnet sich z.B. für Elektronen nach

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} = 1,86 \cdot 10^{13} \frac{\text{s}}{\sqrt{\text{kg m}^3}} \cdot \sqrt{\frac{k_B T_e}{n_e}} \quad (2.4)$$

mit der Elektronentemperatur  $T_e$  (in Kelvin), der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Elektronendichte  $n_e$  mit der Anzahl an Elektronen pro Kubikmeter.

Um die verschiedenen Plasmakenngrößen zu erhalten, wird mit der Langmuirsonde eine Potenzialrampe gefahren und der zugehörige Stromfluss gemessen (siehe Abbildung 2.4). Dieser unterteilt sich, wie in der Abbildung zu sehen, in drei grundlegende Bereiche. Ist die angelegte (negative) Spannung niedriger als die Elektronenenergie, so gelangen ausschließlich Ionen an die Sonde. Ist die Spannung größer als die Ionenenergie, so wird das Messsignal völlig von einem Elektronenfluss bestimmt. Im mittleren Bereich kommt es zu einer Überlagerung von positiven und negativen Ladungsträgern. Somit setzt sich die Stromkurve (gestrichelte Linie) aus einem Elektronen- und Ionenteil (durchgezogene Linie) zusammen der genauer unter [45] vorgestellt wird.

Je nach Sondengeometrie erhält man eine andere, charakteristische Messkurve und man kann unterschiedliche Plasmakenngrößen bestimmen. Im Folgenden soll die zylindrische (kurz) und die plane, runde Geometrie genauer vorgestellt werden.

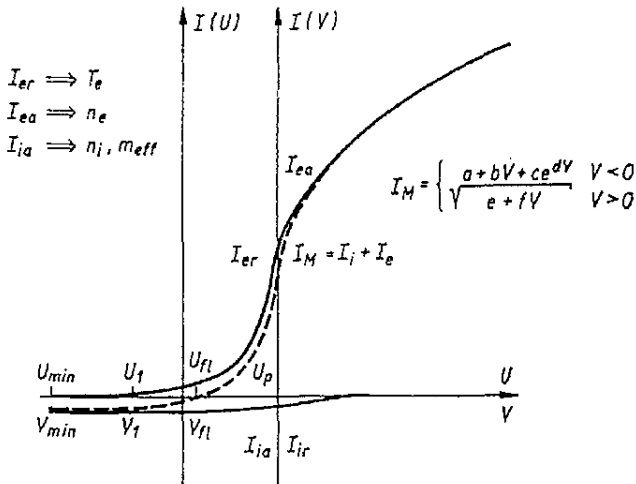


Abbildung 2.4: Strom Spannungskennlinie einer zylindrischen Langmuirsonde [46].

### 2.4.1 Zylindrischer Messkopf

Die zylindrische Form der Langmuirsonde bietet die größte Vielseitigkeit und ermöglicht die Ermittlung einer Vielzahl von Plasmakenngrößen. Sie besteht dabei lediglich aus einem Stück gut isoliertem Draht (z.B. Wolfram oder Molybdän) mit bekanntem Durchmesser und nur einem kurzen, unisolierten Stück am Ende (Messspitze), welches in das Plasma gehalten wird. Damit kann z.B. die Elektronendichte, Ionendichte, Elektronentemperatur, das Floating- und Plasmapotenzial bestimmt werden. Voraussetzung ist allerdings häufig, dass die Elektronen eine thermische Energie haben, die der Boltzmann Verteilung unterliegt (thermisches Gleichgewicht). Dann hat die Elektronen Energieverteilung einen definierten exponentiellen Anstieg, der die Auswertung erleichtert bzw. erst ermöglicht.

#### Plasmapotenzial

Das Plasmapotenzial ist, wie der Name schon sagt, das Potenzial, das das Plasma gegenüber einem Referenzpotenzial (normalerweise Masse) annimmt. Wird

die Langmuirsonde auf diese Spannung gelegt, so können alle im Plasma befindlichen Ladungsträger (Ionen und Elektronen) die Sonde erreichen. An diesem Spannungspunkt bewirken demnach auch kleine Spannungsvariationen der Sonde die größten Änderungen in der Anzahl der auftreffenden Ladungsträger [47]. D. h., dass die Ableitung der Strommesskurve  $I_s$  nach der angelegten Spannung ein Maximum vorweist und somit für die Berechnung des Plasmapotenzials die zweite Ableitung der Strommesskurve  $I_s$  gleich null sein muss. Dann gilt, dass  $U_p = U_s$ :

$$\frac{d^2 I_s}{dU_s^2} = 0 \quad (2.5)$$

Bei einer Boltzmann Verteilung beschreibt es das Ende des exponentiellen Anstiegs.

### Elektronentemperatur

Mit dem errechneten Plasmapotenzial kann nun die Elektronentemperatur bestimmt werden. Dabei ist der Spannungsbereich  $U \leq U_p$  von Bedeutung sowie die zur Bestimmung der Elektronentemperatur notwendigen Gleichung.

$$E_e = k_B \cdot T_e \quad (2.6)$$

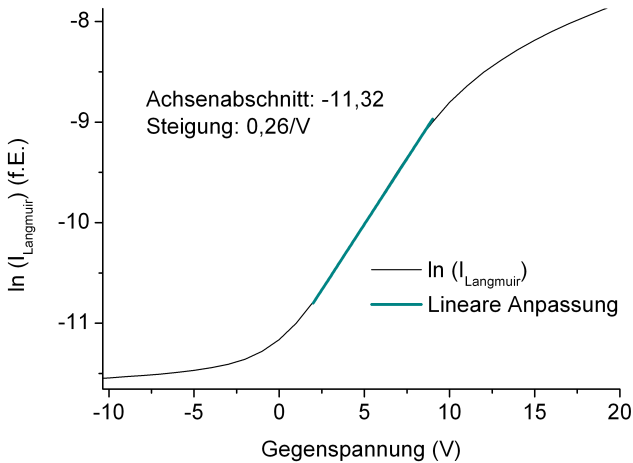
Mit  $E_e$  der Energie der Elektronen, der Boltzmannkonstante  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ , und  $T_e$  der Elektronentemperatur. Wird nun die Energieverteilung der Elektronen über die Ableitung der Strommesskurve  $I_{s,el}$  bestimmt und diese logarithmisch aufgetragen, so kann die Elektronentemperatur über nachfolgende Gleichung bestimmt werden.

$$T_e = \frac{e}{k} \frac{1}{\frac{d}{dU} (\ln[I_{s,el}])} \quad (2.7)$$

Mit der Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Dabei ergibt sich im Spannungsbereich vor dem Plasmapotenzial (einschließlich), wenn ein thermisches Gleichgewicht vorliegt und die Elektronen nach der Boltzmann Regel verteilt sind, ein

linearer Anstieg mit der Steigung  $a = d/dU(\ln I_{s,el})$ . Diese kann graphisch bestimmt und ausgelesen werden (Abbildung 2.5) und ermöglicht die Berechnung der Elektronentemperatur über:

$$T_e = \frac{e}{k \cdot a} \quad (2.8)$$



**Abbildung 2.5:** Graphische Bestimmung von  $dI/dU(\ln(I_{\text{Langmuir}}))$ .

Dass die Formel 2.8 für Boltzmann verteilte Elektronen gültig ist, soll folgender Beweis zeigen: Nach dem Gesetz für exponentiellen Wachstum, stellt die Umkehrfunktion eine Geradengleichung dar. So ergibt sich für die Energieverteilung nach Boltzmann (siehe Formel 2.9 [48]) beim Logarithmieren eine Geradengleichung der Form  $\ln y = ax + b$  (Formel 2.12).

$$F(E) \propto e^{-E/kT_e} \quad (2.9)$$

$$F(E) = c \cdot e^{-E/kT_e} \quad (2.10)$$

$$\ln F(E) = \ln c \cdot e^{-E/kT_e} \quad (2.11)$$

$$\ln F(E) = \ln c - \frac{E}{kT_e} \quad (2.12)$$

Mit  $\ln c = b$  und  $x = U$  ergibt sich aus  $a \cdot x = E/kT_e = e \cdot U/kT_e$ , dass die Steigung  $a = e/kT_e$  ist. Durch Umformen erhält man die bereits oben gezeigte Formel 2.8 zur graphischen Bestimmung der Elektronentemperatur  $T_e = e/(k \cdot a)$ .

### Elektronendichte

Bei bekannter Elektronentemperatur kann nun wiederum die Elektronendichte (Anzahl von Elektronen pro Kubikzentimeter) bestimmt werden. Dazu muss der Elektronenstrom  $I_{s,el}$  beim Plasmapotenzial ( $U = U_p$ ) bestimmt werden, indem vom gemessenen Gesamtstrom der Ionensättigungsstrom subtrahiert wird. Dieser ergibt sich häufig aus der linearen Interpolation der Messkurve im Bereich sehr niedriger angelegter Sondenspannungen (oft im Bereich  $U < -100$  V) bis zum Plasmapotenzial. Dann ergibt sich die Elektronendichte  $n_e$  [49] über:

$$n_e = \frac{I_{s,el}}{e \cdot A_s} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m_e}{kT_e}} \quad (2.13)$$

Dabei ist  $A_s$  die Sondenoberfläche (in cm) des unisolierten Drahtes, wobei bei dünnen Drähten die Stirnfläche vernachlässigbar gegenüber der Mantelfläche ist.  $m_e$  ist die Masse eines Elektrons und beträgt  $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg.

### Ionendichte

Liegt das Plasma im thermischen Gleichgewicht, so kann mit der Elektronentemperatur ebenfalls die Ionendichte (Anzahl Ionen pro Kubikzentimeter) bestimmt werden (da  $T_e = T_i$ ). Dazu muss der Ionesättigungsstrom  $I_{s,Ion}$ , wie oben beschrieben, bestimmt werden, so dass zur Berechnung der Ionendichte  $n_i$  gilt:

$$n_i = \frac{I_{s,Ion}}{e \cdot A_s} \cdot \sqrt{\frac{m_i}{kT_e}} \quad (2.14)$$

Da die Masse  $m_i$  der Ionen eine Rolle spielt, gilt diese Gleichung nicht für Mischgase, in denen mehrere Ionenspezies vorhanden sind.

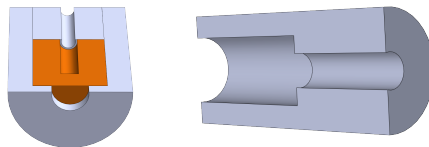
## Floatingpotential

Das Floatingpotential ist das Potenzial, das jeder nichtleitende bzw. nicht geerdete Körper im Plasma annehmen würde. Da bei diesem Potenzial gleich viele Ionen wie Elektronen dessen Oberfläche erreichen, beträgt der mit der Langmuirsonde gemessene Stromfluss 0. Zur Bestimmung des Floatingpotenzial reicht es also aus, bei der Strommesskurve den Nullpunkt  $I_s = 0$  zu bestimmen und die entsprechend angelegte Spannung  $U_s$  abzulesen. Dann gilt:  $U_s = U_f$

Da in einem konzentrierten Ionenstrahl kein thermisches Gleichgewicht vorliegt und die große Anzahl an hochenergetischen Teilchen diese dünne Form der Langmuirsonde zum Schmelzen bringen würde, eignet sie sich nicht zur Charakterisierung gerichteter Ladungsflüsse wie sie z.B. bei Ionenquellen der Fall sind. Hier wird das durch die schnellen Ionen im Rezipienten erzeugte Hintergrundplasma zur Analyse herangezogen. Zur genauen Betrachtung der Ionenquellen kommt daher zusätzlich eine plane und einseitige Langmuirsonde zum Einsatz.

### 2.4.2 Planer, runder Messkopf

Die plane Langmuirsonde ist eine Erweiterung des eigentlichen Messdrahtes. Die Messspitze wird nun in einen Kupferblock befestigt und nahezu komplett mit einem PTFE-Becher isoliert (Abbildung 2.6). Lediglich eine kleine kreisrunde Fläche des Kupfers (orange) wird auf der Vorderseite frei gelassen. Dies stellt sicher, dass Ladungsträger nur eine Seite des Blockes erreichen können. Damit ist nun eine gerichtete Messung möglich. Um den Öffnungswinkel zu reduzieren, kann ein PTFE-Schaft vor der eigentlichen Messfläche belassen werden.



**Abbildung 2.6:** Schematischer Aufbau der planen Langmuirsonde (links) und die Ummantelung mit langem Schaft (rechts).

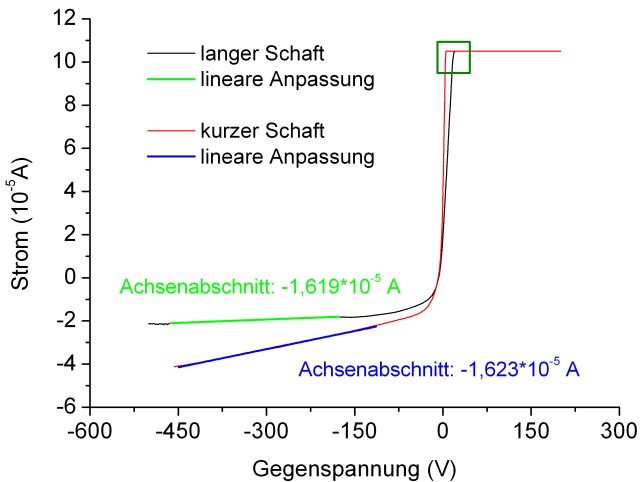
Dies ist zudem empfehlenswert, damit die frei im Rezipienten herumfliegenden Elektronen nicht in zu großer Zahl die Sonde erreichen können, als dass sie die

## 2 Die verwendeten Messkonzepte

Messung und später die Auswertung erschweren oder gar verhindern. Der Ionenfluss ( $N_{A,s}$ ), also die Anzahl an Ionen pro Fläche und Zeit ( $1/cm^2 \cdot s$ ) berechnet sich dann wie folgt:

$$N_{A,s} = \frac{I_{0,Ion}}{e \cdot A_s} \quad (2.15)$$

$I_{0,Ion}$  ist der Ionenstrom, der bei einer Sondenspannung von 0 V anliegt. Da dabei aber bereits eine Vielzahl von Elektronen die Messung beeinflussen, muss auch hier der Ionenstrom über die lineare Interpolation (Bestimmung des Achsenabschnitts, siehe Abbildung 2.7) aus dem Bereich der Spannung gegen minus unendlich ermittelt werden. Treffender wäre eigentlich der Ionenstrom beim Plasma- bzw. Floatingpotenzial. Da aber kein thermisches Gleichgewicht vorliegt und diese somit nicht exakt bestimmt werden können, wird der Ionenstrom bei  $U = 0$  V herangezogen. Dass die Schaftlänge keinen Einfluss auf die Bestimmung der Ionenflussdichte hat, ist ebenfalls in Abbildung 2.7 zu sehen. Die leichte Abweichung (dritte Nachkommastelle) liegt im Rahmen der Messgenauigkeit.



**Abbildung 2.7:** Vergleich von Langmuirsonden mit unterschiedlich langem Schaft.

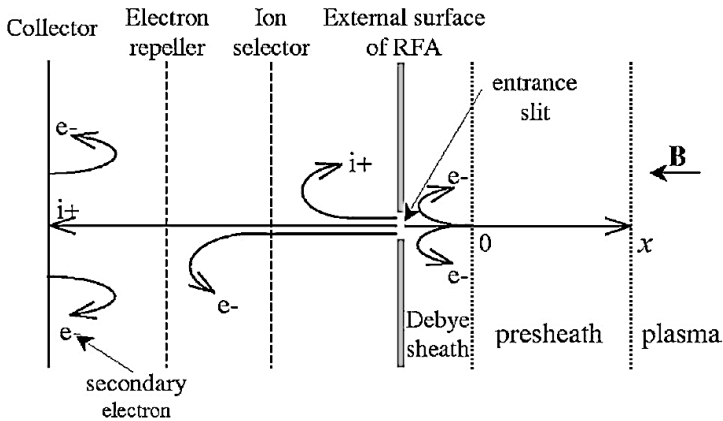


Im grünen Kasten ist zu erkennen, dass es bei der Sonde mit langem Schaft (schwarze Linie) im Vergleich zur Sonde mit kurzem Schaft (rote Linie) erst bei größeren Spannungen zum Sättigungsstrom ( $105 \mu\text{A}$ ) des Netzteils kommt. Dies belegt, dass der lange Schaft deutlich mehr Elektronen abschirmt.

Da Ionen mit einer hohen kinetischen Energie Sekundärelektronen aus dem Kupferblock herauslösen können, kann es zur Verfälschung der Messergebnisse kommen.

## 2.5 Gegenfeldanalysator

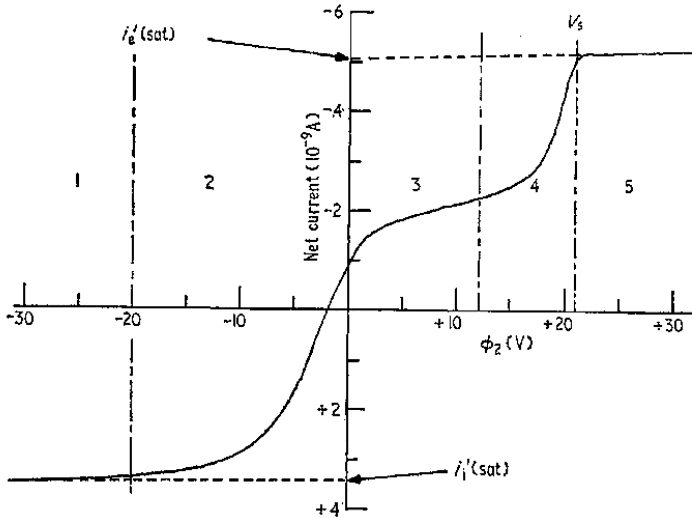
Um diesem Fehler entgegenzuwirken, wird die eigentliche, plane Langmuirsonde mit einem Gittersystem ausgebaut (erste Ideen dazu unter [50]). Die daraus resultierende Messsonde wird Gegenfeldanalysator (kurz GFA, engl. Retarding Field Analyzer) genannt. Das Gittersystem soll nicht nur den Sekundärelektronen entgegenwirken, sondern dient zusätzlich der Selektion von Ladungsträgern als auch zur Abschirmung des außerhalb des GFAs befindlichen Plasmas. Die Anzahl der Gitter liegt meist im Bereich von zwei bis vier Stück, wobei je nach Anwendung ein GFA auch über mehr verfügen kann. Ein Beispiel für einen Gegenfeldanalysator mit drei Gittern ist bei [51] zu finden. Der schematische Aufbau bei der Verwendung von vier Gittern ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Dabei befindet sich das erste Gitter bei  $x = 0$  (von rechts nach links, also der Weg des zu analysierenden Ionenflusses) auf Masse (z.B. Floatingpotenzial oder Erde) und dient u.a. der Abschirmung der im GFA angelegten Potenziale. Das zweite Gitter wird mit einer negativen Spannung belegt, um alle aus dem Plasma in den Gegenfeldanalysator gelangenden Elektronen zurückzudrängen. In der Abbildung ist dort nur eine Blende mit definierter Öffnung angebracht, die normalerweise zusätzlich zum ersten Gitter verwendet wird. Als nächstes kommt das zur Selektion der Ionen genutzte Gitter (Ion selector), an dem gemäß der Langmuirsonde eine Spannung  $U_{\text{geg}}$  durchgeföhren wird. Ist die Ionenenergie größer als  $e \cdot U_{\text{geg}}$  können sie das elektrische Gegenfeld passieren und erreichen den Kollektor (engl. collector) an dem der so erzeugte Ladungsüberschuss über ein Netzteil ausgeglichen und abgelesen wird. Kommt es zur Emittierung von Sekundärelektronen am Kollektor, werden sie über das dritte Gitter (Electron repeller) nahezu zeitgleich zurück zum Kollektor geschossen, so dass sie keinen Einfluss auf die gemessene Stromkurve haben.



**Abbildung 2.8:** Schematische Ansicht eines Gegenfeldanalysators mit vier Gittern [52]. Die Blende (External surface) befindet sich normalerweise beim hier vorgestellten ersten Gitter ( $x=0$ ).

Dass der GFA nur eine Erweiterung der Langmuirsonde ist, zeigt sich, wenn alle zur Zurückhaltung der Elektronen eingebauten Gitter ausgeschaltet werden. Dann verhält sich der Gegenfeldanalysator wie eine normale Langmuirsonde (siehe Abbildung 2.9), mit dem Unterschied, dass die potenzialfreien bzw. auf Masse liegenden Gitter verhindern, dass durch positive Spannungen am Separationsgitter oder Kollektor weitere Elektronen eingesogen werden. Auch hier gliedert sich die Messkurve in mehrere Bereiche, wobei Nr. 1 und 5 den bereits zuvor gezeigten Ionen- bzw. Elektronensättigungsbereich darstellen. Im Gegensatz zur Langmuirsonde ist hier der mittlere Sektor in drei Abschnitte unterteilt worden. Der Teil mit der Nummer zwei ist der, in denen Elektronen zurückgedrängt werden, während sie im Bereich drei und vier angezogen werden. Im Abschnitt Nummer vier kann zusätzlich die Ionenenergieverteilung ermittelt werden. Hierzu müssen aber die Elektronenabhaltgitter eingeschaltet und entsprechend vorgespannt sein, damit die Stromkurve im Bereich vier zur Bestimmung der Ionenenergieverteilung nicht durch einen Elektronenstrom verfälscht wird. Da nun der gemessene Stromunterschied direkt proportional zur Änderung der Ionenzahl, die am Kollektor ausgeglichen werden muss, ist, kann die Energieverteilung über die Ableitung der Stromkurve nach der angelegten Spannung bestimmt werden. Durch Umkehrung der angelegten Spannungen kann zusätzliche eine Energieverteilung der Elektro-

nen bestimmt werden. Typische Elektronen- und Ionenenergieverteilungen finden sich bei [53].



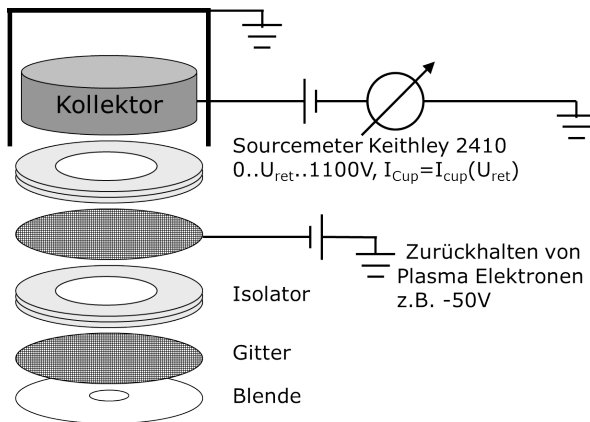
**Abbildung 2.9:** Typische GFA Messung (Strom Spannungskennlinie), bei der keine Elektronen durch ein entsprechendes Gegenfeld abgehalten werden [54].

Um das Auflösungsvermögen der Energieverteilung zu optimieren sollte nach [55] das Verhältnis bei den Gittern zwischen Stegbreite und Lochöffnung bei etwa eins zu drei liegen mit einem Abstand der Gitterstege von  $25 \mu\text{m}$  (bei einer Blendenöffnung von 1 mm Durchmesser). Soll etwa die Richtungauflösung erhöht werden, kann eine Mikrokanalplatte (engl. microchannel plate, kurz MCP) vor den eigentlichen Gegenfeldanalysator angebracht werden [56]. Durch die vielen kleinen und verhältnismäßig langen Kanülen reduziert sich der Messwinkel und erhöht damit die Richtungsabhängigkeit.

### 2.5.1 Der Gegenfeldanalysator mit zwei Gittern

Eine weitere Optimierung besteht in der Reduktion der notwendigen Gitteranzahl, indem das Gitter zum Zurückhalten der Elektronen aus dem Plasma und das

zum Zurückdrängen der Sekundärelektronen aus dem Kollektorblock zu einem einzelnen zusammengefasst werden. Zudem wird das Gitter zum Separieren der Ionen entfernt und die durchzufahrende Spannung direkt an den Kollektorblock angelegt. Daraus ergibt sich, dass insgesamt nur noch zwei Gitter notwendig sind (Masse und negatives Rückhaltegitter, siehe Abbildung 2.10). Allerdings muss dadurch das Netzteil zum Anlegen der Ionen-Gegenspannung in der Lage sein zusätzlich einen (Neutralisations-) Strom zur Verfügung zu stellen, unabhängig von der angelegten Spannung, und diesen gleichzeitig messen. Dies wird hier mit dem vier-Quadranten-Netzteil Keithley 2410 erzielt, welches eine Leistung von 20 W bei einer maximalen Spannung von 1100 V zur Verfügung stellen kann. Weiterhin bleiben selbstverständlich die Blende mit bekannter Öffnung sowie eine geerdete Ummantelung bestehen. Das zusammengeführte, negativ geladene Gitter wird als suppressor Gitter (kurz sup Gitter) bezeichnet.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des verwendeten GFAs [57].

Durch die Blendenöffnung und das Transmissionsvermögen der Gitter ergibt sich eine Effektive Detektionsfläche  $A_{Eff}$  über:

$$A_{eff} = A_{Apertur} \cdot T_{Gitter_1} \cdot T_{Gitter_2} \quad (2.16)$$

Messungen haben gezeigt [58], dass ein einzelnes der verwendeten Gitter ein Transmissionsvermögen bei senkrechtem Einfall von ca. 52% hat. Mit steigendem Kippwinkel sinkt das Transmissionsvermögen. Weiter wurde gezeigt, dass

es einen großen Unterschied macht, wie zwei Gitter zueinander eingebaut werden. Dabei ist getestet worden, ob es sinnvoller ist die Stege der einzelnen Gitter parallel übereinander zu legen oder eines der Gitter so zu drehen, dass die Stege von Gitter 1 zu den Stegen von Gitter 2 im Winkel von  $120^\circ$  stehen. Letzteres stellte sich als weitaus unabhängiger vom Neigungswinkel heraus und ist entsprechend zu bevorzugen. Ist die effektive Detektionsfläche  $A_{\text{eff}}$  bestimmt worden, kann der Kollektorstrom  $I_{\text{Kollektor}}$  über die nachfolgende Gleichung in den Stromfluss pro Fläche ( $j$ ) umgerechnet werden.

$$j = \frac{I_{\text{Kollektor}}}{A_{\text{eff}}} \quad (2.17)$$

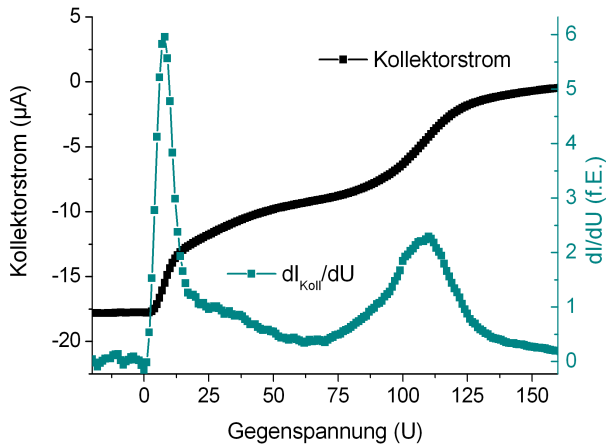
Da der Stromfluss von der Menge an auftreffenden Ladungen pro Zeit abhängt und der Großteil der Ionen einfach geladen vorliegt ( $q_{\text{Ionen}} = e$ ), kann auf die Anzahl der Ionen pro Sekunde ( $J/s$ ) rückgeschlossen werden.  $J/s$  bezeichnet somit die Ionenflussdichte.

$$\frac{J}{s} = \frac{j}{e} = \frac{j}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}} \quad (2.18)$$

Wie bereits beschrieben, kann aus der Ableitung der Stromkurve (respektive der Ionenflussdichte) die Energieverteilung bestimmt werden. Abbildung 2.11 zeigt eine typische Strommesskurve mit der dazugehörigen relativen Energieverteilung. Bei Gegenfeldanalysatoren mit lediglich zwei Gittern kommt es zu einer minimal kleinen Offset Verschiebung, die im Bereich hoher positiver Spannungen sichtbar wird [59]. Um diesen Offset mathematisch heraus zu rechnen, kann die Strommesskurve abgeleitet und anschließend wieder über den gesamten Messbereich integriert werden.

$$I_{\text{total}} = \int_{U_{\text{start}}}^{U_{\text{end}}} \frac{dI_{\text{koll}}}{dU_{\text{gegen}}} dU_{\text{gegen}} \quad (2.19)$$

Die oben gezeigten Formeln 2.16 - 2.18 gelten nur für einen parallelen, gerichteten Ionenfluss, der sich innerhalb des Gegenfeldanalysators nahezu unendlich schnell bewegt. Zur genauen Betrachtung der Winkelauflösung und langsamer Ionen sollte die Ionenoptik und der Potenzialverlauf innerhalb des GFA betrachtet werden.



**Abbildung 2.11:** Strom-Spannungskennlinie (schwarz) und die daraus resultierende relative Ionenenergieverteilung (cyan).

## 2.6 Quarzkristall-Mikrowaage (Schwingquarz)

Die Verwendung eines Quarzes als Mikrowaage ist nur einer vieler Anwendungsgebiete für diese speziell zugeschnittenen dünnen Kristallplättchen. Sie können überall dort eingesetzt werden, wo ein sehr präziser Takt- oder Frequenzgeber gebraucht wird. Daher sind sie z.B. in modernen Sendeanlagen, Temperatursensoren, Computern und Mikrocontrollern unverzichtbar. Auch die Entwicklung genauer Uhren und somit exakte Zeitmessungen gehen auf die Erforschung des Schwingquarzes zurück (mehr zur Geschichte bei [60]).

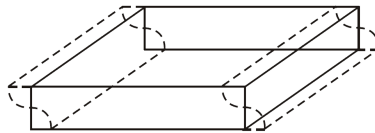
Unabhängig vom Verwendungszweck steht stets die definierte Schwingungseigenschaft im Fokus. Dazu wird das Quarzplättchen mittels des piezoelektrischen Effektes [61] verformt, indem Spannung auf die beidseitig des Quarzes angelegten Elektroden gegeben wird. Unterliegt diese Spannung dem Wechselfeld eines beliebigen Oszillators entsteht eine Schwingung im Quarz (Längen-, Dehnungs-, Biege-, Flächenscher- oder Dickenscherswingung). Durch Rückkopplung der generierten Frequenz und der zur Erhaltung dieser Schwingung benötigten Energie kann die Eigenfrequenz jedes Quarzplättchen bestimmt und entsprechend eingestellt werden. Diese Eigenfrequenz dient dann in vielen Bereichen als elektrischer Resonanzkreis und zeichnet sich durch eine sehr geringe Dämpfung und ho-

he Frequenzgenauigkeit aus. Wegen der hohen Empfindlichkeit sollte ein Quarzplättchen, vor allem in elektrischen Schaltkreisen, gegen äußere Einflüsse entkoppelt werden.

Aber genau die Eigenschaft, dass sich die Eigenfrequenz mit Änderung der Temperatur oder Masse verschiebt, ermöglicht Thermometer oder Präzisionswaagen auf Grundlage der Quarzplättchen. In der Optischen Dünnschichttechnologie hat deshalb der Schwingquarz früh Einzug als Messinstrument gefunden, um exakt aufwachsende Massen an gegebenen Stellen innerhalb der Beschichtungskammer zu detektieren. Um den speziellen Anforderungen bei den Mikrowaagen gerecht zu werden, kann nur eine bestimmte Kristallstruktur genutzt werden. Dazu wird aus dem gewachsenen, kompletten Kristall eine dünne Scheibe nach dem Prinzip des AT-Cut [62] herausgeschnitten. Dieser wird dann über die Elektroden zur Dickenscherschwingung (siehe Abbildung 2.12) bei typischerweise 6 MHz (Eigenfrequenz) angeregt. Wird dieser Schwingquarz nun von einer Seite (Vorderseite) homogen mit Beschichtungsmaterial belegt, so ändert sich über die Massenzunahme des Kristalls dessen Eigenfrequenz. Über die Beobachtung der Frequenzänderung und Kenntnis der Dichte der aufwachsenden Schicht, kann nach Gleichung 2.20 [63] die Schichtdicke bestimmt werden.

$$T_f = \left( \frac{N_{AT} \cdot \rho_q}{\pi \cdot \rho_f \cdot F_c \cdot Z} \right) \cdot \tan^{-1} \left( Z \cdot \tan \left[ \frac{\pi \cdot (F_q - F_c)}{F_q} \right] \right) \quad (2.20)$$

Dabei ist  $F_c$  die aktuelle Frequenz und  $F_q$  die Frequenz des unbeschichteten Schwingquarzes.  $T_f$  beschreibt die aktuelle Schichtdicke auf dem Schwingquarz und  $\rho_q$  symbolisiert die Dichte des Schwingquarzes (in der Regel  $2,649 \text{ g/cm}^3$ ) sowie  $\rho_f$  die Dichte des Schichtmaterials ist.  $N_{AT}$  beträgt als Konstante  $166,1 \text{ kHz}\cdot\text{cm}$  und  $Z$  ist das akustische Impedanzverhältnis zwischen Schichtmaterial und Schwingquarz.



**Abbildung 2.12:** Dickenscherschwingung eines Quarzkristalls.

Die spezielle Kristallstruktur (AT-Cut) reduziert zudem den Temperatureinfluss im Bereich der Raumtemperatur ( $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und ermöglicht eine stabilere Mes-

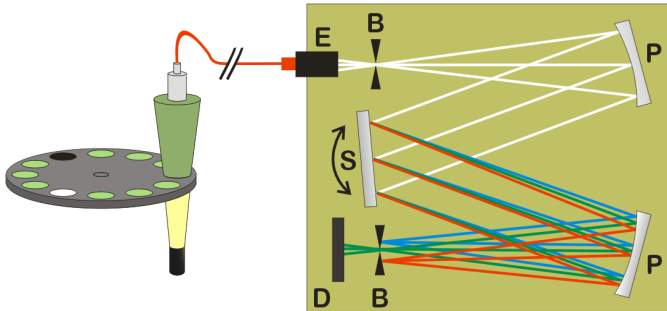
sung. Da der Schwingquarz außerhalb dieses Bereichs weiterhin, selbst für sehr kleine Temperaturänderungen oder -schwankungen, stark anfällig ist, ist eine konstante Kühlung (Temperierung) zwingend notwendig. Dazu wird der Haltemechanismus (der Kristallscheibe) stetig und gleichmäßig mit Wasser auf eine gleichbleibende Temperatur gebracht. Da dies allerdings einen starren Aufbau erfordert, ist eine Kontrolle der Schichtdickenänderungen direkt auf der bewegten Kalotte nahezu unmöglich. Das führt zu einer indirekten Dickenbestimmung über Korrekturfaktoren („Tooling“) in Abhängigkeit der Messposition innerhalb der Beschichtungsanlage. Wegen der hohen Sensitivität gegenüber Masseänderungen, einer hohen Zeitauflösung mit etwa vier Messungen pro Sekunde und den günstigen Anschaffungs- und Betriebskosten hat sich die Quarzkristallmikrowaage (QCM) hervorragend zur Schichtdickenkontrolle im Nanometerbereich besonders metallischer Schichtmaterialien bewährt. Insgesamt kamen in dieser Arbeit vier verschiedene Messgeräte zum Einsatz: Der in der SYRUSpro integrierte Schwingquarz, sowie das XTC/2, XTC/3 und das QPod Messsystem von Inficon. Für eine direkte Messung am bewegten Substrat eignen sich die statischen Quarzkristallmikrowaagen allerdings nicht. Hier ist ein Wechsel zu optischen Monitorstrategien angebracht.

### 2.7 Breitbandmonitor

Bei der optischen Bestimmung der Schichtdicke wird die charakteristische Lichtänderung, die direkt durch die aufwachsende Schicht generiert wird, verfolgt. Dazu wird Licht einer Wellenlänge (Einwellenlängenmonitor) oder einer Breitstrahlquelle (breitbandiger Monitor [64]) durch die beschichtete Optik geleitet und mit einem Spektrometer detektiert (siehe [65] und Abbildung 2.13). Zur Selbstkalibration der Lichtmessung und um damit das Transmissionsvermögen der beschichteten Optik zu ermitteln, werden neben der eigentlichen Schicht eine Dunkelmessung (schwarzer Kreis auf der Kalotte in der Abbildung, Lichtundurchlässig) und eine Referenzmessung (weißer Kreis, alles Licht kann passieren) bei jeder Kalottenumdrehung durchgeführt [66].

Zu jeder einzelnen Schicht kann dann über einen Matrixalgorithmus die dazugehörige charakteristische Schichtdicke ermittelt werden, indem die theoretischen, möglichen Schichtdicken nach einem speziellen Muster verändert werden, bis das hiermit berechnete Transmissionspektrum mit dem experimentell ermittelten Transmissionsvermögen bestmöglich übereinstimmt.





**Abbildung 2.13:** Bestimmung des Transmissionsvermögens beschichteter Optiken in einer rotierenden Kalotte (links) mit einem handelsüblichen Spektrometer (rechts). B = Blende; D = Detektor; E = Einkoppeloptik; P = Parabolspiegel; S = Stellgitter

Bei der Verwendung als Überwachungsmonitor und zum Abschalten des Beschichtungsprozesses eignet sich der im LZH entwickelte Breitbandmonitor (BBM) hervorragend. Mit dem Beginn jeder einzelnen Schicht wird das Schichtwachstum verfolgt, notiert und über die Zeit aufgetragen. Daraus ergibt sich eine sehr präzise Bestimmung der Aufwachsrate und des Abschaltzeitpunktes der Schicht [67]. Hinzu kommt, dass es mit dem BBM-Simulator und dem automatischen Rekalkulierungstools [68] [69] sehr nützliche Erweiterungen gibt.



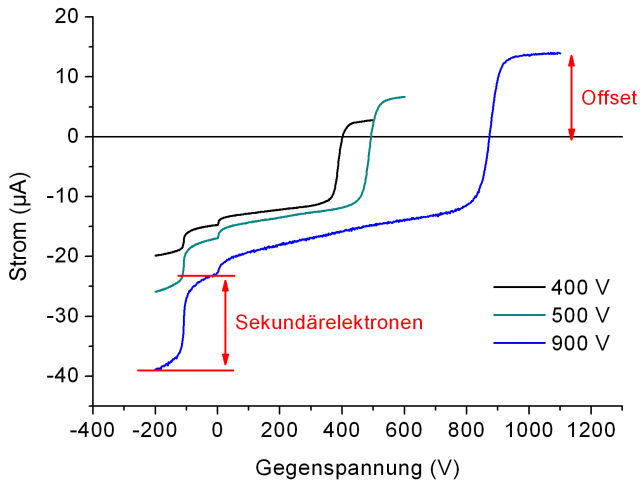
## **3 Charakterisierung des Gegenfeldanalysators**

Kommt es zur Verwendung einer Ionen- bzw. Plasmaquelle, etwa bei ionen- gestützten Verdampfungsverfahren oder beim Ionenstrahlzerstäuben, wird eine Vielzahl energetischer Ionen in den Rezipienten emittiert. Diese generieren z.B. durch Stoßprozesse oder Ladungsaustausch neue Ionen mit entsprechend veränderter kinetischer Energie. Jede Quelle erzeugt dabei, in Abhängigkeit der zugeführten Gasmenge und -art, eine charakteristische Ionenenergieverteilung. Zur Qualifizierung eines ionenbasierten Beschichtungsprozesses ist es daher ratsam, die zugehörige Ionenenergieverteilung mit einem Gegenfeldanalysator zu bestimmen. Grundlage der Quellen- und Plasmaanalyse in dieser Arbeit ist ein GFA mit zwei Gittern, der sich bereits als geeignetes Werkzeug zur orts aufgelösten Bestimmung von relativen Ionenenergieverteilungen bewährt hat [57]. Da es vor allem bei der Bestimmung quantitativer Messgrößen von entscheidender Bedeutung ist, dass das verwendete Messinstrument reproduzierbare, kalibrierte und zu vergleichbaren Systemen analoge Werte liefert, erfolgte als Erstes eine vollständige Charakterisierung des Gegenfeldanalysators. Dazu gehörte es, dass Messunterschiede zu einem vier Gitter GFA, wie etwa ein Stromoffset, analysiert wurden.

### **3.1 Verifizierung des Sekundärelektronenpeaks und dessen Einfluss auf die Messung**

Dem Vergleich der GFAs mit unterschiedlicher Gitteranzahl geht voraus, dass die normale Strom-Spannungskennlinie (I-U Charakteristik) eines zwei Gitter Gegenfeldanalysators stets einen nicht unermesslich kleinen Offset zeigt (siehe Abbildung 3.1). Dieser ist abhängig von Messort, Beschichtungsanlage und Quellenparameter. Da die Ionenenergieverteilung durch Differenzieren der Strom-Spannungskennlinie entsteht, würde ein konstanter Offset in der Strommessung

weg fallen. Deshalb soll an dieser Stelle geklärt werden, ob es sich tatsächlich um einen konstanten und somit vernachlässigbaren Offset handelt, der gemäß der Formel 2.19 herausgerechnet werden kann, wie er entsteht und ob er auf Sekundärelektronen zurückzuführen ist. Dazu wurden zunächst die Änderungen der I-U Charakteristiken einer IBS Quelle (die verwendeten Parameter sind im Anhang unter Kapitel A, Abschnitt ParIBS-2 gegeben) bei Variation der Beamspannung  $U_{\text{Beam}}$  (400 V, 500 V und 900 V in Abbildung 3.1) ermittelt.



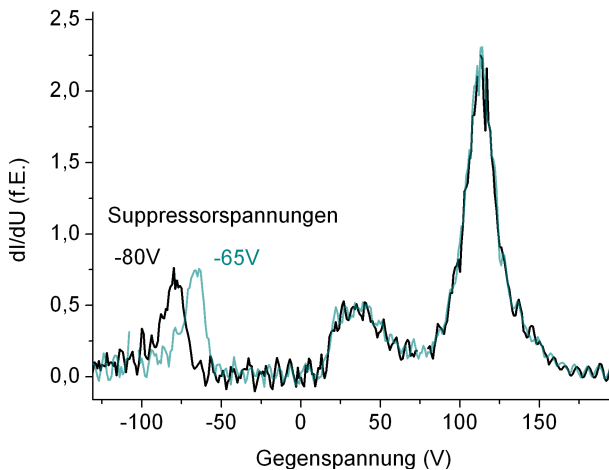
**Abbildung 3.1:** I-V Charakteristiken einer IBS-Quelle bei unterschiedlichen Beamspannungen (400 V, 500 V und 900 V) und einer angelegten Suppressorspannung von -100 V. Der Stromsprung im negativen Spannungsbereich (Sekundärelektronen) ist nahezu gleich groß wie der Offset.

Zur Bestimmung der Ionenenergieverteilung ist es in der Regel ausreichend, die Strom-Spannungskennlinie im Bereich positiver Gegenspannungen zu betrachten. Da aber in diesem Bereich keine Ursache für den Offset erkennbar ist, sind mehrere Stromspannungskennlinien über den gesamten möglichen Messbereich (-1100 V bis 1100 V) aufgenommen worden. Hier zeigt sich, dass es zu einem Anstieg des Stromes kommt, wenn die durchfahrbare Gegenspannung am Kollektor dem Potenzial am Elektronenabhaltgitter (Suppressorspannung) entspricht (siehe Abbildung 3.1). Es werden demnach negativ geladene Teilchen gemessen, deren Energie dem Produkt aus ihrer Ladung mit dem, am Suppressorgitter ange-

legten, Potenzial entspricht.

Da dieser Stromanstieg auch in reinen Argonplasmen beobachtet wurde und Argon auf Grund seiner vollen, äußeren Elektronenschale keine stabilen Anionen bildet [70], kann es sich bei den negativ geladenen Teilchen nur um Elektronen handeln. Kočan [71] und Pitt [72] zeigten in ihren schematischen Zeichnungen, dass an jedem Gitter und dem Kollektor, solange keine positiven Spannungen anliegen, Elektronen durch den Einschlag von Ionen emittiert werden können und bezeichnen sie daher als Sekundärelektronen.

Um zu klären, ob die gemessenen Elektronen tatsächlich vom Suppressorgitter stammen, sind Energieverteilungen mit unterschiedlichen, negativen Suppressorspannungen bestimmt worden. Exemplarisch sind in Abbildung 3.2 zwei Kurven mit Spannungen von -65 V und -80 V dargestellt. Diese und alle weiteren Messungen in diesem Kapitel sind an der SYRUSpro 1100 oberhalb der APSpro mit denen im Anhang (Kapitel A, Abschnitte ParAPS-1 und Auf-4) gegebenen Parametern durchgeführt worden.



**Abbildung 3.2:** Variation der Suppressorspannung von -80 V auf -65 V und die damit einhergehende Verschiebung des Sekundärelektronenpeaks.

Sind die Ionen einfach geladen, ergibt sich für deren gemessene Energie  $E = e \cdot V$  (Elementarladung multipliziert mit der Gegenspannung). Daher könnte die x-Achsenbeschriftung der Energieverteilung für ausschließlich einfach geladene

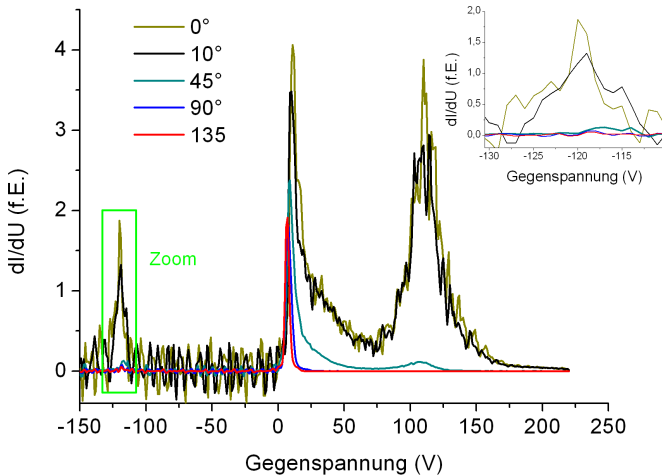
Ionen auch durch Energie (eV) ersetzt werden. Wegen eines besseren Vergleichs, weil nicht sichergestellt ist, dass alle Ionen einfach geladen sind und der Übersicht halber, werden aber sämtliche Messungen über die Gegenspannung aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass sich der Sekundärelektronenpeak mit der angelegten Suppressorspannung bewegt, ohne dabei die Messung der Ionenenergieverteilung zu beeinflussen. Zwar ändert sich die Energie der Sekundärelektronen, aber deren Gesamtzahl bleibt, bei diesen kleinen Variationen, nahezu unverändert. Wie aber bereits in Abbildung 3.1 zu sehen, verhält sich der Offset scheinbar proportional zur Menge der Sekundärelektronen.

## 3.2 Entstehung der Sekundärelektronen

Bleibt also zu klären, was zur Entstehung der Sekundärelektronen beiträgt. Dazu wurde ein Gegenfeldanalysator senkrecht oberhalb der APS-Plasmaquelle montiert und in verschiedenen Winkelschritten gekippt. Energieverteilungen wurden dabei direkt mit der Blendenöffnung zur Quelle hin ( $0^\circ$ , siehe Abbildung 3.3), leicht gekippt ( $10^\circ$ ), stark gekippt ( $45^\circ$ ), sowie senkrecht zur Quelle ( $90^\circ$ ) und mit starker Verkippung rückwärts ( $135^\circ$ ) bestimmt. Dabei zeigt sich, dass in sämtlichen Messungen ein deutlicher Peak bei wenigen Volt Gegenspannung (einer Energie von etwa 5 – 10 eV der Ionen) existiert. Der Anteil (siehe bei  $90^\circ$  und  $135^\circ$ ) der aus allen Richtungen erkennbar ist, wird als Hintergrundplasma bezeichnet. Daraus ergibt sich, dass der Energiebereich in den Messkurven von 0 bis 70 eV sich aus mindestens zwei Teilen zusammensetzt. Das Hintergrundplasma und einem Ionenpeak der sein Maximum bei etwa 25 eV hat. Dieser Ionenpeak entsteht durch die Ionisation der Argonatome, die am oberen der beiden Argonzuflüsse eingelassen werden. Denn wird kein Gas am oberen Zufluss eingelassen, so verschwindet dieser Ionenteil.

Erkennbar ist, dass sich abermals ein Sekundärelektronenpeak bei der angelegten Suppressorspannung ausbildet (siehe in Abbildung 3.3 die Winkel  $0^\circ$  ( $V_{\text{sup}} = -120 \text{ V}$ ),  $10^\circ$  ( $V_{\text{sup}} = -119 \text{ V}$ ) und  $45^\circ$  ( $V_{\text{sup}} = -116 \text{ V}$ )). Vergleicht man die Höhe und Fläche des Sekundärelektronenpeaks mit der Ionenenergieverteilung (0 – 225 V) so ist eine direkte Korrelation zur Höhe bzw. Fläche des Hochenergiepeaks bei 110 V zu beobachten. Verschwindet der Anteil an hochenergetischen Ionen mit einer Energie größer als etwa 50 - 70 eV, so verschwinden auch die Sekundärelektronen (siehe besonders bei der Vergrößerung in der rechten oberen Ecke). Demnach entstehen die Sekundärelektronen direkt am Suppressorgritter durch den

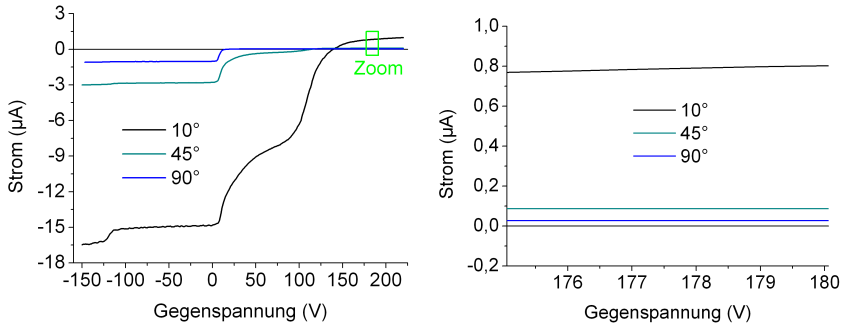
Einschlag von Ionen, deren Energie einen Grenzwert überschreitet, der in diesen Versuchen etwa 50 - 70 eV beträgt.



**Abbildung 3.3:** Energieverteilung eines Gegenfeldanalysators der senkrecht über eine IAD Plasmaquelle gehalten ist und gekippt wurde.  $0^\circ$  ist dabei die direkte Sicht auf die Quelle,  $90^\circ$  ist senkrecht dazu und  $135^\circ$  bedeutet, dass der GFA weg von der Quelle schaut.

Zudem verdeutlicht die Abbildung, dass das Messrauschen entweder von den hochenergetischen Ionen stammt, die diesen Grenzwert überschreiten, oder von elektromagnetischen Wellen direkt aus der Plasmaquelle (mehr dazu im Anhang C). Das Hintergrundplasma hat keinen nennenswerten Einfluss auf das Messrauschen oder die Entstehung von Sekundärelektronen. Dass der Offset mit der Anzahl an Sekundärelektronen einhergeht, ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Dort sind die zur Abbildung 3.3 gehörenden Strom-Spannungskurven aufgetragen. Gelangen nur noch Ionen mit niedriger Energie (das Hintergrundplasma bei  $90^\circ$ ) in den Gegenfeldanalysator, so ist der Offset (siehe rechten Graph) verschwindend klein. Wird auch nur eine kleine Ionenzahl mit einer Energie oberhalb des Grenzwertes ( $45^\circ$ , Anstieg ab etwa 50 V) und somit Sekundärelektronen (kleiner Hub bei -119 V) gemessen, so kristallisiert sich der Offset heraus. Je deutlicher nun der

Anstieg der Sekundärelektronen bei etwa -119 V wird (siehe 90°), desto größer wird der Offset.



**Abbildung 3.4:** Die zur 3.3 gehörenden I-V Charakteristiken.

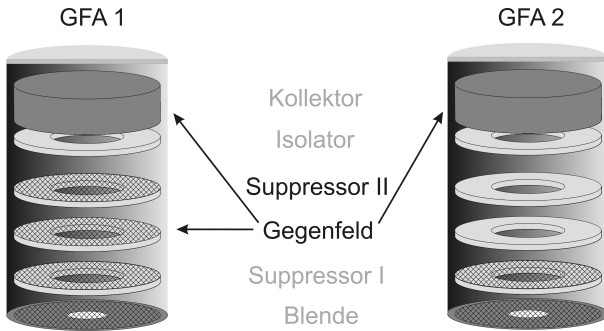
### 3.3 Vergleich zwischen 2 und 4 Gitter GFAs

Nachdem geklärt ist, wie es zu dem Offset durch Sekundärelektronen kommt, soll nun getestet werden, ob es sich um einen konstanten oder variablen Offset handelt. C. Böhm hat in seinen Versuchen [59] zur Qualifizierung eines vier Gitter Gegenfeldanalysators die Beschaltung variiert und zum Beispiel einzelne Gitter potenzialfrei geschaltet, so dass sie dem hier verwendeten GFA mit zwei Gittern ähneln. Mit dem Unterschied, dass das durchfahrbare Gegenfeld weiterhin mit einem der Gitter erzeugt wurde und der Kollektor potenzialfrei blieb. Er beobachtete, je nach Beschaltung, einen konstanten oder linear variierenden Offset. Allerdings betrachtete er nur die Strom-Spannungskennlinien für Gegenfelder, die größer als die verwendeten Suppressorpotenziale waren und konnte deshalb keinen Sekundärelektronenpeak wahrnehmen. Er bevorzugte in seinem Paper einen Gegenfeldanalysator mit vier Gittern, da kein erkennbarer Offset vorhanden war, obwohl er keine direkte Korrelation zu den Sekundärelektronen von den Suppressorgittern machte.

Daher sollen nun Energieverteilungen, auch bei hohen negativen Gegenfeldern ( $U < U_{\text{Sup}}$ ), mit zwei Gegenfeldanalysatoren aufgenommen und analysiert wer-



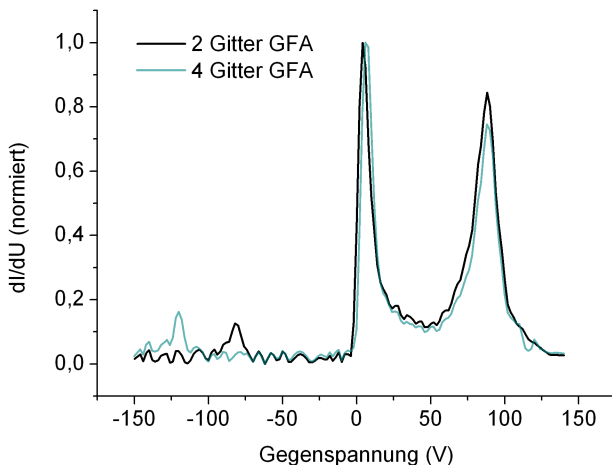
den, die sich lediglich in der Anzahl der Gitter und der variablen Beschaltung unterscheiden. Der ursprüngliche Gegenfeldanalysator mit zwei Gittern (Aufbau siehe Absatz 2.5.1) wird um zwei Isolatoren erweitert, die zwischen dem Kollektor und Suppressor I (GFA 2 in Abbildung 3.5) eingebaut werden. Dies ermöglicht den Einbau zweier zusätzlicher Gitter (Suppressor II und Gegenfeld bei GFA 1) und einen Vergleich der beiden Gegenfeldanalysatoren bei gleichen Abmaßen (die Dicke der Gitter ist im Verhältnis zu den Isolatoren klein). Der Gegenfeldanalysator mit vier Gittern (GFA 1) bietet zudem die Möglichkeit, das Gegenfeld wahlweise am dritten Gitter (stets von der Blende aus gesehen) oder am Kollektor anzuschließen und Suppressor II auf Masse oder ein negatives Potenzial zu legen.



**Abbildung 3.5:** Aufbau des 4 Gitter (GFA 1) und 2 Gitter (GFA 2) Gegenfeldanalysators.

Damit die beiden Gegenfeldanalysatoren miteinander verglichen werden können, muss sichergestellt werden, dass sie den gleichen Ionenfluss an ihrer Messposition erfahren. Daher wurden beide GFAs nebeneinander in der gewünschten Messposition oberhalb der APS Quelle montiert und die Quelle vermessen. Anschließend wurden die Positionen vertauscht und erneut gemessen. Dabei zeigte sich, dass der Ionenfluss bei diesem geringen Abstand zwischen den Gegenfeldanalysatoren nahezu identisch und ein Vergleich möglich und sinnvoll ist. Da die Gesamttransmission für die Ladungsträger, durch die Erweiterung um zwei Gitter von GFA 2 auf GFA 1, deutlich vermindert ist, werden zunächst in Abbildung 3.6 die normierten Energieverteilungen betrachtet. Die GFAs waren dabei wie folgt beschaltet: In beiden Fällen waren die Blenden geerdet, Suppressor I lag auf  $-80\text{ V}$  und das Gegenfeld wurde am Kollektor gefahren. Hinzu kommt bei GFA 1, dass das dritte Gitter ebenfalls geerdet war und Suppressor II ein Potenzial von  $-120\text{ V}$

aufwies. Aus diesem Grund bildet sich beim Gegenfeldanalysator mit zwei Gittern der Sekundärelektronenpeak bei  $-80\text{ V}$  aus, während er beim GFA mit vier Gittern bei  $-120\text{ V}$  liegt. Dabei zeigt sich, dass der GFA 1 im Verhältnis zu GFA 2 für höherenergetische Ionen (ab etwa  $20\text{ eV}$ ) deutlich weniger transparent und der Sekundärelektronenpeak ausgeprägter ist. Die hochenergetischen Ionen treffen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auf das Negativgitter vor dem Kollektor und lösen Sekundärelektronen aus. Zur Analyse der Energieverteilung hochenergetischer Ionen bei niedrigen Ionenflüssen eignet sich also (bei gegebenem Aufbau) der zwei Gitter Gegenfeldanalysator besser.

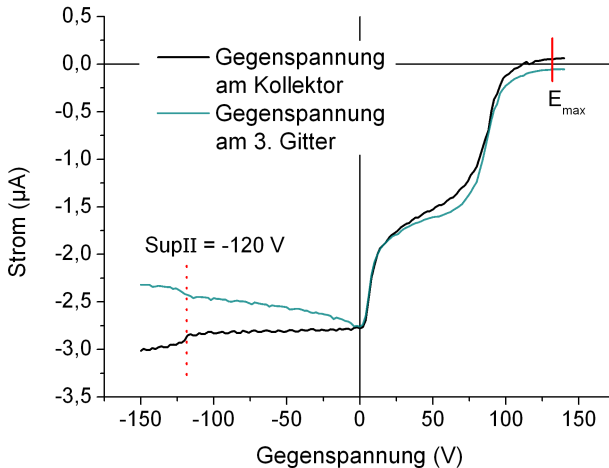


**Abbildung 3.6:** Vergleich der normierten Energieverteilungen vom 2 Gitter und 4 Gitter GFA.

#### 3.3.1 Vergleich unterschiedlicher Beschaltungen des 4 Gitter GFAs

In einem weiteren Versuch wurden unterschiedliche Beschaltungen des Gegenfeldanalysators mit vier Gittern (GFA 1) durchgeführt. Dabei wurde wahlweise die Gegenspannung am Kollektor bzw. 3. Gitter durchgeföhren und Suppressor II auf ein Potenzial von  $-120\text{ V}$  gelegt. Die Blende lag in allen Fällen weiterhin auf

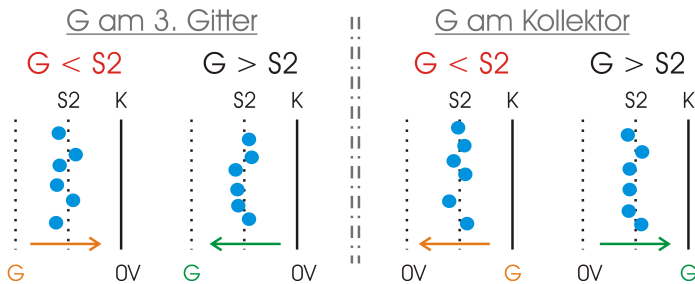
Masse sowie Suppressor I auf  $-80\text{ V}$ . Die Strommesskurven der beiden verschiedenen Beschaltungen sind in Abbildung 3.7 zu sehen. Die signifikantesten Unterschiede sind die Steigungen der Stromkurven für negative Gegenspannungen, ein ungleicher Anstieg ab ca.  $25\text{ V}$  und der Offset für  $U > E_{\text{max}}$ . Die unterschiedlichen Steigungen für negative Gegenspannungen lassen sich auf eine variierende Anzahl an Sekundärelektronen, die den Kollektor erreichen, zurückführen. Ist die Gegenspannung kleiner als das Potenzial am Suppressor II Gitter, so werden die am Sup II Gitter erzeugten Sekundärelektronen vom Gegenfeld zurückgedrängt. Dieser Effekt dreht sich um, sobald die Gegenspannung größer als das Sup II Potenzial ist. Daher macht es einen Unterschied, ob das Gegenfeld am Kollektor oder am 3. Gitter angelegt wird. Pfeile in Abbildung 3.8 verdeutlichen die Bewegungsrichtung der am Suppressorgitter (S2) erzeugten Sekundärelektronen (blaue Kreise). Befindet sich das Gegenfeld (G) am 3. Gitter (links in Abbildung 3.8) werden die Elektronen zunächst in Richtung des Kollektors (K) abgestoßen und für  $G > S$  angezogen. Befindet sich das Gegenfeld am Kollektor, so verhält es sich genau anders herum.



**Abbildung 3.7:** Vergleich unterschiedlicher Beschaltungen des Gegenfeldanalysators mit vier Gittern.

Mit steigender Gegenspannung werden immer mehr Sekundärelektronen zum bzw. weg vom Kollektor beschleunigt und die Stromkurve steigt bzw. fällt. Bei

einer Gegenspannung von null Volt liefern beide Beschaltungen vergleichbare Stromwerte, da sie sich in diesem speziellen Fall nicht mehr in der Beschaltung unterscheiden ( $G = K = 0 \text{ V}$ ).



**Abbildung 3.8:** Entstehung der unterschiedlichen Stromverläufe für negative Gegenspannungen.

Der unterschiedliche Anstieg im Gegenspannungsbereich zwischen ca. 25 und 120 V ist auf mehrere Effekte zurückzuführen, die nicht separiert werden können. Entscheidenden Anteil hat aber die Anzahl an Ionen, die auf das Suppressor II Gitter treffen und Sekundärelektronen auslösen. Wird die Gegenspannung am Kollektor angelegt, so bleibt der Potenzialverlauf zwischen sämtlichen Gittern konstant und keine Änderung ist zu erwarten. Anders ist es, wenn das Gegenfeld am 3. Gitter angelegt wird. Hier entscheidet die Stärke des Gegenfeldes direkt über die Zahl der Ionen die das Gegenfeld passieren, auf das Suppressor II Gitter treffen und Sekundärelektronen auslösen können (\*\* in Tabelle 3.1). Wie sich die unterschiedlichen Gegenspannungen auf die Zahl an Sekundärelektronen auswirken, ist zusammenfassend in Tabelle 3.1 dargestellt.

	$U < \text{SupII}$	$U = \text{SupII}$	$\text{SupII} < U < 0$	$0 < U < E_{\max}$	$U > E_{\max}$
K	keine	steigende Flanke	linear* (geringe Steigung)	alle	alle
3.	alle	fallende Flanke	linear* (etwas stärkeres Gefälle)	variabel */**	keine

**Tabelle 3.1:** Anzahl an Sekundärelektronen die den Kollektor bei unterschiedlichen Gegenfeldern erreichen (Gegenfeld am (K)ollektor bzw. (3.) Gitter). \*Ionenoptik und Potenzialverläufe; \*\*Anzahl an Ionen und Sekundärelektronen variiert;

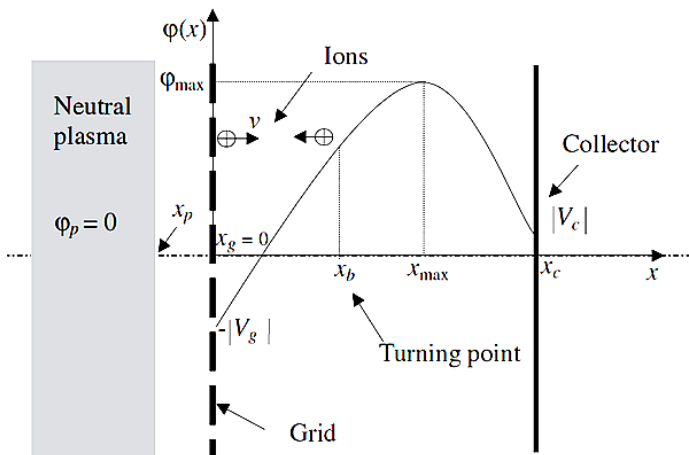
Die grüne Markierung ist der zur Bestimmung der Ionenenergieverteilung entscheidende Messbereich. Da ein konstanter Offset bei der Bildung der Ionenenergieverteilung verschwindet (Bildung der Ableitung), sollte das Gegenfeld möglichst am Kollektor und nicht am 3. Gitter angelegt werden. Dies macht aber das 3. Gitter und eines der Suppressorgitter überflüssig, womit der 4 Gitter GFA in einen 2 Gitter Gegenfeldanalysator übergeht. Dies spricht ebenfalls für die Verwendung eines 2 Gitter Gegenfeldanalysators.

Im Folgenden sollen noch die Ionenoptik und Potenzialverläufe genauer betrachtet werden, die ebenfalls einen Einfluss auf die Auslösung von Sekundärelektronen und den Verlauf der Strommesskurve haben.

#### 3.3.2 Ionenoptik und Potentialverlauf im Gegenfeldanalysator

Wegen der an den Gittern angelegten Spannungen, wird der Öffnungswinkel des GFA nicht mehr allein durch dessen Geometrie bestimmt. Ionen, die das erste Gitter (Masse) passieren, werden von dem negativ geladenen Elektronenabhaltegitter (Suppressor I) dermaßen stark axial beschleunigt, dass deren radiale Geschwindigkeitskomponente häufig verschwindend klein wird. Somit können auch Ionen das Suppressorgitter I passieren, die unter normalen (potenzialfreien) Umständen zuvor die seitliche Abschirmung erreicht hätten und neutralisiert worden wären (Trajektorien von geladenen Teilchen im GFA [73]). Durch das folgende, positive Gegenfeld werden die Ionen wiederum abgebremst und die radiale Geschwindigkeit nimmt relativ gesehen zu. Beim Aufbau mit lediglich zwei Gittern, bei dem das Gegenfeld am Kollektor angelegt wird, und der Kollektor deutlich größer als die Blendenöffnung ist, erreichen trotzdem nahezu alle Ionen mit hinreichender axialer Energie den Kollektor. Dies ist beim Gegenfeldanalysator mit vier Gittern anders. Da sich die vektorielle Geschwindigkeit verändert, bestehen auch für die einzelnen Ionenenergien unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten, das noch folgende Gitter zu passieren. Analog dazu verändert sich im gleichen Maße die Auslösung von Sekundärelektronen am Suppressor II Gitter. Folglich ändert man bei diesem Aufbau durch das Durchfahren der Gegenspannung am 3. Gitter die Anzahl an zurückgedrängten und abgefangen Ionen sowie die Anzahl an Sekundärelektronen. Die daraus resultierende Stromänderung am Kollektor kann nicht klar aufgeschlüsselt werden, so dass rückwirkend keine sinnvolle Zuordnung möglich ist. Dies ist ein weiterer entscheidender Vorteil des zwei Gitter Aufbaus. Um diesen Effekt und den Einfluss der radialen Geschwindigkeit zu reduzieren, ist eine Miniaturisierung empfehlenswert.

Des Weiteren spielt der Potenzialverlauf innerhalb des Gegenfeldanalysators eine Rolle. So kann es etwa zwischen dem negativen Gitter und dem positiven Kollektor zu einer vergrößerten Ionendichte (zurückgedrängte, langsame bzw. nahezu stehende Ionen) kommen, was zu lokalen Potenzialsitzen führt, die die eigentliche Gegenspannung übersteigen (Abbildung 3.9). Somit können auch höherenergetische Ionen zurückgedrängt werden, für die die eigentliche Gegenspannung zu gering wäre. Dadurch kann es zu einer leichten Verschiebung der I-U-Kennlinie in Abhängigkeit der Gegenspannung kommen. Auch ist erkennbar, dass die Ionenseparation deutlich vor dem Kollektor (collector) erfolgt.

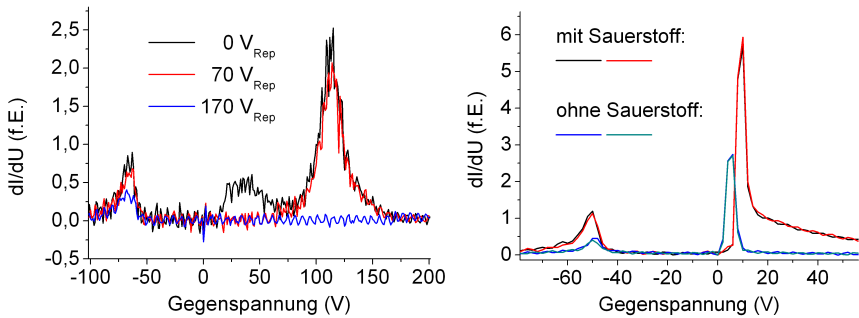


**Abbildung 3.9:** Bereich zwischen Gitter und Kollektor mit einem möglichen Potenzialverlauf [74].

## 3.4 Schnelle Neutrale

Zur genaueren Bestimmung des Schwellwertes der Ionenenergie, die notwendig ist um Sekundärelektronen auszulösen, wurde der ursprüngliche Gegenfeldanalysator um ein dreifaches Gittersystem erweitert, das vor die Blendenöffnung montiert wurde. Neben dem entscheidenden Repulsionsgitter (kurz Rep), das auf ein definiertes positives Potenzial gelegt wurde, wurden jeweils vor und nach die-

sem Gitter Massegitter, zur Abschirmung des Repulsionspotenzials, eingebaut. Mit der Repulsionsspannung sollen Ionen bis zu einer bestimmten Energie daran gehindert werden, in den Gegenfeldanalysator zu fliegen. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte der zuvor ermittelte Schwellwert zur Auslösung von Sekundärelektronen von ca. 50 bis 70 eV bestätigt werden. Wurden alle Ionen zurückgedrängt (blaue Kurve in Abbildung 3.10 links, IAD Prozess), so entstand dennoch ein Sekundärelektronenpeak. Dies lässt auf schnelle Neutrale (hauptsächlich neutrale Atome und Moleküle) schließen, die ebenfalls über hinreichend Energie verfügen. Sie entstehen durch Stöße zwischen schnellen Ionen und langsamen Neutralen, bei denen die Ladung ausgetauscht wird und langsame Ionen und schnelle Neutrale entstehen.



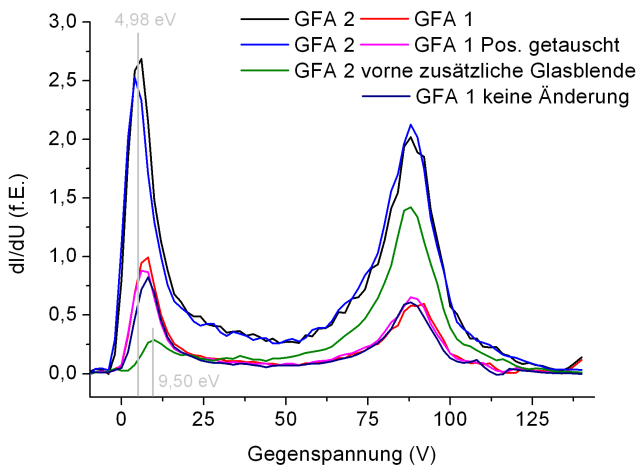
**Abbildung 3.10:** Auslösen von Sekundärelektronen am Suppressorgitter durch hochenergetische Ionen. Links ist ein IAD Prozess abgebildet und rechts das Ionenstrahlspattern [75].

Ähnliches gilt für GFA Messungen (ohne Vorbau) oberhalb eines metallischen IBS-Targets (Prozessparameter siehe Anhang A, Abschnitt ParIBS-1). Hier konnte in der I-U Charakteristik ein deutlicher Sekundärelektronenpeak beobachtet werden, wenn dem Prozess Sauerstoff hinzu gegeben wurde (schwarze und rote Kurve). Dies geht mit der gleichzeitigen Messung von hochenergetischen Ionen einher, die über eine Energie von über 50 eV verfügen. Die seitliche, langgezogene Flanke in Abbildung 3.10 rechts geht bis hin zu einigen hundert Elektronenvolt. Wird die Sauerstoffzufuhr beendet, so verbleibt ein kleinerer Sekundärelektronenpeak (blaue und grüne Kurve), der bestätigt, dass es beim Ionenstrahlzerstäuben

ebenfalls schnelle Neutrale gibt, die genügend Energie haben, um Sekundärelektronen auszulösen. Da diese nicht von den sich ändernden elektrischen Feldern im Gegenfeldanalysator beeinflusst werden, bleibt die Anzahl der von Neutralen ausgelösten Sekundärelektronen gleich. Der dadurch generierte konstante Stromoffset im positiven Gegenspannungsbereich verschwindet beim Erstellen der Energieverteilungskurve durch das Differenzieren und fällt somit nicht ins Gewicht.

## 3.5 Reproduzierbarkeit und der Einfluss vom Floatingpotenzial

Messungen mit Gegenfeldanalysatoren machen nur Sinn, wenn sie nachvollziehbar und reproduzierbar sind. Daher ist mit beiden Aufbauten (GFA 1 und GFA 2) an insgesamt drei Messtagen und an leicht unterschiedlichen Positionen die APS-Quelle vermessen worden. Am dritten Messtag ist zusätzlich eine Glasplatte mit Loch vor den GFA 2 geklebt worden, um die sonst geerdete Blende durch eine floatende Platte zu überdecken (grüne Kurve in Abbildung 3.11) und den Einfluss des Floatingpotenzials auf die Energieverteilung zu erfahren.



**Abbildung 3.11:** Messung mit GFA 1 und GFA 2 an drei nacheinander folgenden Messtagen bei leicht unterschiedlichen Positionen.



Bei der Betrachtung der GFA 1 Kurven (rot, rosa und dunkelblau) zeigt sich, dass sich sowohl die Quelle, als auch der Gegenfeldanalysator über einen längeren Zeitraum konstant verhalten. Weiterhin ist erkennbar, dass die gewählte Schrittweite von zwei Volt zu groß ist, um die Peakspitzen (vor allem die blaue und schwarze Kurve) exakt aufzulösen. Diese zur Übersicht gemachten Messungen reichen aber zur Klärung der Peaklage und zu relativen Vergleichen. Zur besseren Analyse sollten der Spannungsbereich und die Schrittweite reduziert werden. Bei zu kleiner Schrittweite steigt das Rauschen vor allem bei der Energieverteilung durch die Ableitung der Strom-Spannungskennlinie stark. Erfahrungsgemäß sind Schrittweiten von 0,33 bis 0,5 V geeignet, um die Peaks korrekt aufzulösen und das Rauschen gering zu halten. Aus Zeitgründen sollten dennoch Übersichtsmessungen über einen möglichst großen Bereich mit entsprechend erhöhter Schrittweite gewählt werden.

Während die Lage des Hochenergiepeaks (ca. 87 V) bei allen Messungen gleich ist, zeigt sich ein leichter Unterschied in den Positionen des Niedrigenergiepeaks (ca. 5 bis 10 eV) zwischen GFA 1 und GFA 2 und bei Verwendung der zusätzlichen Glasplatte als Blende. Wie zu erwarten sinkt das Messsignal (grüne Kurve) auf Grund des durch die Glasplatte reduzierten Messwinkels, aber der Niedrigenergiepeak verschwindet fast vollständig und ist um einige Elektronenvolt verschoben. Dies weist auf eine positive Aufladung der Glasplatte hin, die allen Ionen mit einer zu geringen Energie daran hindert, die Glasplatte zu passieren. Die eigentliche Verteilung ist demnach unverändert, und es werden lediglich, durch das Floatingpotenzial, die Ionen teilweise von der Messung ausgeschlossen. Ist das Floatingpotenzial im Gegenzug negativ, so kann sich auch ein Ionenpeak bei negativen Gegenspannungen ausbilden. Unangetastet bleibt die Tatsache, dass die vektorielle Energie der Ionen in Richtung des Gegenfeldanalysators ausreichen muss um das Potenzial an der Blende passieren zu können. Für thermische Ionen bedeutet dies, dass sie auf einem, im Gegensatz zum Floatingpotenzial der Blende, positiveren Potenzial entstehen müssen. Um z.B. zu klären, ob der Niedrigenergiepeak korrekt wieder gegeben wird, sind kombinierte Messungen mit dem Gegenfeldanalysator und einer zylindrischen sowie planen Langmuirsonde empfehlenswert.



# 4 Mit Langmuirsonden kombinierte Analysen - Absolutmessungen

Nach der vollständigen Charakterisierung des Gegenfeldanalysators, ist eine Kombination verschiedener Langmuirsonden mit dem GFA erfolgt. Die Langmuirsonden tragen dazu bei, die mit dem Gegenfeldanalysator bestimmten Ionenenergieverteilungen zu kalibrieren und verschiedene Plasmaparameter zu ermitteln, die dem Verständnis der Verteilung dienen. Wie bereits angesprochen, hat z.B. das an der Blende bzw. Deckplatte anliegende Potenzial (Floatingpotenzial) einen Einfluss auf die gemessene Ionenenergieverteilung für Energien um 0 eV.

## 4.1 Floating- und Plasmapotenzial

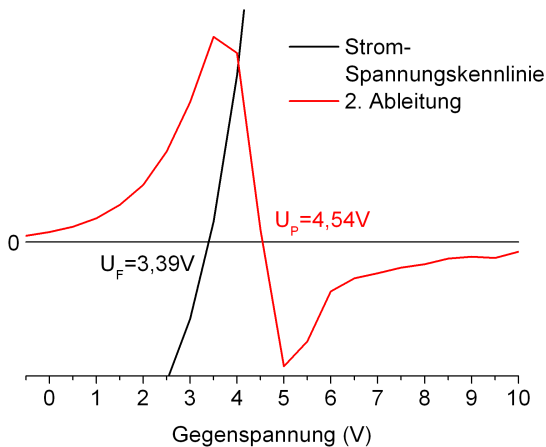
Deshalb wurde in einem IBS-Prozess an den gleichen Positionen, an denen ebenfalls Energieverteilungen (mit einem Gegenfeldanalysator) bestimmt wurden, das Floatingpotenzial, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, für unterschiedliche Elektronenmengen im Rezipienten ermittelt. Dabei zeigt sich, dass das Floatingpotenzial vom Messort, Elektronenmenge und Gasfluss abhängt (Tabelle 4.1).

Faktor ( $I_N/I_Q$ )		1,5	1,25	1,0	0,75	0,5
Floating- potenzial (V)	Seitlich mit O <sub>2</sub>	-1,63	-0,81	0,22	2,47	10,54
	Oberhalb	-2,55	-1,37	-0,11	3,22	8,20
	Oberhalb mit O <sub>2</sub>	-3,1	-2,07	-1,07	1,36	8,16

**Tabelle 4.1:** Entwicklung des Floatingpotenzials unter Variation der Elektronenemission am Neutralisator. Die Elektronenanzahl wird über den Emissionsstrom  $I_N$  geregelt und ist ein Vielfaches des Quellenstromes  $I_Q$ .

Da der Emissionsstrom eine Kenngröße für die Zahl an emittierten Ladungsträger ist, bedeutet ein Faktor  $I_N/I_Q$  von 1,5, dass die in den Rezipienten emittierte Anzahl an Elektronen aus dem Neutralisator das Anderthalbfache der Ionenzahl aus der Quelle beträgt. Dargestellt sind zwei GFA-Messpositionen oberhalb und seitlich eines Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) Targets (siehe Anhang A, Abschnitte Auf-2 und Auf-3). Die Prozessparameter sind im Anhang A unter ParIBS-2 zu finden. Da der Neutralisator so positioniert ist, dass die Elektronen keinen direkten Weg aus dem Neutralisator zur Sonde seitlich des Targets haben, bildet sich ein leicht niedrigeres Floatingpotenzial oberhalb des Targets aus. Die Zugabe von Sauerstoff erniedrigt das Floatingpotenzial weiter. Kommt es zur Übersättigung von Ionen (Faktor 0,75 und 0,5), so steigt das Floatingpotenzial stark an. Für den Standardfaktor ergibt sich ein durchweg negatives Floatingpotenzial.

Dadurch, dass die Elektronen weitaus ungerichteter in den Rezipienten beschleunigt werden als die Ionen, kommt es zu einer Übersättigung von Ionen im Ionenstrahl und zu einer Übersättigung der Elektronen im sonstigen Raum. Dies führt dazu, dass das Floatingpotenzial innerhalb des Ionenstrahls positiv (Abbildung 4.1) ist und im sonstigen Raum negativ. Zudem ist zu erkennen, dass das Plasmapotenzial leicht positiver als das Floatingpotenzial ist.



**Abbildung 4.1:** Bestimmung des Floating- und Plasmapotenzials im Ionenstrahl.

Dies liegt daran, dass die im Plasma enthaltenen Ladungsträger unterschiedliche Geschwindigkeiten haben. Dadurch, dass die Elektronen um ein Vielfaches schneller sind als die Ionen, legen sie in gleichem Zeitintervall mehr Strecke zurück und erreichen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit Festkörper im und um das Plasma. So kann es auch vorkommen, dass sich Körper in einem Plasma mit positivem Potenzial negativ aufladen. Für Ionen, die auf dem floatenden Target entstehen, bedeutet dies, dass sie bei nicht hinreichender Geschwindigkeit das Plasmapotenzial vor dem Target nicht überwinden können. Sie werden zurück gedrängt und wieder in Richtung des Targets beschleunigt. Für die Fluchtgeschwindigkeit gilt also:

$$v = \sqrt{\frac{2(U_P - U_F) \cdot e}{m_I}} \quad (4.1)$$

Wobei  $U_P$  und  $U_F$  das Plasma- und Floatinpotenzial sind,  $e$  die Elementarladung und  $m_I$  die Masse des Ions. Für die in Abbildung 4.1 ermittelten Potenziale ergibt sich für ein Aluminiumion eine Fluchtgeschwindigkeit von 2865 m/s. Die mit dem Gegenfeldanalysator gemessene Energieverteilung von Ionen, die vom Target kommen, unterliegt also einer Faltung aus der eigentlichen Verteilung direkt an der Targetoberfläche und einer Geschwindigkeitsfunktion senkrecht zur Oberfläche.

Entstehen Ionen direkt im Plasma auf einem Potenzial dass um 0 V liegt und ist das Plasma im thermischen Gleichgewicht, so kann das Floatingpotenzial der GFA-Blende direkt am ersten Anstieg der Strom-Spannungskennlinie um 0 V Gegenspannung abgelesen werden.

## 4.2 Kalibration und Absolutmessungen

Neben der relativen Energieverteilung, die mit dem Gegenfeldanalysator gemessen wird, ist natürlich eine absolute Verteilung von Interesse. Um diese zu erhalten, muss das Transmissionsvermögen der Gitter ausgeglichen werden. Dann kann die relative Verteilung in eine absolute umgerechnet werden. Der einfachste Weg ist, die Ionenflussdichte zu bestimmen sowie die relative Verteilung in eine prozentuale umzuwandeln und anschließend beides zu multiplizieren. Das heißt, dass die mit dem Gegenfeldanalysator gemessene Ionenenergieverteilung durch den gesamten Ionenstrom, nach Gleichung 2.19 bestimmt, geteilt werden muss.

Das Resultat wird anschließend mit der von der planen Langmuirsonde bestimmten Ionenflussdichte (Formel 2.15) multipliziert. Der Korrekturfaktor ist demnach gegeben durch die Division der Ergebnisse aus Gleichung 2.15 durch 2.19 ( $N_{A,S} / I_{\text{Total}}$ ). Da, wie bereits erfahren, hochenergetische Ionen Sekundärelektronen auslösen, die bei einer Langmuirsonde nicht durch entsprechende negative Felder zurückgedrängt werden, sollte die Kalibration bei niedrigen Ionenenergien erfolgen (bis 200 eV).

Zusätzlich zur absoluten Ionenenergieverteilung kann die Leistungsdichte  $P_{\text{Ionen}}$  der Ionen bestimmt werden. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Ionenflussdichte (Gleichung 2.15) multipliziert mit der mittleren Ionenenergie  $E_{\text{mittel}}$ .

$$P_{\text{Ionen}} = E_{\text{mittel}} \cdot N_{A,s} \quad (4.2)$$

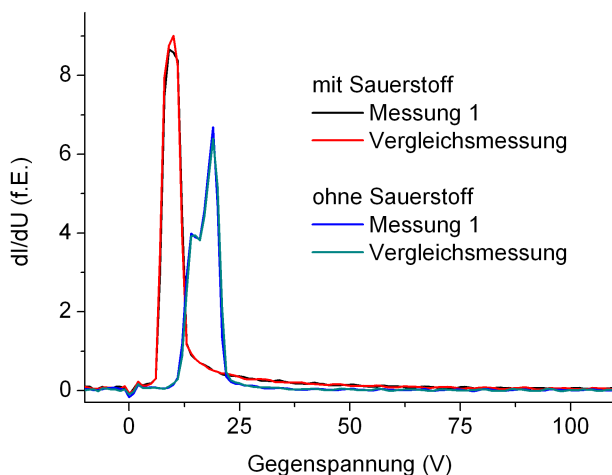
Wobei die mittlere Energie mit der Summe der einzelnen Energien  $e \cdot U$ , der relativen Häufigkeit  $dI/dU$  und dem nach Gleichung 2.19 bestimmten Gesamtstrom  $I_{\text{Total}}$  berechnet werden kann:

$$E_{\text{mittel}} = \frac{e \cdot \sum U dI/dU}{I_{\text{total}}} \quad (4.3)$$

Messungen mit dem Gegenfeldanalysator oberhalb eines Titan Targets (Anhang A, Abschnitte ParIBS-3 und Auf-5) zeigen eine in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses veränderte relative Energieverteilung der Ionen (dargestellt in Abbildung 4.2). Zwar ist die Lage des Peaks bei der Zugabe von 30 sccm Sauerstoff deutlich zu niedrigen Energien verschoben, aber durch einen erhöhten Anteil hochenergetischer Ionen (bis ca. 150 eV) ergibt sich, dass die Durchschnittsenergie der Ionen unter der Zugabe von Sauerstoff größer ist (siehe Tabelle 4.2).

	ohne O <sub>2</sub>	mit O <sub>2</sub>
<b>Quellenstrom (mA)</b>	500	450
<b>O<sub>2</sub> Fluss (sccm)</b>	0	30
<b><math>N_{IA}</math> (<math>10^{14}</math> Ionen / s cm<sup>2</sup>)</b>	1,426	1,681
<b><math>E_{\text{mean}}</math> (eV)</b>	17,68	22,51
<b><math>L_{IA}</math> (<math>10^{14}</math> W / cm<sup>2</sup>)</b>	4,034	6,054

**Tabelle 4.2:** Bestimmung der Ionenanzahl, Durchschnittsenergie und Leistungsdichte oberhalb eines Titantargets.



**Abbildung 4.2:** Bestimmung der Ionenenergieverteilungen mit und ohne Sauerstoff oberhalb eines Titantargets beim Ionenstrahlzerstäuben.

Parallele Messungen mit einer planen Langmuirsonde ergaben zudem, dass die Anzahl der Ionen mit der Zugabe von Sauerstoff steigt. Daraus resultiert ein um ca. 50% erhöhte Leistungsdichte beim Prozess mit 30 sccm Sauerstoff, obwohl der Emissionsstrom der Quelle, somit die Zahl der emittierten Ionen, um 10% niedriger ist.

Die Anzahl und die daraus resultierende Leistungsdichte der Ionen korreliert sehr gut mit Thermosondenmessungen, die ebenfalls zeitgleich gemacht wurden. Messungen an vergleichbarer Position und Prozessparametern sind unter [76] zu finden. Im Vergleich zum Gesamtleistungsdichte aller Teilchen (ca.  $4 - 5 \text{ W/cm}^2$ ), beträgt der Leistungsanteil der Ionen etwa 10%.





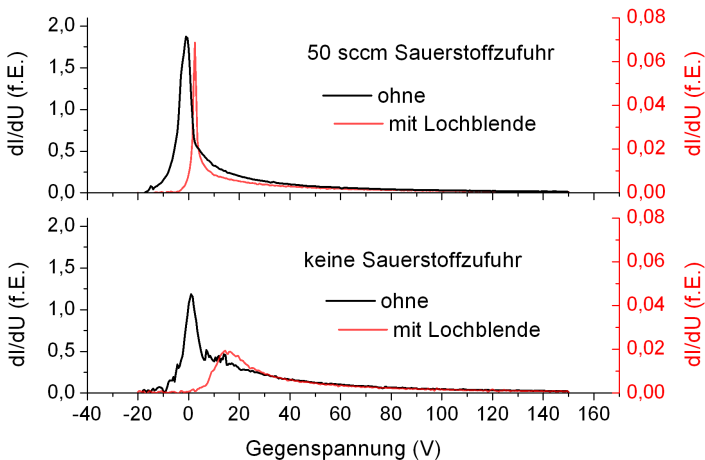
# 5 Plasmaanalyse mit dem qualifizierten Messsystem

Die Charakterisierung verschiedener GFA-Aufbauten mit unterschiedlicher Gitterzahl hat gezeigt, dass der Gegenfeldanalysator mit zwei Gittern sowohl fehlerfreie und reproduzierbare Messungen liefert, als auch gegenüber dem Aufbau mit vier Gittern zu bevorzugen ist. Durch die hinreichende Qualifizierung, die einfache Erweiterung z.B. mit Langmuirsonden, was die Messung von absoluten Ionenenergieverteilungen zulässt, ist ein flexibles Messsystem gewählt worden, dass für die Ionen- und Plasmaanalyse unabdingbar ist. Dieses qualifizierte Messsystem ermöglicht nun eine exakte, tiefergehende Analyse des Plasmas der ionenbasierten Beschichtungsverfahren. Ziel war es u.a. neue Erkenntnisse über das Plasma oberhalb des Targets beim Ionenstrahlzerstäuben zu erhalten, sowie eine Stützquelle des ionengestützten Verdampfens zu stabilisieren und zu optimieren.

## 5.1 Plasmaanalyse beim Ionenstrahlzerstäuben

Der Öffnungswinkel der verwendeten Gegenfeldanalysatoren beträgt auf Grund der vielfältigen elektrostatischen Wechselwirkungen im GFA, den hohen axialen Beschleunigungen der Ionen und der im Verhältnis zur Detektorfläche kleinen Blendenöffnung etwa  $50^\circ \pm 20^\circ$ . Hinzu kommt, dass die Anzahl an Ionen, die das Gittersystem mit zunehmendem Winkel passieren, stark von deren radialen Geschwindigkeit abhängt. Letzteres hängt von dem Plasmapotenzial am Entstehungsort der einzelnen Ionen ab. Dieses Potenzial wiederum ist abhängig vom Druck, den zugeführter Gasarten, Beschichtungsgrad und Zustand der Anlage. Somit ändert sich der Öffnungswinkel fortwährend innerhalb einer Beschichtung. Um dieser ungewollten Variation entgegenzuwirken, ist eine Blende (Lochblende) vor die GFA-Öffnung montiert worden, die aus einer Vielzahl kleiner Löcher in einem 8 mm dicken PTFE-Block besteht. Aus dem Durchmesser der Löcher von

1,2 mm ergibt sich ein Öffnungswinkel von  $8,5^\circ + 0,7^\circ$ , eine effektive Lochfläche von etwa  $6,8 \text{ mm}^2$  (ohne Lochblende ca.  $38,5 \text{ mm}^2$ ), und es ermöglicht eine gerichtete Messung mit dem Gegenfeldanalysator. Zudem nimmt die Messgenauigkeit zu, da mit dem GFA nur die axiale Energiekomponente der Ionen berücksichtigt wird. Kommen Ionen mit gleicher Gesamtenergie, aber aus unterschiedlichen Richtungen in den GFA, so kann die axiale Energie bei einem Öffnungswinkel von  $50^\circ$  bis zu 60% unterhalb der Energie eines senkrecht einfallenden Ions liegen. Bei einer Gesamtenergie der einzelnen Ionen von 5 eV ist demnach keine bessere Messgenauigkeit als 3 eV zu erzielen. Abbildung 5.1 oben verdeutlicht die Verschmälerung des Peaks unter Zuhilfenahme der Lochblende (rote Kurve). Wegen der Verminderung der effektiven Blendenöffnung und der Reduzierung des Öffnungswinkels verringert sich die Anzahl an gemessenen Ionen ca. um den Faktor 40 - 60. Durch die gewonnene Auflösung ist es nun möglich, die eigentliche Messkurve genauer in zwei Bereiche zu unterteilen und explizit den Peak und/oder den hochenergetischen Anteil (Abbildung 5.1 unten) zu analysieren.

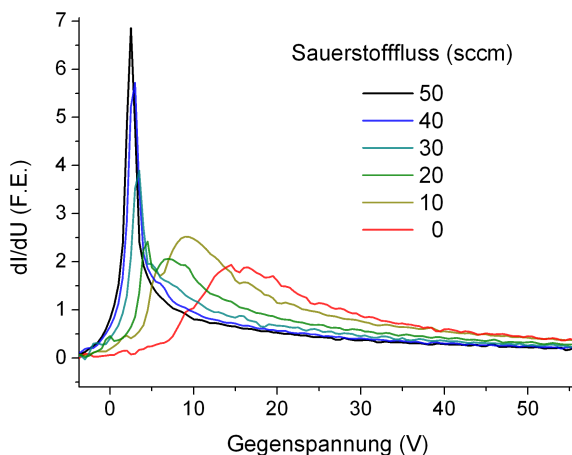


**Abbildung 5.1:** Auswirkung der Lochblende auf das Auflösungsvermögen des Gegenfeldanalysators (oben) und die Möglichkeit zur Analyse des hochenergetischen Anteils (unten).

Bei den Versuchen ohne Lochblende waren die gesamte Frontseite und das erste Gitter des Gegenfeldanalysators bereits mit einer elektrisch isolierenden

Beschichtung belegt. Die Verschiebungen der Messkurven in Abbildung 5.1 (schwarz zu rot) sind demnach nicht auf Ladungseffekte der zusätzliche Blende, sondern auf Änderungen des Plasma- und Floatingpotenzials in der Kammer zurückzuführen.

Da das Verhältnis zwischen Peakhöhe und hochenergetischer Flanke abhängig vom Druck in der Beschichtungskammer bzw. vom Sauerstoffpartialdruck ist (siehe Abbildung 5.1, ist eine Messreihe mit unterschiedlichen Sauerstoffflüssen durchgeführt worden. Die Parameter sind im Anhang A, Abschnitt ParIBS-2 angegeben, wo bei der Winkel zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Target und Quelle  $64^\circ \pm 1^\circ$  betrug. Der Gegenfeldanalysator ist dabei 170 mm senkrecht und mit der Eingangsblende parallel zur Targetoberfläche montiert worden. Abbildung 5.2 verdeutlicht, wie sich der Ionenpeak mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ausbildet, während die Anzahl an hochenergetischen Ionen abnimmt.

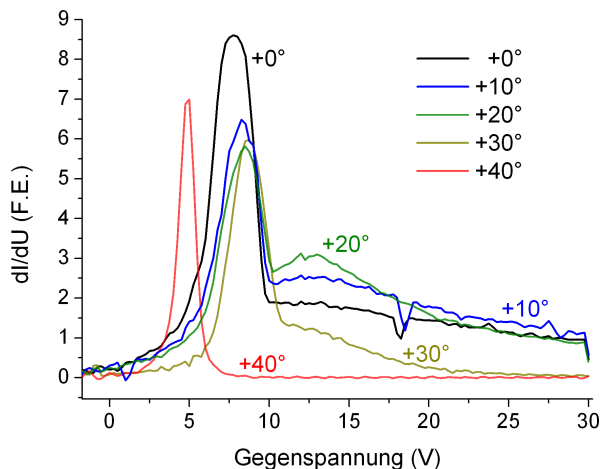


**Abbildung 5.2:** Änderung der Ionenenergieverteilung bei Variation der Sauerstoffzufuhr.

Die Verschiebung der Ionenenergieverteilung begründet sich aus der Änderung des Plasma- und Floatingpotenzials innerhalb der Beschichtungskammer. Das Plasmapotenzial nimmt mit sinkendem Druck zu, da es auf Grund der geringeren Anzahl an Teilchen im Volumen zu weniger Stößen zwischen leichten Elektronen und schweren Atomen kommt. Dadurch werden die deutlich schnelleren Elektronen weniger stark abgebremst und erreichen viel früher die Kammerwän-

de, wodurch sie dem Volumen nicht mehr zur Verfügung stehen. Das Verhältnis von positiven zu negativen Ladungsträgern (Ionen zu Elektronen) nimmt zu und dementsprechend steigt das Plasmapotenzial [77].

Wegen der direkten Abhängigkeit der Peakhöhe zur eingelassenen Gasmenge, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ionisiertes Hintergrundgas handelt. Da sich der hochenergetische Anteil antiproportional zum Sauerstoffpartialdruck verhält und bekannt ist, dass sich der Sputter-Yield bzw. die Beschichtungsrate mit zunehmender Oxidation des Targets verringert [78] ist ein direkter Zusammenhang mit dem Target denkbar. Aus diesem Grund wurde in einem weiteren Versuch der Abstand zwischen GFA und Target auf 77 mm reduziert, das Target schrittweise gedreht, bis keine direkte, geradlinige Flugbahn mehr zwischen Targetoberfläche und GFA-Kollektor vorhanden war, um den Ursprung der Ionen zu klären (siehe Abbildung 5.3). Dabei wurde ausgehend vom Ausgangswinkel von  $0^\circ$  zwischen dem Gegenfeldanalysator und dem Target das Target in  $10^\circ$  Schritten verdreht. Dadurch erhöhte sich ebenfalls der Winkel zwischen Boden und Target im gleichen Maße, während der Winkel zwischen Quelle und Target um den angegebenen Betrag abnahm.



**Abbildung 5.3:** Änderung der Ionenenergieverteilung bei verschiedenen Drehwinkeln des Targets.

Durch die Verdrehung des Targets und dem Öffnungswinkel des GFAs ergab sich, dass bei einer Drehung von  $+30^\circ$  der Gegenfeldanalysator auf die Kante des Targets schaute und keine direkte Verbindung zwischen Targetoberfläche und GFA-Kollektor mehr vorhanden war. Bei  $+40^\circ$  erfolgte ausschließlich die Messung von Ionen, die ihren Ursprung hinter dem Target (von der Quelle aus gesehen) hatten. Klar ersichtlich ist, dass der hochenergetische Anteil (höher als 20 V) der Ionen ab einer Drehung von  $+30^\circ$  verschwindet. Demnach muss dieser Ionenteil direkt aus der Richtung der Targetoberfläche kommen. Da der Peak durchweg vorhanden ist, ist hiermit auch geklärt, dass es sich um ionisiertes Hintergrundgas handelt. Zudem zeigt der Graph, dass das Plasmapotenzial ortsabhängig in der Kammer variiert, so dass die Ionenenergie und Peaklage sich verschiebt (hier von ca. 8 V auf 5 V). Die kleine Erhebung zwischen 10 V und 20 V kommt weder direkt vom Target noch aus dem Volumen. Hier scheint es so, dass Sekundärionen direkt an bzw. vor der Lochblende entstanden sind.

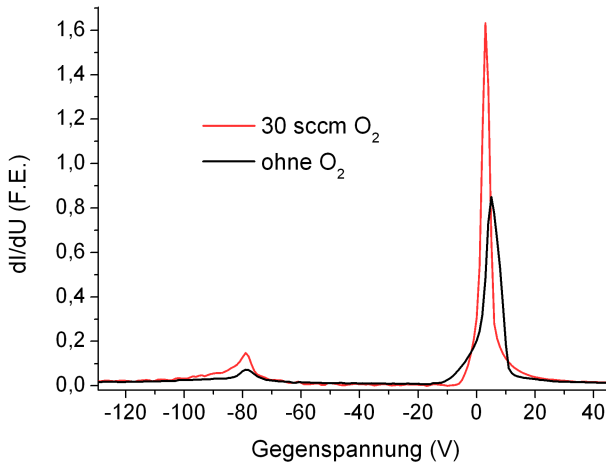
Dass es sich bei den hochenergetischen Ionen aus der Richtung des Targets um gesputterte Teilchen handelt belegt folgende Formel:

$$\frac{dY}{dE} = \frac{Y_0 \cdot (E - x)}{(E - x + U)^{1+\alpha}} \quad (5.1)$$

Sie beschreibt den exponentiellen Abfall für die Energieverteilung gesputterter Atome, die einer Cosinusverteilung für den Polarwinkel unterliegen (Seite 235 in [79]). Dabei sind  $U$  und  $\alpha$  Fitparameter,  $Y_0$  ein Proportionalitätsfaktor sowie  $x$  die Verschiebungskorrektur auf Grund der vorhandenen Potenziale in der Kammer. Da sich jede dieser hochenergetischen Flanken, im Gegensatz zu den einzelnen Peaks, mit dieser Formel anfitzen lässt, ist geklärt, dass es sich bei den gemessenen hochenergetischen Ionen um gesputterte Teilchen vom Target handelt.

Diese hochenergetische Flanke ist immer dann zu beobachten, wenn sich das Target mit Sauerstoff oder einem anderen Reaktivgas verbindet und z.B. eine oxidische Schicht an der Oberfläche ausbildet. Anders sieht es allerdings beim Zinktarget aus. Hier entsteht weder ohne noch mit Sauerstoffeinlass eine hochenergetische Ionenflanke (Abbildung 5.4). Anhand des Anstiegs des Sekundärelektronenpeaks bei  $-80$  V ist aber ersichtlich, dass die Anzahl an hochenergetischen Teilchen ( $E > 50$  eV) mit der Sauerstoffzufuhr größer wird. Sie sind lediglich nicht ionisiert und werden deshalb nicht vom Gegenfeldanalysator detektiert. Der Unterschied liegt darin, dass die meisten oxidischen Targets Isolatoren sind. Zinkoxid hingegen ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,3 bis 3,4 eV [80].

Da die Bandlücke nur leicht über drei eV liegt, reicht ultraviolettes Licht, die Energie der einschlagenden Ionen, im Hintergrundgas verbliebene Wasserstoffatome [81] und Selbstaktivierung durch Sauerstofffehlstellen (Zn Überschuss, [82]) aus, um das Zinkoxidtarget leitend zu machen. Aus diesen Gründen verbleibt die Targetoberfläche während einer Beschichtung stetig in einem leitenden Zustand.

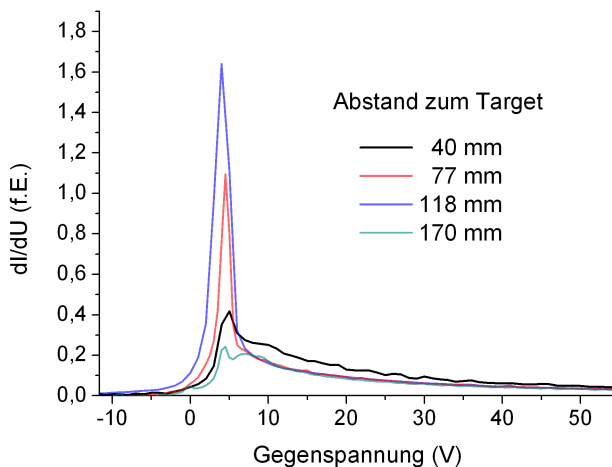


**Abbildung 5.4:** Unterschied der Ionenenergieverteilung oberhalb eines Zinktargets mit und ohne Sauerstoffzufuhr ( $h = 118$  mm).

Zur Emission von Ionen anstelle von Atomen beim IBS Zerstäubungsprozesses gibt es unterschiedliche Theorien [83]. Die wichtigsten davon besagen u.a., dass die Bandlücke des Festkörpers größer sein muss als die erste Ionisierungsenergie des gesputterten Atoms, damit angeregte Zustände des Targetmaterials zur Ionisation während der Zerstäubung führen, oder dass die work function der gesputterten Atome stimmen muss. Eine weitere Theorie besagt, dass per se Ionen emittiert werden, aber bei metallischen Targets diese Ionen über einen Tunneleffekt mit der Materialoberfläche neutralisiert werden. In allen Fällen ist aber ein unangeregter Halbleiter bzw. Isolator zur vollständigen Emission von Ionen notwendig. Dies ist beim Zinkoxidtarget nicht gegeben, so dass keine Ionen vom Target emittiert werden. Dies belegt zudem, dass die Ionen des Niedrigenergiepeaks nicht vom Target kommen können.

Zur Überprüfung wurde der Abstand des GFA senkrecht zum  $Al_2O_3$  Target suk-

zessive erhöht (siehe Abbildung 5.5). Durch die Lochblende muss die gemessene Zahl an Ionen vom Target konstant bleiben, während die aus dem Volumen mit zunehmendem Abstand ansteigen muss.



**Abbildung 5.5:** Änderung der Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit des Abstandes zwischen GFA und Targetoberfläche.

Der Grund für die konstante Anzahl der gemessenen Ionen vom Target liegt darin, dass die mit dem GFA betrachtete Targetoberfläche quadratisch zum Abstand zunimmt ( $N_{\text{gemessene Targetionen}} \sim A \sim d^2$ ), während die Ionendichte, durch die vom Target ausgehende Ausbreitung, quadratisch mit dem Abstand abnimmt ( $N_{\text{gemessene Targetionen}} \sim \frac{N}{V} \sim d^{-2}$ ). Da das Messvolumen durch den größeren Abstand zunimmt, muss auch die Zahl der gemessenen Hintergrundionen (Peak) zunehmen, wenn keine Vorzugsrichtung dieser Ionen vorliegt. Abbildung 5.5 bestätigt diese Voraussagen. Lediglich bei einem Abstand von 40 mm ist die Zahl an hochenergetischen Ionen erhöht, was aber der Tatsache geschuldet ist, dass sich der GFA bei diesem geringen Abstand bereits im Randbereich des Ionenstrahls befindet und Wechselwirkungen mit den Sputterionen erfolgen (z.B. zusätzliches Zerstäuben des Gegenfeldanlaysators). Dahingegen bricht die Ionenzahl aus dem Volumen bei einem Abstand von 170 mm ein, bei dem der GFA nur noch wenige Zentimeter von der Anlagendecke entfernt ist. Wiederholungen der Messungen bestätigen dies. Nicht belegbar ist, ob es an der mittleren freien Weglänge (hier

ca. 130 mm) liegt, oder ob das Plasmapotenzial zur Wand hin zunimmt, so dass niederenergetische Ionen dieses nicht überwinden können, oder ob es sich bereits um Wechselwirkungen mit der Plasmarandschicht handelt. Wenn allerdings gewünscht ist, dass möglichst viele Ionen aus dem Volumen die Beschichtungsstrate erreichen sollen, so sollte die Kalotte nicht zu nah an der Wand montiert werden (dies gilt für  $A_{\text{Kalotte}} \ll A_{\text{Wand}}$ ).

Daraus ergibt sich an der gewählten Substratposition (hier etwa 120 mm oberhalb des Targets) und einem Sauerstoffeinlass von 25 sccm, dass die Mehrzahl der Ionen, die auf das Substrat treffen, aus dem Hintergrundgas kommt. Aus diesem Grund ist die Ionenflussdichte an der Substratoberfläche nahezu unabhängig vom gewählten Targetmaterial. Messungen mit einer planen Langmuirsonde mit kurzem Schaft (möglichst großer Öffnungswinkel) belegen, dass beim Wechsel von einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Target auf ein Siliziumtarget die Ionenflussdichte an der Messposition (Substratposition) konstant bleibt. Sie hängt unter anderem stark von der Energie der Quellenionen ab (Beschleunigungsspannung an den Quellengittern) und liegt im Bereich von  $4 \cdot 10^{11}$  Ionen/s·cm<sup>2</sup> bis  $1,5 \cdot 10^{12}$  Ionen/s·cm<sup>2</sup>. Die Ionenflussdichte im Ionenstrahl (ca. 370 mm entfernt von der Ionenquelle) ist etwa 500 bis 1000 Mal so groß und liegt im Bereich von  $2 \cdot 10^{14}$  Ionen/s·cm<sup>2</sup> bis  $1,5 \cdot 10^{15}$  Ionen/s·cm<sup>2</sup>. In Abhängigkeit des Targetmaterials ändern sich aber der Anteil an hochenergetischen Neutralteilchen und Ionen, die notwendige Reaktivgaszufuhr und der Prozessdruck, so dass die Stütz- und Resputterrate der sich bildenden Schicht auf dem Substrat wiederum abhängig vom Targetmaterial ist. Die Stützwirkung lässt sich dabei in zwei Komponenten unterteilen. Da sind zum einen die schnellen Neutralteilchen und Ionen vom Target, die außerdem hauptsächlich für das Resputtern von Beschichtungsmaterial verantwortlich sind. Zudem tragen die zahlreichen Ionen aus dem Hintergrundgas, durch die Beschleunigung aus dem Volumen mit Plasmapotenzial auf das niedrigere Floatingpotenzial des Substrates, nicht unerheblich zur Stützung bei.

## 5.2 Stabilisierung und Optimierung einer IAD Quelle

Nach der Charakterisierung des Gegenfeldanalysators und der gezeigten, nützlichen Kombination mit Langmuirsonden, soll nun die offene Plasmaquelle Denton CC-105 genauer analysiert werden. Ziel ist es, eine möglichst hohe Stützwirkung (hohe Ionenenergie und -anzahl) zu erreichen. Als variable, einstellbare Parameter stehen der Quellenstrom, der Strom des Neutralisator drahtes und der Sauerstoff-



fluss zur Verfügung. Daraus resultieren die Spannungen vom Neutralisatordraht und der Quelle.

In ersten Testmessungen konnte eine starke Abhängigkeit des Messrauschens von den gewählten Prozessparametern beobachtet werden. Wie auch bei den vorherigen Messungen mit dem Gegenfeldanalysator festgestellt wurde (Absatz 3.2), beruht das Rauschen weniger auf echten Messschwankungen, sondern auf einen instabilen (schwankenden) Betrieb der Quelle. Bei manchen Messungen waren die Schwankungen so stark, dass die eigentliche Messkurve und die daraus resultierende Energieverteilung im Rauschen untergingen und sich damit die Quelle in einem undefinierbaren Zustand befand. Reproduzierbare Beschichtungen sind so nicht möglich. Somit rückt, neben der Stützwirkung, auch die Quellenstabilität in den Fokus.

Um die Einstellungen zu finden, die einen möglichst stabilen und somit reproduzierbaren Zustand (geringes Rauschen), zusammen mit hoher Ionenanzahl und -energie gewährleisten, sind insgesamt 26 unterschiedliche Parameterpaare getestet worden. Alle Messungen, deren Rauschen deutlich größer als das Signal ist, wurden direkt aussortiert. Die verbleibenden Messungen mit den dazugehörigen Parametern sind in Tabelle 5.1 bis Tabelle 5.3 dargestellt. Sie unterscheiden sich lediglich in der Reihenfolge der Zeilen. Tabelle 5.1 ist sortiert nach der Intensität des Rauschens, wobei bei den grün markierten Zellen das Rauschen kleiner als die Hälfte der Signalthöhe ist, während bei den roten das Rauschen größer ist. Zwischen grün 5 und rot 1 ist kein großer Sprung vorhanden, sondern es kann ein stetiger Übergang beobachtet werden. In den beiden weiteren Tabellen ist die Sortierung nach der Spannung in absteigender Reihenfolge (Tabelle 5.2 sortiert nach der Quellenspannung und Tabelle 5.3 nach der Filamentspannung).

Regelgrößen			abhängige Größen		
O <sub>2</sub> (sccm)	I <sub>Filament</sub> (A)	I <sub>Quelle</sub> (A)	U <sub>Quelle</sub> (V)	U <sub>Filament</sub> (V)	R
20	31	3	200	14	9
20	27	3	195	11,4	8
20	31	2	200	13,5	7
25	31	3	174	14,3	6
30	31	3	156	14,1	5
20	31	1	207	13,2	4
25	27	3	196	11,5	3
20	27	1	212	11,5	2

## 5 Plasmaanalyse mit dem qualifizierten Messsystem

25	25	2	245	10,5	1
30	27	1	142	10,9	5
30	27	2	154	11,1	4
50	26	3	162	11,2	3
20	27	1	231	10,5	2
50	26	1,5	129	10,9	1

**Tabelle 5.1:** Quellenanalyse sortiert nach dem Signalrauschen (R), welches die Quellenstabilität widerspiegelt.

Bereits hier wird deutlich, dass bei den rauschärmeren Messungen im Mittel der Sauerstofffluss höher und der Filamentstrom niedriger ist. Der Quellenstrom scheint eine eher untergeordnete Rolle zu spielen, da keine Orientierung erkennbar ist. Bei den nachfolgenden Tabellen fällt auf, dass sowohl niedrige Quellen- als auch Filamentspannungen zu geringem Rauschen führen.

Regelgrößen			abhängige Größen		
O <sub>2</sub> (sccm)	I <sub>Filament</sub> (A)	I <sub>Quelle</sub> (A)	U <sub>Quelle</sub> (V)	U <sub>Filament</sub> (V)	R
25	25	2	245	10,5	1
20	27	1	231	10,5	2
20	27	1	212	11,5	2
20	31	1	207	13,2	4
20	31	3	200	14	9
20	31	2	200	13,5	7
25	27	3	196	11,5	3
20	27	3	195	11,4	8
25	31	3	174	14,3	6
50	26	3	162	11,2	3
30	31	3	156	14,1	5
30	27	2	154	11,1	4
30	27	1	142	10,9	5
50	26	1,5	129	10,9	1

**Tabelle 5.2:** Quellenanalyse sortiert nach der Spannung an der Quelle.

Regelgrößen			abhängige Größen		
O <sub>2</sub> (sccm)	I <sub>Filament</sub> (A)	I <sub>Quelle</sub> (A)	U <sub>Quelle</sub> (V)	U <sub>Filament</sub> (V)	R
25	31	3	174	14,3	6
30	31	3	156	14,1	5
20	31	3	200	14	9
20	31	2	200	13,5	7
20	31	1	207	13,2	4
25	27	3	196	11,5	3
20	27	1	212	11,5	2
20	27	3	195	11,4	8
50	26	3	162	11,2	3
30	27	2	154	11,1	4
30	27	1	142	10,9	5
50	26	1,5	129	10,9	1
25	25	2	245	10,5	1
20	27	1	231	10,5	2

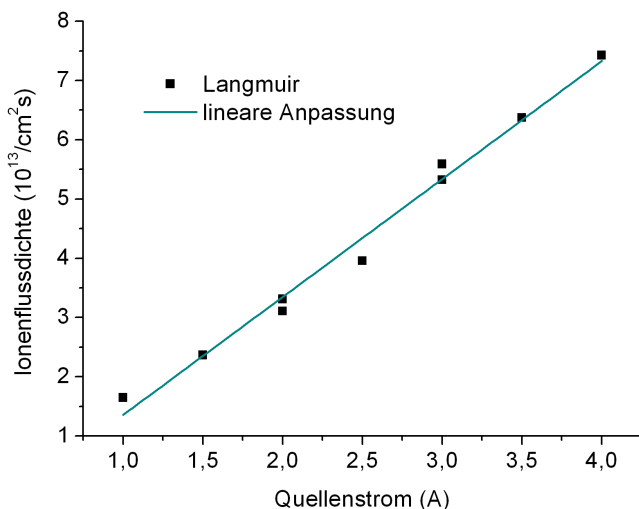
**Tabelle 5.3:** Quellenanalyse sortiert nach der Spannung am Filament.

Bei der Betrachtung der abhängigen Größen (Quellen- und Filamentspannung) und dem dazugehörigen Rauschen lassen sich folgende Regeln aufstellen:

- Um eine möglichst große Ionenenergie ( $2/3 U_{Quelle}$ , siehe Absatz 1.2.2) zu erhalten, muss möglichst wenig Sauerstoff eingelassen werden.
- Aber je geringer der Sauerstoffeinlass und je größer der Quellenstrom ist, desto instabiler läuft die Quelle
- Alles was die Stützspannung ( $U_{Quelle}$ ) reduziert, stabilisiert die Quelle.
- Die Filamentspannung muss möglichst klein sein, um einen stabilen und hochenergetischen Prozess zu erhalten.

Je nach Anwendung können nun die optimalen Prozessparameter eingestellt werden. Wenn möglichst hochenergetische Ionen gewünscht sind, wobei die Quellenstabilität eine untergeordnete Rolle spielt, so sollte der Gasfluss bei etwa 20 bis 25 sccm Sauerstoff liegen und der Quellenstrom so hoch wie möglich eingestellt werden (2 – 3 A), bei gleichzeitig kleinem Neutralisatorstrom (25 A). Da der

niedrige Filamentstrom nicht nur zur Erhöhung der Ionenenergie beiträgt, sondern auch zur Stabilisierung der Quelle, sollte dieser Parameter in allen Fällen als Standard gewählt werden. Ist eine weitere Stabilisierung gewünscht, so muss der Sauerstofffluss auf 30 sccm erhöht werden. Da nicht nur die Ionenenergie sondern auch deren Anzahl relevant ist, soll nun unter definierten Quellenparametern, die einen stabilen Prozess ermöglichen, der Quellenstrom variiert werden. Dabei wurde, bei konstantem Filamentstrom (25 A) und Gasfluss (30 sccm O<sub>2</sub>), mit der planen Langmuirsonde die Ionenflussdichte (Abbildung 5.6) für Quellenströme von einem bis vier Ampere bestimmt. Analog dazu wurde mit dem Gegenfeldanalysator die Durchschnittsenergie der Ionen (Abbildung 5.7) für Quellenströme von 1,5 bis drei Ampere an der Substratposition ermittelt. Aus der Kombination beider Messungen kann nach der Formel 4.2 die Leistungsdichte der Ionen bestimmt werden (siehe ebenfalls in Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.6:** Ionenflussdichte gemessen mit der planen Langmuirsonde.

Die Ionenflussdichte  $L$  ist linear abhängig vom Quellenstrom  $I_{\text{Quelle}}$  und ergibt sich nach folgender Gleichung ( $\Delta L = 0,5 \cdot 10^{13}$  Ionen / (cm<sup>2</sup>·s)):

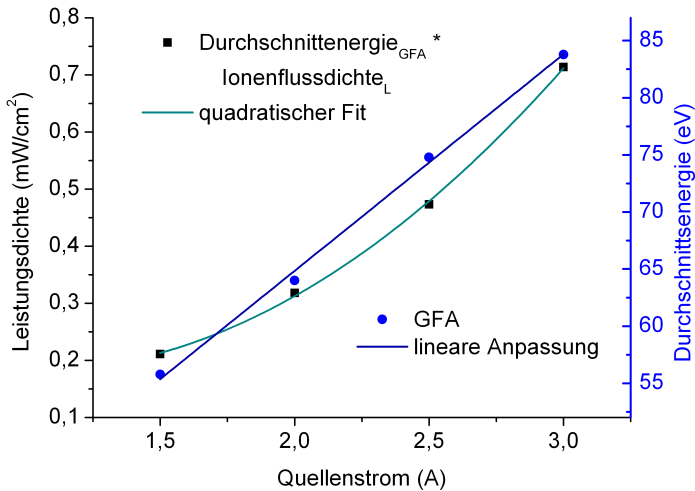
$$L = -0,63 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} + 1,99 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{A}} \cdot I_{\text{Quelle}} \quad (5.2)$$

Die durchschnittliche Ionenenergie  $E_{\text{Ionen}}$  verhält sich ebenfalls linear zum angelegten Quellenstrom und ist gegeben nach:

$$E_{\text{Ionen}} = 26,91\text{eV} + 18,97 \frac{\text{eV}}{\text{A}} \cdot I_{\text{Quelle}} \quad (5.3)$$

Da sich die Leistungsdichte  $P_{\text{Ionen}}$  der Ionen aus dem Produkt der Ionenflussdichte mit deren mittleren Energie entsteht, ist die Leistungsdichte nicht mehr linear, sondern quadratisch abhängig vom Quellenstrom (siehe Abbildung 5.7).

$$P_{\text{Ionen}} = \left( 3,14 - 2,67 \cdot \frac{I_{\text{Quelle}}}{\text{A}} + 1,33 \frac{I_{\text{Quelle}}^2}{\text{A}^2} \right) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \quad (5.4)$$



**Abbildung 5.7:** Durchschnittsenergie der Ionen (bestimmt mit dem GFA) und die daraus resultierende Leistungsdichte (zusammen mit der Ionenflussdichte von der Langmuirsonde).

Die ermittelten Prozessparameter (25 A Filamentstrom und 30 sccm O<sub>2</sub>) erzeugen einen so stabilen Quellenzustand, dass die Variation des Quellenstromes keinen

Einfluss auf die Stabilität und das Messrauschen hat. Lediglich wenn der Strom kleiner als 1,5 A bzw. größer als 3 A ist, erhöht sich das Rauschen schnell und die Stabilität ist nicht mehr gewährleistet. Wegen der linearen Abhängigkeit der Ionenenergie und der Ionenflussdichte zum Quellenstrom, kann hier gezielt die Stützung variiert werden.

## **6 Weiterführende, kombinierte Prozessanalyse**

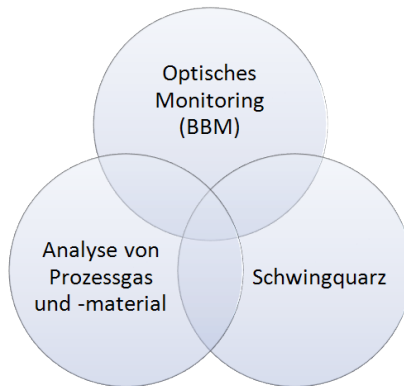
Im vorherigen Kapitel ist gezeigt worden, dass die Verfolgung der Ioneneigenschaften mit dem Gegenfeldanalysator, Langmuirsonden und gezielten Kombinationen aus beidem sinnvoll ist, um die Quellenstabilität und Abläufe bei Beschichtungsprozessen mit Ionen- bzw. Plasmaquellen zu erfahren. Da es z.B. in Abhängigkeit der einzelnen Prozessparameter neben der Ionisation aber auch zur Anregung und Dissoziation von Teilchen kommt, sind außerdem die Lichtemission angeregter Zustände sowie Dissoziationsprodukte Kenngrößen für die einzelnen Beschichtungsprozesse. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher u.a. mit Zusammenhängen zwischen Lichtemission, Partialdrücken, Beschichtungsmaterial und Beschichtungsraten sowie mit reaktiven Abläufen beim Ionenstrahlzerstäuben. Weiterhin wird geklärt, wie die einzelnen Kenngrößen sowie die Kombination mehrerer Rückschlüsse auf die Prozessstabilität und -abläufe liefern.

Zur Prozessstabilität und Überwachung gehört es ebenfalls, dass die aufwachsende Schicht in ihrer Dicke und ihren Eigenschaften korrekt bestimmt wird. In diesem Zusammenhang ist bei einer IAD Beschichtungsanlage die aufwachsende Schichtdicke mittel Schwingquarz und BBM ermittelt worden. Auch hier wurden beide Verfahren gezielt kombiniert, um eine erhöhte Prozessanalyse und -stabilität zu gewährleisten.

### **6.1 Vergleich Breitbandmonitor – Quarzkristallmikrowaage**

In der optischen Dünnschichttechnologie hat sich die Schichtdickenbestimmung mittels Schwingquarz, optischen Einwellenlängenmonitor und Breitbandmonitor durchgesetzt und bewährt. Dabei werden meistens die kompletten Schichtsysteme nur mit einem der genannten Verfahren abgeschaltet bzw. geregelt. In manchen

Fällen hat der Anwender zusätzlich für jede einzelne Schicht die Wahl des Dickenmonitors, was aber zumeist bereits vor der Beschichtung deklariert werden muss. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Versuchen und Experimenten an der SYRUSpro Beschichtungsanlage wurde der Beschichtungsprozess über den vorinstallierten Schwingquarz geregelt, während die Schichtdickenabschaltung über den optischen Breitbandmonitor BBM erfolgte. An dieser Stelle soll geklärt werden, wie Beschichtung, Beschichtungsmaterial und die einzelnen Schichtdickenmonitore konvergieren (siehe Abbildung 6.1) und welche sinnvollen kombinierten Anwendungen es gibt.

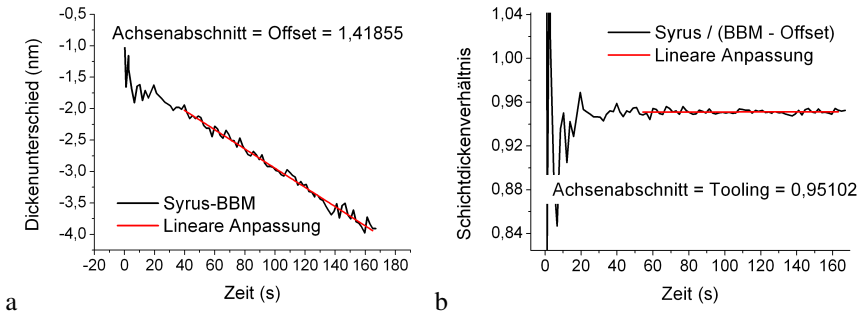


**Abbildung 6.1:** Analyse und Kontrolle des Beschichtungsprozesses zur Erhöhung der Stabilität.

Da sich der Syrus-Schwingquarz im Zentrum der Kalotte befindet und die optische Schichtdickenbestimmung an einem Monitorsubstrat auf der bewegten Kalotte erfolgt, ist davon auszugehen, dass sie unterschiedliche Materialflüsse erfahren (siehe auch [84]). Aus diesem Grund wird zunächst der Schichtdickenunterschied zwischen Syrus QCM und BBM bestimmt (Abbildung 6.2 a, Syrus - BBM). Es fällt auf, dass der Dickenunterschied stets negativ ist, was heißt, dass die vom BBM bestimmte Schichtdicke immer größer ist als die vom QCM (Syrus). Da die Schichtdicke zu Beginn der Schicht vom BBM korrekter Weise als 0 erkannt wird und der Schwingquarz eine negative Schichtdicke ermittelt, ist die Zuordnung des Messfehlers eindeutig. Bei der Betrachtung des Frequenzsignals des Quarzes wird deutlich, dass neben dem Beschichtungsmaterial ein weiterer Fak-



tor die Schichtdickenmessung beeinflusst. Zu Beginn jeder Schicht werden die vor dem e-Beam und der APSpro befindlichen Shutter geöffnet, was einen deutlichen Hitzestoß verursacht. Obwohl der Schwingquarz wassergekühlt ist, erfährt er in den ersten zwei bis drei Sekunden einen deutlichen Anstieg der Resonanzfrequenz, was nach Formel 2.20 zu einer gemessenen, negativen Beschichtungsrate führt. Nachdem das thermische Gleichgewicht (bei erhöhter Temperatur) wieder hergestellt ist, erfolgt ein linearer Verlauf der Frequenz und somit eine gemessene, konstante Rate. Da nun sowohl der Schwingquarz, als auch der BBM eine konstante Rate erfahren, ist der gemessene Dickenunterschied linear. Die gesamte Beschichtung kann also nicht nur durch eine Korrektur der Ratenunterschiede erfolgen, sondern es muss zusätzlich ein initialer Schichtdickenoffset bestimmt werden. Dieser kann durch die lineare Anpassung im Bereich des thermischen Gleichgewichts erfolgen (Abbildung 6.2 a). Der y-Achsenabschnitt ist dabei die Größe des Offsets und beträgt im gezeigten Fall 1,41855 nm. Auch wenn dies außerhalb der Messgenauigkeit sämtlicher Dickenmessverfahren liegt, muss eine so genaue Bestimmung erfolgen, um den Unterschied beider Beschichtungsraten (Tooling, Abbildung 6.2 b) möglichst exakt ermitteln zu können.



**Abbildung 6.2:** Bestimmung des Offsets (a) und Toolingfaktors (b).

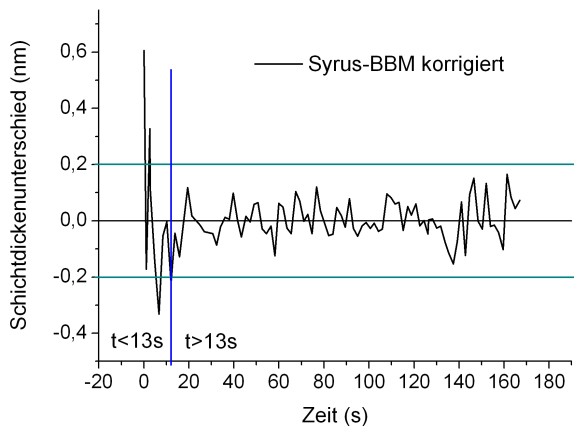
Da der Offset vom Toolingfaktor nicht beeinflusst werden soll, ergibt sich für die Korrektur der Schwingquarzdicke ( $d_{\text{Syrus}}$ ) zur Anpassung an die optisch gemessene Schichtdicke ( $d_{\text{BBM}}$ ) folgende Formel:

$$d_{\text{BBM}} = \frac{d_{\text{Syrus}}}{\text{Tooling}} + \text{Offset} \quad (6.1)$$

Um nun den Toolingfaktor zu bestimmen, muss also die vom Syrus-QCM gemessene Schichtdicke durch die korrigierte BBM Schichtdicke ( $d_{\text{BBM}} - \text{Offset}$ ) geteilt werden.

$$\text{Tooling} = \frac{d_{\text{Syrus}}}{d_{\text{BBM}} - \text{Offset}} \quad (6.2)$$

Wird das Schichtdickenverhältnis  $d_{\text{Syrus}} / (d_{\text{BBM}} - \text{Offset})$  über die Zeit aufgetragen, so ergibt sich eine Verteilung, die im Bereich des thermischen Gleichgewichts, um ein konstantes Verhältnis schwankt. Über eine lineare Anpassung lässt sich der Mittelwert bestimmen, der im Idealfall (waagerechte Linie) dem y-Achsenabschnitt entspricht (siehe Abbildung 6.2 b). Im gezeigten Fall beträgt der Toolingfaktor 0,95102. Subtrahiert man nun die BBM Schichtdicke von der korrigierten Schwingquarzdicke, so erhält man den in Abbildung 6.3 gezeigten Schichtdickenunterschied. Der ermittelte Offset und Toolingfaktor beschreiben und korrigieren also sehr gut die unterschiedlichen Material- und Anlageneinflüsse.

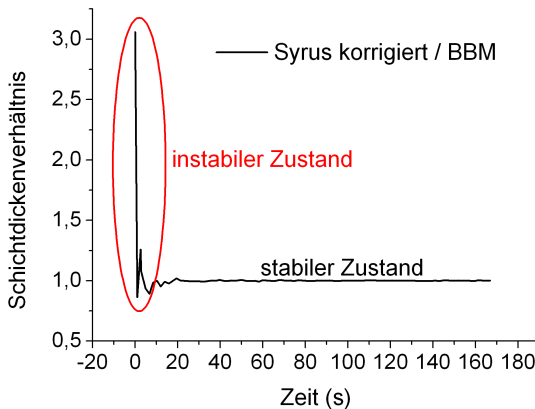


**Abbildung 6.3:** Schichtdickenunterschied zwischen BBM und korrigiertem Schwingquarz.

Denn der Schichtdickenunterschied ist ab der 13. Sekunde (ca. 4 nm Schichtdicke) deutlich kleiner als 0,2 nm. Da die meisten Schichten deutlich dicker als

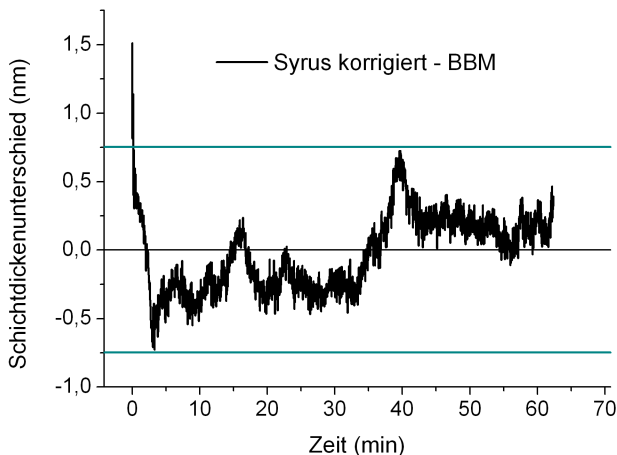
4 nm sind, eignen sich beide Dickenmessverfahren zur simultanen Schichtdickenbestimmung und -abschaltung der aufwachsenden Schicht auf dem bewegten Substrat. Vor allem, wenn man bedenkt, dass das verbleibende Rauschen bzw. die verbleibenden Schwankungen hauptsächlich der Messgeschwindigkeit geschuldet sind. Da der Schwingquarz ca. 6 bis 7 mal mehr Messungen pro Kalottenumdrehung macht als der Breitbandmonitor, findet die Schichtdickenbestimmung nicht zum selben Zeitpunkt statt. Weil nur die Dickenbestimmung des QCM berücksichtigt wurde, die am nächsten (zeitlich) an der einzelnen BBM Messung liegt (also eine von den 6 bis 7 Messungen), kann der Schwingquarz bereits mehr oder weniger Beschichtungsmaterial erhalten haben. Die Varianz der Schichtdicke liegt bei ca. 0,045 nm, bei einer maximalen Zeitdifferenz von  $\pm 0,3$  s zwischen BBM und QCM Messung, und einer Beschichtungsrate von 0,3 nm/s. Durch Synchronisation der Dickenmessung ließe sich also der Dickenunterschied auf knapp unter 0,1 nm nach 13 Sekunden reduzieren.

Nach der Bestimmung des Toolingfaktors und des Offsets mit Hilfe des Breitbandmonitors und der Kalibration des Schwingquarzes, wird ersichtlich, dass der QCM zum Beginn jeder Schicht in einem undefinierten und somit instabilen Zustand fährt (siehe Abbildung 6.4). Schwingquarzmessungen sollten demnach, da z.B. die Größen des thermischen Schlages oder anderer Einflüsse der Schichtdickenbestimmung variieren können, erst beim Erreichen des stabilen Zustandes beginnen.



**Abbildung 6.4:** Unterteilung des Schichtdickenverhältnisses in einen stabilen und instabilen Zustand.

Empfehlenswert sind ca. 4 bis 5 Sekunden nach dem Beginn der Beschichtung (e-Beam Shutter auf). Ist der Zeitpunkt definiert, sollte eine Testbeschichtung durchgeführt werden, mit der Offset und Toolingfaktor bestimmt werden. Ist nun bei den folgenden Beschichtungen der Startzeitpunkt des Schwingquarzes erreicht (die 4-5 Sekunden Wartezeit), wird dieser nicht genullt, sondern beginnt die Schichtdickenbestimmung mit dem Offset. Das anschließende Schichtwachstum (die Aufwachsrate) auf dem Quarz ist mit dem Toolingfaktor zu korrigieren. Da Änderungen der optischen Eigenschaften mit dem Schwingquarz nicht detektiert werden können, ist eine Schichtdickenbestimmung und -abschaltung mit einem direkt am Substrat messenden Verfahren aber sinnvoller. Die Kalibration dient zum einem der genaueren Regelung der SYRUSpro Beschichtungsanlage und zur Absicherung bzw. Unterstützung für das optische Messsystem (der BBM), falls dieses an seine Grenzen stoßen sollte. Etwa bei zu dünnen Schichten, stark absorbierenden Schichten, bei zu starker Variation der Dispersionsdaten oder bei Schichten, bei denen zu geringe optische Veränderungen (Änderungen der Transmission) im Laufe der Beschichtung stattfinden. Wie sich falsche Dispersionsdaten auf das Schichtdickenverhältnis zwischen korrigiertem Syrus-QCM und BBM auswirken ist in Abbildung 6.5 dargestellt (SiO<sub>2</sub> - Einzelschicht). Der Offset beträgt in diesem Fall 3,07 nm und der Toolingfaktor liegt bei 0,9438.



**Abbildung 6.5:** Einfluss falscher Dispersionsdaten auf den Schichtdickenunterschied zwischen korrigiertem Schwingquarz und BBM.

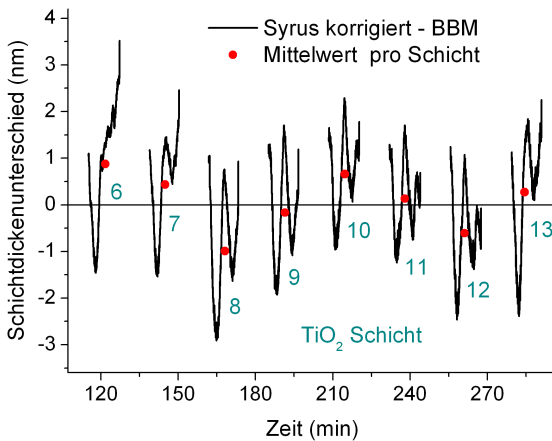
Obwohl der Toolingfaktor und der Offset eindeutig bestimmt werden können, entsteht nach der Korrektur keine konstante Waagerechte, sondern ein fluktuierender Schichtdickenunterschied. Da der Schwingquarz eine konstante Rate liefert, während sie beim Breitbandmonitor schwankt, können in diesem Fall die Abweichungen dem optischen Monitoring zugeordnet werden. Durch die Abschaltung des BBMs nach optischen Schichtdicken findet eine Selbstkompensation bei falschen Dispersionsdaten statt. Die physikalische Schichtdicke wird entsprechend der falschen Dispersionsdaten angepasst um den optischen Eigenschaften zu genügen. Dadurch wird allerdings sichergestellt, dass, selbst bei einer großen Schichtzahl, die Abweichungen zum Zielspektrum gering bleiben. Ein Nachteil ist aber, dass bei zu starken Schwankungen, die bestimmten Beschichtungsraten ebenfalls stark variieren und der Abschaltzeitpunkt eventuell nicht korrekt bestimmt werden kann.

Ist die Kalibrierung des Schwingquarzes aber zuvor erfolgt, so können am nicht linearen und waagerechten Verlauf des Schichtdickenverhältnisses, das in situ bestimmt und verfolgt werden kann, Schichtdicken- und Dispersionsdatenfehler frühzeitig erkannt werden. Je größer die Schwingungen, die Peaks und Täler im Verlauf des Schichtdickenunterschiedes (QCM-Syrus korrigiert - BBM) sind, desto größer sind die bereits aufgetretenen Fehler bzw. Abweichungen. Verläuft der Schichtdickenfaktor zwischen korrigiertem Schwingquarz und BBM nicht waagerecht, so kann dies zudem ein Indiz für Brechwertverläufe innerhalb einer Schicht sein. Somit kann das Schichtdickenverhältnis bzw. der Schichtdickenunterschied als automatisierter Überwachungsparameter des Beschichtungsprozesses dienen. Wird ein Schichtdickenunterschied von z.B. 0,5 nm über einen bestimmten Zeitraum überschritten, kann der Beschichtungsprozess unterbrochen werden, damit der Anwender Zeit zum Nachbessern bekommt.

Kommt es zur Akkumulation diverser Fehler, so kann es passieren, dass der Breitbandmonitor nicht nur falsche, sondern negative Raten bestimmt. Die wachsende Schichtdicke würde demnach irrtümlicher Weise als abnehmend angesehen. Im Rahmen der Kalibrierung des Syrus Schwingquarzes, können solche Stellen aber nun überbrückt werden. Sollte es, was selten der Fall ist, zur Bestimmung einer negativen Rate kommen, kann der kalibrierte Schwingquarz die Kontrolle über die Beschichtung übernehmen, bis der BBM wieder die korrekten Schichtdicken und -raten bestimmt (siehe dazu [85]). Die Abschaltung der Schicht, im Sinne der Selbstkompensation, erfolgt dann wie gewohnt mit dem Breitbandmonitor. Diese Option lässt sich im „error handling“ des BBM einstellen.

Weitere Testbeschichtungen zeigten, dass der Toolingfaktor und Offset, die bei einer Einzelschicht ermittelt wurden, auch für Wechselschichtsysteme gültig sind.

Wichtig ist, dass jedes Material eigene Korrekturfaktoren besitzt. Diese können aber leicht im Laufe der Beschichtung, etwa durch das Einbrennen der Verdampfungstiegel, variieren. Auch beim Wechselschichtsystem wurde überprüft, wie sich falsche Dispersionsdaten auf den Schichtdickenunterschied zwischen korrigiertem Syrus-QCM und BBM auswirken. Stellvertretend sind in Abbildung 6.6 die Titandioxidschichten sechs bis 13 einer Beschichtung für einen Spiegel bei 532 nm dargestellt. Hier sind die Unterschiede in der gemessenen Schichtdicke noch einmal größer als bei einer Einzelschicht und betragen zeitweise mehr als 3 nm. Zwar schwanken die Unterschiede in jeder einzelnen Schicht um bis zu 5 nm (-1,5 nm bis +3,5 nm), aber die Gesamtgröße bleibt über die Schichten nahezu konstant. Hier ist erkennbar, dass es bei der Beschichtung nicht zu einer Fehlerakkumulation zwischen den einzelnen Schichten kommt, sondern dass die Selbstkompensation des Breitbandmonitors einsetzt. Die Auswirkungen der Dispersionsdatenfehler zeigen sich zum einen in der W-Form der einzelnen Schichten, als auch in der alternierenden Lage (rote Punkte, Mittelwerte der einzelnen Schichten) von Schicht zu Schicht. Zur Überprüfung, ob nicht andere Effekte die W-Form hervorrufen, sind Wechselschichtsysteme mit verschiedenen Dispersionsdatenfehlern simuliert worden. Diese weisen aber ebenfalls, in Abhängigkeit der Fehlergrößen, stark fluktuierende Schichtdickenunterschiede auf.

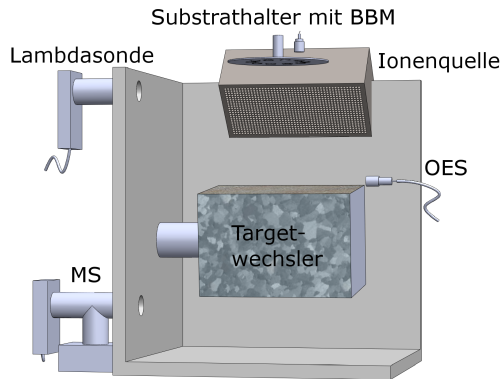


**Abbildung 6.6:** Korrektur der Schwingquarzdicken für Titandioxidschichten eines Wechselschichtsystems (HR 532). Die Schwingung ist ein Anzeichen für falsche Dispersionsdaten.

Da die Schwingung nachweislich nicht zufällig und zudem reproduzierbar ist, besteht die Möglichkeit, auf die Art und Größe des Fehlers zurückzuschließen. Durch die Kombination Anlagen-Schwingquarz und BBM können also nicht nur Fehler sichtbar gemacht werden, sondern zukünftig auch genau analysiert werden. Dabei soll versucht werden, die Schwingungen und Positionen des Schichtdickenunterschiedes mit Hilfe eines BBM-Simulators nachzuvollziehen. Sind die Zusammenhänge identifiziert, könnte hiermit sogar eine automatisierte Korrektur der Dispersionsdaten erfolgen.

## 6.2 Analyse des reaktiven IBS-Beschichtungsprozesses

Je nach Targetmaterial, sowie Art und Menge des zugeführten Reaktivgases, kann ein Leuchten in unmittelbarer Nähe zur Targetoberfläche beobachtet werden (normaler IBS Beschichtungsprozess). Reaktionen zwischen dem Targetmaterial, dem Plasma, dem Umgebungsgas und den schnellen, hochenergetischen Ionen führen zu Wechselwirkungen und Reaktionen, die Teilchen an der Oberfläche oder beim Verlassen anregen bzw. ionisieren. Die Überlagerung der Photonen, die bei der Abregung erzeugt werden, generiert das charakteristische Leuchten. Erste Analysen, bei denen die Ionenenergie über die Gitterspannungen variiert wurde, zeigten, dass die Ionenenergie keinen entscheidenden Einfluss auf das charakteristische Leuchten hat. Lediglich die Gesamtintensität nimmt entsprechend ab bzw. zu. Um Zusammenhänge zwischen dem Reaktivgas und dem Targetmaterial zu erschließen, sind insgesamt drei Messsonden verwendet worden (siehe Abbildung 6.7). Die optische Emissionsspektroskopie diente dabei der Messung der Photonen, die an der Targetoberfläche entstehen. Um möglichst viel Lichtintensität (Photonenanzahl vom Target) zu erhalten, ist die OES-Einkoppeloptik nahezu parallel zur Targetoberfläche montiert worden. Die Lambdasonde und das Massenspektrometer sind seitlich am Rezipienten angebracht worden und messen die Sauerstoff- und Restgasmengen im Rezipienten bzw. in einer separat gepumpten Kammer. Um die optischen Eigenschaften der aufwachsenden Schicht in situ verfolgen zu können, ist parallel ein Monitorsubstrat mitbeschichtet und mit dem Breitbandmonitor vermessen worden. Anschließend ist die zugeführte Sauerstoffmenge sukzessive reduziert worden.



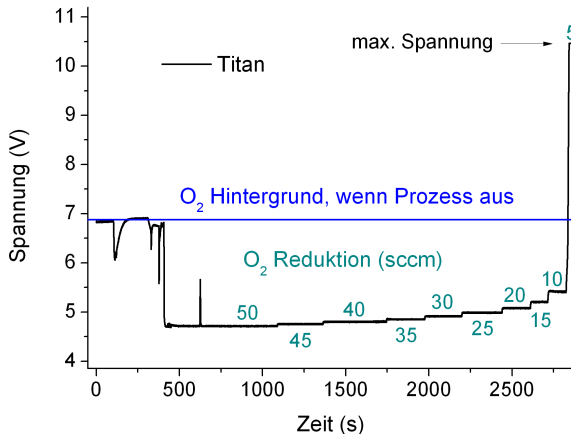
**Abbildung 6.7:** Messaufbau in einer IBS Beschichtungsanlage [86].

### 6.2.1 Messung im Rezipienten

Begonnen wurde mit Titan als Targetmaterial und einem Gaseinlass von 50 sccm Sauerstoff (Parameter in Anhang A, Abschnitt ParIBS-1). Abbildung 6.8 zeigt die kontinuierliche Zunahme des Spannungssignals von der Lambdasonde während der Reduktion der Sauerstoffmenge, was auf einen reduzierten Sauerstoffgehalt in der Kammer schließen lässt (siehe Gleichung 2.1). Bei der Reduktion von 10 sccm auf 5 sccm  $O_2$  kommt es zu einem unverhältnismäßig aber reproduzierbaren Anstieg der Spannung. Der Spannungswert ist sogar höher als bei der Hintergrundmessung (blaue Linie), die nur den in der Kammer verbliebenen Restsauerstoff nach Abpumpen der Anlage zeigt. Die eigentliche Sondenspannung liegt sogar noch höher, aber bei etwas mehr als 10 V ist die obere Grenze der A/D-Karte erreicht. Bei einer Gaszufuhr von 5 sccm Sauerstoff, reicht die zugeführte Menge an Reaktivgas nicht aus, um die durch das Sputtern hervorgerufenen ungebundenen Titan-Teilchen abzudecken. Hier fungiert das Sputtern von Titan als Getterpumpe, indem die Titanatome freie, im Rezipienten verbliebene Gase binden. Der Sauerstoffpartialdruck sinkt. Dieses Verhalten ist zudem sowohl mit dem Massenspektrometer als auch der Emissionsspektroskopie zu beobachten. In allen Fällen ist der Wechsel zum reinen metallischen Beschichten bei der Reduktion von 10 sccm auf 5 sccm Sauerstoff wiederholbar zu erzielen. Die parallel laufenden optischen Messungen am Monitorsubstrat zeigten erste messbare Absorption



und somit Unterstöchiometrie beim Wechsel von 15 sccm auf 10 sccm O<sub>2</sub>. Das gleiche Prozedere ist mit einem Tantaltarget bei ansonsten identischen Parametern durchgeführt worden. Hier zeigte sich der Sprung bei der Lambdasonde bei der Reduktion von 15 sccm auf 10 sccm Sauerstoff. Erste Absorption in der aufwachsenden Schicht offenbarte sich beim Wechsel von 30 sccm auf 25 sccm.

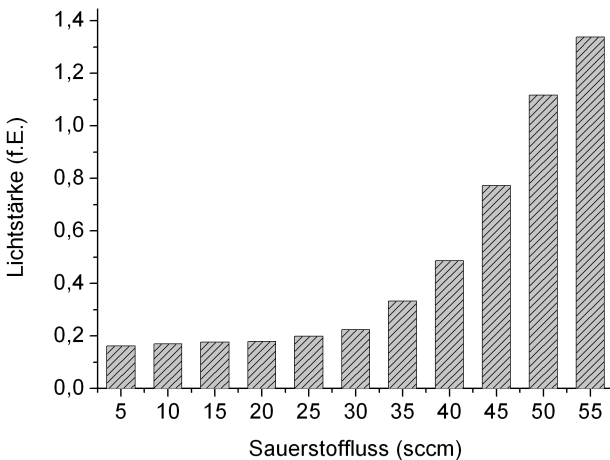


**Abbildung 6.8:** Messung des Sauerstoffgehaltes in der Kammer mit der Lambdasonde.

Das Massenspektrometer und die optische Emissionsspektroskopie bestätigen dies wiederum. Der Beginn der Absorption ist also nicht direkt mit dem Übergang zum metallischen Beschichten geknüpft. Aber die Analysen zeigen, dass insgesamt ca. die dreifache Menge an Sauerstoff eingelassen werden muss als es beim Beginn des metallischen Beschichtens der Fall ist. Somit muss ein Überangebot an Sauerstoff in der Kammer bzw. am Substrat sichergestellt werden, damit ein freies Sauerstoffmolekül bzw. -atom jederzeit, und in unmittelbarer Umgebung, als Bindungspartner für die noch ungebundenen Beschichtungsteilchen zur Verfügung steht und eine Unterstöchiometrie vermieden (vermindert) werden kann. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass dies für reine Einzelschichten der Fall ist. Da es sich um einen reaktiven Aufwuchsprozess handelt, kann es beim Schichtwechsel, vor allem auf Siliziumoxid, dennoch zum Sauerstoffmangel kommen. Hier ist, für die ersten Nanometer einer jeden Schicht, die Sauerstoffzufuhr kurzzeitig zu erhöhen.

### 6.2.2 Messung am Target

Dass es sich aber auch auf der Targetoberfläche um einen reaktiven Prozess handelt, kann am folgenden Beispiel gesehen werden. Hierbei ist erneut sukzessive die Sauerstoffzufuhr vermindert worden. Beginn war bei 55 sccm, das Targetmaterial war Silizium, und ausschlaggebend ist in diesem Fall die optische Emissionsspektroskopie. Mit ihr wird eine Emissionslinie bei ca. 278,8 nm ( $\pm 0,5$  nm) beobachtet, deren Lichtstärke proportional zur eingelassenen Sauerstoffmenge ist (siehe Abbildung 6.9, Entstehung der Linie ab ca. 30 sccm O<sub>2</sub>).



**Abbildung 6.9:** Entstehung einer Siliziumlinie (bei 278,8 nm) durch die Zugabe von Sauerstoff.

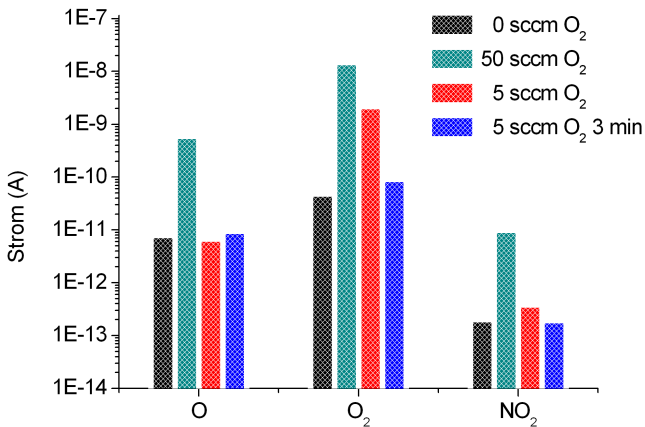
Durch eine Kooperation mit der Ruhr Universität Bochum konnte geklärt werden, dass es sich aber nicht, wie vermutet, um eine Sauerstofflinie handelt, sondern dass die Emissionslinie auf angeregte Zustände von Siliziumatomen zurückzuführen ist. Die Lichtemission entsteht beim Übergang vom  $4s^1 P^{\circ}_1$  Niveau zu  $^1D_2$  [87], die genaue Wellenlänge liegt bei 288,158 nm, und die Lebensdauer des angeregten Zustandes beträgt ca. 4 ns [88]. Neben der gezeigten Siliziumlinie entsteht eine zweite bei 390,552 nm, die bei der Abregung aus dem gleichen angeregten Zustand auf das  $^1S_0$  Niveau entsteht. Die deutlich geringere Lichtintensität erklärt sich aus den Wahrscheinlichkeiten beider Übergänge. Diese liegen beim

$4s^1 P^{\circ}_1 - ^1D_2$  Übergang (288,158 nm) bei  $217 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$  und beim  $4s^1 P^{\circ}_1 - ^1S_0$  Übergang (390,552 nm) bei  $13,3 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ . Da die Lebensdauer der angeregten Zustände mehr als dem zehntausendfachen der Sputterzeit (Zeitdauer aller Stoßkaskaden eines einfallenden Ions  $< 400 \text{ fs}$  [79]) entspricht, kann damit nicht geklärt werden, ob die Anregung innerhalb des Silizium Festkörpers oder beim Verlassen / Durchqueren der mit Sauerstoff belegten und reagierten Oberfläche erfolgt. Aber bei einer wahrscheinlichen Energie des Siliziumatoms von 10 eV und der daraus resultierenden Geschwindigkeit von 8281 m/s, ergibt sich für die Lebensdauer von 4 ns eine Flugstrecke von 33,1  $\mu\text{m}$ . Dies erklärt das Leuchten in unmittelbarer Nähe zur Targetoberfläche. Um den Ursprung des Leuchtens genauer bestimmen zu können, wurde der Sputtervorgang, durch das Ausstellen der Gitter, unterbrochen, die Sauerstoffzufuhr abgestellt und mehrere Minuten gepumpt. Nachdem sichergestellt wurde (mit MS, OES und Lambdasone), dass nur noch Hintergrundsaurestoff in der Kammer vorhanden war, wurden die Gitterspannungen wieder eingestellt. Obwohl kein Sauerstoff zugeführt wurde, konnte doch für wenige Sekunden eine schnell an Lichtintensität verlierende Emissionslinie bei 288 nm beobachtet werden. Es waren also Restmengen von Sauerstoff lose an die Targetoberfläche oder gar fest chemisch mit ihr gebunden. Die Abhängigkeit vom Sauerstoff, das definierte obere Niveau und die Unabhängigkeit von der Ionenenergie, lassen darauf schließen, dass der Anregungsprozess im direkten Zusammenhang mit der Targetoberfläche (Oberflächenpotenzial) steht. Der gleiche Effekt kann beobachtet werden, wenn Stickstoff als Reaktivgas beim Sputtern eines Titan-targets hinzugegeben wird. Hier entstehen Titanlinien unter anderem im Bereich um 390 nm. Auch hier ist allen gemein, dass sie auf das gleiche obere Niveau angeregt werden und Linien bei verschiedenen Wellenlängen emittiert werden, weil es unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten zu den einzelnen niedrigeren Niveaus gibt. Die Konfiguration des angeregten oberen Zustandes ist in diesen Fällen  $3d^2 4s^2$ .

### 6.2.3 Messung in der separat gepumpten Kammer

Die Vielzahl reaktiver Abläufe können aber nicht nur direkt am Reaktivgas und dem Targetmaterial ausgemacht werden. Auch Produkte, die sich zum Teil aus dem Reaktivgas zusammensetzen verändern ihre Häufigkeit. Wird nun bei laufendem Sputterprozess, wie in beiden Fällen zuvor, die Sauerstoffzufuhr gedrosselt, so betrifft dies neben dem molekularen ( $O_2$ ) auch atomaren (O) Sauerstoff und Produkte wie z.B. NO,  $NO_2$ ,  $O_3$  und  $CO_2$ . Beobachtungen mit dem Massenspek-

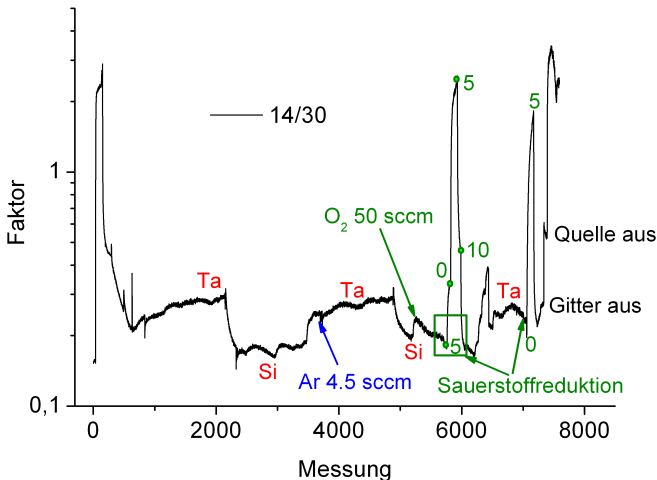
trometer zeigen dabei eine zeitliche Abhängigkeit zwischen Reduktion der eingelassenen Gasmenge und tatsächlich eintretender Verminderung der einzelnen Gase. Wird der Sauerstofffluss von 50 sccm auf 5 sccm reduziert (Targetmaterial war Titan), so fällt der atomare Sauerstoffgehalt innerhalb von Sekunden auf das Nullniveau herab (schwarze Linie in Abbildung 6.10). Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) erreicht innerhalb des gleichen Zeitverlaufs nahezu die Nulllinie, während der Partialdruck (Strom) vom molekularen Sauerstoff nur gering abfällt. Erst nach wenigen Minuten ist der Partialdruck vom Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), in der separat gepumpten Messkammer, auf die Nulllinie abgefallen. Hier zeigen sich die Reaktionsabläufe und -wahrscheinlichkeit der einzelnen Gase. Atomarer Sauerstoff wird nicht viel schneller als molekularer Sauerstoff über die Turbopumpen abgepumpt, sondern schneller vom Targetmaterial oder anderen freien Gasen gebunden. Dies weist darauf hin, dass an der Bildung von Sauerstoffprodukten eher atomarer (evtl. angeregter, radikaler) Sauerstoff beteiligt ist. Bekannt ist, dass sich z.B.  $\text{NO}_2$  in Stickstoff und Sauerstoff basierten Plasmen vermehrt aus der Bindung von NO mit O anstatt von N mit  $\text{O}_2$  bildet [89].



**Abbildung 6.10:** Abnahme der Gasmenge (Strom) von atomaren (O) und molekularem ( $\text{O}_2$ ) Sauerstoff, sowie Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) nach Reduktion der Sauerstoffzufuhr.

Da atomarer, angeregter Sauerstoff mit der optischen Emissionsspektroskopie sowohl in unmittelbarer Nähe zur Targetoberfläche als auch in der Quelle beobachtet werden kann, wird Sauerstoff an beiden Stellen durch Stoßprozesse oder Wechsel-

wirkungen mit dem Plasma dissoziiert und steht unmittelbar als freier Bindungspartner zur Verfügung. Aus diesem Grund weist das Abschalten der Beschleunigungsgitter der Quelle einen vergleichbaren Effekt auf. Auch hier verändern sich die Partialdrücke der Gase nicht einheitlich. Werden die Sauerstoffzufuhr oder die Gitter abgestellt, so wird Sauerstoff nicht mehr in der großen Anzahl dissoziiert, und atomarer Sauerstoff und deren Produkte können sich nicht mehr so zahlreich bilden. Deshalb macht es nicht nur Sinn, einzelne Gaskomponenten (bzw. Massezahlen) zu betrachten, sondern auch die Verhältnisse untereinander anzuschauen. Denn neben den zeitlichen Effekten, können z.B. durch Temperatureinflüsse oder Plasmaeinwirkung die einzelnen Gasanteile variieren bzw. sich gar gegenläufig ändern. Vor allem der Vergleich mit Stickstoff, der wegen der Leckrate der Kammer und der angeschlossenen Bauteile stets vorhanden ist, ist sehr aufschlussreich. So hat sich gezeigt, dass das Verhältnis zwischen Stickstoff und Stickstoffmonoxid sehr deutlich die Prozessstabilität und -gegebenheiten widerspiegelt (Betrachtung eines Wechselschichtsystems aus fünf Schichten in Abbildung 6.11).



**Abbildung 6.11:** Zeitliche Verfolgung des N/NO (14/30) Verhältnisses während einer IBS Beschichtung unter Variation des Targetmaterials und der Gasflüsse.

Beginnend mit Tantal (Ta), und einer Gaszufuhr von 2 sccm Argon und 25 sccm Sauerstoff kann jede einzelne Änderung gut nachvollzogen werden. Den größten Einfluss hat dabei sicherlich der Targetwechsel (rote Schrift im Graph), bei dem das Verhältnis von Stickstoff zu Stickstoffmonoxid stark abfällt, sobald es auf Silizium (Si) geändert wird. Variationen in der Gaszufuhr wirken sich nur dann stark aus, wenn sie übermäßig groß sind (50 sccm O<sub>2</sub>, grün) oder unter einen kritischen Grenzwert fallen (5 sccm O<sub>2</sub>). Die Schwankungen innerhalb einer Schicht, sowohl beim Tantal- als auch Siliziumtarget, kommen von der fluktuierenden Kühlung. Je stärker gekühlt wurde, desto geringer war der Faktor. Da sich auch das Ausschalten der Gitterspannungen sowie der Quelle deutlich auf das N/NO Verhältnisses auswirken, ist eine umfangreiche IBS-Prozesskontrolle alleine über diese zeitliche Verfolgung möglich. Bei der Betrachtung anderer Gas-Beziehungen lassen sich weitere Änderungen verfolgen. So konnte bestimmt werden, dass das Targetmaterial einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Stickstoffdioxid aus Stickstoffmonoxid hat. Je nach Material bildet sich mehr oder weniger NO<sub>2</sub> aus NO. Wird aber weniger NO<sub>2</sub> produziert, heißt das, dass zugleich mehr NO im Rezipienten vorhanden ist und somit das Verhältnis zwischen NO zu NO<sub>2</sub> steigt. Anhand der gegenläufigen Gasmenge und dem Verhältnis daraus lässt sich noch deutlicher der Wechsel des Targetmaterials erkennen als in Abbildung 6.11. Zudem sind bei dem Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> das Öffnen der Shutter und eine Erhöhung der Argonzufuhr zu erkennen. Das Verhältnis der Produkte NO<sub>2</sub> zu O<sub>3</sub> (Ozon) wiederum verdeutlicht sehr gut Variationen der Sauerstoffkonzentration und verstärkt die Temperaturschwankungen der Kühlung. Dadurch, dass sich Ereignisse wie z.B. Sauerstoffreduktion oder Targetwechsel nicht einheitlich auf alle drei Verhältnisse auswirken, lässt sich durch die Kombination aller Verhältnisse der Beschichtungsprozess komplett überwachen. Es kann getrennt werden zwischen der Änderung der Gasmenge (Partialdruck) von Argon und Sauerstoff, Öffnen des Shutters, Variation der Kühlung, Targetwechsel sowie das Schalten der Gitter und Quelle.

Neben zeitlichen Veränderungen lassen sich aber auch anlagenspezifische Partialdrücke erkennen und damit eventuelle Verunreinigungen. Diverse Kohlenwasserstoffketten vor allem im Bereich um 26, 52 und 78 g/mol weisen z.B. auf Rückstände im Gas etwa aus einer Öldiffusionspumpe bzw. die verwendeten Reinigungsmittel (z.B. Acethon). Diese verbleiben meist bis zum Starten der Quelle und Einschalten der Gitterspannungen in der Beschichtungskammer. Das Plasma in der Quelle sowie oberhalb des Targets sorgt dann für einen Abbau bzw. Reinigung der unerwünschten Verunreinigungen im Gas oder an den Oberflächen.

## 6.2.4 Messung am Monitorsubstrat

Da im gesamte Rezipienten, wie beschrieben, von der Quelle, über das Target bis in die gesamte Kammer angeregte bzw. ionisierte Teilchen und reaktiven Abläufen vorhanden sind, ist es wenig verwunderlich, dass auch bei der Schichtbildung aktive Prozesse ablaufen, die mit dem Sauerstoffgehalt variieren. Es zeigt sich immer wieder, dass die Beschichtungsrate druckabhängig ist, und somit von der eingelassenen Gasmenge beeinflusst wird. Um den Druck zu reduzieren, was die Rate erhöht, ist eine Versuchsreihe gefahren worden, mit der die minimal zulässige Sauerstoffmenge bestimmen wurde, die nicht zu absorptiven Schichten führt. Dabei wurde der Sauerstofffluss sukzessive alle fünf Minuten reduziert bis bei der optischen Schichtdickenmessung mit dem BBM Absorption festgestellt werden konnte, die mit dem bloßen Auge erkennbar war. Dabei konnten bei der verwendeten IBS-Beschichtungsanlage minimale Sauerstoffflüsse von 30 sccm und 43 sccm für ein Tantal- und Siliziumtarget ermittelt werden. Zur Überprüfung wurde von beiden Materialien eine Einzelschicht ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$ ) gefertigt, wobei die Beschichtungszeit in beiden Fällen genau eine Stunde betrug. Beide Einzelschichten wiesen keine nennenswerte Absorption auf. Anschließend ist ein Wechselschichtsystem, bestehend aus 31 Schichten à 40 nm, beschichtet worden, dessen gesamte Beschichtungsdauer erneut bei einer Stunde lag. Dabei zeigte sich aber, dass die zuvor ermittelten optimalen Gasflüsse zur Unterstöchiometrie in der Schichtbildung und zu hoher Absorption führen. Die Absorption lag bei ca. 8% bei einer Wellenlänge von 500 nm und etwa 1% bei 900 nm. Um dieser Absorption entgegen zu wirken, war es notwendig, den Sauerstofffluss zum Beginn jeder Siliziumdioxidschicht auf 55 sccm zu erhöhen. Nachdem einige nm (ca. 5 nm)  $\text{SiO}_2$  aufgetragen waren, konnte der Sauerstofffluss wieder auf 43 sccm reduziert werden. Hier kommt es also zur reaktiven Wechselwirkung (u. a. „Ion Beam Mixing“ [21]) zwischen der bereits aufgetragenen  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht und Silizium, die nur vermieden werden kann, indem entweder ein Überangebot an Sauerstoff gewährleistet wird oder die  $\text{SiO}_2$ -Schicht dick genug ist, um als Pufferzone zu fungieren.

Bei der sukzessiven Erniedrigung der Sauerstoffzufuhr stellte sich heraus, dass kleinere Absorptionswerte (weniger als 1 Promille) erst im Laufe der wachsenden Schicht(en) ersichtlich werden. Ist die aufgetragene Schichtdicke aber bereits größer als ca. 3 nm, so ist es in situ nicht mehr möglich die Unterstöchiometrie in der Schicht komplett auszuheilen. Eine Früherkennung des Reaktivgasmangels ist deshalb entscheidend und führt zu der Überlegung, wie z.B. der Sauerstoffgehalt im Rezipienten bzw. auf der Targetoberfläche als mögliches Indiz herhalten kann.

In diesem Zusammenhang wurde getestet, wie reproduzierbar die Lichtstärke der Sauerstofflinie (777,5 nm), emittiert und gemessen in unmittelbarer Nähe zur Targetoberfläche, in Abhängigkeit der Prozessparameter und der Beschichtungsrate ist. Dazu wurde eine Einzelschicht Tantalpentoxid in kleinere Abschnitte (Unterschichten) von jeweils 30 nm unterteilt, die mit unterschiedlichen Gitterspannungen der Quelle beschichtet worden sind. Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet und reichen von 260 V bis 600 V für das Beschleunigungsgitter ( $U_{\text{Beam}}$ ) sowie von 1700 V bis 2000 V für das Fokussiergitter ( $U_{\text{ACC}}$ ). Der Sauerstofffluss betrug in der 1. Schicht 45 sccm und wurde in der 2. Schicht auf 55 sccm erhöht, um unterstöchiometrische Schichten ausschließen zu können. Die Quelle wurde bei einer Leistung von 800 W betrieben, der Emissionsstrom lag bei ca. 450 mA, der Argonfluss betrug 10 sccm und die Beschichtungsrate wurde mit dem BBM bestimmt.

Schicht	1	2	3	4	5	6	7	8
$U_{\text{Beam}}$ (V)	1700			1700			1900	
$U_{\text{ACC}}$ (V)	260	300	400	300	400	500	300	
Schicht	9	10	11	12	13	14	15	16
$U_{\text{Beam}}$ (V)	1900			2000			1700	
$U_{\text{ACC}}$ (V)	400	500	600	300	400	500	600	300

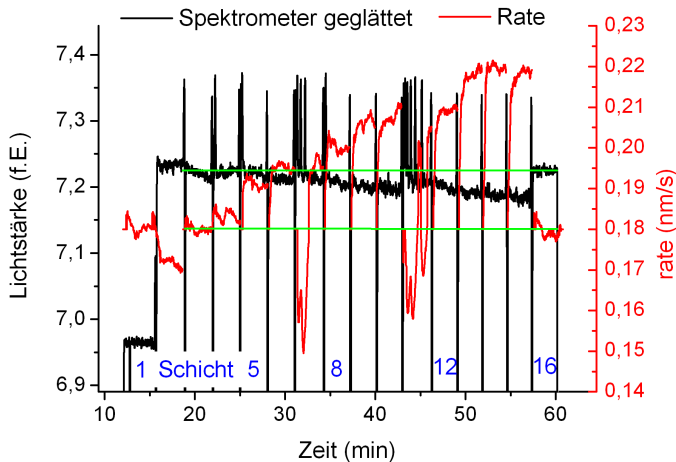
**Tabelle 6.1:** Die zu Abbildung 6.12 zugehörigen Beschleunigungs- und Fokussierspannungen ( $U_{\text{Beam}}$  und  $U_{\text{ACC}}$ ).

Die zugehörigen Lichtstärken der Sauerstofflinie, sowie die Beschichtungsrate sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Erhöhung der Sauerstoffzufuhr von 45 sccm auf 55 sccm von Schicht 1 auf 2, reduziert zunächst die Beschichtungsrate auf Grund der Druckerhöhung im Rezipienten (wie bereits beschrieben) von 0,18 nm/s auf 0,17 nm/s. Danach wird eine stetig steigende Beschichtungsrate mit zunehmenden Gitterspannungen realisiert. In Schicht sieben und elf stimmte das Verhältnis zwischen  $U_{\text{Beam}}$  und  $U_{\text{ACC}}$  nicht, so dass es zu zahlreichen Überschlägen innerhalb des Gittersystems kam, die zur Schutzabschaltung der zugehörigen Netzteile führte. Damit wurde bei jedem Überschlag das Zerstäuben kurzzeitig (ca. zehn Sekunden) unterbrochen und somit ist die Beschichtungsrate zwangsläufig eingebrochen.

Die gemessene Lichtstärke ist gegenläufig zur bestimmten Rate, und so erniedrigt sich die Menge an angeregtem, freien Sauerstoff in unmittelbarer Nähe zur Targe-



toberfläche bei der Erhöhung der Gitterspannungen. Hier zeigt sich wieder, dass das Targetmaterial als Getter fungiert und freien Sauerstoff bindet. Daher sind auch die Überschläge im Gittersystem bei der Messung mit der optischen Emissionsspektroskopie zu beobachten, indem die Lichtstärke der Sauerstofflinie abrupt zunimmt. Das Entscheidende ist aber, dass am Ende der gesamten Versuchsreihe (Schicht 16) die Gitterspannungen aus Schicht 3 eingestellt wurden und sowohl die Beschichtungsrate als auch die Lichtstärke beider Schichten übereinstimmen (siehe grüne Linie in Abbildung 6.12). Eine Reproduzierbarkeit ist demnach gegeben. Somit kann also frühzeitig an Hand der Lichtstärke der Sauerstoffemissionslinie erkannt werden, ob der Prozess stabil verläuft. Bei einer Änderung der Lichtstärke kann auf eine Veränderung der Beschichtungsrate bzw. auf einen geänderten Sauerstofffluss geschlossen werden, was beides unerwünscht ist. Auch die (gewollte) Zufuhr weiterer Reaktivgase erhöht die Stärke der Sauerstofflinie, da nun weniger Sauerstoff vom Targetmaterial gebunden wird. Mit der Definition von oberen und unteren Grenzwerten kann somit auch über die Emissionslinie von Sauerstoff an/über der Targetoberfläche der Beschichtungsprozess verfolgt und überwacht werden.



**Abbildung 6.12:** Vergleich der Beschichtungsrate (BBM) mit der Lichtstärke (OES) gemessen in unmittelbarer Nähe der Targetoberfläche.

### 6.2.5 Fazit

Reaktive Abläufe können beim IBS Beschichtungsprozess im Rezipienten, in einer separat gepumpten Kammer, am Substrat und am Target beobachtet und auch mit unterschiedlichen Messsonden verfolgt werden. Dabei liefern die einzelnen Sonden (OES, MS und Lambdasonde) vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse. Besondere Zusammenhänge können u.a. zwischen dem Sauerstoffeinlass, dem Übergang des Targets in den metallischen Zustand und der Unterstöchiometrie in der aufwachsenden Schicht beobachtet werden. Zudem korrelieren die mit dem Breitbandmonitor bestimmten Beschichtungsraten antiproportional (bei konstantem Sauerstoffeinlass) zur Lichtstärke der Sauerstoffemissionslinie (777,5 nm) an der Targetoberfläche.

Zwar eignet sich jede einzelne der verwendeten Messsonden zur Analyse der reaktiven Abläufe im IBS-Prozess, aber von allen ist das Massenspektrometer am besten geeignet. Über die Verhältnisse der Restgase und unterschiedlicher Gasverbindungen kann nahezu der gesamte Beschichtungsprozess verfolgt werden. Neben schwankenden Abläufen kann zudem ein Sauerstoffmangel frühzeitig erkannt werden.

# Zusammenfassung

Die aus der Charakterisierung verschiedener Aufbauten von Gegenfeldanalysatoren vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die getesteten GFAs Stromfehlmessungen aufweisen, die durch Sekundärelektronen hervorgerufen werden. Diese Fehlmessungen erweisen sich, beim zwei Gitter Gegenfeldanalysator, als konstant und werden durch die zur Bestimmung der Energieverteilung notwendigen Ableitung herausgerechnet. Im Gegensatz zum vier Gitter Aufbau, bei dem dieser Stromoffset mit der angelegten Gegenspannung variiert. Wegen dieser Fehlmessungen, der verringerten Ionenmission durch eine erhöhte Gitterzahl und der Möglichkeit, ein zwei Gitter GFA deutlich kleiner bauen zu können, ist ein zwei Gitter Gegenfeldanalysator einem vier Gitter GFA vorzuziehen. Durch die anschließende Kombination des zwei Gitter Gegenfeldanalysators mit unterschiedlichen Langmuirsonden ist es gelungen, die gemessenen relativen Ionenenergieverteilungen in absolute umzuwandeln, sowie Plasmaänderungen und -verläufe besser und genauer zu verfolgen. Mit dem vollständig qualifizierten Messsystem erfolgte anschließend eine ordentliche Plasmaanalyse des Ionenstrahlzerstäubens, mit der u.a. schnelle Neutralteilchen vom Target nachgewiesen werden konnten. Mit einer zusätzlichen Blende vor der GFA-Öffnung, bestehend aus vielen Kanülen, war es zudem möglich, die Ionen nach ihrem Entstehungsort bzw. Herkunft zu trennen. Unterschieden werden kann nun zwischen Ionen aus dem Hintergrundplasma und Ionen aus der Richtung des Targets. Die Zahl der Hintergrundionen stieg dabei, im Gegensatz zu der Anzahl an Targetionen, mit größer werdendem Abstand zum Target, bis sie in der Nähe der Kammerdecke (ca. sechs bis sieben Zentimeter Abstand) wieder stark abfällt und gegen null geht.

Ferner wurde erkannt, dass eine nichtleitende Targetoberfläche ausschlaggebend für die Ionenmission ist. Liegt die Targetoberfläche in einem leitenden Zustand vor, so werden nahezu ausschließlich Neutralteilchen aus der Oberfläche zerstäubt. Neben den zahlreichen neuen Erkenntnissen über das Ionenstrahlzerstäuben, trug das Messsystem maßgeblich zur Stabilisierung und Optimierung einer Plasmaquelle beim ionengestützten Verdampfen bei. Dabei konnten kritische Regelparameter, allen voran die Filamentspannung, und Zusammenhän-

ge zu den Ionenenergien und absoluten Energieverteilungen ermittelt werden. Nachgewiesen wurde z.B., dass die Leistungsdichte der Ionen quadratisch mit zunehmendem Quellenstrom steigt. Im Rahmen der kombinierten Prozessanalytik sind zwei unterschiedliche Schichtdickenmonitore beim ionengestützten Beschichten (IAD) miteinander verknüpft worden. Durch die parallele Verwendung des Breitbandmonitors und des Syrus Schwingquarzes konnte nachgewiesen werden, dass zum Beginn jeder Schicht (wenige Sekunden) ein thermisches Ungleichgewicht des Schwingquarzes existiert, was dessen Schichtdickenbestimmung verfälscht. Schwingquarzmessungen sollten deshalb frühestens 4-5 Sekunden nach dem Öffnen der Tiegel-Shutter begonnen werden. Über die gezeigte Korrektur der Schwingquarzdicken (Offset und Toolingfaktor), die mit dem Breitbandmonitor zuvor erfolgte, konnten die Messunterschiede der beiden Monitore in einem stabilen Beschichtungsprozess nach 13 Sekunden auf unter 0,2 nm gesenkt werden. Auch wurden falsch angenommene optische Eigenschaften (Dispersionsdaten), der sich bildenden Schicht, durch diese parallelen Schichtdickenmessungen erfolgreich aufgedeckt.

Bei der Analyse der reaktiven Abläufe beim Ionenstrahlzerstäuben, bei der zusätzlich ein optisches Emissionsspektroskop, ein Massenspektrometer und eine Sauerstoffsonde verwendet wurden, konnte über die Reduktion der Sauerstoffzufuhr der Wechsel (Schwellwert) von der oxidischen zur metallischen Targetoberfläche bestimmt werden. Der zur stöchiometrischen Schichtbildung notwendige Sauerstoffeinlass entspricht dem drei- bis vierfachen dieses Schwellwertes. Dies gilt für die Targetmaterialien Silizium, Titan und Tantal. Nach der Bestimmung der erforderlichen Sauerstoffeinlässe, können die drei genannten, zusätzlichen Messsonden zur Kontrolle eingesetzt werden, um eine zu geringe Sauerstoffzufuhr rechtzeitig zu erkennen, bevor es zur Absorption in den sich bildenden Schichten kommt. Durch weitere, zahlreiche Analysen der Gaszusammensetzung im Rezipienten ergab sich, dass vor allem das Verhältnis einzelner Stickoxide ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) und Ozon ( $\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit der reaktiven Abläufe beim Ionenstrahlzerstäuben schwankte. Dabei zeigte sich, dass veränderte Verhältnisse der Gase zueinander Änderungen im Prozess widerspiegeln. So konnten Shutterbewegungen, Temperaturschwankungen der Meisnerfalle, Materialwechsel, Änderungen der Quelle und des Gittersystems sowie Änderungen der Gaszufuhr ausschließlich anhand der Gasverhältnisse reproduzierbar erkannt werden. Dies ermöglicht die komplette Überwachung der laufenden Beschichtung mit einer einzelnen Messsonde.

# Ausblick

Nach der ordentlichen Charakterisierung der Gegenfeldanalysatoren empfiehlt sich nun, unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse, den vorgestellten zwei Gitter Gegenfeldanalysator zu miniaturisieren, um den Einfluss des Gehäuses auf das Plasma zu minimieren und die Zahl möglicher GFAs pro Fläche zu erhöhen. Letzteres würde die dreidimensionale Plasma- und Ionenanalyse begünstigen und kann, durch eine Erweiterung zu einem Array System, Mess- und Anlagenzeit einsparen. Zur optimalen Ortsauflösung, und um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern, könnten weitere, verschiedene Lochblenden mit unterschiedlicher Kanülenzahl, -länge und -durchmesser getestet werden.

Die in der Beschichtungskammer beim Ionenstrahlzerstäuben vorgestellten Potenzialverläufe und die räumlich unterschiedliche Anzahl an Ionen aus dem Hintergrundplasma variieren stark in der Nähe der Anlagendecke. Da Substrathalter oft deckennah platziert werden, sollte hierzu geklärt werden, wie die Prozessgasionen aus dem Hintergrundplasma zur Schichtbildung beitragen, ob es damit einhergehend einen Einfluss auf die stöchiometrische Schichtbildung gibt und ob eventuell der gesamte Halter auf ein Potenzial gelegt werden sollte bzw. ob es eine günstige Substrathalterposition gibt. Beschichtungstests in Kombination mit Gegenfeldanalysator- und Langmuirmessungen werden sehr hilf- und aufschlussreich sein.

Da sich, wie gezeigt wurde, vorangegangene Fehler (Schichtdicke, optische Eigenschaften) in einem Wechselschichtsystem zyklisch auf die optischen Messungen nachfolgender Schichten auswirken, sollte noch getestet werden, wie genau der Einfluss einzelner Fehler auf die Größe und Frequenz der Abweichungen ist. Damit wäre dann eine genaue Ermittlung der vorangegangenen Fehler, sowie der optischen Eigenschaften der Beschichtungsmaterialien denkbar und würde den BBM in seinen Möglichkeiten erweitern.

Zur besseren und genaueren Bestimmung des oxid-metall Überganges der metallischen IBS-Targets sollten erneut Sauerstoffreduktionen mit deutlich kleinerer Schrittweite durchgeführt werden. Durch die kleineren Sauerstoffvariationen lie-

## *Ausblick*

---

ße sich dieser Schwellwert viel exakter ermitteln und die Zusammenhänge zum notwendigen Sauerstofffluss, für die stöchiometrische Beschichtung, präzisieren.

# Anhang

## A. Parametersätze und Messaufbauten

### Auf-1

- $d_{\text{vertikal}} = 19 \text{ cm}$
- $d_{\text{horizontal}} = \text{Mittelpunkt des Targets}$
- vertikaler Blick nach unten auf das Target
- Ionenstrahl trifft etwa 4 cm vor dem Mittelpunkt auf das Target

### Auf-2

- $d_{\text{vertikal}} = 13,5 \text{ cm}$  zwischen Mittelpunkt der Blende und senkrechter Weg zum Target
- $d_{\text{horizontal}} = 9 \text{ cm}$  zur Quellenabgelegenen Seite
- vertikaler Blick nach unten auf das Target

### Auf-3

- senkrecht (horizontal) zum Ionenstrahl
- seitlich neben dem Target, Abstand ca. 5 mm
- mittig vom Target
- ca.  $5^\circ$  vertikal geneigt, weg vom Target in Richtung der Kammerdecke
- Unterkante der Blendenöffnung auf Höhe der Targetoberfläche

#### Auf-4

- $d_{\text{vertikal}} = 69 \text{ cm}$
- $d_{\text{horizontal}} =$  oberhalb des Rahmens der Quelle
- Sicht zum Mittelpunkt der Quelle

#### Auf-5

- $d_{\text{vertikal}} =$  ca. 34 cm über dem Target
- $d_{\text{horizontal}} =$  ca. 8 cm seitlich vom Mittelpunkt
- vertikaler Blick nach unten auf das Target

#### Messbox

- 200 HZ
- 50 ms Wartezeit vor der Messung
- Mittelung über 50 Werte
- Smooth = 2

#### ParAPS-1

- $U_{\text{Bias}} = 110 \text{ V}$
- $I_{\text{Discharge}} = 50 \text{ A}$
- 4 sccm Argon unten, 12 sccm oben

#### ParAPS-2

- $U_{\text{Bias}} = 110 \text{ V}$
- $I_{\text{Discharge}} = 50 \text{ A}$
- 4 sccm Argon unten, 6 sccm oben



### **ParIBS-1**

- $P_Q = 800 \text{ W}$ ,  $I_Q \approx 400 \text{ mA}$
- 10 sccm Argon in die Quelle, 20 sccm Sauerstoff aufs Target
- $U_{\text{Beam}} = 1850 \text{ V}$ ,  $U_{\text{Acc}} = 380 \text{ V}$
- $\alpha = 55^\circ$ , Ti

### **ParIBS-2**

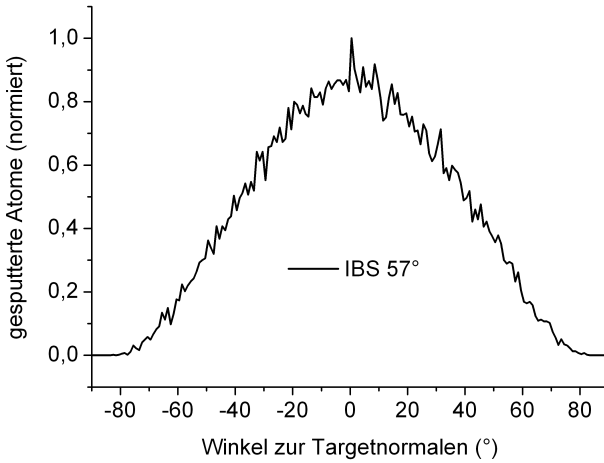
- $I_Q = 125 \text{ mA}$
- 10 sccm Argon in die Quelle, 20 sccm Sauerstoff in die Kammer
- $U_{\text{Beam}} = 1000 \text{ V}$ ,  $U_{\text{Acc}} = 200 \text{ V}$
- $\alpha = 55^\circ$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- $P_N = 30 \text{ W}$ ,  $I_N = 1,25 \cdot I_Q$ , 5 sccm Argon

### **ParIBS-3**

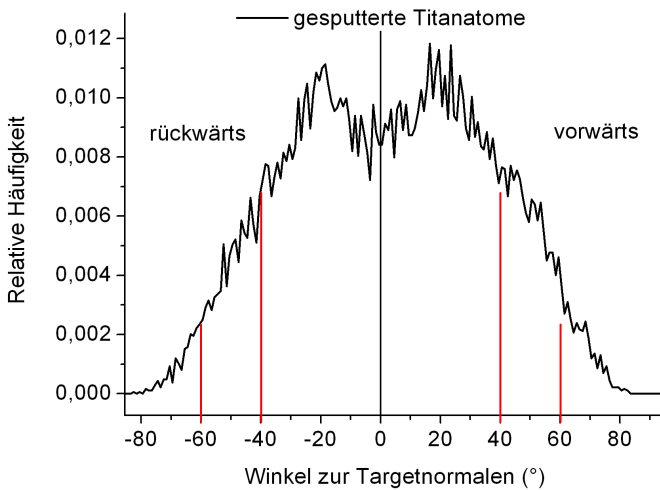
- $I_Q = 500 \text{ mA}$
- 19 sccm Argon in die Quelle
- $U_{\text{Beam}} = 1000 \text{ V}$ ,  $U_{\text{Acc}} = 250 \text{ V}$
- $\alpha = 50^\circ$ , Ti
- $P_N = 30 \text{ W}$ ,  $I_N = 1,25 \cdot I_Q$ , 5 sccm Argon

## **B. Simulation einer Beschichtungsverteilung mit SRIM/TRIM**

Zur Ermittlung der Winkelverteilung gesputterter Teilchen ist mit dem Simulationsprogramm SRIM/TRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter / Transport of Ions in Matter [90]) das Zerstäuben eines stöchiometrischen Titandioxid-targets (Dichte  $4,23 \text{ g/cm}^3$ ) mit Argonionen ( $1,8 \text{ keV}$ ) unter einem Einschlagwinkel von  $57^\circ$  simuliert worden.

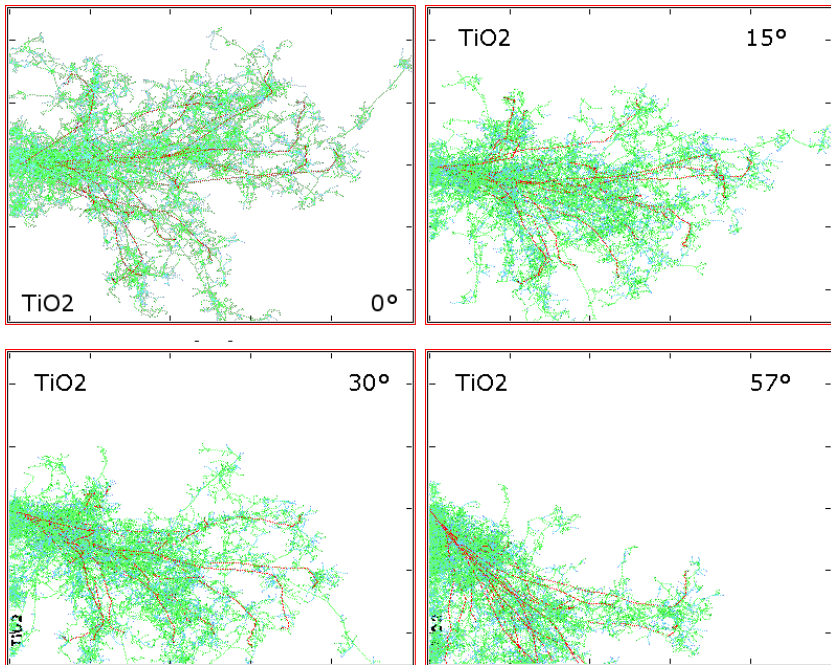


**Abbildung B.1:** Winkelverteilung aller gesputterten Atome bei einem Ionenbeschuss auf ein  $\text{TiO}_2$  Target unter  $57^\circ$  ( $0^\circ$  bedeutet senkrecht zum Target).



**Abbildung B.2:** Winkelverteilung der gesputterten Titanatome.

Abbildung B.1 und Abbildung B.2 zeigen die Winkelverteilungen aller gesputterter Atome sowie ausschließlich die Winkelverteilung von Titanatomen. Zu erkennen ist, dass das Maximum der Winkelverteilung aller gesputterten Atome sich senkrecht zur Targetoberfläche befindet (siehe auch [90], [91]). Anders sieht es aus, wenn lediglich die Titanatome betrachtet werden. Diese haben ihr Maximum bei etwa  $20^\circ$  zur Targetnormalen und weisen eine kleine Abhängigkeit zur Eintreffrichtung der Sputterionen auf (mehr gesputterte Atome in Vorwärtsrichtung - also weg von der Quelle). Da das Verhältnis zwischen gesputterten Sauerstoffatomen zu Titanatomen bei 12,93 zu 1 (O zu Ti) liegt, geht diese Richtungsabhängigkeit der Titanatome in Abbildung B.1 unter. Die Abhängigkeit des Sputteyields (Verhältnis zwischen eintreffendem Ion und gesputterten Atomen) und dem Auftreffwinkel der Ionen ist in Abbildung B.3 verdeutlicht.

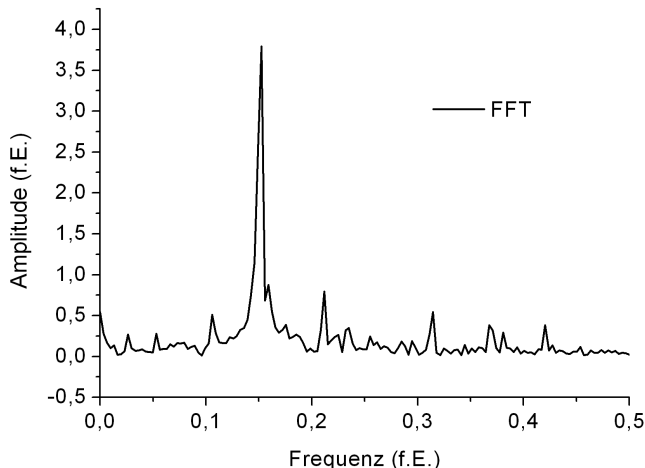


**Abbildung B.3:** Entwicklung der Stoßkaskaden bei Variation des Ionenaufschlagwinkels (grün = Sauerstoffatom, blau = Titanatom, rot = Argonionen).

Durch den zunehmenden Auftreffwinkel der Ionen verringern sich die Eindringtiefe der Ionen in den Festkörper und die Anzahl der notwendigen Stöße, bis es zur Umkehr der Stoßkaskaden in Richtung der Targetoberfläche kommt. Durch die damit erhöhte Anzahl an Atomen mit zunehmender kinetischer Energie (geringerer Energieverlust auf Grund reduzierter Anzahl an Stößen), die die Targetoberfläche erreichen, steigt auch die Anzahl an Atomen, die das Oberflächenbindungspotenzial überwinden können und emittiert werden. Bei zu großem Auftreffwinkel der Ionen erfolgen wiederum zu wenige Stoßkaskaden, da die einzelnen Atome und Ionen zu schnell den Festkörper stoßfrei oder nur mit einer geringen Stoßzahl wieder verlassen können, und der Sputteryield nimmt wieder ab.

## C. Messrauschen durch das Keithley Netzteil

Ist das eigentliche Messsignal klein, so dass der maximale Stromfluss (bei negativer Gegenspannung) im Bereich von  $-10^{-8}$  A liegt, so ist ein fluktuierendes Rauschen zu beobachten (siehe Abbildung C.1), das das eigentliche Messrauschen übersteigt.



**Abbildung C.1:** Schwebungsfrequenz durch Überlagerung der Messfrequenz und dem alternierenden Rauschen vom Keithley.

Dabei stellte sich heraus, dass es zu einer Überlagerung der Messfrequenz mit dem alternierenden Rauschen des Keithley kommt, wenn der gesamte Messbereich des Keithley vier Quadranten Netzteils ausgenutzt wird. Bei der Einschränkung des Messbereiches auf  $\pm 20$  V ergab sich ein deutlich verringertes Keithley Rauschen.

Nach ersten Erkenntnissen hängt es stark von der Regelgeschwindigkeit des Netzteils zusammen, das bei größeren Spannungsschrittweiten eine längere Zeit benötigt um die gewünschte Spannung stabil einzustellen. Durch dieses Einschwingen der Spannung entsteht das charakteristische Keithley-Rauschen. Bei Schrittweiten, die größer als ein Volt sind, sollte deshalb eine Wartezeit von 100 ms zwischen dem Einstellen der Spannung und der eigentlichen Messung erfolgen. Bei Schrittweiten von 1 V oder kleiner reicht eine Wartezeit von 50 ms in der Regel aus.



# Literaturverzeichnis

- [1] POWELL, C. F.; OXLEY, J. H.; BLOCHERJR., J. M.; KLERER, J.: *Vapor Deposition*. Journal of The Electrochemical Society 113 (1966), Nr. 10, S. 266C–269C
- [2] ALLENDORF, M.: *From bunsen to VSLI: 150 years of growth in chemical vapor deposition technology*. The Electrochemical Society interface 7 (1998), Nr. 1, S. 36–39
- [3] BROADBENT, E. K.; RAMILLER, C. L.: *Selective Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten*. Journal of The Electrochemical Society 131 (1984), Nr. 6, S. 1427–1433
- [4] HARSHA, K. S. S.: *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Science & Technologie, 2006
- [5] KIENEL, G.; RÖLL, K.: *Vakuumbeschichtung: Band 2 Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag, 1997
- [6] MATTOX, D. M.: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, 2010
- [7] RONG, Xiao H.; LI, Chun X.; ZHANG, Xiao Y.; WANG, Yu M.; WANG, Wen L.: *Plasma Assisted Deposition Technology of Optical Coating*. Applied Mechanics and Materials (2010), S. 463–467
- [8] PONGRATZ, S.; ZÖLLER, A.: *Ion-Assisted Deposition with an Advanced Plasma source*. Radiation effects and effects in Solids 127 (1994), Nr. 3-4, S. 327–339
- [9] *Leybold Optics GmbH*. <http://www.leyboldoptics.com/optics/precision-optics/machines/syruspro-family/syruspro-family.html>
- [10] PONGRATZ, S.; ZOELLER, A.: *Plasma ion-assisted evaporative deposition of surface layers*. Annu. Rev. Mater. Sci. 22 (1992), S. 279–294

- [11] ZOELLER, A.; BEISSWENGER, S.: *Neues Plasmaverfahren für optisch dünne Schichten*. JOT (1995), S. 68–70
- [12] ZOELLER, A.; GOETZELMANN, R.; HERRMANN, R.; MATL, K.: *Large-area IAD with a new plasma source*. Proc. of SPIE Bd. 1270, 1990, S. 204–210
- [13] MORTON, D. E.; FARSAKOGLU, O. F.: *Characterization of a Plasma Ion Source and of Ion Assisted Deposited Optical Thin Films*. Denton Technical Paper (2000)
- [14] SIGMUND, P.: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review 184 (1969), Nr. 2
- [15] KELLY, P.; ARNELL, R.: *Magnetron sputtering: a review of recent developments*. Vacuum 56 (2000), S. 159–172
- [16] SESHAN, K.: *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. William Andrew Inc., 2001
- [17] BROWN, I. G. (Hrsg.): *The Physics and Technology of Ion Sources*. WILEY-VCH, 2004
- [18] THANH, H. L.: *Entwicklung einer leistungsfähigen Ionenquelle zur Herstellung dünner Schichten hoher optische Güte*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Diss., 2007
- [19] LAPPSCHIES, M.: *Rugate Filter und Mischschichten für optische Hochleistungskomponenten*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Diss., 2008
- [20] LAPPSCHIES, M.; GÖRTZ, B.; RISTAU, D.: *Optical Monitoring of rugate filters*. Proc. of SPIE 5963 (2005), S. 1Z1–1Z9
- [21] JAIN, I. P.; AGARWAL, G.: *Ion beam induced surface and interface engineering*. Surface Science Reports 66 (2011), S. 77–172
- [22] YU, M. L.: *A bond breaking model for secondary ion emission*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 18 (1987), S. 542–548
- [23] YU, M. L.; LANG, N. D.: *Mechanism of atomic ion emission during sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 14 (1986), S. 403–413



- [24] GHOSE, D.; BRINKMANN, U.; HIPPLER, R.: *Light emission from a Si target during ion beam sputtering*. Surface Science 327 (1995), S. 53–58
- [25] ARENS, W.: *Herstellung von Hochleistungsoptiken für den 193nm ArF-Excimer-Laser*. Der Andere Verlag, 2001
- [26] BELKIND, A.; ZHU, W.; LOPEZ, J.; BECKER, K.: *Time-resolved optical emission spectroscopy during pulsed dc magnetron sputter deposition of Ti and TiO<sub>2</sub> thin films*. Plasma Sources Sc. Technol. 15 (2006), S. S17–S25
- [27] HONG, S. J.; MAY, G. S.: *Neural Network-Based Real-Time Malfunction Diagnosis of Reactive Ion Etching Using In Situ Metrology Data*. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing 17 (2004), Nr. 3
- [28] KATSCH, H. M.; TEWES, A.; QUANDT, E.; GOEHLICH, A.; KAWETZKI, T.; DÖBELE, H. F.: *Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy*. J. Appl. Phys 88 (2000), Nr. 11
- [29] WIESE, W. L.; BRAULT, J. W.; DANZMANN, K.; HELBIG, V.; KOCK, M.: *Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon*. Physical Review A 39 (1989), Nr. 5
- [30] SHUMAKER, J. B.; POPENOE, C. H.: *Experimental Transition Probabilities for the Ar I 4s-4p Array*. Journal of the Optical Society of America 57 (1967), Nr. 1
- [31] BOFFARD, J. B.; PIECH, G. A.; GEHRKE, M. F.; ANDERSON, L. W.; LIN, C. C.: *Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation*. Physical Review A 59 (1999), Nr. 4
- [32] RALCHENKO, Yu; KRAMIDA, A.E; READER, J.; NIST ASD TEAM: *NIST Atomic Spectra Database (version 4.0)*. <http://physics.nist.gov/asd>. Version: 2010
- [33] ZHU, Y. C.; DING, C. X.: *Investigation on the Surface State of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Particles by Luminescence*. Journal of Solid State Chemistry 145 (1999), S. 711–715
- [34] MOOS, R.: *A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics*. Int. J. Appl. Ceram. Technol 2 (2005), Nr. 5, S. 401–413
- [35] LEICESTER, H. M.; KLINKSTEIN, H. S.: *A Source Book in Chemistry*. London : Oxford University Press, 1968

- [36] PROUD, W.: *On the Relation between the Specific Gravities of Bodies in Their Gaseous State and the Weights of Their Atoms*. Annals of Philosophy 6 (1816), S. 321–330
- [37] THOMSON, J. J.: *XL. Cathode Rays*. Philosophical Magazine Series 5 44 (1897), Nr. 269, S. 293–316
- [38] THOMSON, J. J.: *Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity*. Proc. R. Soc. Lond. A 89 (1913), S. 1–20
- [39] DAWSON: *Quadrupol Mass Spectrometry*. Amsterdam : Elsevier, 1976
- [40] LITTLE, J. C.; GORDON, L. B.: *Automated, differentially pumped, mass-spectrometer sampling system*. Rev. Sci. Instrum 62 (1991), Nr. 2
- [41] *Vacuum Technology Know How, Pfeiffer Vacuum*
- [42] KAUFMANN, M.: *Plasmaphysik und Fusionsforschung*. Lengerich : Teubner, 2003. – ISBN 3–519–00349–X
- [43] LANGMUIR, I.: *Scattering of Electrons in Ionized Gases*. Phys. Rev 26 (1925), Nr. 5, S. 585–613
- [44] LANGMUIR, I.: *Oscillations in Ionized Gases*. Proc. N. A. S 14 (1928), S. 627–637
- [45] PROKOPENKO, S. M. L.; LAFRAMBOISE, J. G.; GOODINGS, J. M.: *Orifice probe for plasma diagnostic: II. Multi-paramter analysis*. J. Phys. D: Appl. Phys 7 (1974)
- [46] JOHANNING, D.; LEHMANN, H.-R; SEIFERT, W.: *Die Berechnung von Plasmaparametern aus Langmuir-Sondencharakteristiken auf Digitalrechnern*. Beitr. Plasmaphys. 24 (1984), S. 389–405
- [47] GAHAN, D.; DOLINAJ, B.; HOPKINS, M. B.: *Comparison of plasma parameters determined with a Langmuir probe and with a retarding fiel energy analyzer*. Plasma Sources Sci. Technol 17 (2008)
- [48] PECKHAM, G. D.; MCNAUGHT, I. J.: *Applications of Maxwell-Boltzmann Distribution Diagrams*. J. Chem. Educ. 69 (1992), Nr. 7
- [49] LAFRAMBOISE, J. G.: *Theory of sperical and cylindrical langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest*. UTIAS REPORT 100 (1966)
- [50] SIMPSON, J. A.: *Design of Retarding Field Energy Analyzers*. The Review of Scientific Instruments 32 (1961), Nr. 12

- 
- [51] MESKO, M.; CICMAN, P.; OHTSU, Y.; FUJITA, H.; KUDRLE, V.: *Energy distribution functions of ions impinging on substrate in microwave plasma*. J. Phys. D: Appl. Phys 37 (2004), S. 438–444
- [52] VALSAQUE, F.; MANFREDI, G.; GUNN, J. P.; GAUTHIER, E.: *Kinetic simulations of ion temperature measurements from retarding field analyzers*. Physics of Plasmas 9 (2002), Nr. 5
- [53] CONWAY, G. D.; PERRY, A. J. ; BOSWELL, R. W.: *Evolution of ions and electron energy distribution in pulsed helicon plasma discharges*. Plasma Sources Sc. Technol 7 (1998), S. 337–347
- [54] PROKOPENKO, S. M. L.; LAFRAMBOISE, J. G.; GOODINGS, J. M.: *Evaluation of an orifice probe for plasma diagnostics*. Applied Physics 5 (1972)
- [55] EDELBERG, E. A.; PERRY, A.; BENJAMIN, N.; AYDIL, E. S.: *Energy distribution of ions bombarding biased electrodes on high density plasma reactors*. J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1999)
- [56] STENZEL, R. L.; WILLIAMS, R.; AGÜERO, R.; KITAZAKI, K.; LING, A.; McDONALD, T.; SPITZER, J.: *Novel directional ion energy analyzer*. Rev. Sci. Instrum 53 (1982), Nr. 7
- [57] BEERMANN, N.: *Analyse der Emissionscharakteristiken von Ionenquellen für hochwertige optische Beschichtungsprozesse*. Hannover, Diss., 2009
- [58] CARSTENS, F.: *Simulation und Ionenanalytik an Ionenstrahl-Zerstäubungsprozessen für optische Schichtsysteme*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Diplomarbeit, 2012
- [59] BÖHM, C.; PERRIN, J.: *Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges*. Rev. Sci. Instrum 64 (1993), Nr. 1
- [60] BOTTOM, V. E.: *A History of the Quartz Crystal Industry in the USA, 1981*
- [61] YANG, J.: *An introduction to the theory of piezoelectricity*. Springer, 2005
- [62] KOGA, I.: *Radio-Frequency Vibrations of Rectangular AT-Cut Quartz Plates*. Journal of Applied Physics 34 (1963), Nr. 8, S. 2357–2365
- [63] BENES, E.: *Improved quartz crystal microbalance technique*. J. Appl. Phys 56 (1984), S. 608–626

- [64] RISTAU, D.; EHLERS, H.; GROSS, T.; LAPPSCHIES, M.: *Optical broadband monitoring of conventional and ion processes*. Appl. Opt 45 (2006), Nr. 7, S. 1495–1501
- [65] STARKE, K.; GROSS, T.; LAPPSCHIES, M.; RISTAU, D.: *Rapid prototyping of optical thin film filters*. Proc. of SPIE Bd. 4294, 2000, S. 83–92
- [66] LAPPSCHIES, M.; GROSS, T.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Broadband optical monitoring for the deposition of complex coatings*. Proc. of SPIE, Advances in Optical Thin Films Bd. 5250, 2004, S. 637–645
- [67] SCHMITZ, C.; EHLERS, H.; SCHLICHTING, S.; RISTAU, D.: *Abschlussbericht: Tailored Automated Coating - TACo*. Hannover, 2010
- [68] SCHLICHTING, S.; HEINRICH, K.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Online re-optimization as a powerful part of enhanced strategies in optical broadband monitoring*. Proc. of SPIE, Conference on Advances in Optical Thin Films IV Bd. 8168, S. 81681E, 2011
- [69] EHLERS, H.; SCHLICHTING, S.; SCHMITZ, C.; RISTAU, D.: *Adaptive manufacturing of high-precision optics based on virtual deposition and hybrid process control*. Chin. Opt. Lett 8 (2010)
- [70] BAE, Y. K.; PETERSON, J. R.; SCHLACHTER, A. S.; STEARNS, J. W.: *Observation of the Metastable Negative Argon Ion Ar<sup>-</sup>*. Physical Review Letters 54 (1985), Nr. 8
- [71] KOCAN, M.; GUNN, J. P.; KOMM, M.; PASCAL, J.-Y.; E., Gauthier; BONHOMME, G.: *On the reliability of scrape-off layer ion temperature measurements by retarding field analyzers*. Review of Scientific Instruments 79 (2008)
- [72] PITTS, R. A.: *Ion velocity distribution at the tokamak edge*. Phys. Fluids B 3 (1991), Nr. 10
- [73] CHAO, C. K.; SU, S.-Y.: *Charged particle motion inside the retarding potential analyzer*. Physics of Plasmas 7 (2000), Nr. 1
- [74] KELLY, H.; MINOTTI, F.; MÁRQUEZ, A.; GRONDONA, D.: *Kinetic model for the evaluation of spatial charge effects in retarding field analysers applied to vacuum arc devices*. Meas. Sci. Technol 13 (2002), S. 623–630
- [75] STENZEL, O.; WILBRANDT, S.; KAISER, N.; SCHMITZ, C.; TUROWSKI, M.; RISTAU, D.; AWAKOWICZ, P.; BRINKMANN, R.; MUSCH, T.; ROLFES, I.; STEFFEN, H.; FOEST, R.; OHL, A.; KOEHLER, T.; DOLGONOS, G.;

- FRAUENHEIM, T.: *Plasma and optical thin film technologies*. Proc. of SPIE, Conference on Advances in Optical Thin Films IV, Bd 8168, S. 81680L, 2011
- [76] JUPE, M.; MALOBABIC, S.; SCHMITZ, C.; GOULDIEFF, C.; STEFFEN, H.; WIESE, R.; RISTAU, D.: *Investigation of Ion Beam properties and Coating Material during IBS*. Proc. of SPIE, Conference on Advances in Optical Thin Films IV, Bd. 8168, S. 816825, 2011
- [77] OKADA, K.; KOMATSU, S.; MATSUMO, S.: *Langmuir probe measurement in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition*. J. Vac. Sci. Technol. 17 (1999), Nr. 3, S. 721–725
- [78] LEE, C.-C.; WEI, D. T.; HSU, J.-C.; SHEN, C.-H.: *Influence of oxygen on some oxide films prepared by ion beam sputter deposition*. Thin Solid Films 290-291 (1996), S. 88–93
- [79] BEHRISCH, R. E. W.: *Sputtering by Particle Bombardment*. Berlin Heidelberg : Springer, 2007
- [80] STREHLOW, W. H.; COOK, E. L.: *Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators*. J. Phys. Chem. Ref. Data 2 (1973), Nr. 1
- [81] HOFMANN, D.M.; HOFSTAETTER, A.; LEITER, A.; ZHOU, H.; HENECKER, F.; MEYER, B. K.: *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*. Physical Review Letters 88 (2002), Nr. 4
- [82] MOLLWO, E.; STÖCKMANN, F.: *Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd*. Annalen der Physik 6 (1948), Nr. 3, S. 223–229
- [83] WILLIAMS, P.: *The sputtering Process and Sputtered Ion Emission*. Surface Science 90 (1979), S. 588–634
- [84] EHLERS, H.; SCHLICHTING, S.; SCHMITZ, C. ; RISTAU, D.: *From independent thickness monitoring to adaptive manufacturing: advanced deposition control of complex optical coatings*. Proc. of SPIE, Conference on Advances in Optical Thin Films IV Bd. 8168, S. 816881F, 2011
- [85] EHLERS, H.; SCHLICHTING, S.; SCHMITZ, C.; RISTAU, D.: *Hybrid Process Control for Precision Optics*. Opt. Interfer. Coatings, OSA Technical Digest, S. TuC6, 2010

- [86] SCHMITZ, C.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Online Detection of Ozone in Ion Beam Sputtering*. Opt. Interfer. Coatings, OSA Technical Digest, S. TuD4, 2010
- [87] HUBER, A.; BEIGMAN, I.; BORODIN, D.; MERTENS, P.; POSPIESZCZYK, A.; SAMM, U.; SCHWEER, B.; SERGIENKO, G. ; VAINSHTEIN, L.: *Spectroscopic observation of Si I- and Si II-emission lines in the boundary of TEXTOR and comparison with kinetic calculations*. Plasma Phys. Control. Fusion. 45 (2003), S. 89–103
- [88] O BRIAN, T.; LAWLER, J. E.: *Radiative lifetimes in Si I laser-induced fluorescence in the visible, ultraviolet, and vacuum ultraviolet*. Physical Review A 44 (1991), Nr. 11
- [89] KHACEF, A.; CORMIER, J. M.; POUVESLE, J. M.: *NOx remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge*. J. Phys. D.: Appl. Phys. 35 (2002), S. 1491–1498
- [90] ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P.: *The stopping and range of ions in matter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam interactions with Materials and Atoms 268 (2010), Nr. 11-12, S. 1818–1823
- [91] BIRSACK, J. P.; ECKSTEIN, W.: *Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP*. Applied Physics A Solids and Surfaces 34 (1984), Nr. 2, S. 73–94

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Vollenden dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Detlev Ristau danke ich für Möglichkeit, diese Promotion in seiner Abteilung durchführen zu können, sowie für die Betreuung und Durchsicht der Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Korreferats danke ich Prof. Dr. Uwe Morgner.

Ganz herzlich danke ich allen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Laserkomponenten für die stets gute und freundliche Zusammenarbeit sowie für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Unterstützungen.

Henrik Ehlers danke ich für das angenehme Büroklima, die gute gemeinsame Projektarbeit und die Durchsicht dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt den Kollegen der Mittagsrunde (Dennis, Jan, Mark und Mathias), die stets ein offenes Ohr für mich hatten.

Besten Dank auch an die Kollegen, die ihr Wissen und ihre Erfahrungen im Umgang mit den Großgeräten unserer Werkstatt mit mir teilten.

Zudem möchte ich mich beim wandelnden Fachlexikon Jürgen für die zahlreichen Auskünfte und Hilfestellungen bedanken.

Danke an alle Projektpartner der Forschungsprojekte TACo (Tailored Automated Coating) und PluTO (Plasma und Optische Technologien) für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Einen großen Dank möchte ich an meine Familie aussprechen, die mir das Studium und somit die Voraussetzung für diese Promotion überhaupt erst ermöglichte.

Meiner Frau Anja danke ich von ganzen Herzen für die fortwährende Unterstützung.