



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5800

**Untersuchung der
Eigenschaften von
Clusterschichten im
Vergleich zu konventionell
hergestellten Schichten**

P. R. Gatz, O. F. Hagen
Institut für Mikrostrukturtechnik

September 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5800

**Untersuchung der Eigenschaften von Clusterschichten
im Vergleich zu konventionell hergestellten Schichten**

P. R. Gatz*), O. F. Hagen

Institut für Mikrostrukturtechnik

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Abstractum

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Dünn- und Dickschichten vorgestellt. Dieses Beschichtungsverfahren nennt sich Clusterstrahl Beschichtung (CBD). Der Unterschied zu herkömmlichen Beschichtungsverfahren wie z. B. Aufdampfen oder Sputtern besteht darin, daß nicht einzelne isolierte Atome bzw. Moleküle auf dem Substrat kondensieren, sondern Cluster. Cluster werden in der vorliegenden Arbeit als Anhäufungen von 10^1 bis 10^4 Atomen bzw. Molekülen definiert. Sie entstehen durch Abkühlen eines Gases unter seinen Sättigungspunkt. Diese Abkühlung wird bei der verwendeten Clusterstrahlapparatur mit einer Überschalldüsenexpansion in ein Vakuum erreicht. Zu Beschichtungszwecken wird beispielhaft Silberdampf in einer Überschallkegeldüse mit Argon als kondensationsförderndes Zusatzgas expandiert.

Die Clusterstrahlapparatur besteht aus der Clusterquelle, zwei differentiell abgepumpten Druckstufen und der Analyse- und Beschichtungskammer mit separater Vakuumpumpe. Zum Einbringen der Proben in die evakuierte Beschichtungskammer ist eine Schleusenkammer angeflanscht. Mit einem X-Y-Kreuzschlitten in der Beschichtungskammer werden Proben relativ zum Clusterstrahl positioniert. Mit einer Aufdampfanlage, die in der Schleusenkammer zum Einsatz kommt, können haftvermittelnde Zwischenschichten wie z. B. Chrom vor der Beschichtung mit Silber aufgebracht werden ohne das Vakuum zu wechseln.

Drei Ausgangsgrößen haben Einfluß auf den Clusterstrahl: Der Düsendurchmesser, die Düsentemperatur und der Gesamtdruck, der sich aus dem Silber- und dem Argonpartialdruck zusammensetzt. Die Charakterisierung der Cluster erfolgt nach ihrer Größe, ihrer Geschwindigkeit und ihrer Intensität. Je nach Substratabstand und Parameterwahl ergeben sich mit Clustern Beschichtungsraten zwischen 1 nm/s und $1 \mu\text{m/s}$. Bei geeigneter Wahl der strahlbegrenzenden Blenden und der Düse können 4"-Wafer homogen mit 10 nm/s über mehrere Stunden hinweg beschichtet werden.

Die Schichten werden nach ihren mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften charakterisiert. Gefügebedingt liegen die Zugfestigkeit, die Härte und der spezifische elektrische Widerstand über den entsprechenden Werten des massiven Silbers. Allgemein läßt sich über den Aufbau von Clustersilber sagen, daß sich in Substratnähe ein feinkörniges Gefüge bildet, an das sich ein Bereich anschließt, der von feinem Nadelwachstum beherrscht ist. Die Nadeln sind ausschließlich (111)-orientiert, d. h. dichtest gepackt, wogegen die Orientierung des feinkristallinen Bereiches von dem Substrat abhängt: Sowohl auf Si-(111) als auch auf Si-(100) herrscht bei Raumtemperatur Epitaxie.

Typisch für Clusterschichten ist das frühe Einsetzen der elektrischen Leitung. Für Clustersilber ist dies bereits bei 5 nm Schichtdicke zu beobachten. Die ersten Monolagen bilden eine homogene elektrisch nicht leitende Schicht. Sie ist um ein Vielfaches dicker als die aufgebrachte Silbermenge erwarten läßt. Ab einem gewissen Punkt reißt diese Schicht auf und verdichtet sich. An dieser Stelle wird das o. g. Einsetzen der elektrischen Leitung beobachtet. Nach weiterem Erhöhen der Schichtdicke auf 10 nm ist die Schicht homogen geschlossen.

Eine weitere Besonderheit des Clusterstrahles ist seine geringe thermische Divergenz von $0,1^\circ$. Damit werden Voraussetzungen für das Strukturieren mit Masken geschaffen. Im Gegensatz zum Sputtern oder Aufdampfen gibt es kein Hinterwandern der Maske. Mikrostrukturen aus Clustersilber lassen sich mit dem Lift-Off-Verfahren oder durch Abheben der Schicht von einem strukturierten Substrat herstellen. Das Aufwachsen von Clustersilberschichten auf Kanten wird durch das Ausbilden eines Überhanges beherrscht. Dieser Überhang bewirkt, daß die darunterliegenden Bereiche abgeschattet und somit nicht beschichtet werden. Deshalb ist es nur möglich, Gräben mit einem Aspektverhältnis von 3 und Löcher mit einem Aspektverhältnis von 1 zu füllen. Durch Anfasen der Kante und Erhöhung der Substrattemperatur auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ kann das Zuwachsen verzögert werden.

Investigation of the properties of cluster films compared with conventional films

A technique for thin and thick film application is presented. This deposition technique is called Cluster Beam Deposition (CBD). The difference with respect to conventional deposition techniques, e. g. vapor deposition or sputtering, is that no single isolated atoms and molecules, respectively, but rather clusters condense on the substrate. In this report clusters are defined as accumulations of 10^1 to 10^4 atoms and molecules, respectively. They are formed by cooling a gas below its saturation point. In the cluster beam apparatus used this cooling is achieved by supersonic nozzle expansion into a vacuum. By way of example, silver vapor is expanded in a supersonic cone nozzle for deposition, with argon as carrier-gas which promotes condensation.

The cluster beam apparatus consists of the cluster source, two pressure stages evacuated by differential pumping, and the analysis and deposition chamber with a separate vacuum pump. A vacuum sluice is flange connected for introduction of the samples into the evacuated deposition chamber. With an X-Y-cross slide placed in the deposition chamber the samples are positioned relative to the cluster beam. By means of a vapor deposition system operated in the vacuum sluice adhesion promoting intermediate layers, e. g. chromium, can be applied before silver deposition without change of the vacuum.

Three source parameters have an influence on the cluster beam: The nozzle diameter, the nozzle temperature, and the total pressure composed of the silver and the argon partial pressures. The clusters are characterized by their sizes, velocities and intensities. Depending on the substrate distance and the parameters selected, deposition rates between 1 nm/s and 1 $\mu\text{m/s}$ are obtained with clusters. Provided that the beam limiting apertures and the nozzle are appropriately selected, 4"-wafers can be homogeneously coated at a rate of 10 nm/s for several hours.

The films are characterized by their mechanical, electric and optical properties. On account of the structure, the tensile strength, the hardness and the electric resistivity exceed the corresponding values for solid silver. With respect to the structure of cluster silver it can be generally stated that near the substrate a finegrained structure develops, followed by a zone dominated by fine needle-like growth. All of the needles are in (111)-orientation which means that they are most densely packed, whereas the orientation of the fine crystalline zone is dependent on the substrate used: There is epitaxy both on Si(111) and Si(100) at room temperature.

Early onset of the electric conduction is typical of cluster films. For cluster silver this can be observed as early as at 5 nm film thickness. The first monolayers form a homogeneous, not electrically conductive film. It is thicker by a multiple than expected from the amount of silver deposited. From a certain point on, this film breaks up and gets denser. At that point the onset of electric conduction mentioned before is observed. When the film thickness is further increased to 10 nm, the film is closed homogeneously.

Another particularity of the cluster beam is its small thermal divergence of 0.1° . This provides the prerequisites of patterning with masks. Unlike with the sputtering or vapor deposition techniques, there is no migration behind the mask. Microstructures made of cluster silver can be manufactured by the lift-off technique or by delimitation of the film from a patterned substrate. Growth of cluster films on edges is dominated by formation of an overhang. This overhang produces the effect that the zones beneath are shadowed and hence do not get coated. Therefore, it is only possible to fill grooves with an aspect ratio of 3 and holes with an aspect ratio of 1. By chamfering of the edge and increasing of the substrate temperature to 200 °C overgrowing can be delayed.

	Seite
<u>1 Einleitung</u>	1
<u>2 Grundlagen</u>	3
2.1 Erzeugung von Clustern	3
2.2 Messung der Clusterstrahleigenschaften	5
<u>3 Apparatur und Durchführung der Versuche</u>	8
3.1 Aufbau der Clusterbeschichtungsanlage	8
3.2 X-Y-Schlitten und Schleusensystem	10
3.3 Aufdampfanlage	12
3.4 Substratvorbereitung	13
<u>4 Clusterstrahl</u>	14
4.1 Clustergröße und Intensität	14
4.2 Partialdruck	17
4.3 Massenstrom	19
4.4 Profil des Clusterstrahles	19
4.5 Divergenz des Clusterstrahles	25
<u>5 Charakterisierung der Schichten</u>	27
5.1 Reinheit	27
5.2 Schichtwachstum	28
5.2.1 Erste Monolagen	28
5.2.2 Aufwachsen auf schrägen Wänden	38
5.2.3 Aufwachsen auf Kanten	40
5.3 Schichtaufbau	42
5.3.1 Metallographie	42
5.3.2 Röntgenstrukturanalyse	45
5.4 Mechanische Eigenschaften	58
5.4.1 Härte	58
5.4.2 Zugfestigkeit	59
5.4.3 Haftfestigkeit	61
5.5 Optische Eigenschaften	63
5.6 Elektrische Eigenschaften	66
<u>6 Anwendungen für Clustersilber</u>	69
6.1 Strukturieren von Schichten	69
6.2 Herstellen von freitragenden Mikrostrukturen	72
6.3 Füllen von Löchern und Gräben	74
<u>7 Zusammenfassung und Ausblick</u>	78
<u>8 Literatur</u>	80

1 Einleitung

In der Natur werden Schichten seit Urzeiten erfolgreich eingesetzt. Die besten Beispiele dafür sind die Rinde der Bäume, das Fell der Tiere und die Haut des Menschen. Mit der wärmedämmenden Eigenschaft von Kleidungsstücken war der Mensch schon früh vertraut, und auch die Oberflächenbehandlung weiß er seit einigen Jahrhunderten für sich zu nutzen zu machen, z. B. beim Härten von Stahl.

Heute spielen Beschichtungen auf dem Gebiet der Werkstoffbeeinflussung eine große Rolle. Sie werden immer dort eingesetzt, wo die Oberflächeneigenschaften des Grundmaterials bestimmte Anforderungen nicht erfüllen:

Wie z. B. bei Schneidwerkzeugen, die sowohl Widerstand gegen Bruch (Zähigkeit) als auch gegen Verschleiß (Härte) aufweisen müssen, oder bei transparenten Trägermaterialien, um bestimmte optische Eigenschaften zu erzielen. Desweiteren werden Schichten zum Korrosions- und Oxidationsschutz, als Gleitschichten, als Haftgrund für weitere Schichten oder als galvanische Startschichten verwendet.

Zur Herstellung von Dünnschichten gibt es hauptsächlich zwei Verfahren. Die *Physical Vapor Deposition* (PVD) und die *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Unter PVD fallen Kathodenzerstäubung und Aufdampfen mit allen Ablegern wie z. B. Magnetronspütern oder Molekularstrahl Epitaxie (MBE). Der zugrundeliegende Prozeß ist bei PVD-Verfahren immer der gleiche: Ein Material, das verdampft wird, kondensiert auf dem kälteren Substrat und bildet eine Schicht. Verschieden sind nur die Techniken des Verdampfens, z. B. thermisches Verdampfen oder Zerstäubung durch Ionenbeschuß. Das verdampfte Material besteht aus isolierten Atomen bzw. Molekülen.

Etwas anderes gilt, wenn nicht mehr einzelne Atome, sondern kleine Teilchen, Agglomerate aus mehreren Atomen, auf dem Substrat kondensieren. Solche Teilchen werden Cluster genannt und sind bereits seit 1956 für die Forschung von großem Interesse¹⁾. Cluster bilden den Übergang zwischen der Gasphase aus Einzelatomen und der kondensierten festen bzw. flüssigen Phase. Es ist kaum möglich, Cluster genau zu definieren, zumal dieser Begriff die unterschiedlichsten Bedeutungen haben kann. In der vorliegenden Arbeit werden Anhäufungen von 10^1 bis 10^4 Atomen bzw. Molekülen als Cluster bezeichnet. Sie werden durch dieselben Kräfte wie die kondensierte Phase zusammengehalten. Wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche zeigen sie jedoch hinsichtlich Struktur und Eigenschaften ein anderes Verhalten als Kristalle bzw. Tropfen^{2, 3)}.

Cluster entstehen durch Abkühlung eines Gases unter seinen Sättigungspunkt. Durch Stöße der Atome in dem übersättigten Gas bilden sich Kondensationskeime, die durch weitere Stöße zu Clustern wachsen. Prinzipiell können Cluster aus allen Elementen des Periodensystemes erzeugt werden. In dieser Arbeit werden beispielhaft Silbercluster behandelt.

Die meisten Arbeiten über Cluster sind Grundlagenforschung und beabsichtigen, die Clusterbildung und die Eigenschaften der Cluster besser darzustellen. Mittlerweile ist jedoch das Interesse an Anwendungen für Cluster gestiegen. Die Grundidee zur Beschichtung mit Clustern aus hochsiedenden Metallen kam in den siebziger Jahren aus Japan⁴⁾. Bei dieser sogenannten ionisierten Clusterstrahl Beschichtung (ICB) konnten aber unter den angegebenen Betriebsbedingungen keine Cluster vorhanden sein. Die guten Schichteigenschaften waren nicht auf Cluster, sondern auf die hohe kinetische Energie der ionisierten und beschleunigten Teilchen zurückzuführen.

Aufbauend auf diesen Überlegungen wurden 1990 im Kernforschungszentrum Karlsruhe die ersten Schichten aus Clustern hergestellt. Cluster aus Silber, Magnesium, Magnesiumfluorid und Bleifluorid wurden nachgewiesen und entsprechende Dünnschichten hergestellt ^{15,6)}.

Cluster zur Herstellung von Dünnschichten können auf zwei Weisen erzeugt werden ¹⁷⁾: Zum einen durch Inertgaskondensation, zum anderen durch Düsenkondensation. Bei der letzteren wird Metaldampf in einer Düse adiabatisch expandiert. Während der Expansion kühlt der Dampf ab und kommt in den Bereich der Übersättigung. Cluster entstehen und wachsen. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die hohe Intensität des Clusterstrahles aus.

Die Verfahren, die die Inertgaskondensation nutzen, unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Verdampferquelle. Das Material zur Schichtherstellung wird in einen kalten Inertgasstrom mittels Sputtern, Laser o. ä. verdampft, durch die Kühlung des Dampfes kommt es zur Übersättigung und zur Clusterkondensation. Das Inertgas transportiert die Cluster in die Vakuumkammer, in der die Beschichtung von Substraten stattfindet. Diese Clusterquellen haben jedoch so viele frei wählbare Parameter, daß keine Optimierung vorgenommen werden kann. Für Düsencluster gibt es dagegen Skalierungs- und Ähnlichkeitsgesetze ¹⁸⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden die Cluster in einer Überschalldüsenexpansion erzeugt. Das Verfahren ist bereits früher unter dem Namen Clusterstrahl Beschichtung (CBD) vorgestellt worden ¹⁹⁾. Im Vergleich zu Molekularstrahlen haben Silbercluster mit 1 eV/At eine hohe kinetische Energie: Um mittels konventionellen Verdampfens gleich hohe Geschwindigkeiten zu erreichen, bräuchte man Temperaturen über 4600 K. Verglichen mit einem Bias-unterstützten Sputterprozeß ist eine kinetische Energie von 1 eV/At jedoch gering, besonders wenn man bedenkt, daß während der Clusterkondensation die Kondensationswärme größtenteils abgegeben wird. Am bemerkenswertesten ist jedoch die hohe Intensität des Clusterstrahles. Dank ihr werden mit Silber Beschichtungsrate von bis zu 1 $\mu\text{m/s}$ erreicht.

Aufgrund des großen Interesses an neuen Beschichtungstechnologien und dem im Institut für Mikrostrukturtechnik (ehemals Institut für Kernverfahrenstechnik) hohen Wissensstand auf dem Gebiet der Cluster wurde es unabdinglich, Schichten, die mittels Clusterstrahlbeschichtung hergestellt werden, intensiv zu untersuchen. Zum ersten Mal werden gezielt Clusterschichten hergestellt und untersucht. Es gilt, den Clustereinfluß auf das Schichtwachstum zu verstehen. Ein weiterer Punkt ist der Vergleich von Clusterschichten mit konventionell hergestellten, d. h. gesputterten oder aufgedampften Schichten, um den Clustereinfluß zu definieren.

Zu Beginn dieser Arbeit wird auf die Erzeugung und Charakterisierung von Clustern genauer eingegangen und die Clusterstrahlapparatur vorgestellt. Es werden die Einflüsse auf die Beschichtungsrate, die Intensität und ihre Verteilung über die Breite des Clusterstrahles vorgestellt. In dem Kapitel über die Schichtcharakterisierung sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu den mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften und der Untersuchungen zu Schichtaufbau, -wachstum und -zusammensetzung zusammengefaßt. Als Versuchsmaterial kam Silber zur Anwendung, als Substrate dienten hauptsächlich Glas und Si-(100)- bzw. Si-(111)-Wafer, es wurden jedoch auch Kupfer-, Aluminium- und PMMA-Substrate beschichtet. Desweiteren werden Anwendungsmöglichkeiten für Clustersilber, unter anderem in der Mikrostrukturtechnik, beschrieben.

2 Grundlagen

2.1 Erzeugung von Clustern

Cluster entstehen durch Kondensation in einem übersättigten Gas. Clusterstrahlen von hoher Intensität werden in einer Überschallexpansion erzeugt. Dazu wird eine Druckkammer und eine Schalldüse mit dem Durchmesser D benötigt (s. *Abb. 2.1*). Das Gas mit der Ausgangstemperatur T_0 und dem Ausgangsdruck p_0 wird adiabatisch expandiert. Wenn der Gasdruck bzw. die Teilchendichte und der Düsendurchmesser hinreichend groß sind, entsteht eine Überschallströmung. Dabei wird die ungeordnete Energie in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit fallen Temperatur und Druck des Gases.

In dem Druck-Temperatur-Diagramm in *Abb. 2.2* ist die dazugehörige isentrope Expansion $p(T)$ eines Gases im Zustand 0 eingezeichnet ¹¹⁰.

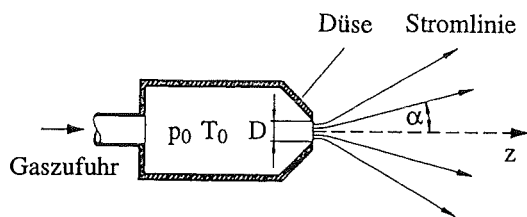


Abb.2.1: Versuchsaufbau zur Erzeugung einer Überschallexpansion

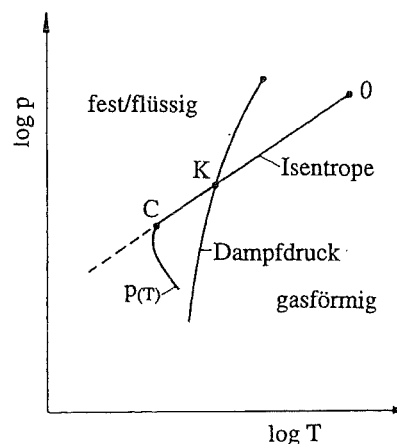


Abb.2.2: Druck-Temperatur-Diagramm für eine isentrope Expansion

Das Gas expandiert entlang der Isentropen von 0 nach C. Im Punkt K wird die Dampfdruckkurve erreicht, und es bilden sich Dimere, Trimere usw. Entlang der Strecke KC kondensiert zusehends mehr Material, Cluster entstehen und wachsen. Der instabile Zustand des übersättigten Gases bricht im Punkt C zusammen.

Der Kondensationsprozeß ist abhängig von der Zahl der Stöße. Bei vielen Stößen wird die Rückwirkung der Übersättigung eher bemerkbar. Deswegen rückt Pkt. C bei der Expansion in größeren Düsen näher an Pkt. K.

Die Clusterbildung ist also durch folgende Faktoren bestimmt:

- ◆ die Ausgangstemperatur T_0
- ◆ den Ausgangsdruck P_0 bzw. die Teilchendichte n_0
- ◆ den Düsendurchmesser D

Eine exakte Vorausberechnung der Clusterkondensation ist nicht möglich, aber man kann diesen Prozeß mit Hilfe der Kondensationskennzahl Γ skalieren ¹⁸:

$$\Gamma = n_0 \cdot D^q \cdot T_0^{(q/4-3/2)}, \text{ wobei } 0,5 < q \leq 1$$

Der Exponent q muß aus dem Experiment bestimmt werden, d. h. aus Clusterstrahlungsmessungen für unterschiedliche Ausgangstemperaturen und Düsendurchmesser. Für q wurden Werte zwischen 0,8 und 0,88 gefunden, für Rechnungen zur Clusterkondensation wird $q = 0,85$ gewählt ¹⁸⁾.

Für gleiche Werte von Γ treten gleiche Bedingungen bezüglich der Clusterkondensation in einem Gas auf. Um unabhängig von der Gasart zu werden, wird die charakteristische Kondensationskennzahl eingeführt:

$$\Gamma_{\text{ch}} = r_{\text{ch}}^{q-3} \cdot T_{\text{ch}}^{(q/4-3/2)}$$

Die Gaseigenschaften werden beschrieben durch die charakteristische Länge r_{ch} und die charakteristische Temperatur T_{ch} . Für Metaldämpfe entspricht die charakteristische Länge dem Atomabstand im festen Metall und die charakteristische Temperatur der Sublimationsenthalpie eines Atomes bei 0 K. Werte von Γ_{ch} sind für verschiedene Metalle und Edelgase in der Literatur tabellarisch aufgeführt ¹⁸⁾.

Die Ähnlichkeit zwischen verschiedenen Gasen in bezug auf Clusterkondensation wird mit der reduzierten Kondensationskennzahl Γ^* beschrieben:

$$\Gamma^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{ch}}}$$

Man beobachtet ein Einsetzen der Clusterkondensation für Γ^* im Bereich 200 bis 1000.

Die reduzierte Kondensationskennzahl kann mit $q = 0,85$ als zugeschnittene Größen-gleichung geschrieben werden:

$$\Gamma^* = K_{\Gamma} \cdot (p_0 / \text{Pa}) \cdot (D / \mu\text{m})^{0,85} \cdot (T_0 / \text{K})^{-2,29}$$

Die materialspezifischen Größen sind in der Konstante K_{Γ} zusammengefaßt. Ihr Wert beträgt für Silber 953 ¹⁷⁾.

Um mit Clustern zu beschichten, wird anstelle eines Gases Metaldampf expandiert. Bei Verwendung von Silberdampf ergeben sich Ausgangsdaten, die für den stationären Betrieb viel zu hohen Durchsatz zur Folge hätten. Einer Steigerung der Temperatur, verbunden mit einer Erhöhung des Dampfdruckes und der möglichen Verringerung des Düsendurchmessers und somit des Durchsatzes sind jedoch durch die Wärmebeständigkeit des Ofenmaterials Grenzen gesetzt.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Grenzen Durchsatz und Temperatur zu umgehen:

Erstens kann die freie Expansion des reinen Metaldampfes durch eine geführte Expansion in einer Überschallkegeldüse ersetzt werden. Dabei stellt man sich die äußeren Stromlinien in *Abb. 2.1* als feste Wand vor. An der Strömung im Inneren ändert sich nichts. Die Kegeldüse simuliert die größere Schalldüse. Für den effektiven Durchmesser D_{eq} der Kegeldüse gilt:

$$\frac{D_{\text{eq}}}{D} = \frac{0,736}{\tan \alpha},$$

mit: D kleinster Düsendurchmesser der Kegeldüse
 α Düsenöffnungswinkel der Kegeldüse

Die Strömungs- und damit Kondensationsbedingungen entsprechen dann denen einer Schalldüse mit dem Durchmesser D_{eq} , weswegen ein nicht so hoher Ausgangsdruck erforderlich ist.

Zweitens kann ein kondensationsförderndes Zusatzgas verwendet werden. Das hat zur Folge, daß wegen der zusätzlichen Stöße der erforderliche Silberpartialdruck bzw. die Temperatur erheblich gesenkt werden kann. Bei einem stark verdünnten Dampf wird die reduzierte Kondensationskennzahl um den Faktor 4 erhöht.

Beide Maßnahmen werden bei der Erzeugung von Silberclustern angewendet^{9, 11}. Die in dieser Arbeit verwendeten Kegeldüsen haben einen Öffnungswinkel von 5° , daraus ergibt sich für den effektiven Durchmesser der Düse

$$D_{\text{eq}} = 8,41 \cdot D.$$

Typische Ausgangswerte sind:

$$D = 0,29 \text{ mm}, T_0 = 2200 \text{ K}, P_0 = 4,0 \text{ bar}$$

In dieser Arbeit wird für diese drei Werte ein Zahlentripel zum Abkürzen verwendet:

$$(D/\text{mm})/(T_0/\text{K})/(p_0/\text{bar})$$

2.2 Messung der Clusterstrahleigenschaften

Die wesentlichen Bestimmungsgrößen eines Clusterstrahles sind seine Intensität, die Größe der Cluster und ihre Geschwindigkeit. In dieser Arbeit werden Größe und Geschwindigkeit der Cluster mit dem von Hagena et al. vorgestellten Gegenfelddetektor gemessen¹².

Der Clusterstrahl wird mit einer Chopperscheibe (vgl. *Abb. 3.2*) gepulst. Sie dreht sich mit konstanter Frequenz $\nu = 200 \text{ Hz}$. Auf der Scheibe sind zwei Schlitze für die Laufzeitmessung der Pulse. Die Pulsdauer beträgt für die oben genannte Frequenz $26,5 \mu\text{s}$. Für die Intensitätsmessung hat die Chopperscheibe zusätzlich zwei Öffnungen à 60° . Insgesamt werden mit der Chopperscheibe knapp zwei Drittel des Strahles ausgeblendet. Der von einer Eintrittsblende begrenzte Clusterstrahl wird im Gegenfelddetektor von einem magnetisch geführten Elektronenstrahl gekreuzt und dabei teilweise ionisiert. Die als einfach ionisiert angenommenen Cluster werden je nach Potential der Gegenfeldelektroden abgebremst, aber auch beschleunigt. Der zum Kollektor gelangende Ionenstrom wird verstärkt und oszillographisch aufgezeichnet. *Abb. 2.3* zeigt ein typisches Laufzeitdiagramm eines Clusterstrahles für verschiedene Spannungen an den Gegenfeldelektroden.

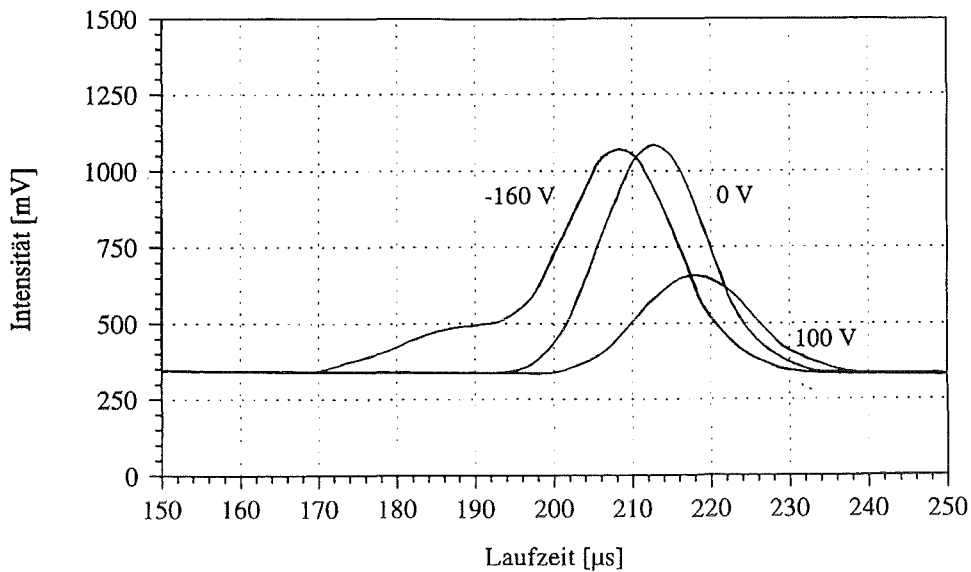


Abb.2.3: Laufzeitdiagramm eines Clusterstrahles bei angelegter Beschleunigungsspannung (-160 V), ohne Spannung (0 V) und mit Gegenspannung (100 V), der Startpunkt liegt bei -16 µs.

Die Kurve 0 V ist ohne angelegte Spannung aufgenommen. Die Laufzeitverteilung bei angelegter Beschleunigungsspannung (-160 V) besteht aus zwei Peaks. Der erste, kleinere Peak wird durch unkondensierte Atome hervorgerufen, der zweite durch die Cluster. Wegen ihrer hohen Masse werden die Cluster nicht so stark beschleunigt wie die Atome und erreichen daher den Kollektor später. Bei 0 V reicht die Energie der Atome nicht mehr aus, um den Kollektor zu erreichen. Die Gegenspannung (+100 V) können nur Cluster mit hinreichend großer kinetischer Energie bzw. ausreichender Masse überwinden. Aus der Verschiebung der Peaks und dem Intensitätsverlust bei angelegter Bremsspannung wird die Clustergröße bestimmt ¹³⁾.

Wie erwähnt, kann mit dem Gegenfelddetektor auch die Intensität des Clusterstrahles gemessen werden. Diese Methode wird jedoch nur qualitativ zum Ausrichten des Detektors im Strahl verwendet. Die quantitative Intensitätsverteilung über die Breite des Clusterstrahles wird durch Messen der Schichtdicke ermittelt. Dazu werden Siliciumwafer (70 mm · 70 mm) mit einem aufgelegten Fadencross (Fadendicke: 1 mm) als Maske mit typisch 2 µm Silber beschichtet. Der Beschichtungsabstand beträgt 895 mm (vgl. Abb. 3.1). Die Schichtdicke wird nach der Stylus-Methode gemessen ¹⁴⁾. Bei dieser Methode ergibt sich die Schichtdicke aus der Stufenhöhe zum Substrat, die mit einem elektrischen Tastschnittmeßgerät (Tencor P-2) gemessen wird. Ein solches Gerät tastet die Kontur einer Probe mit einer Tastspitze ab, wobei die Gestalt der Oberfläche, über die die Tastspitze geführt wird, in analoge elektrische Signale umgewandelt wird. Das elektrische Signal wird verstärkt, gefiltert, Rechenprogrammen zugeführt und angezeigt bzw. aufgezeichnet.

Die Beschichtungsrate wird mit einem Schichtdickenmeßgerät (Inficon XTM) in einem Abstand von 182 mm zum Düsenaustritt ermittelt (vgl. Abb. 3.1). Da der Clusterstrahl von einer Punktquelle kommt, kann die Beschichtungsrate R im Abstand L von der Düse aus der gemessenen Beschichtungsrate R_Q berechnet werden:

$$\frac{R}{R_Q} = \left(\frac{182}{L / \text{mm}} \right)^2$$

Die mit dem Schwingquarz gemessenen Beschichtungsraten stimmen mit den aus der Schichtdicke und der Beschichtungszeit errechneten Raten überein.

3 Apparatur und Durchführung der Versuche

Für die Versuchsdurchführung wurde die am Institut für Mikrostrukturtechnik vorhandene Clusterstrahlanlage verwendet und weiterentwickelt. Grundlegende Versuche zur Charakterisierung von Silberclustern sind in der Literatur beschrieben ^(5, 7, 9).

3.1 Aufbau der Clusterbeschichtungsanlage

Abb. 3.0 zeigt das Blockschaltbild der Beschichtungsanlage.

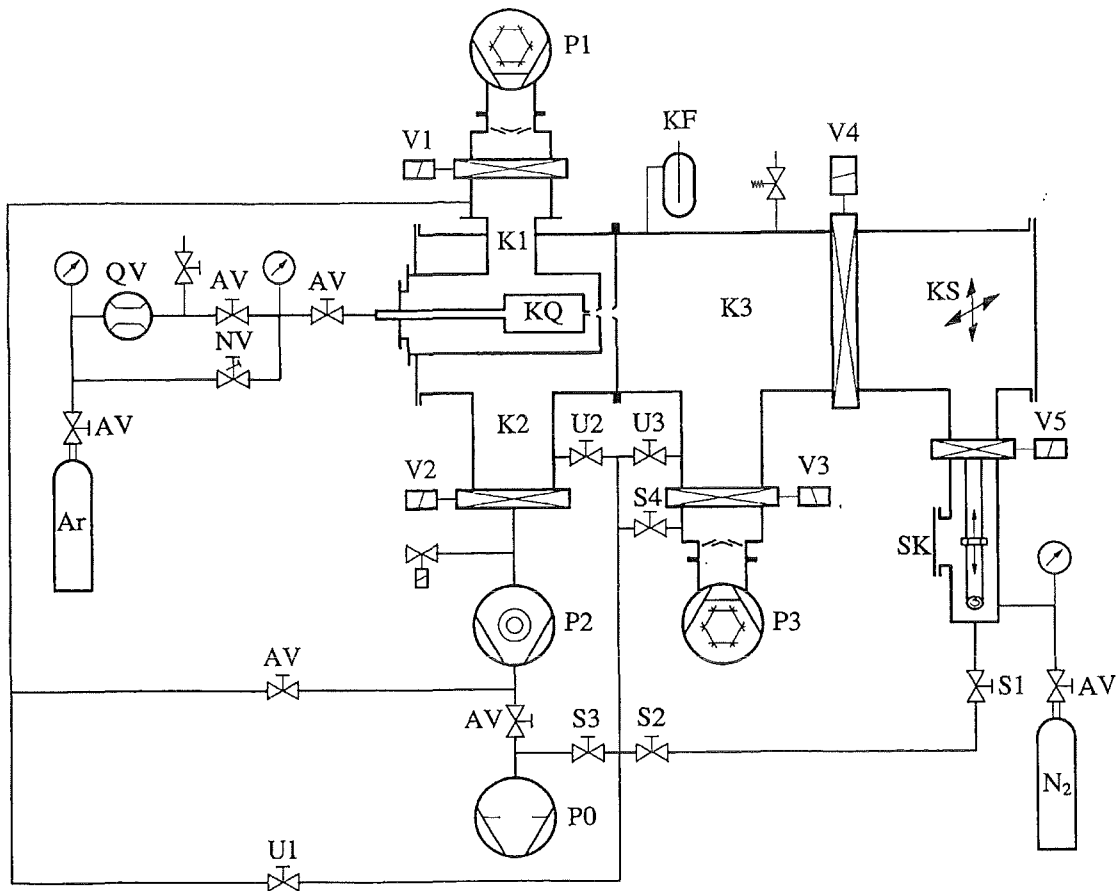


Abb. 3.0: Blockschaltbild der Clusterbeschichtungsanlage

Die Clusterstrahlanlage besteht aus der Clusterquelle KQ, den beiden Druckstufen K1 und K2 und der Beschichtungs- und Analysechamber K3 mit dem X-Y-Kreuzschlitten KS (s. Kap. 3.2). Über den elektronischen Massendurchflußregler QV (Schaefer Typ 1023) und verschiedene Absperrventile AV wird das Argon in die Clusterquelle geleitet. Im Falle einer Fehlfunktion des Reglers kann der Argonstrom mit dem Nadelventil NV geregelt werden.

Die 1. Druckstufe K1 wird durch die Kryopumpe P1 (Leybold RPK 3000 S 12, Pumpgeschwindigkeit 2,7 m³/s) und die 2. Druckstufe K2 durch die Turbomolekularpumpe P2 (Pfeiffer TPH 2000, Pumpgeschwindigkeit 2,0 m³/s) und ihre Vorpumpe P0 abgepumpt. Die Beschichtungskammer K3 wird mit der Kryopumpe P3 (Leybold RPK 3500, Pumpgeschwindigkeit 2,6 m³/s) abgepumpt. Die Kühlfalle KF wird mit flüssigem Stickstoff (Siedetemperatur: -196 °C) betrieben. Sie dient dazu, den Partialdruck kondensierbarer Restgasanteile, z. B. Wasser oder organische Dämpfe, zu reduzieren. Sämtliche Pumpen können mit den Zugschiebern V1, V2 und V3 von den Vakuumkammern abgetrennt werden.

Zum Anpumpen der Vakuumkammern dient eine Roots-Pumpe (Leybold RUVAC WAU 2000), die an die 1. Druckstufe angeschlossen ist (in Abb. 3.0 nicht eingezeichnet). Dazu sind die Überbrückungsventile U1, U2 und U3 geöffnet. Nach Erreichen eines Druckes von 10⁻⁴ mbar übernimmt die Turbopumpe das Pumpen, und die Kryopumpen werden dazu geschaltet.

Anhand von Abb. 3.1 soll die Clusterstrahlerzeugung näher erklärt werden.

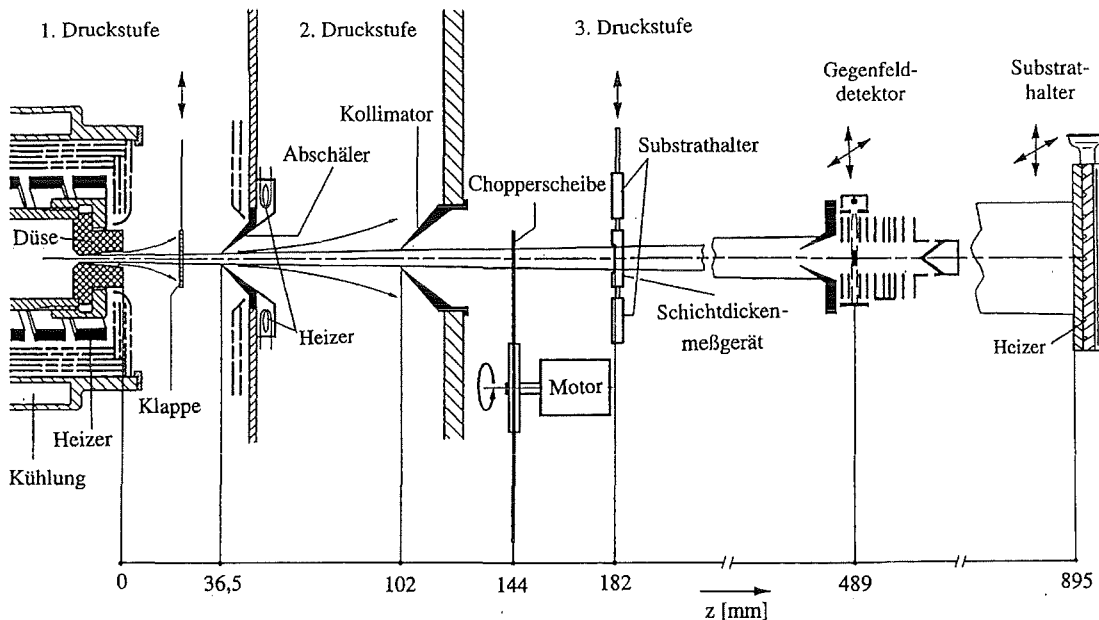


Abb. 3.1: Schematischer Schnitt durch die Clusterbeschichtungsanlage mit den Strahlblenden und den verschiedenen Meßebenen

Links im Bild ist die Ofeneinheit zu sehen. Die aus hochdichtem Graphit gedrehte Düse ist auswechselbar und wird mit einer Überwurfmutter aus Graphit an dem Ofen fixiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Düsen sind Kegeldüsen mit einer Länge von 27 mm und einem Öffnungswinkel $2 \cdot \alpha = 10^\circ$. Der Heizer ist doppelhelisch aus einem Graphitrohr mit einer Wandstärke von 4 mm hergestellt. Er wird mit max. 40 V und 125 A (5 kW) gespeist¹⁵⁾. Die Düsens Temperatur T_0 wird mit einem Pyrometer (Itron Mirage, MR-OR10-99C) an der Überwurfmutter gemessen.

Zum Nachfüllen von Silber wird die Ofeneinheit bzw. die Clusterquelle (KQ) komplett aus der Apparatur herausgezogen (vgl. Abb. 3.0).

Das Gasgemisch expandiert in die 1. Druckstufe (K1). Für den typischen Druck $p_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ mbar und den Argonvolumenstrom $Q_{Ar} = 14,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}_S^3/\text{s}$ beträgt die effektive Sauggeschwindigkeit der Kryopumpe $0,75 \text{ m}_S^3/\text{s}^{16}$. Der größte Teil des anfallenden Argons wird hier mit einer Kryopumpe P1 abgepumpt. Die beiden Strahlblenden, Abschäler und Kollimator genannt, verhindern, daß zuviel Trägergas mit dem Clusterstrahl in die nachfolgenden Druckstufen gelangt. Der Clusterstrahl ist ohnehin nicht reich an Argon, weil dieses als atomares Trägergas eine hohe thermische Divergenz aufweist.

Der Abschäler muß zur Vermeidung von Silberablagerungen deutlich heißer sein als der Schmelzpunkt des verdampften Metalles. Er wird mit ca. 400 W geheizt. Über den Abschäler gelangt nur der Kern des Clusterstrahles in die 2. Druckstufe (K2). Der Druck p_2 liegt je nach Abschälerdurchmesser und dem Ausgangsdruck p_0 mit 2 bis $10 \cdot 10^{-4}$ mbar bereits deutlich niedriger. Über den Kollimator gelangt nur noch sehr wenig Argon in die Beschichtungs- und Analysekommer K3. Der Druck p_3 in der 3. Druckstufe (Beschichtungs- und Analysekommer K3) liegt während der Beschichtung zwischen 7 und $10 \cdot 10^{-6}$ mbar, je nach Kollimatordurchmesser und Ausgangsdruck p_0 . Zum Auswechseln von Kollimator oder Abschäler wird die Analysekommer auf Höhe des Kollimators von der strahlerzeugenden Hälfte abgetrennt.

Die Klappe zwischen der Düse und dem Abschäler dient zur Unterbrechung des Clusterstrahles. Die Chopperscheibe pulst den Strahl für die Laufzeitmessung mit dem Gegenfelddetektor (s. Kap. 2.2), der von außen in den Clusterstrahl gefahren werden kann. Bei sehr hohen Intensitäten wird zur Messung mit dem Schichtdickenmeßgerät die Beschichtungsrate mit der Chopperscheibe auf ein Drittel gesenkt.

In der folgenden Aufstellung sind die Strahlbedingungen und die geometrischen Parameter zusammengefaßt:

Düsendurchmesser	D	0,25 - 0,35 mm
Düsentemperatur	T_0	max. 2350 K
Gesamtdruck	p_0	max. 5 bar
Argonvolumenstrom	Q_{Ar}	max. $35 \cdot 10^{-6} \text{ m}_S^3/\text{s}$
Abschälerdurchmesser	D_S	2,5 - 5,3 mm
Abschälertemperatur	T_S	1300 - 1320 K
Kollimatordurchmesser	D_C	4,4 - 17,0 mm

Zu Beginn eines Versuches werden Ofen und Abschäler auf die gewünschten Temperaturen hochgeheizt. Wenn sich die Temperaturen nicht mehr ändern, wird mit den Messungen oder der Beschichtung angefangen. Eine typische Versuchsdauer liegt um die vier Stunden. Am Ende der Versuche werden die heißen Elemente im Vakuum abgekühlt, wobei es wichtig ist, daß ein kleiner Argonfluß im Ofen aufrechtgehalten wird, damit kein Silber in die Zuleitung diffundiert.

3.2 X-Y-Schlitten und Schleusensystem

Zum Einbringen der Proben in die evakuierte Beschichtungskommer ist eine Schleusenkommer angeflanscht. *Abb. 3.2* zeigt einen Schnitt durch die Beschichtungs- und die Schleusenkommer. Die Blickrichtung entspricht der Strahlrichtung. Es ist dargestellt,

wie gerade der Substrathalter mit Hilfe des Linearschlittens in die Beschichtungskammer eingeführt wird.

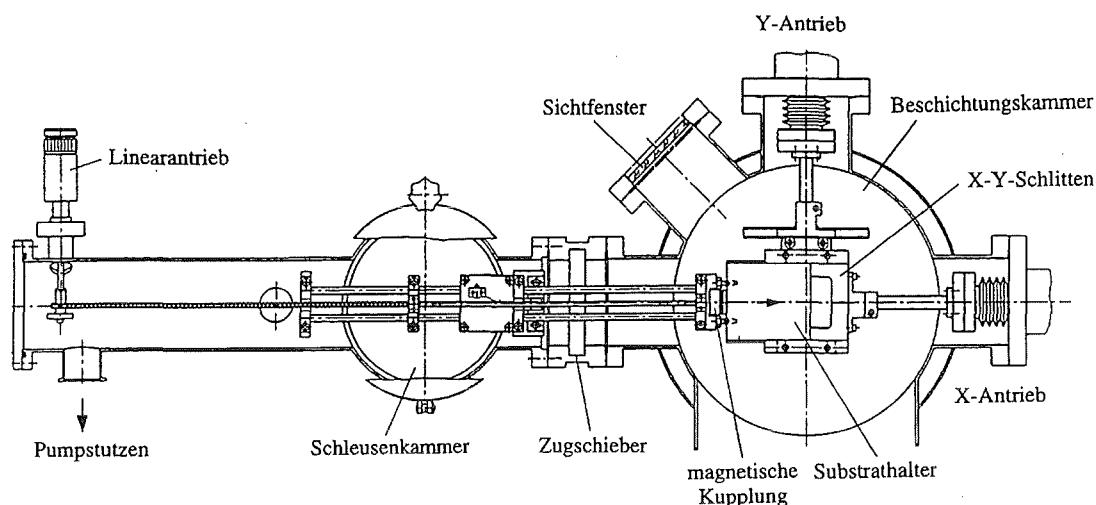


Abb. 3.2: Schnitt durch die Beschichtungs- und die Schleusenkammer (Blick in Strahlrichtung)

Vor dem Fluten der Schleusenkammer wird sie von der Beschichtungskammer mit dem Zugschieber (V5 in Abb. 3.0) abgetrennt. Über den Schleusenkammerdeckel wird ein Substratträger auf den Linearschlitten gesetzt. Nach Schließen der Schleusenkammer wird über die Ventile S1, S2, S3 bzw. S4 mit der Vorpumpe P0 bzw. der Kryopumpe P3 evakuiert. Mit dem Linearantrieb wird der Substrathalter in die Beschichtungskammer gefahren und in den Schlitten eingeführt. Der Linearschlitten wird nach Lösen der elektromagnetischen Kupplung zurückgefahren.

Der Substrathalter besteht aus einer Edelstahlplatte, in die eine Widerstandsheizung eingelassen ist (vgl. Abb. 3.1). Darüber ist eine Temperatenausgleichsplatte aus Aluminium geschraubt, auf die die Substrate geklemmt werden. Die Substrate können auf bis zu 500 °C aufgeheizt werden. Die Temperaturmessung erfolgt über Widerstandsmessung (PT 100) in der Edelstahlplatte und ein Thermoelement in der Aluminiumplatte. Um die rückwärtige Wärmeabstrahlung gering zu halten, ist der Substrathalter mit Reflexionsblechen abgeschirmt. Durch konstruktive Maßnahmen werden Verluste durch Wärmeleitung über die Antriebsstangen gering gehalten, so daß eine homogene Verteilung der Temperatur über die Schlittenfläche vorherrscht.

Der Zugschieber V5, der als Abschottung zwischen Schleusen- und Beschichtungskammer dient, begrenzt die effektive Probengröße auf 70 mm · 70 mm. Größere Proben, z. B. 4"-Wafer können nach Öffnen der Beschichtungskammer direkt auf den Schlitten gesetzt werden. Dazu wird die Beschichtungskammer hinter dem Gegenfelddetektor mit dem Zugschieber V4 geteilt (s. Abb. 3.0). Der abgetrennte Raum mit dem Schlitten wird über die Schleusenkammer geflutet und evakuiert.

Mit dem X-Y-Kreuzschlitten (KS in Abb. 3.0) werden in der Beschichtungskammer der Clusterstrahlapparatur Proben relativ zum Clusterstrahl positioniert. Er wird von zwei Gleichstrommotoren (Maxon Motor GmbH) mit einstufigen Getrieben, die an den

Kugelspindeln des Kreuzschlittens angeflanscht sind, angetrieben. Der komplette Schlittenantrieb ist außerhalb der Beschichtungskammer angebracht und durch Faltenbälge abgedichtet. Die Motoren erlauben, den Schlitten mit Geschwindigkeiten von bis zu 30 mm/s um ± 45 mm in x- und y-Richtung zu bewegen. Die Schlittengeschwindigkeit wird aus der Motordrehzahl ermittelt, die mittels Lichtschranken berührungslos gemessen wird. Potentiometer an den Kugelspindeln übermitteln dem angeschlossenen PC die aktuelle Position des Schlittens. Der PC steuert die Geschwindigkeit der Motoren.

Der X-Y-Schlitten erlaubt verschiedene Anwendungen: Neben der anfangs erwähnten Positionierung von Proben im Clusterstrahl können großflächige Proben mit dem Ziel einer homogenen Schichtdicke durch den Strahl gefahren werden. Der eine zentrale Öffnung besitzende Schlitten kann aber auch mit einer Strichblende anstelle des Substrathalters bestückt werden (s. *Abb. 3.2*). Diese Blende wird mit einer konstanten Geschwindigkeit vor der Probe, die auf einem weiteren Substrathalter angebracht ist, durch den Strahl gefahren. Aus der Breite der Blende und der Schlittengeschwindigkeit errechnet sich die Beschichtungszeit. Auf diese Weise werden sehr dünne Schichten bei hohen Intensitäten hergestellt.

3.3 Aufdampfanlage

Um eine Möglichkeit zu haben, vor der Beschichtung mit Silber eine haftvermittelnde Zwischenschicht wie z. B. Chrom aufzubringen ohne das Vakuum zu wechseln, ist eine Aufdampfanlage (Balzers Union, WF 302) für den Einsatz in der Schleusenkammer umgebaut worden. Zum Aufdampfen wird anstelle des Schleusenkamerdeckels ein Glasrohr mit dem angeflanschten Aufdampfkopf aufgesetzt.

Bei dem eingestellten Substratabstand von 100 mm lassen sich 70 mm \cdot 70 mm große Wafer noch relativ gut beschichten. *Abb. 3.3* zeigt das vertikale Schichtdickenprofil einer 280 nm dicken Chromschicht, die Beschichtungsrate betrug 3,5 nm/s.

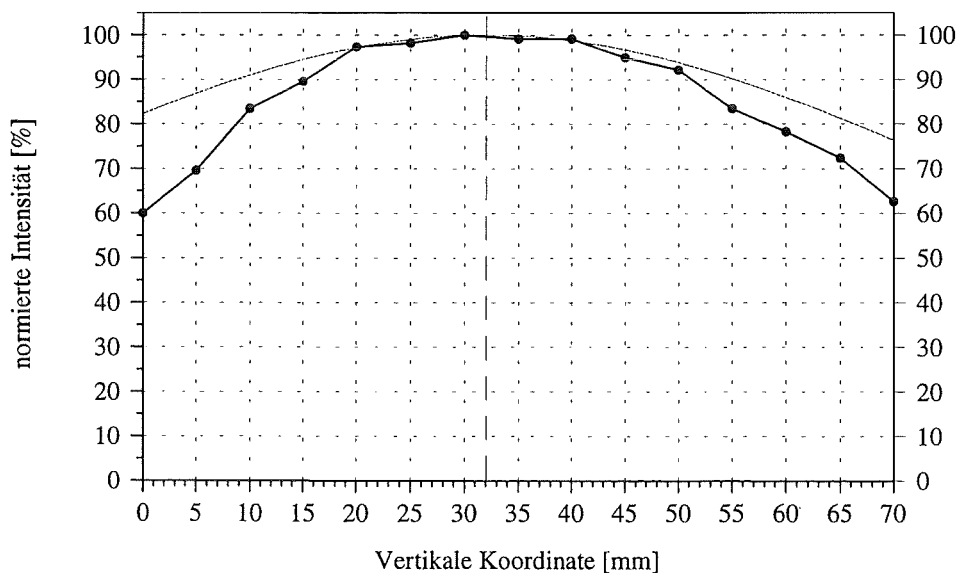


Abb. 3.3: Dickenprofil einer aufgedampften Chromschicht (links = oben)

Das Profil wurde mit einem Tastschnittmeßgerät vermessen (s. Kap. 2.2). Zum Vergleich ist die \cos^4 -Verteilung einer Knudsenzelle für denselben Substratabstand aufgetragen ¹⁷⁾. Verglichen mit der Knudsenzelle ist der Strahl der Aufdampfanlage deutlich gerichteter. Der Grund liegt darin, daß die Quellfläche der Aufdampfanlage aus mehreren Löchern besteht und keine ideale Punktquelle vorliegt. Das horizontale Profil kann durch Fahren des Substraträgers mit dem Linearschlitten ausgeglichen werden.

Als Öfen dienen zwei Molybdänschiffchen, die unabhängig voneinander mit bis zu 450 W aufgeheizt werden können. Das erlaubt, ohne großen Zeitverlust auch mehrlagige Zwischenschichten wie z. B. Chrom/Kupfer herzustellen.

Die Temperatur ϑ eines Schiffchens kann näherungsweise aus dem elektrischen Widerstand $R_{(\vartheta)}$ errechnet werden ¹⁸⁾:

$$\frac{R_{(\vartheta)}}{R_{(20^{\circ}\text{C})}} = 1 + 0,004 \cdot (\vartheta/^{\circ}\text{C}) + 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot (\vartheta/^{\circ}\text{C})^2$$

Die Formel wurde mit den Schmelzpunkten von Silber, Kupfer und Chrom überprüft.

Optimale Beschichtungsbedingungen werden erreicht, wenn der Dampfdruck im Bereich von 0,1 Torr liegt. Daraus ergeben sich für die verschiedenen Materialien folgende Schiffchentemperaturen:

Chrom:	≈ 1800 K
Kupfer:	≈ 1600 K
Silber:	≈ 1400 K

3.4 Substratvorbereitung

Damit vergleichbare Oberflächenbeschaffenheiten gegeben sind, werden alle Substrate nach demselben Schema gesäubert: Mit Isopropanol mechanisch gereinigt, danach in Isopropanol ultraschallgereinigt und mit Stickstoff abgeblasen.

Um oxidfreies Silicium zu erreichen, werden die Siliciumsubstrate 5 min in 20 %-iger Flußsäure geätzt, mit destilliertem Wasser abgespült und in Isopropanol transportiert. Vor dem Einbau auf den Substraträger werden sie mit Stickstoff abgeblasen, sofort in die Schleusenkammer gebracht und evakuiert. Es ist allerdings zu erwarten, daß sich bereits während des Spülens mit destilliertem Wasser oder des Transportes wieder eine dünne Oxidschicht bildet.

4 Clusterstrahl

4.1 Clustergröße und Intensität

Wie in Kapitel 2.1 diskutiert, haben bei gleichbleibendem Mischungsverhältnis drei Größen Einfluß auf die Clusterbildung und somit auf den Clusterstrahl: Düsendurchmesser D , Düsentemperatur T_0 , Gesamtdruck P_0 . Mit der vorhandenen Clusterbeschichtungsanlage können Düsentemperaturen von maximal 2350 K erreicht werden. Der maximale Druck, den man dem Ofen zugesteht, ist 5 bar. Sehr hohe Temperaturen haben hohe Partialdrücke und damit einen hohen Silberverbrauch zur Folge, was zu einer schnellen Belegung des geheizten Abschälers und seiner Reflexionsbleche führt. Typische Betriebsbedingungen liegen deshalb bei 2200 K, dem entspricht ein Silberdampfdruck von 264 mbar. Der tatsächliche Silberpartialdruck liegt tiefer, weil die Temperatur am heißesten Punkt, der Düse, gemessen wird. Typischer Gesamtdruck ist 4,0 bar. Dies führt bei einem Düsendurchmesser von 0,34 mm auf eine Beschichtungsrate von 80 nm/s bezüglich des Abstandes 182 mm.

Abb. 4.1.1 zeigt in doppelt-logarithmischer Auftragung die Beschichtungsrate als Funktion des Gesamtdruckes p_0 , d. h. der Summe aus Argon- und Silberpartialdruck. Die einzelnen Kurven entsprechen bestimmten Temperaturen T_0 zwischen 2000 und 2350 K. Der Düsendurchmesser beträgt 0,34 mm.

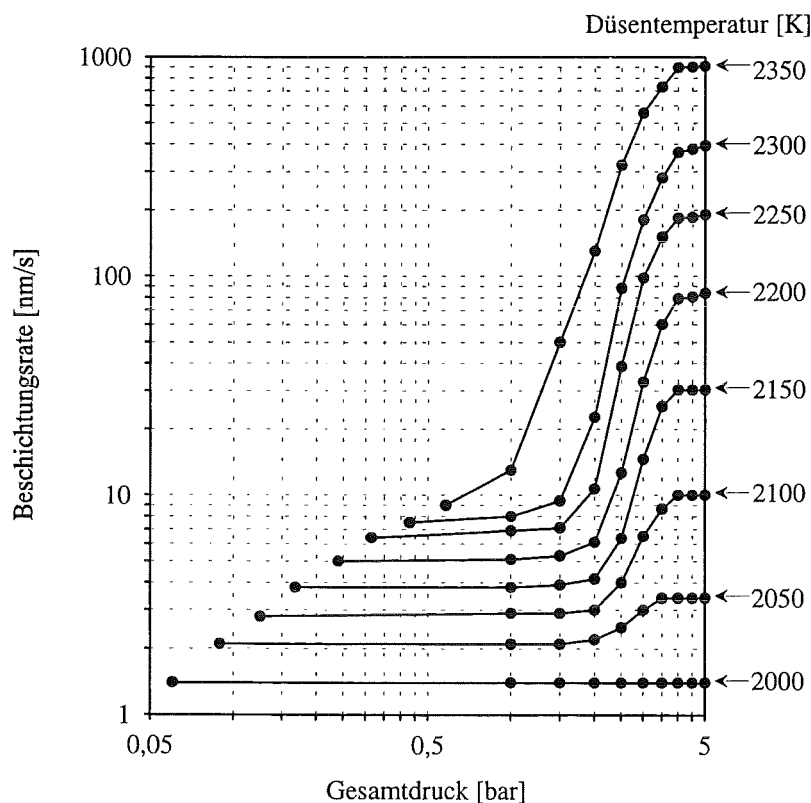


Abb. 4.1.1: Verlauf der Beschichtungsrate bei einem Düsendurchmesser von 0,34 mm, aufgenommen in einem Abstand von 182 mm für konstante Düsentemperaturen

Bei einer vorgegebenen Düsentemperatur beginnen die Kurven bei einem Druck, der dem Silberpartialdruck entspricht. Die entsprechenden Beschichtungsrate stimmen grob mit denen eines Ofenstrahles überein. Die Abweichungen resultieren aus der Tatsache, daß es sich hier um einen unkondensierten Düsenstrahl handelt.

Die Kurve für 2000 K zeigt, daß mit zunehmendem Gesamtdruck die Beschichtungsrate unverändert bleibt, obwohl es zu einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kommt, denn mit zunehmendem Argonpartialdruck sinkt die mittlere Masse des Clusterstrahles. Die Gründe dafür liegen in der Abkühlung durch das Argon und in den Streuverlusten durch Stöße des Silbers mit Argonatomen.

Bei höheren Temperaturen ist ein Sprung in der Beschichtungsrate um das 10- bis 100-fache zu beobachten. Er verschiebt sich mit steigender Temperatur und somit steigendem Silberpartialdruck zu kleineren Gesamtdrücken. Er ist auf einsetzende Kondensation zurückzuführen¹⁹⁾. Durch die Clusterbildung wird der Strahl gebündelt, und es steigt seine Intensität. Bei 2000 K ist kein Sprung in der Beschichtungsrate zu beobachten, weil es wegen zu geringen Silberpartialdruckes nicht zur Kondensation kommt.

Über einem Gesamtdruck von 4 bar ist die Rate kaum noch von dem Argonpartialdruck abhängig. In diesem Bereich ist bereits das gesamte Silber im Strahl zu Clustern kondensiert, die Beschichtungsrate kann nur durch Erhöhen des Silberpartialdruckes, d. h. der Temperatur erhöht werden.

Abb. 4.1.2 zeigt den dazugehörigen Verlauf der Clustergröße. Die Meßpunkte stehen für Ausgangsbedingungen, bei denen die Strahlintensität ausreichend hoch war, um die

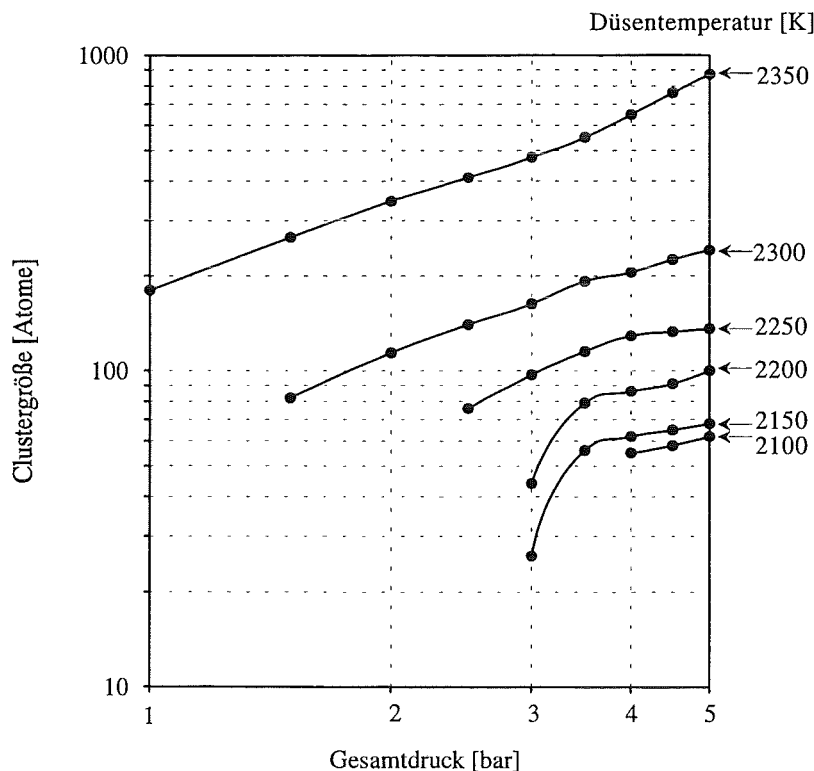


Abb. 4.1.2: Verlauf der Clustergröße bei einem Düsendurchmesser von 0,34 mm für konstante Düsentemperaturen

Clustergröße eindeutig zu bestimmen. Nachweisbar ist der Kondensationseinsatz bereits bei kleineren Drücken und Temperaturen. Es ist zu beobachten, daß mit höheren Düsentemperaturen die Clusterkondensation bei kleineren Argonpartialdrücken einsetzt. Der Grund hierfür ist die erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit unter Silberatomen mit steigendem Silberpartialdruck. Mit steigendem Argonpartialdruck werden die Silberteilchen wegen der häufigeren Stöße mit Argonatomen besser abgekühlt, und es entstehen größere Cluster.

Abb. 4.1.3 zeigt Messungen zum Einfluß des Düsendurchmessers. Dargestellt sind für $T_0 = 2300$ K die Beschichtungsrate im Abstand von 182 mm und die Clustergröße. Die geschlossenen Kreise zeigen die Werte für die große 0,34 mm-Düse, die offenen Kreise die Werte für die kleine 0,25 mm-Düse.

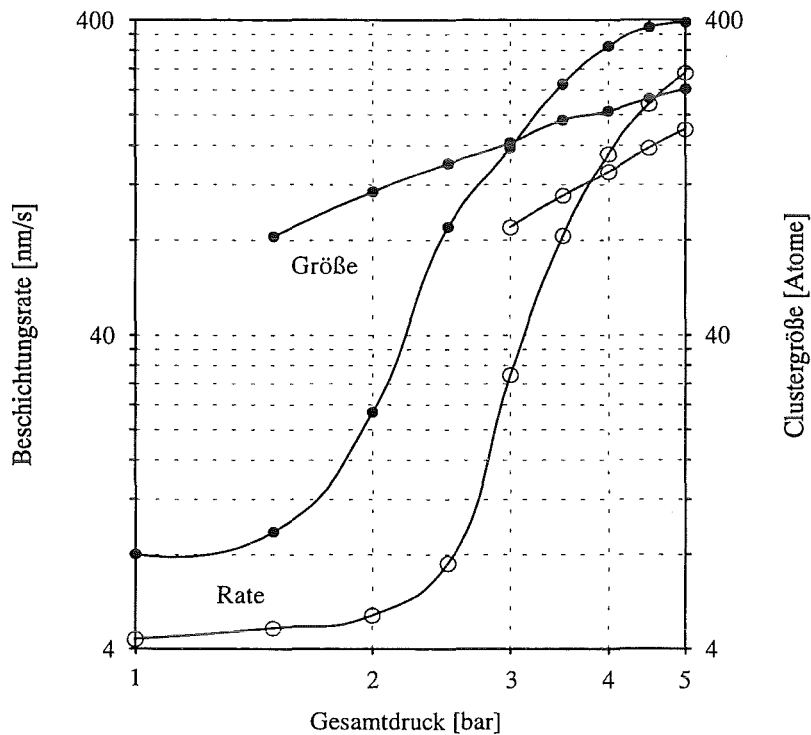


Abb. 4.1.3: Verlauf der Clustergröße und der Beschichtungsrate bei 2300 K; geschlossene Kreise: $D = 0,34$ mm; offene Kreise: $D = 0,25$ mm

Deutlich sichtbar ist der Zusammenhang von einsetzender Kondensation und dem Sprung in der Beschichtungsrate. Eine kleinere Düse hat zur Folge, daß für die Clusterbildung entsprechend $\Gamma \sim p_0 \cdot D^{0,85}$ (vgl. Kap. 2.1) höhere Teilchendichten bzw. Drücke erforderlich sind. Außerdem sinkt die Beschichtungsrate, weil der Durchsatz mit abnehmendem Düsendurchmesser kleiner wird.

Die Geschwindigkeit w der Cluster liegt zwischen 1400 und 1500 m/s. Sie ändert sich in Abhängigkeit der Ausgangstemperatur T_0 und der mittleren Atommasse \bar{m} des Clusterstrahles ¹⁰:

$$w = \sqrt{\frac{5 \cdot k \cdot T_0}{\bar{m}}}$$

wobei k die Boltzmann-Konstante ist. Auf die Berechnung von \bar{m} wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Der Einfluß der Temperatur und der mittleren Masse ist jedoch nur gering, weil das Intervall, das bei Silberclustern interessiert, verhältnismäßig klein ist. Somit ist die Temperatur nur für Änderungen des Dampf- bzw. des Silberpartialdruckes relevant.

4.2 Partialdruck

Die Kenntnis des Silberpartialdruckes im Ofen ist für den Betrieb der Clusterstrahlanlage wichtig. Damit keine Tropfenbildung vor der Düse auftritt, muß er deutlich unter dem Sättigungsdruck liegen. Somit ist der Silberdampf überhitzt.

Anhand von *Abb. 4.2* soll der Einfluß des Silberpartialdruckes auf den Argondurchsatz erläutert werden. Der Argonvolumenstrom mit und ohne Silberfüllung ist in Abhängigkeit vom Gesamtdruck aufgetragen. Die Düsentemperatur beträgt 2200 K, der Düsendurchmesser 0,29 mm.

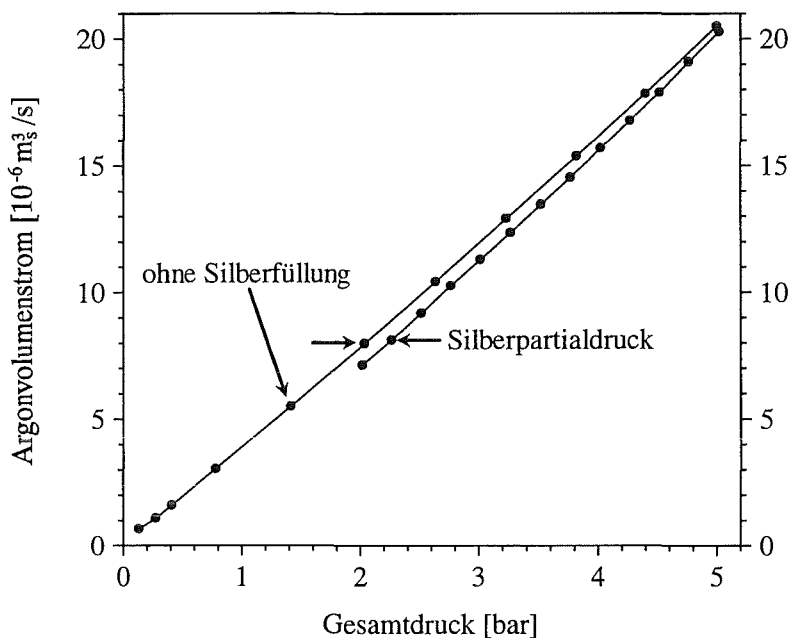


Abb. 4.2: Argondurchsatz bei 2200 K mit und ohne Silberfüllung ($D = 0,29$)

Der horizontale Abstand der Kurven entspricht dem Silberpartialdruck. Er beträgt für einen Argonvolumenstrom von $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 228 mbar, der Sättigungsdruck von Silber bei 2200 K hingegen 264 mbar. Das bestätigt eindeutig die gewünschte Überhitzung des Ausgangszustandes.

Die Kurven verlaufen nicht parallel, die Kurve mit Silberfüllung nähert sich mit steigendem Gesamtdruck der Argonkurve, ein Zeichen für die Kühlung des Silbers durch das Argon, der Silberpartialdruck sinkt mit zunehmendem Argondurchsatz (vgl. Kap. 4.1).

Die Argonkurve kann mit gasdynamischen Berechnungen verglichen werden. Für den Düsenausstrom \dot{m}_{Ar} gilt:

$$\dot{m}_{Ar} = 0,6261 \text{ g/s} \cdot (D / \text{mm})^2 \cdot (p_0 / \text{bar}) \cdot \sqrt{\frac{M_{Ar} / \text{u}}{T_0 / \text{K}}},$$

wobei $M_{Ar} = 40$ u die relative Atommasse von Argon ist.

Die Steigung der Argonkurve in *Abb. 4.2* liegt zwischen $3,9$ und $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}_g^3/\text{s}/\text{bar}$. Da die Strömung in der Düse nicht reibungsfrei ist, sind die Kurven keine Geraden. Dafür ist hauptsächlich die Grenzschicht in der Düse ursächlich, denn sie verringert den wirksamen Düsenquerschnitt. Mit der Argonstandarddichte von $1,662 \text{ kg/m}_g^3$ errechnet sich die Steigung des theoretischen Argonvolumenstromes zu $4,27 \cdot 10^{-6} \text{ m}_g^3/\text{s}/\text{bar}$. Die höheren Werte bei hohen Drücken, wie die Abweichungen der Meßpunkte von der Ursprungsgeraden, beruhen auf Ungenauigkeiten der Meßgeräte; ein höherer Durchsatz, als ihn die gasdynamische Berechnung vorgibt, ist nicht möglich.

Statt den Partialdruck aus dem Vergleich mit Messungen ohne Silberfüllung zu erhalten, besteht der folgende, einfachere Weg: Aus den gasdynamischen Überlegungen zum Düsenausstrom \dot{m} in Verbindung mit der mittleren Atommasse des Clusterstrahles

$$\bar{m} = \frac{1}{p_0} \cdot (m_{Ar} \cdot p_{Ar} + m_{Ag} \cdot p_{Ag})$$

läßt sich eine Berechnungsformel für den Silberpartialdruck p_{Ag} bezogen auf den Gesamtdruck p_0 herleiten:

$$\frac{p_{Ag}}{p_0} = \frac{m_{Ag} / m_{Ar} + 2 \cdot F - 1}{2 \cdot F} \cdot \sqrt{\left(\frac{m_{Ag}}{m_{Ar}} + 2 \cdot F - 1\right)^2 - 4 \cdot F \cdot (F - 1)},$$

mit: $F = \left(\frac{KZ_0}{KZ_{Ref}}\right)^{-2}$, wobei

$$KZ_{ref} = \frac{\dot{m}_{Arref}}{D^2 \cdot p_{ref}} \cdot \sqrt{T_{ref}} \quad \text{die Referenz-,} \quad KZ_0 = \frac{\dot{m}_{Ar0}}{D^2 \cdot p_0} \cdot \sqrt{T_0} \quad \text{die Betriebskennzahl,}$$

\dot{m}_{Arref} bzw. \dot{m}_{Ar0} der Argonmassenstrom am Referenz- bzw. Betriebspunkt und m_{Ar} bzw. m_{Ag} die Atommasse von Argon bzw. Silber in Gramm sind.

Für die Berechnung der Referenzkennzahl ist eine Referenztemperatur einzustellen, bei der der Silberdampfdruck noch vernachlässigbar ist, z. B. 1600 K. Um möglichst gleiche Strömungsbedingungen in der Düse zu erhalten, d. h. den Grenzschichteinfluß aufzuheben, sollte der Argondurchfluß konstant gehalten werden.

Der Vorteil dieser Methode ist die Unabhängigkeit vom Düsendurchmesser. Dadurch erspart man sich das exakte Vermessen der Düse. Hinzu kommt, daß die Durchsatzzahl,

d. h. die Abweichung des Düsenausstromes vom gasdynamisch berechneten Wert, nicht bekannt sein muß.

Meßabweichungen beeinträchtigen sowohl am Betriebspunkt als auch am Referenzpunkt den so berechneten Wert des Silberpartialdruckes. Solche Abweichungen können z. B. durch Toleranzen beim Übertragen der Meßwerte auf den Schreiber entstehen. Eine Sensitivitätsanalyse erbrachte folgende Resultate: Bei einem Fehler in der Temperaturmessung von 10 K entsteht ein Fehler von 7,5 mbar in der Berechnung des Silberpartialdruckes; eine Ungenauigkeit in der Druckmessung von 10 mbar bzw. von $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ in der Durchflußmessung ergibt einen Fehler von 6,5 bzw. 10,8 mbar. Ein Einfluß der Nullpunktkorrektur der Gasdurchflußregler kann bei konstantem Durchsatz ausgeschlossen werden.

4.3 Massenstrom

Eine wichtige Größe beim Betrieb einer Beschichtungsanlage ist der Materialverbrauch. Bei der Clusterstrahlapparatur gibt es zwei Verbrauchsmaterialien: Argon und Silber. Der Argonverbrauch ist für die Dimensionierung der Vakuumpumpen wichtig, er wurde bereits in Kap. 4.2 abgehandelt. Nach dem Silberverbrauch richtet sich die mögliche Beschichtungsdauer mit einer Silberfüllung. Hinzu kommt, daß mit abnehmender Silberfüllung die Beschichtungsrate sinkt. Für die Ausgangsparameter 0,29/2200/4,0 wurde ermittelt, daß die Beschichtungsrate über eine Beschichtungsdauer von 400 min mit 0,15 nm/min linear abnimmt. Die Silberfüllung betrug anfangs 135 g und am Ende 55 g. Daraus errechnet sich der mittlere Silbermassenstrom zu 0,2 g/min. Für 200 mbar Silberpartialdruck errechnet sich aus der Gaskinetik der Massenstrom zu 0,22 g/min.

Für die Abnahme der Beschichtungsrate kann es zwei Gründe geben: Erstens die Abnahme des Silbermassenstromes, erkennbar am Sinken des Silberpartialdruckes, zweitens die Verschlechterung der Bündelung des Clusterstrahles. Da der Partialdruck nicht in dem Maße abnimmt wie die Rate, ist davon auszugehen, daß sich zusätzlich die Bündelung aufgrund des sinkenden Silberstromes verschlechtert.

4.4 Profil des Clusterstrahles

Für technische Beschichtungen wird eine homogene Schichtdicke über eine möglichst große Fläche gefordert. Das Problem ist, daß bei den verschiedenen Beschichtungsverfahren der homogene Bereich aufgrund der Beschaffenheit der verwendeten Quellen jedoch nicht beliebig groß ist. Generell kann durch Erhöhen des Substratabstandes die Homogenität gesteigert werden. Im Gegensatz zur Molekularstrahlbeschichtung, wo die Intensität einer \cos^4 -Verteilung entspricht, kann beim Sputtern neben der Abstandsvergrößerung die Quellfläche verändert werden. Sputtertargets können zylindrisch, scheibenförmig, länglich usw. sein ^[20]. Längliche Targets sorgen für die Homogenität in einer Achse. Die zwangsweise vorhandene Schichtdickenänderung über die andere Achse wird ausgeglichen, indem das Substrat periodisch unter das Target hindurchgeföhren wird.

Der Nachteil sowohl bei der Vergrößerung des Substratabstandes als auch beim Bewegen des Substrates ist die drastische Verringerung der Beschichtungsrate: Bei einer Punktquelle sinkt sie quadratisch mit dem Abstand, und beim dynamischen Sputtern sinkt sie auf typisch 1/10 bis 1/20 der ursprünglichen Rate, weil das Substrat nur für einen kurzen Augenblick unter dem Target ist. Für die Serienbeschichtung ist letzteres nicht von Bedeutung, weil auf der gesamten Kreisbahn Substrate angebracht werden können. Somit ist ständig ein Substrat unter dem Sputtertarget.

Im Gegensatz dazu erwartet man bei einem Clusterstrahl entsprechend der Gasdynamik eine homogene Stromdichte über den Öffnungswinkel der Kegeldüse. Die Grenzschicht in der Düse und Streueffekte führen jedoch zu einer Profilierung der Intensität. Außerdem wird der Clusterstrahl von den beiden Strahlblenden Abschäler und Kollimator begrenzt. Daraus ergibt sich die Frage nach der Intensitätsverteilung des Clusterstrahles. *Abb. 4.4.0* zeigt ein typisches Strahlprofil. Die Intensität entspricht der nach Kap. 2.2 gemessenen Schichtdicke.

Zur Charakterisierung des Strahlprofils werden folgende Größen benutzt:

- HB: Halbwertsbreite des Profils,
- FS: gemittelte Flankensteilheit des Profils,
- PB: Plateaubreite bei 5 % Abweichung vom Höchstwert.

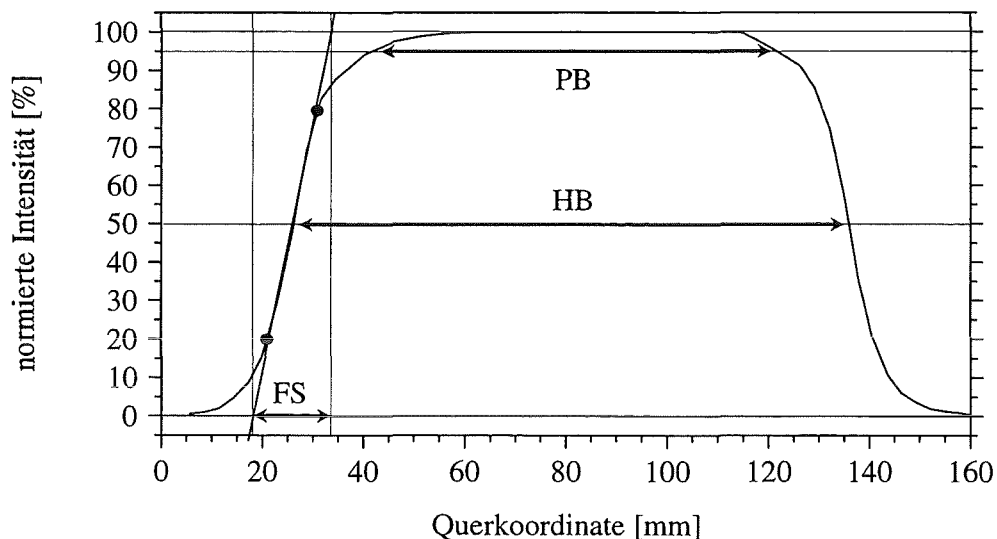


Abb. 4.4.0: Clusterstrahlprofil mit den eingezeichneten Meßgrößen
Plateaubreite PB, Halbwertsbreite HB und der Flankensteilheit FS

Die Strahlprofile wurden in Abhängigkeit von dem Düsendurchmesser D , dem Abschälerdurchmesser D_S , dem Kollimatordurchmesser D_C und dem Gesamtdruck p_0 untersucht. Die angegebenen Beschichtungsraten R beziehen sich auf den Substratabstand 895 mm (vgl. *Abb. 3.1*). *Abb. 4.4.2* zeigt Clusterstrahlprofile für vier verschiedene Kollimatordurchmesser. In *Tab. 4.4.2* sind die dazugehörigen Datensätze dargestellt.

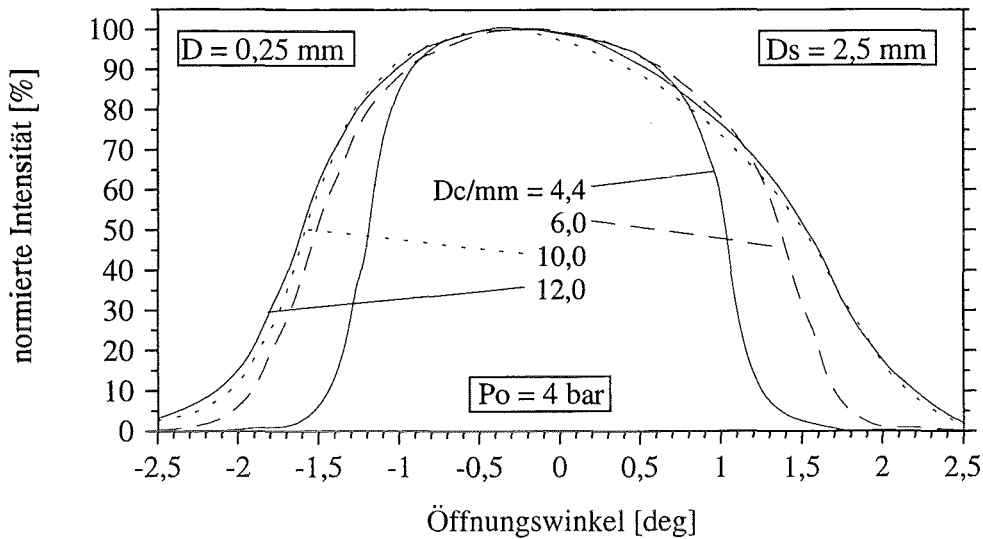


Abb. 4.4.2: Clusterstrahlprofile für verschiedene Kollimator Durchmesser D_c

D[mm]	Ds [mm]	Dc [mm]	Po [bar]	R [nm/s]	HB [mm]	FS [mm]	PB [mm]
0,25	2,5	4,4	4,0	2,7	34,8	8,3	18,4
0,25	2,5	6,0	4,0	2,5	45,4	16,3	18,4
0,25	2,5	10,0	4,0	2,9	48,8	20,3	18,4
0,25	2,5	12,0	4,0	2,5	49,1	20,3	18,4

Tab. 4.4.2: Datensätze zu Abb. 4.4.2

Die Profile für die beiden großen Durchmesser werden nicht durch den Kollimator, sondern durch den Abschäler begrenzt. Von diesen Profilen schneidet der 4,4 mm-Kollimator einen Teil ab, gut erkennbar durch die kleinere Halbwertsbreite HB und die kleinere Flankensteilheit FS (s. Tab. 4.4.2). Eine Veränderung von D_c hat keine Verringerung der Beschichtungsrate R zur Folge, ein typisches Merkmal von Clusterstrahlen.

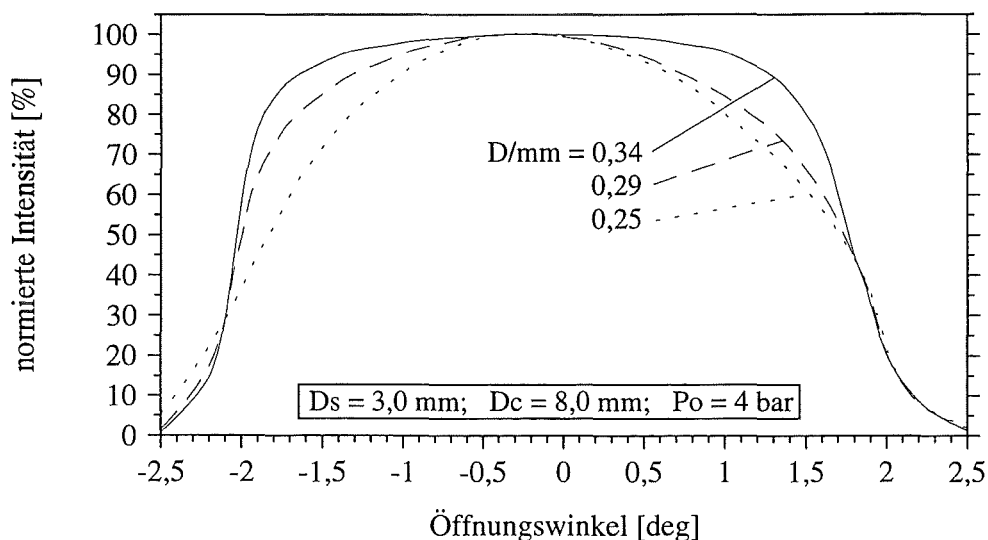


Abb. 4.4.3: Clusterstrahlprofile für verschiedene Düsendurchmesser D

D[mm]	Ds [mm]	Dc [mm]	Po [bar]	R [nm/s]	HB [mm]	FS [mm]	PB [mm]
0,25	3,0	8,0	4,0	4,3	55,3	25,1	19,5
0,29	3,0	8,0	4,0	6,4	58,3	18,9	24,1
0,34	3,0	8,0	4,0	10,2	59,2	10,5	37,9

Tab. 4.4.3.: Datensätze zu Abb. 4.4.3

An den unsymmetrischen Profilen erkennt man, daß darauf geachtet werden muß, daß Düse, Abschäler und Kollimator konzentrisch ausgerichtet sind. Andernfalls wird der Strahl einseitig angeschnitten.

Abb. 4.4.3 zeigt Clusterstrahlprofile für drei verschiedene Düsendurchmesser. Deutlich erkennbar ist das entstehende Plateau und die Verbesserung der Flankensteilheit, wenn der Düsendurchmesser vergrößert wird (s. Tab. 4.4.3). Dies erklärt sich dadurch, daß bei größeren Düsen größere Cluster entstehen, die wegen ihrer größeren Masse einheitlicher verteilt sind.

Eine Verbesserung des Profils läßt sich auch mit einer Erhöhung des Ruhedruckes erreichen (s. Abb. 4.4.4).

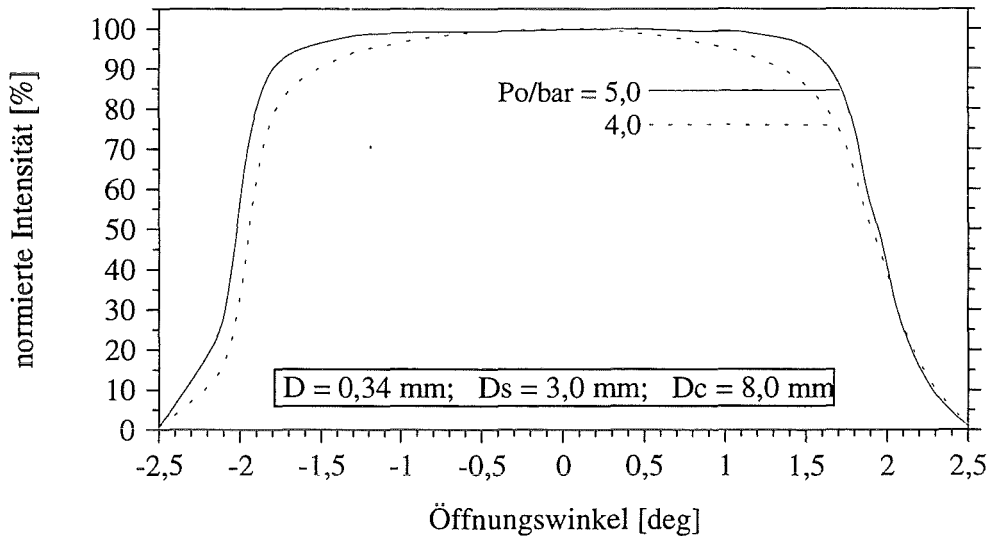


Abb. 4.4.4: Clusterstrahlprofile für verschiedene Gesamtdrücke p_0

D[mm]	Ds [mm]	Dc [mm]	Po [bar]	R [nm/s]	HB [mm]	FS [mm]	PB [mm]
0,34	3,0	8,0	4,0	10,2	59,2	10,5	37,9
0,34	3,0	8,0	5,0	11,2	62,0	8,7	49,4

Tab. 4.4.4.: Datensätze zu Abb. 4.4.4

Wegen der höheren Teilchendichte bei hohem Druck verringert sich die mittlere freie Weglänge in der Strömung, und somit wird die Grenzschicht in der Düse kleiner, was ein ausgeprägteres Profil zur Folge hat.

Durch Vergrößerung des Abschälers kann die nutzbare Fläche des Clusterstrahles vergrößert werden (s. Abb. 4.4.5).

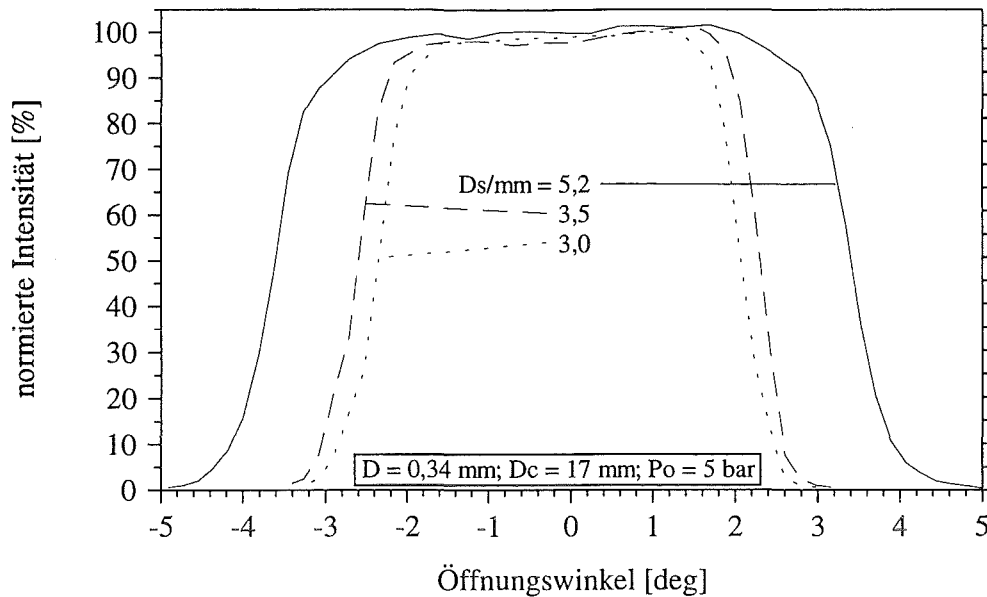


Abb. 4.4.5: Clusterstrahlprofil für verschiedene Abschälerdurchmesser D_s

D[mm]	D_s [mm]	D_c [mm]	P_o [bar]	R [nm/s]	HB [mm]	FS [mm]	PB [mm]
0,34	3,0	17,0	5,0	7,2	68,9	12,0	55,1
0,34	3,5	17,0	5,0	7,8	77,3	10,8	65,4
0,34	5,2	17,0	5,0	9,1	109,7	16,9	81,5

Tab. 4.4.5.: Datensätze zu Abb. 4.4.5

Die in früheren Arbeiten ^{16, 19} benutzten kleinen Abschäler und Kollimatoren führten zu einer starken Profilierung des Strahles. Für optimale Profile müssen die Strahlblenden möglichst groß sein, und der Kollimator muß den Strahl begrenzen, weil sonst zuviel Argon in die Beschichtungskammer gelangt, was eine Verschlechterung des Druckes zur Folge hat. Außerdem zeigt es sich, daß der Kollimator ausgeleuchtet sein muß, damit die Flankensteilheit gering gehalten wird.

Die erzielten Clusterstrahlprofile lassen sich mit konventionellen Beschichtungsverfahren vergleichen. Dazu ist in Abb. 4.4.6 ein Clusterstrahlprofil (0,34/2200/5,0; $D_s = 5,2$ mm, $D_c = 17,0$ mm) abgebildet. Die Beschichtungsrate betrug 10 nm/s. Zum Vergleich ist das Profil einer gesputterten Schicht gemessen worden (Balzers Union, MED 010). Das scheibenförmige Target muß wegen seines ringförmigen Magnetrons als Ring-Quelle betrachtet werden ¹⁷, der Durchmesser des Ringes entspricht dem Durchmesser der Ätzspur im Target ²¹. Sie hat einen Durchmesser von 35 mm, der Substratabstand beträgt 50 mm, und die Beschichtungsrate liegt bei 1 nm/s. Als dritte Kurve ist die Intensitätsverteilung eines Ofenstrahles in 100 mm Entfernung (Quelldurchmesser 1 mm, Beschichtungsrate 1 nm/s ¹⁷) dargestellt.

Obwohl beim Sputtern der Quelldurchmesser größer ist, erhält man mit dem Ofenstrahlprofil wegen des großen Abstandes eine bessere Homogenität. Das ausgeprägte Plateau des Clusterstrahles wird jedoch nicht erreicht. Die Beschichtungsraten sowohl beim Aufdampfen als auch beim Sputtern betragen 1 nm/s, die Beschichtungsrate bei der Clusterdeposition das Zehnfache. Wegen der geringen Intensität, mit der konventionelle Anlagen beschichten, ist es kaum möglich, den Substratabstand zu vergrößern, um

ein besseres Plateau zu bekommen. Es ist leicht einzusehen, daß größere Flächen statisch nur mit einem Clusterstrahl homogen beschichtet werden können. Eine Vergrößerung des Quellabstandes beim Ofenstrahl oder beim Sputtern hätte eine Verringerung der ohnehin geringen Beschichtungsrate zur Folge.

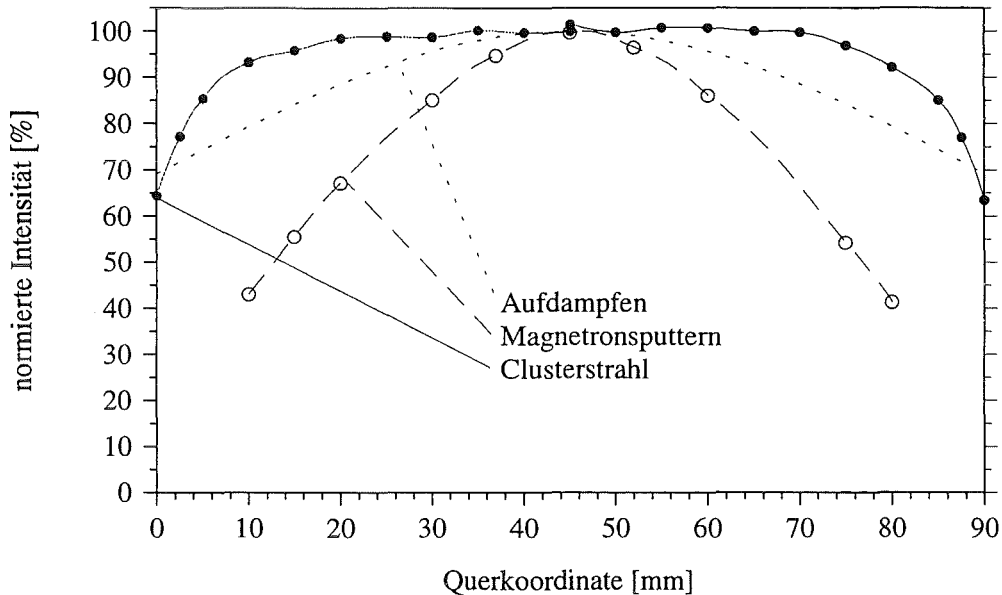


Abb. 4.4.6: Clusterstrahlprofil im Vergleich mit einem Sputterprofil und dem errechneten Profil eines Ofenstrahles

Mit dem X-Y-Schlitten, der in der Beschichtungskammer der Clusterstrahlapparatur eingebaut ist (s. Kap. 3.2), können, analog zum dynamischen Sputtern, Substrate durch den Strahl hindurchgeföhren werden. Wenn durch Ausblenden nur das Plateau des Clusterstrahles zur Beschichtung verwendet wird, ist die Schichtdicke in Richtung der Fahrachse homogen.

Für jede Beschichtungsanlage kann ein Wirkungsgrad definiert werden. Er errechnet sich aus dem Verhältnis von für die Schicht genutztem Material und verbrauchtem Material der Quelle:

$$\eta = \frac{\pi / 4 \cdot HB^2 \cdot \rho_{Ag} \cdot R}{\dot{m}_{Ag}} ,$$

Mit: HB Halbwertsbreite des Schichtdickenprofils im Abstand L
R Beschichtungsrate im Abstand L
 ρ_{Ag} Dichte von Silber
 \dot{m}_{Ag} Massenstrom (s. Kap. 4.3).

Es ist leicht zu erkennen, daß bei konstanter Ausgangstemperatur ($\dot{m}_{Ag} = \text{const}$) der Wirkungsgrad mit der Halbwertsbreite HB steigt. So liegt der Wirkungsgrad für 0,34/2200/5,0 mit $D_s = 3,0$ und $D_c = 8,0$ bei 7 %. Vergrößert man die Strahlblenden auf

$D_S = 5,2$ und $D_C = 12,0$, so erhöht sich der Wirkungsgrad entsprechend der Halbwertsbreite auf 14 % bzw. 18 % für $D_S = 5,2$ und $D_C = 17,0$. Das bedeutet, daß 18% des verdampften Silbers in einem Kegel mit dem Öffnungswinkel $\pm 5^\circ$ liegen (vgl. *Abb. 4.4.5*).

Durch die Bündelung des verdampften Materials in dem Clusterstrahl ist die Ausbeute bei der Clusterdeposition weitaus größer als beim Aufdampfen. Beim Sputtern mit länglichen Targets werden Wirkungsgrade von 35 - 50 % erzielt ^[22].

4.5 Divergenz des Clusterstrahles

Die Divergenz des Clusterstrahles ist für die Beschichtung von Mikrostrukturen wichtig (s. Kap. 6). Sie ist möglichst klein zu halten, damit senkrechte Wände nicht beschichtet werden. Die geometrische Divergenz errechnet sich aus dem Substratabstand und der Exzentrizität der Probe. Jedoch ist zu beachten, daß der Quellpunkt des Clusterstrahles nicht exakt im Düsenaustritt liegt, sondern stromaufwärts im Inneren der Düse ^[16].

Während sich die geometrische Divergenz auf einem gekrümmtem Substrathalter oder durch Biegen der Probe vermeiden läßt, läßt sich die thermische Divergenz nicht kompensieren. Die thermische Divergenz des Clusterstrahles ist durch das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit zu ungerichteter Geschwindigkeit senkrecht zum Strahl definiert. Sie soll in diesem Kapitel untersucht werden. Dazu wurde in den Clusterstrahl eine scharfe Kante gestellt, die zum Substrat den Abstand K hatte (s. *Abb.4.5.1*).

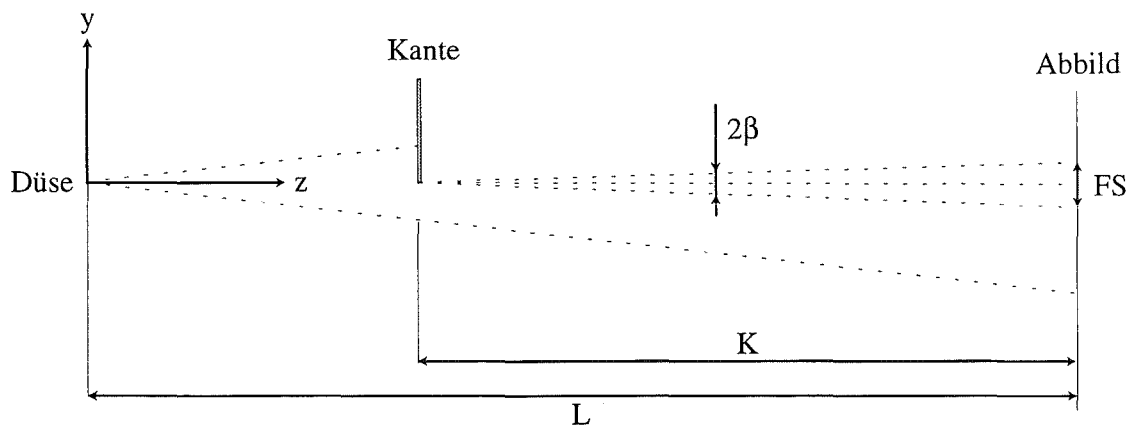


Abb. 4.5.1: Schematischer Aufbau zur Messung der thermischen Divergenz

Das Abbild der Kante auf einem Si-Wafer wurde mit einem Tastschnittmeßgerät (s. Kap. 2.2) ausgemessen und die Flankensteilheit laut *Abb. 4.5.2* ausgemessen. Ohne Divergenz würde man $FS = 0$ erwarten.

Die gefundene Flankensteilheit läßt sich über β in thermische Divergenz umsetzen:

$$\beta = \arctan\left(\frac{FS}{2 \cdot K}\right)$$

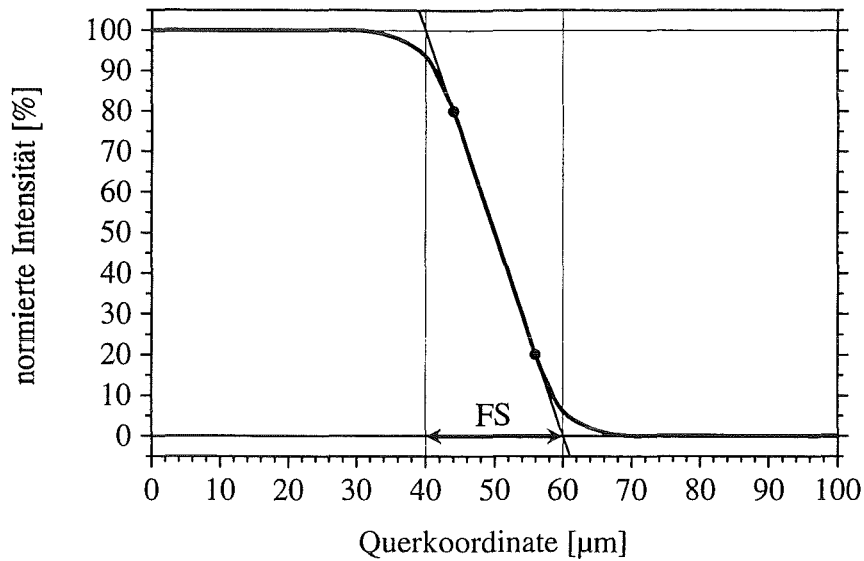


Abb. 4.5.2: Bild einer Kante im Clusterstrahl ($K = 10 \text{ mm}$)

Zwei verschiedene Kantenabstände K wurden gewählt: 428 mm und 10 mm. Der Substratabstand L beträgt 895 mm. In Tab. 4.5 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Clustergröße und der Ausgangsparameter aufgetragen.

Ausgangsparameter	Clustergröße	D_s [mm]	D_c [mm]	$\beta(10 \text{ mm})$	$\beta(428 \text{ mm})$
0,34/2100/5,0	62 At/Clu	5,9	12,0	$0,636^\circ$.
0,34/2150/5,0	66 At/Clu	5,9	12,0	$0,442^\circ$.
0,34/2200/5,0	111 At/Clu	5,9	12,0	$0,300^\circ$	$0,231^\circ$
0,34/2250/5,0	136 At/Clu	5,9	12,0	$0,205^\circ$	$0,174^\circ$
0,34/2300/5,0	241 At/Clu	5,9	12,0	$0,127^\circ$	$0,127^\circ$
0,34/2200/4,0	86 At/Clu	3,1	8,0	$0,127^\circ$	$0,153^\circ$
0,34/2200/5,0	111 At/Clu	3,1	8,0	$0,091^\circ$	$0,096^\circ$

Tab. 4.5: Thermische Divergenz β des Clusterstrahles für $K = 10 \text{ mm}$ und $K = 428 \text{ mm}$

Die thermische Divergenz des Clusterstrahles ist deutlich kleiner als 1° . Die thermische Divergenz sinkt mit zunehmender Clustergröße, weil der Clusterstrahl besser kondensiert und somit kälter ist. Bei kleineren Strahlblenden liegen die Meßwerte niedriger. Der Grund hierfür ist die geometrische Abkühlung, d. h., die Quellfläche des Strahles ist kleiner geworden. Für eine geringe thermische Divergenz sind große Cluster und kleine Abschäler bzw. Kollimatoren erforderlich. Die Strahlblenden dürfen jedoch nicht zu klein gewählt werden, weil sonst die Halbwertsbreite des Strahles zu Beschichtungszwecken nicht ausreicht.

Um mit einer Knudsenzelle in 100 mm Entfernung (vgl. Abb. 4.4.6) eine Divergenz von $0,1^\circ$ zu erreichen, darf die sichtbare Fläche einen Durchmesser von 0,34 mm haben. Aber damit noch eine Molekularströmung vorliegt, muß die mittlere freie Weglänge des Silbers größer als der Düsendurchmesser sein. Das wird nur durch sehr kleine Teilchendichten erreicht. Bei dem entsprechenden Ausgangsdruck würde die Beschichtungsrate im Abstand von 100 mm (vgl. Abb. 4.4.6) unter 1 nm/s liegen.

5 Charakterisierung der Schichten

5.1 Reinheit

Ein wichtiger Punkt beim Beschichten ist die Reinheit der Schichten. Es gibt generell drei Ursachen für Verunreinigungen:

- ◆ Das Ausgangsmaterial,
- ◆ die Umgebung während des Beschichtungsprozesses und
- ◆ der Korrosionsangriff während Lagerung oder Transport der Probe.

Der erste und der letzte Punkt können schnell abgehandelt werden: Das verwendete Silber hat eine Reinheit von 99,99 %, das Argon von 99,999 %. Die Verunreinigung des Clusterstrahles durch abdampfenden Kohlenstoff ist wegen des geringen Graphitdampfdruckes von 10^{-5} mbar bei 2260 K vernachlässigbar. Die Schleusenkammer (vgl. *Abb. 3.0*) wird mit Stickstoff (99,996 %) geflutet, und der Transport von Proben kann unter Luftabschluß erfolgen.

Schließlich bleibt noch der Einbau von Fremdatomen aus dem Untergrundgas in die aufwachsende Schicht. Deshalb ist bei Vakuumbeschichtungen immer ein gutes Vorvakuum erforderlich. Beim Sputtern läßt man nach Möglichkeit für einige Minuten ein Tiantarget mit einem Argonplasma brennen. Das gesputterte Titan arbeitet dann als Getter- bzw. Sublimationspumpe. Die Clusterstrahlanlage hat leistungsstarke Pumpen, mit denen innerhalb von einer Stunde ein Restgasdruck von 10^{-7} mbar erreicht wird.

Bei der Clusterstrahlbeschichtung bewirkt die hohe Intensität des Clusterstrahles eine hochgradige Reinheit der Schichten. Im Clusterstrahl ist die Teilchendichte so groß, daß das Untergrundgas vernachlässigbar ist: Für Silber ist die Teilchenintensität des Clusterstrahles bei einer Beschichtungsrate von 10 nm/s um einen Faktor 10^3 höher als die Teilchenintensität der Fremdatome aus dem Untergrundgas mit dem Partialdruck 10^{-7} mbar. Das bedeutet, daß nur jedes tausendste Teilchen, das auf das Substrat trifft, ein Fremdatom ist. Wie aus *Abb. 4.1.1* ersichtlich, bildet eine Beschichtungsrate von 10 nm/s für die Clusterstrahlbeschichtung fast die untere Grenze. Da die Beschichtungsrate proportional zur Teilchenintensität des Clusterstrahles steigt, nimmt mit ihr auch die Reinheit der Schichten zu.

Zur Kontrolle wurden Clustersilberschichten mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) analysiert. Bei der Augeranalyse werden die Atome der Probe mit einem Elektronenstrahl angeregt. Die kinetische Energie der emittierten Sekundärelektronen (Augerelektronen) wird an einem Detektor gemessen. Da diese kinetische Energie der Augerelektronen elementspezifisch ist, kann jeder Peak im Augerspektrum einem bestimmten Element zugeordnet werden.

Die Untersuchungen wurden in einem Augerelektronenmikroskop am Institut für Materialforschung I von Herrn Ing. E. Nold durchgeführt. Die Empfindlichkeit beträgt ca. 0,5 At-%. Aufgrund eines lateralen Auflösungsvermögens von ca. 200 nm und einer Informationstiefe von wenigen Monolagen wurde dieses Verfahren zur quantitativen Analyse unter Vorlage von Standards herangezogen. Dabei wurde die Schicht mit einem Argonionenstrahl kontinuierlich abgetragen. Die Anregungsspannung betrug 10 kV und der Strahlstrom 50 nA.

Abb. 5.1 zeigt ein typisches Augerspektrum einer Clustersilberschicht. Aufgetragen ist die geglättete Intensitätsdifferenz Probe-Standard über der kinetischen Energie der Augerelektronen.

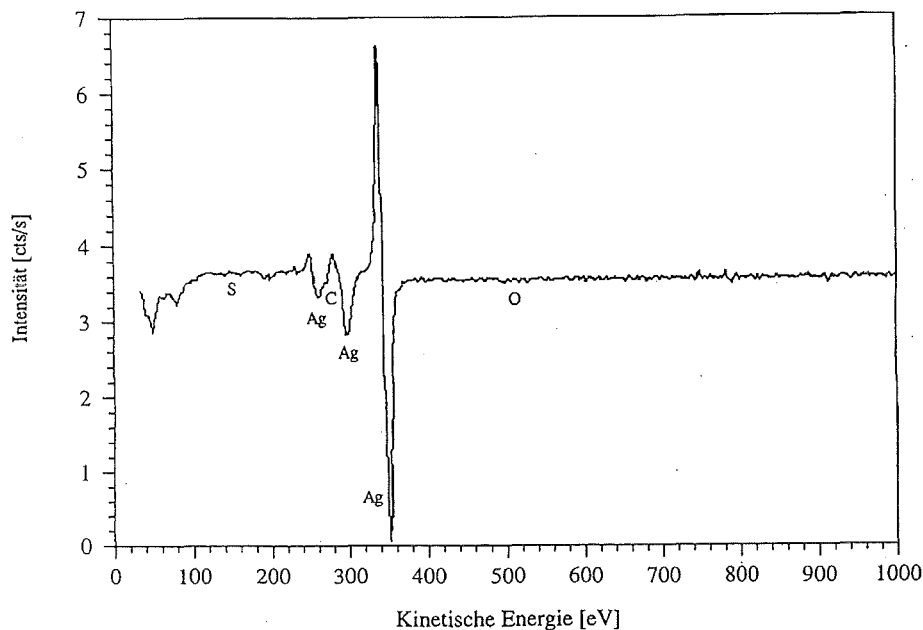


Abb. 5.1: AES-Spektrum einer Clustersilberschicht

Weder Sauerstoff noch Kohlenstoff noch Schwefel werden in den untersuchten Clustersilberschichten nachgewiesen. Auch Tantal, das bei den Reflexionsschilden in der Clusterstrahlapparatur verwendet wird, ist nicht nachweisbar. Selbst die Oberflächen weisen nach zweiwöchiger Lagerung an Luft keine meßbaren Verunreinigungen auf.

5.2 Schichtwachstum

5.2.1 Erste Monolagen

Das Anfangsstadium der Schicht hat Adsorption, Oberflächendiffusion, chemische Bindung und andere atomare Prozesse an der Oberfläche zum Gegenstand. Dabei werden drei Arten des Schichtaufbaus auf Oberflächen unterschieden^[23]:

- ◆ Volmer-Weber-Modus: Die Kristallisationskeime auf der Oberfläche wachsen zu Inseln zusammen, weil die Atome bzw. Moleküle des Beschichtungsmaterials stärker aneinander gebunden sind als an das Substrat. Dieses Wachstum ist typisch für viele Metalle auf Alkalihaliden.
- ◆ Frank-van der Merwe-Modus: Die ersten ankommenden Atome bzw. Moleküle formieren sich zu einer vollständigen Monolage auf der Oberfläche. Darauf folgende Atome bilden die zweite Monolage usw. Dieses Wachstum ist typisch für adsorbierte Gase, z. B. Edelgase auf Graphit.
- ◆ Stranski-Krastanov-Modus: Auf einer oder mehreren Monolagen formieren sich Inseln. Dieses Wachstum ist typisch für Metalle auf Metallsubstraten oder Halbleitern.

Diese Arten von Schichtaufbau gelten für die Beschichtung mit Einzelatomen. Für die Beschichtung mit Clustern ist ein anderer Schichtaufbau zu erwarten; aber das Schicksal, d. h., wie die Cluster auf das Substrat auftreffen und wie sie sich auf der Oberfläche bewegen, ist noch nicht verstanden. Hinzu kommt, daß das Aufwachsen von Schichten stark von der Energie der Teilchen abhängig ist. Die Energie eines Clusters setzt sich zusammen aus seiner kinetischen Energie und dem bei der Clusterkondensation nicht verbrauchten Teil der Kondensationswärme. Diese Energie ist unter anderem abhängig von der Clustergröße: Während der Clusterkondensation und des Clusterwachstums wird die freiwerdende Kondensationswärme an das Zusatzgas abgegeben. Es ist leicht einzusehen, daß bei der Bildung von größeren Clustern eine größere Menge an Kondensationswärme freigesetzt wird. Werden die Cluster nicht durch ein Zusatzgas gekühlt, kann die freiwerdende Kondensationswärme nicht abgegeben werden, und man spricht von heißen Clustern. Die kinetische Energie ist über die Masse proportional zu der Clustergröße.

Beim Aufdampfen oder beim Sputterprozeß besitzt ein (unbeschleunigtes) Atom zwar eine geringere kinetische Energie, aber noch die gesamte Kondensationswärme, die für den Schichtaufbau genutzt werden kann. Für Silber beträgt sie rund 3 eV, damit liegt sie deutlich höher als die kinetische Energie von 1 eV der Cluster, mit denen in dieser Arbeit beschichtet wird.

In diesem Kapitel wird das Anfangsstadium bis zur homogenen Schicht an sehr dünnen Clustersilberschichten untersucht. Schichten mit Dicken im Nanometerbereich wurden mit voller Beschichtungsrate, aber sehr kurzer "Belichtungszeit" hergestellt. Die Beschichtungsrate betrug 2 nm/s, das entspricht ungefähr fünf Monolagen pro Sekunde. Der Clusterstrahl wurde dabei mit einer rechteckigen Strichblende ausgeblendet, die vor dem Substrat mit konstanter Geschwindigkeit durch den Strahl gefahren wurde (vgl. Kap. 3.2). Aus der Blendenöffnung und der Geschwindigkeit errechnet sich die "Belichtungszeit" und daraus die theoretische Schichtdicke. Da diese nicht gleich der wahren Schichtdicke ist, wird sie Bulkdicke genannt ²⁴⁾.

Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie von Clustersilberschichten diente ein Raster-Kraft-Mikroskop (AFM). Für die Messungen erklärte sich Herr Dr. E. Brecht aus dem Institut für nukleare Festkörperphysik bereit.

Die Rasterung der Probenoberfläche erfolgt über einen Silicium-Cantilever mit sehr kleiner Federkonstante, an dem eine feine Spitze aus Silicium hängt. Die Spitze wird so nah an die Probe gebracht, daß die Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze im Bereich der repulsiven Kräfte (Coulomb-Kräfte) liegen. Die Auslenkung der Spitze wird gemessen, indem ein Laserstrahl auf den Cantilever fokussiert wird. Der reflektierte Strahl fällt über einen Spiegel auf einen Vierfelddetektor. Die Probe wird in x- und y-Richtung über einen piezogesteuerten Scanner verschoben und mittels rechnergesteuerter Rückkopplung in z-Richtung ständig nachgeführt. Die Intensitätsänderung, die durch die Auslenkung der Spitze beim Scannen entsteht, ermöglicht die Detektion der Kräfte sowohl in der vertikalen als auch in der horizontalen Ebene.

Abb. 5.2.1 zeigt den Oberflächenscan einer Clustersilberschicht mit einer Bulkdicke von 2 nm auf Si-(100). Sie scheint homogen geschlossen zu sein. Inselwachstum ist nicht erkennbar. Da die Rauhtiefe mit 2 nm weit über der des Siliciums liegt, ist eine Verwechslung mit dem Substrat ausgeschlossen.

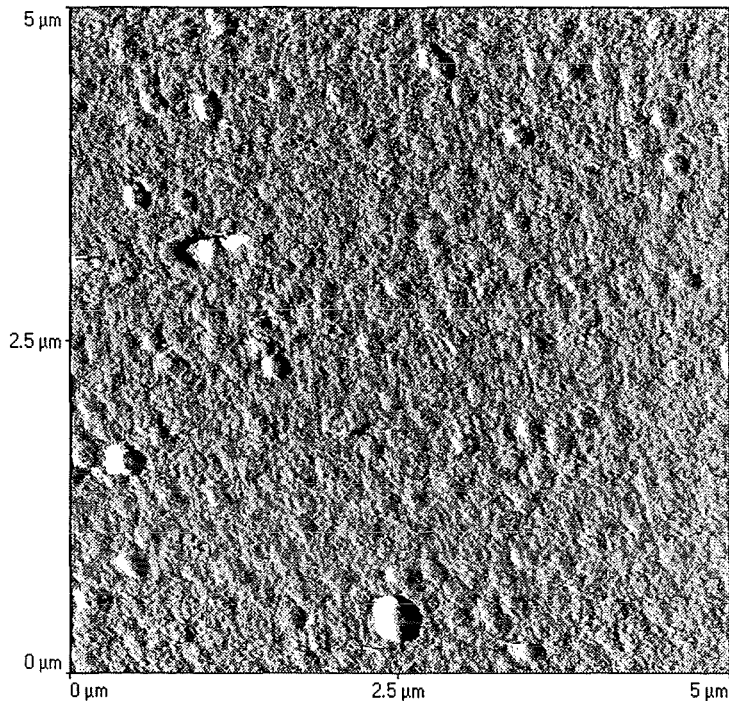


Abb. 5.2.1: Oberflächenscan einer Clustersilberschicht auf Si-(100).
Bulkdicke: 2 nm

Abb. 5.2.2 zeigt den Line-Scan. In der rechten oberen Ecke ist das Siliciumsubstrat erkennbar. Aus der Stufe ergibt sich eine Schichtdicke von 10,6 nm. Da jedoch nur Silber für eine Schichtdicke von 2 nm aufgedampft wurde, muß die vorliegende Schicht sehr porös sein. Wie sich später herausstellen wird, ist sie elektrisch nicht leitend.

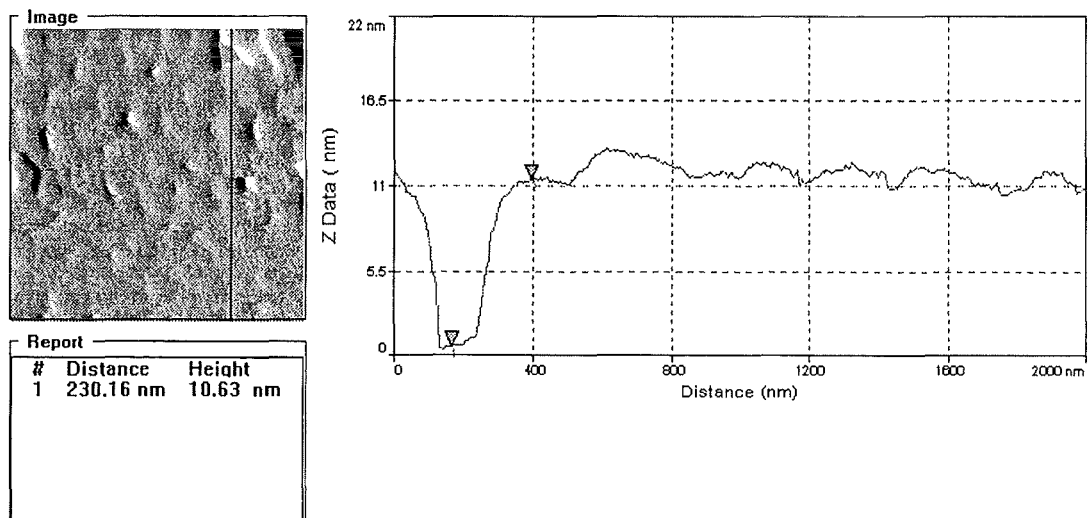


Abb. 5.2.2: AFM-Line-Scan einer Clustersilberschicht auf Si-(100).
Bulkdicke: 2 nm

Aus der Bulkdicke und der wahren Schichtdicke errechnet sich der Volumenanteil von Silber in der Schicht zu 19 %.

Abb. 5.2.3 zeigt den Oberflächenscan einer dickeren Schicht, die Bulkdicke beträgt 6,5 nm. Hier ist deutlich erkennbar, daß die Schicht aufgerissen ist. Die glatte Fläche ist durch Vergleichsmessungen auf Silicium eindeutig als Substrat nachgewiesen.

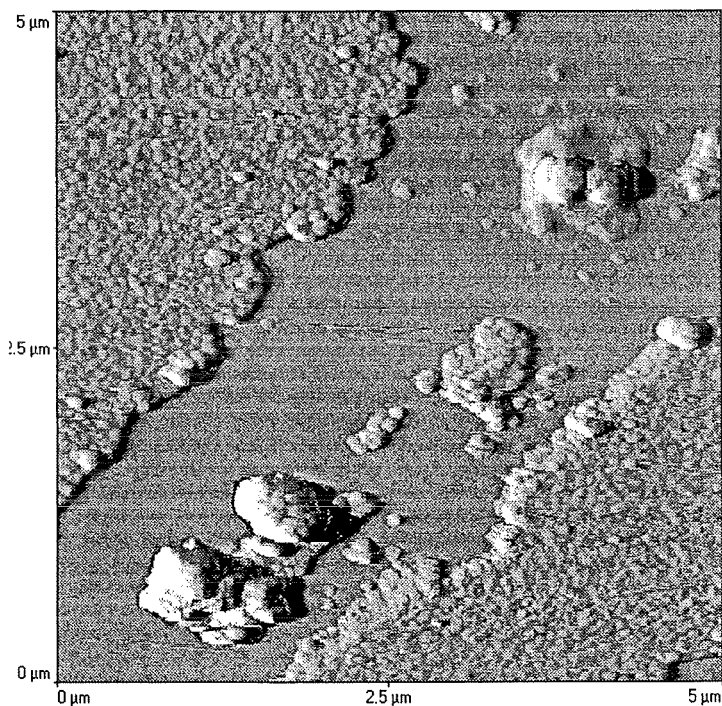


Abb. 5.2.3: Oberflächenscan einer Clustersilberschicht auf Si-(100).
Bulkdicke: 6,5 nm

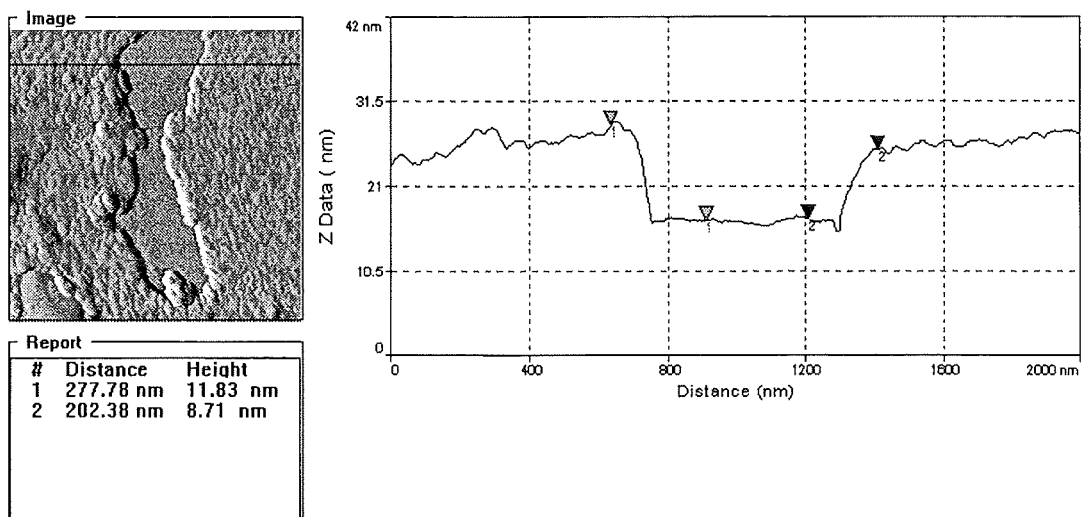


Abb. 5.2.4: AFM-Line-Scan einer Clustersilberschicht auf Si-(100).
Bulkdicke: 6,5 nm

Das Aufreißen der Schicht bei einer bestimmten Schichtdicke erklärt sich folgendermaßen: Die zwar homogene, aber poröse Schicht aus *Abb. 5.2.1* hat den Drang sich zu verdichten. Antrieb hierfür sind die Anziehungs- bzw. Bindungskräfte der Silberatome untereinander. Mit der Schichtdicke steigt in der Schicht diese Kraft parallel zur Oberfläche. Die Kräfte zwischen der Schicht und dem Substrat sind jedoch nicht abhängig von der Schichtdicke. Wenn die Kraft in der Schicht größer wird als Bindung zum Substrat, kommt es zu einem Aufreißen der Schicht.

Die Höhe der Stufe gibt Aufschluß über die Dicke der Schicht. *Abb. 5.2.4* zeigt einen AFM-Line-Scan über die Schicht. Die Bulkdicke beträgt 6,5 nm und die wahre Schichtdicke 10 nm. Wertet man die vorhandenen sieben Oberflächenscans aus, kommt man auf eine Belegungsichte von 65 %. Dies erklärt die Diskrepanz zwischen Bulkdicke und wahrer Schichtdicke.

Bei einer Schichtdicke von 10,5 nm ist die Schicht wieder homogen geschlossen, und es haben sich Körner ausgebildet (s. *Abb. 5.2.5*). Die Oberfläche unterscheidet sich durch ihre höhere Rauigkeit von der porösen Schicht in *Abb. 5.2.2*. Die mittlere Rauigkeit beträgt 3 nm.

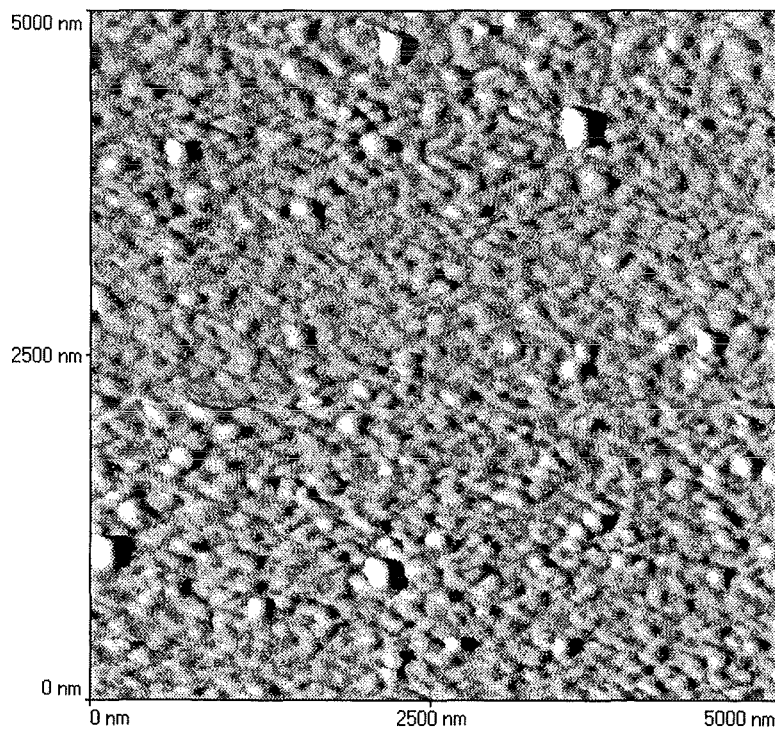


Abb. 5.2.5: Oberflächenscan einer 10,5 nm dicken Clustersilberschicht auf Si-(100).

Abb. 5.2.6 zeigt einen Line-Scan der Schicht aus *Abb. 5.2.5*. Durch Zählen der auf- oder absteigenden Flanken erhält man die Korngröße, sie beträgt im Mittel 0,15 μm .

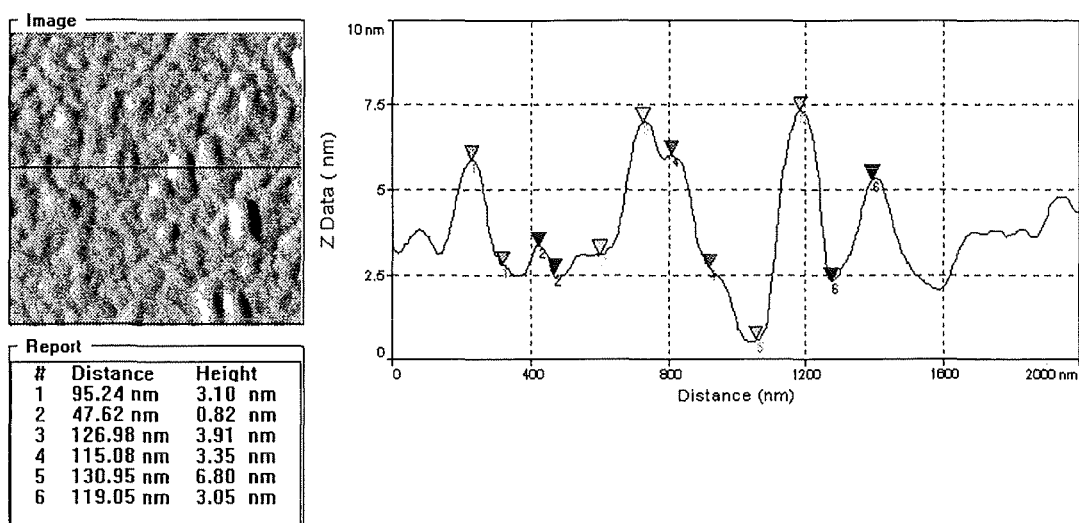


Abb. 5.2.6: AFM-Line-Scan einer 10,5 nm dicken Clustersilberschicht auf Si-(100).

Das in den Abbildungen 5.2.1 bis 5.2.6 dargestellte Schichtwachstum ist wie erwartet mit keinem der anfangs genannten Mechanismen in Einklang zu bringen. Am ehesten würde der Stranski-Krastanov-Modus zutreffen, jedoch sind dabei die Inseln durch ein oder mehrere Monolagen verbunden. Bei der Clusterbeschichtung sind die ersten Monolagen schon sehr dick. Außerdem bilden sich keine Inseln im Sinne von Kristallisationskeimen¹²⁵⁾, sondern die Schicht reißt auf.

Neben den AFM-Untersuchungen wurde der Schichtaufbau durch Erfassen des Percolation Threshold auf eine zweite Weise untersucht. Um den Percolation Threshold zu erklären, wird ein Modell eingeführt, das man sich am besten als ein kariertes Blatt Papier vorstellt¹²⁶⁾. Die Kästchen sind mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit besetzt oder leer. Jedes besetzte Kästchen bedeutet einen Stein in einem Fluß. Man darf nur von einem Stein zum nächsten anliegenden Stein treten, wobei gleichsam ein Übertritt über Ecken ausgeschlossen ist. Der Percolation Threshold ist die Belegungsdichte, bei der ein Überqueren des Flusses möglich ist, ohne über ein leeres Feld zu springen. Für dieses zweidimensionale Modell ist der Percolation Threshold bei einer Belegungsdichte von 60 % erreicht.

Wissenschaftlich gesehen sind der Fluß das Substrat, die Steine die Schichtatome bzw. Inseln und die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Steines die Substratbedeckung mit Schichtatomen. Oberhalb des Percolation Threshold ist der eine Rand des Substrates mit dem gegenüberliegenden durch einen durchgehenden Weg in der Schicht verbunden. Zur Untersuchung des Percolation Threshold von elektrisch leitenden Schichten wird der elektrische Widerstand gemessen. Der Percolation Threshold ist erreicht, sobald das Einsetzen der elektrischen Leitung erfolgt.

Der Percolation Threshold von dünnen Silberschichten wurde *in situ* gemessen. Als Substrate kamen Glas und Silicium mit einem spezifischen Widerstand von 10^4 bis 10^5 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ zur Anwendung. Die Länge der Proben beträgt 20,0 mm, ihre Breite 2,0 mm. Die hochohmigen Widerstände wurden mit einem Megaohmmeter (IM 6) bei einer Spannung von 1 V gemessen¹²⁷⁾, die niederohmigen Widerstände mit einem Präzisionsstromgeber nach der Vierpunktmethode¹²⁸⁾. Der Konstantstrom wurde so eingestellt,

daß die Spannung unter 100 mV blieb, um eine Zerstörung der Schicht durch zu hohen Strom zu vermeiden.

In *Abb. 5.2.7* ist der Verlauf des spezifischen Widerstandes von Clustersilber auf Si-(100) über der Bulkdicke aufgetragen. Die Ausgangsparameter sind 0,29/2200/4,0. Eine Variation der Clustergröße oder der Intensität des Clusterstrahles bringen keine Veränderungen. Im Vergleich dazu ist der spezifische Widerstand von aufgedampftem Silber auf Si-(100) aufgetragen. Da die Beschichtungsrate der Aufdampfanlage (s. Kap. 3.3) schlecht zu regeln ist, werden diese Schichten mit der Clusterstrahlapparatur aufgedampft. Um Clusterkondensation zu vermeiden, wird kein Argonzusatzgas benutzt, der Gesamtdruck entspricht dabei dem Silberpartialdruck. Die Parameter sind 0,34/2200/0,2.

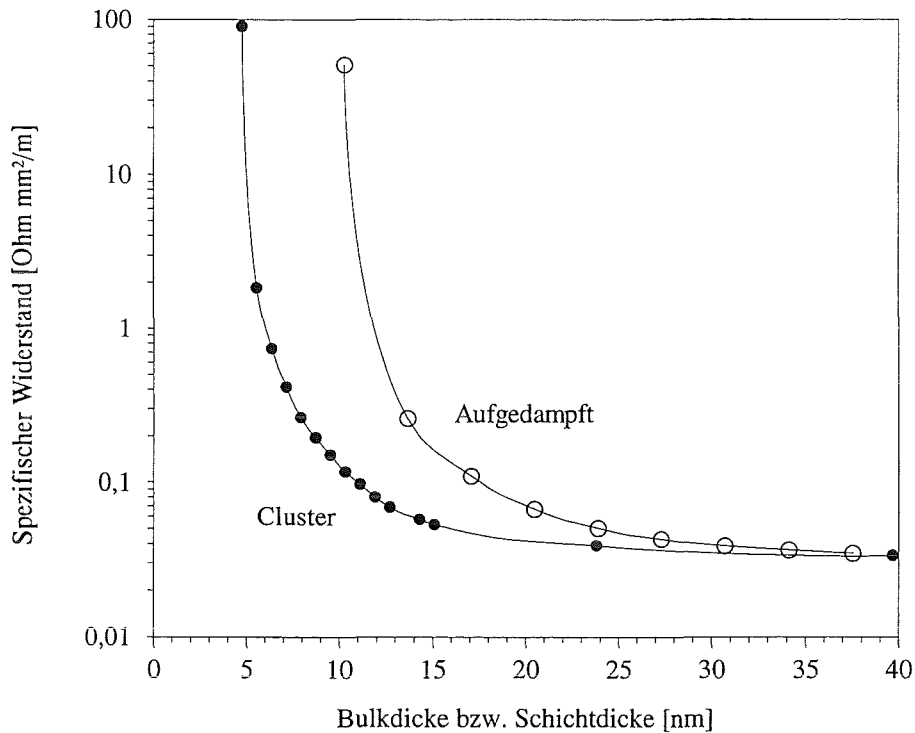


Abb. 5.2.7: Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Bulk- bzw. Schichtdicke.
 Punkte: Clusterbeschichtung
 Kreise: Aufdampfen

Für Clustersilber liegt der Percolation Threshold bei einer Bulkdicke von 5 nm, für aufgedampftes Silber bei 10 nm. Diese Werte gelten für Raumtemperatur. Ein Einfluß des Substrates wird nicht festgestellt. Das frühe Einsetzen der elektrischen Leitung bei der Clusterbeschichtung stellten bereits Treilleux et al. fest¹²⁹⁾. Für atomar aufgedampfte Antimonschichten auf SiO₂ wird ein Wert von 37 nm, für Antimoncluster 2,2 nm angegeben. Barwinski nennt für aufgedampftes Silber auf NaCl hingegen 25 nm¹³⁰⁾.

Um das Verhalten der Schichten bei höherer Temperatur zu untersuchen, wurden die Proben bei 200 °C im Vakuum eine Stunde getempert. *Abb. 5.2.8* zeigt einen AFM-Scan der 10,5 nm dicken Schicht. Die Schicht ist noch immer homogen geschlossen, im Vergleich zu der ungetemperten Schicht in *Abb. 5.2.5*, sind deutliche Korngrenzen er-

kennbar, die mittlere Korngröße ist auf $0,3 \mu\text{m}$ gestiegen. Die in Form von Wärme zugeführte Energie wirkt sich positiv auf die Morphologie aus, ohne daß es zu einer Inselbildung kommt. Wie ausgeprägt die Körner sind, ist in dem Line-Scan in *Abb. 5.2.9* zu sehen.

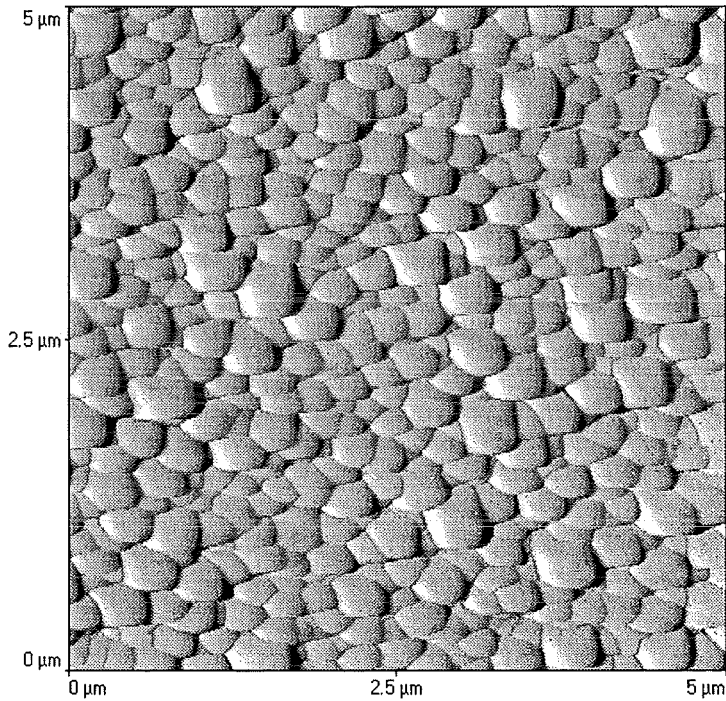


Abb. 5.2.8: Oberflächenscan einer 10,5 nm dicken Clustersilberschicht auf Si-(100), getempert bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$

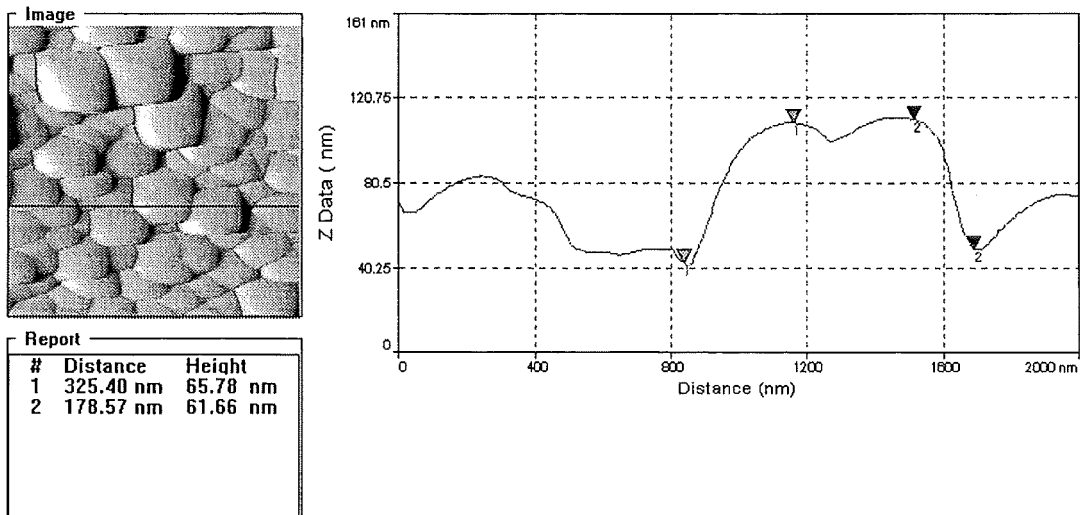


Abb. 5.2.9: AFM-Line-Scan einer 10,5 nm dicken Clustersilberschicht auf Si-(100), getempert bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$

Die dünnere Schicht mit der Bulkdicke von 6,5 nm zeigt ähnliches Verhalten (s. *Abb. 5.2.10*). Auffällig ist die Textur, die Körner sind in einer Richtung langgestreckt. Die Körner sind gleichmäßig verteilt, und das Substrat schaut nur noch vereinzelt hervor. In dem Line-Scan in *Abb. 5.2.11* ist das Substrat sehr gut zu erkennen.

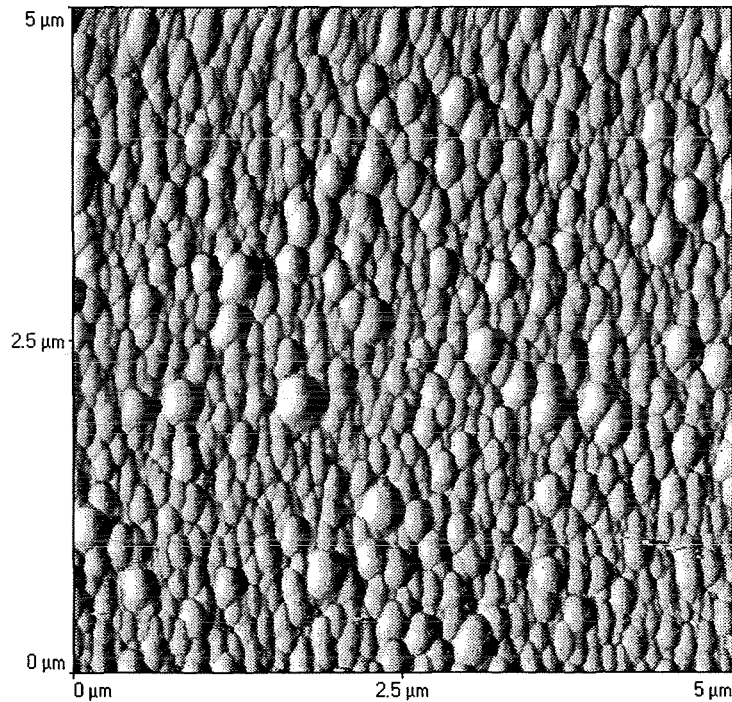


Abb. 5.2.10: Oberflächenscan einer Clustersilberschicht auf Si-(100), getempert bei 200 °C
Bulkdicke: 6,5 nm

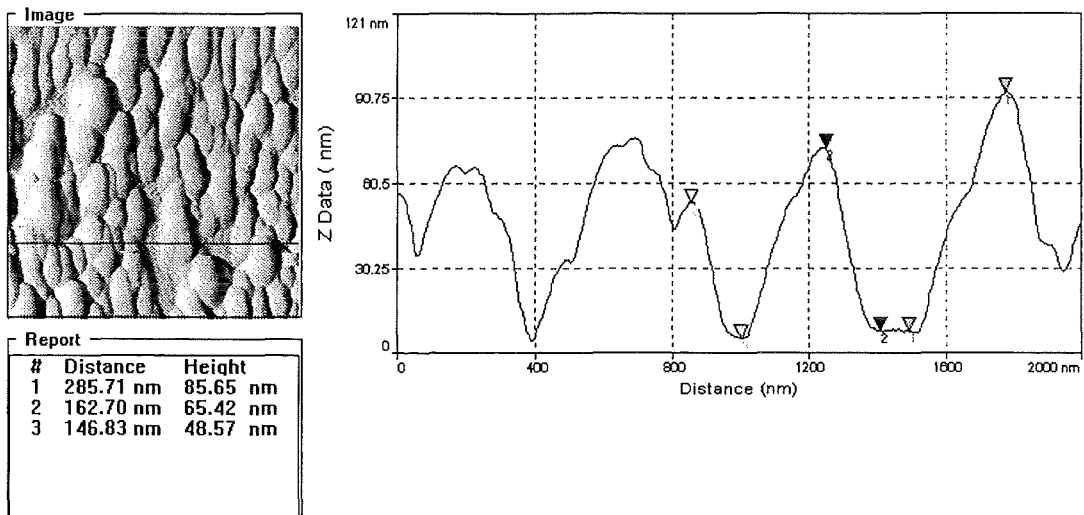


Abb. 5.2.11: AFM-Line-Scan einer Clustersilberschicht auf Si-(100), getempert bei 200 °C
Bulkdicke: 6,5 nm

An den beiden letzten Beispielen sieht man den Drang der Schichten sich zu Körnern zusammenzuschließen. In der dünneren Schicht befindet sich nicht genug Material, um runde Körner auszubilden. Sie können nur in eine Richtung wachsen. Senkrecht zur Wachstumsrichtung reißt die Schicht wegen Materialmangels auf. Diese Fehlstellen sind gleichmäßig über die Probe verteilt, obwohl vorher 35 % des Substrates nicht belegt waren. Offenbar reicht eine Temperatur von 200 °C aus, um die Oberflächenbeweglichkeit soweit zu erhöhen, daß es zu einer völligen Neuorientierung des Materiales kommt. Begünstigend wirkt das sehr glatte Siliciumsubstrat und der niedere Schmelzpunkt von Silber.

Die poröse Schicht aus *Abb. 5.2.1* hat nach dem Tempern Bereiche, in denen sich keine Veränderungen zeigen und einige wenige Stellen, an denen sich Inseln bilden. *Abb. 5.2.12* zeigt einen Oberflächenscan des Bereiches der Inselbildung. Die Inseln haben eine Höhe von 15 - 20 nm.

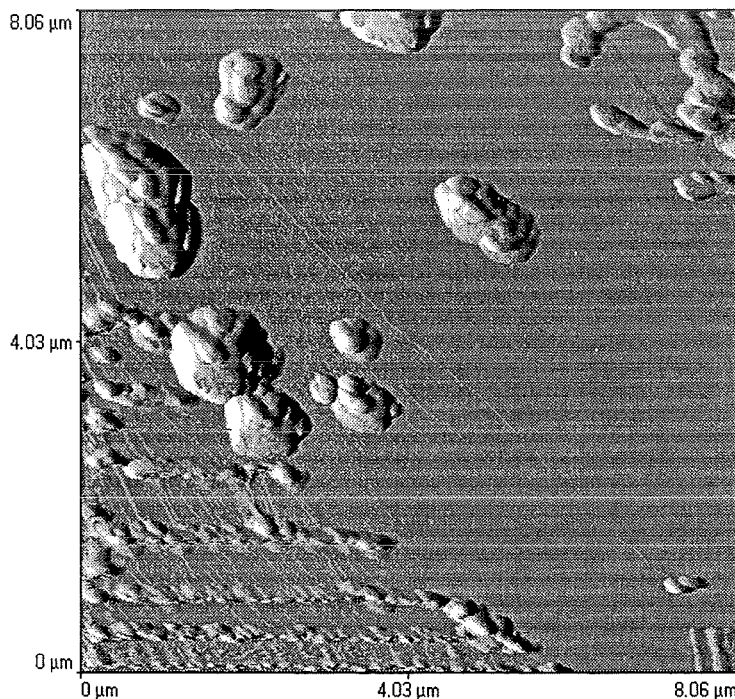


Abb. 5.2.12: Oberflächenscan einer Clustersilberschicht auf Si-(100), getempert bei 200 °C, im Bereich der Inselbildung, Bulkdicke: 2 nm

Schichtuntersuchungen im Bereich des Percolation Thresholds waren schon früher in der Forschung von Interesse: Venables et al. fanden, daß aufgedampftes Silber auf Si-(111) bei Substrattemperaturen über 200 °C eindeutig im Stranski Krastanov-Modus aufwächst³¹⁾. Für niedrigere Temperaturen sei es strittig, ob eine zusammenhängende Schicht existiert oder ob die Inseldichte so hoch ist, daß einzelne Inseln nicht mehr gemessen werden können.

Sharma und Spitz fanden bereits nach mehrstündigem Tempern bei 215 °C Inselbildung in 50 - 200 nm dicken gesputterten Silberschichten auf Quarzglas³²⁾.

5.2.2 Aufwachsen auf schrägen Wänden

Zur Untersuchung des Schichtwachstums auf schrägen Wänden wurden Siliciumsubstrate unter verschiedenen Einfallswinkeln γ mit $1,6 \mu\text{m}$ Clustersilber beschichtet (0,29/2200/5,0). Die Schichtdicke $d_{(\gamma)}$ senkrecht zur Oberfläche wurde wie in Kap. 4.4 gemessen. Dabei stellte sich heraus, daß bei Einfallswinkeln kleiner 45° die Schichten dicker als erwartet sind. Daraus ist auf eine poröse Struktur zu schließen. Der Volumenanteil v_{Ag} des Silbers in der Schicht ist ein Maß für die Porosität. Er errechnet sich wie folgt:

$$v_{\text{Ag}} = \frac{d_{(90^\circ)}}{d_{(\gamma)}} \cdot \cos \gamma$$

Für $v_{\text{Ag}} = 100 \%$ ist die Schicht dicht und nicht porös; $d_{(90^\circ)}$ ist die Schichtdicke, die unter senkrechtem Einfall gemessen wird. *Abb. 5.2.13* zeigt den Verlauf des Volumenanteils in Abhängigkeit des Einfallswinkels.

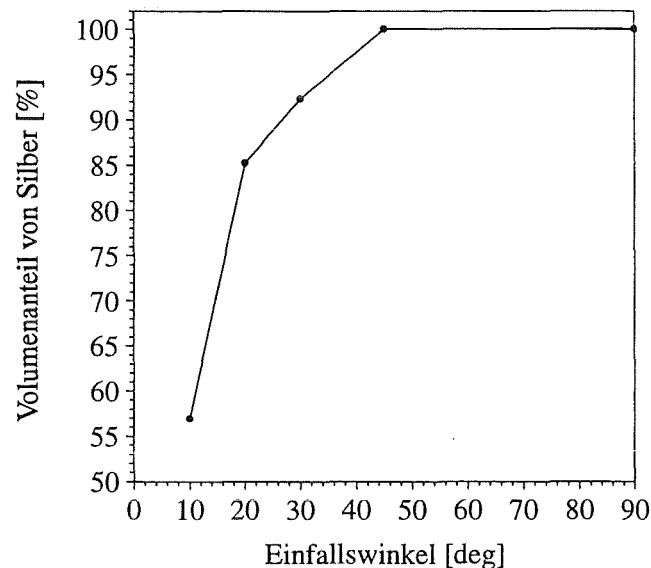


Abb. 5.2.13: Verlauf des Volumenanteiles von Silber in einer $1,6 \mu\text{m}$ dicken Schicht für verschiedene Einfallswinkel des Clusterstrahles ($R = 2,7 \text{ nm/s}$).

Die Schicht unter 20° ist matt und die Schicht unter 10° dunkelgrau, d. h., die Oberflächen dieser Schichten sind nicht glatt. Die Zunahme der Porosität mit flacherem Einfall der Cluster ist ein Effekt der Abschattung. Dieser poröse Bereich läßt sich anhand von *Abb. 5.2.14* am besten erklären. Eine $100 \mu\text{m}$ dicke Glasfaser wurde mit $3 \mu\text{m}$ Clustersilber beschichtet. Der Einfallswinkel des Clusterstrahles sinkt, je weiter man an den Rand der Schicht geht. *Abb. 5.2.14* stellt die Seitenansicht der beschichteten Faser auf der Höhe dar, auf der der Einfallswinkel gegen Null geht. An der Oberkante der REM-Aufnahme beträgt der Einfallswinkel 12° .

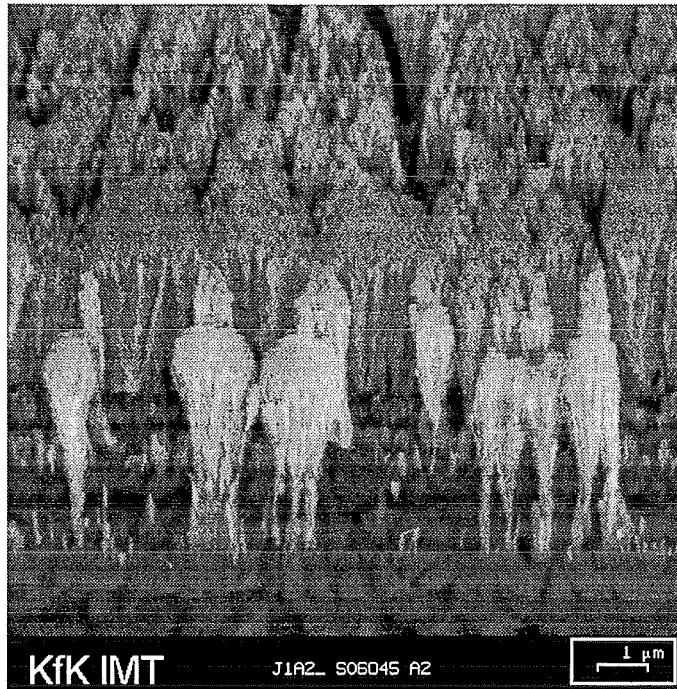
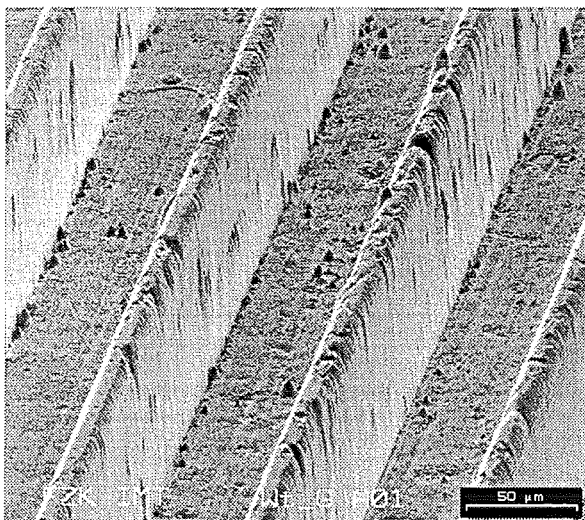


Abb. 5.2.14: Seitenansicht einer beschichteten Glasfaser (Einfallswinkel: $0^\circ - 12^\circ$)

Die Schicht besteht aus keulenförmigen Kristallen, die nebeneinander stehen. Sie entstehen, wenn keine homogene Keimbildung vorliegt. Während des Wachstums schatten sie immer mehr den unter ihnen liegenden Bereich ab (vgl. Kap. 5.2.3). Mit zunehmender Höhe der Keulen schließt sich die Schicht. Ein weiteres Extrembeispiel ist in Abb. 5.2.15 abgebildet^[33]. Eine Struktur mit um 10° geneigten Wänden ist $65\ \mu\text{m}$ Clustersilber unter senkrechtem Einfallswinkel beschichtet.



unbeschichtete PMMA-Struktur

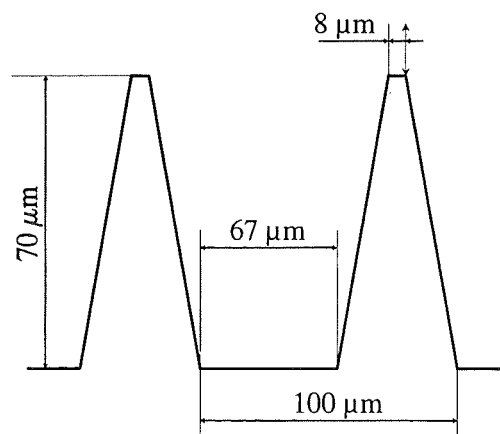


Abb. 5.2.15: REM-Aufnahme einer mit $65\ \mu\text{m}$ Clustersilber beschichteten PMMA-Struktur, rechts: Maßangaben der unbeschichteten Struktur

Die Verrundung der Außenkanten wird im nächsten Kapitel besprochen, die Innenkanten sind jedoch scharf abgebildet (vgl. *Abb. 6.2.2*). Die Breite der Wände hat sich nicht verändert. Dies steht im Widerspruch mit den in *Abb. 5.2.13* gefundenen Ergebnissen. Da in der Unterseite der abgehobenen Schicht Poren zu sehen sind, muß angenommen werden, daß der poröse Bereich nur in den ersten Mikrometern der Schichten vorkommt. Das bedeutet, daß die Schicht, nachdem die keulenförmigen Kristalle in *Abb. 5.2.14* eine geschlossene Oberfläche gebildet haben, dicht weiterwächst. Eindeutige Beweise, z. B. durch Schnittbilder, liegen nicht vor.

5.2.3 Aufwachsen auf Kanten

Bei der Beschichtung von mikrostrukturierten Substraten (s. Kap. 6.1 ff.) ist neben dem Aufwachsen der Schicht auf schrägen Flächen auch die Kantenbedeckung interessant. Dabei sind zwei Effekte zu beobachten:

- ◆ Das Ausbilden eines Überhanges an Stufen und
- ◆ die Verrundung der Stufen.

Diese Effekte haben bereits Rossnagel et al. bei gesputterten Kupferschichten beobachtet¹³⁴. Anhand von *Abb. 5.2.16* soll die Kantenbedeckung genauer diskutiert werden¹³³. Sie zeigt eine Schrägansicht des Kantenbereiches einer 100 µm dicken Silberschicht auf einem PMMA-Gitter; daneben der schematische Schnitt durch den Überhang.

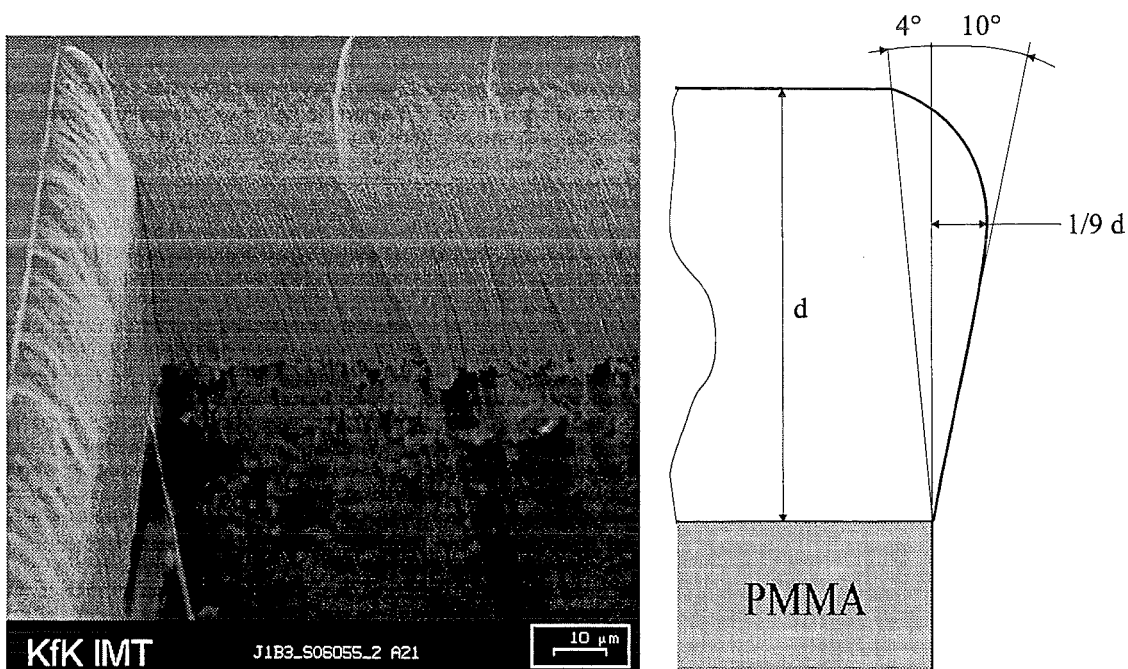


Abb. 5.2.16: REM-Aufnahme einer 100 µm dicken Clustersilberschicht auf PMMA-Gitter (Betrachtungswinkel: 45°)
Rechts: Schematischer Schnitt durch die Schicht.

Ganz links im Bild ist der ungestörte Bereich der Schicht. Er ist durch eine scharfe Kante von dem abgerundeten Teil getrennt. Die Kante liegt unter einem Winkel von 4° von dem Loch entfernt. Der Überhang wächst dagegen unter einem Winkel von 10° in das Loch hinein. Die Größe des Überhanges beträgt ungefähr ein Neuntel der Schichtdicke. Er sorgt für eine unerwünschte Abschattung der darunterliegenden Bereiche.

Für das Entstehen des Überhanges können zwei Mechanismen zugrundegelegt werden:

Erstens hat die Oberflächenbeweglichkeit der Cluster zur Folge, daß das Silber vor der Kristallisation noch einen gewissen Weg auf der Oberfläche zurücklegen kann. Dabei kann es auch um die Kante laufen und seitlich an der Schicht aufwachsen.

Zweitens können Cluster, die die aufwachsende Schicht nur streifen, eingefangen werden und an Ort und Stelle kristallisieren.

Als weiteres Beispiel zeigt *Abb. 5.2.17* die REM-Ansicht einer $3\ \mu\text{m}$ hohen Mikrostruktur, die mit $12\ \mu\text{m}$ Clustersilber beschichtet ist. Die ursprünglichen Quader sind schachbrettartig angeordnet, Ecke an Ecke.

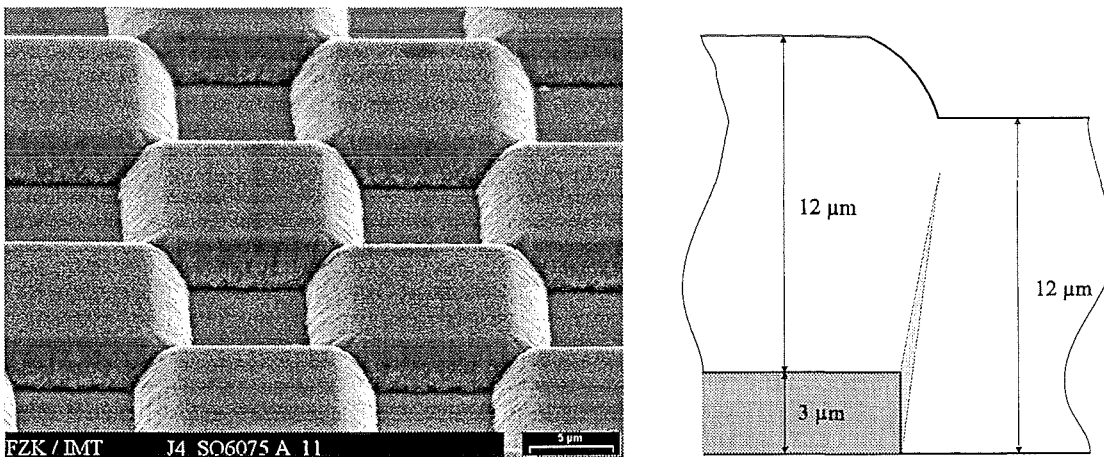


Abb. 5.2.17: REM-Aufnahme von Quadern mit einer Kantenlänge von $10\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von $3\ \mu\text{m}$, beschichtet mit $12\ \mu\text{m}$ Clustersilber (Betrachtungswinkel: 45°)
Rechts: Schematischer Schnitt durch die Schicht.

Deutlich zu sehen ist die Verrundung und eine Verbreiterung der Quadergrundfläche. In dem schematischen Schnitt durch eine Stufe erkennt man, daß für die Verbreiterung der Grundfläche der Überhang verantwortlich ist. Unterhalb des Überhanges entsteht ein Bereich mit hoher Porosität durch Abschattung. Im Gegensatz zum Experiment in *Abb. 5.2.16* geht hier kein Material verloren. Das Material, das in der porösen Zone fehlt, hat, zusammen mit dem Material, das durch die Verrundung der Kante fehlt, den Überhang gebildet.

Wird die Silberschicht von der Maske abgehoben, kann man seitlich auf diese poröse Zone schauen. *Abb. 5.2.18* zeigt die Unterseite der abgehobenen Schicht aus *Abb. 5.2.17*. Die Folie ist in dem porösen Bereich gebrochen.

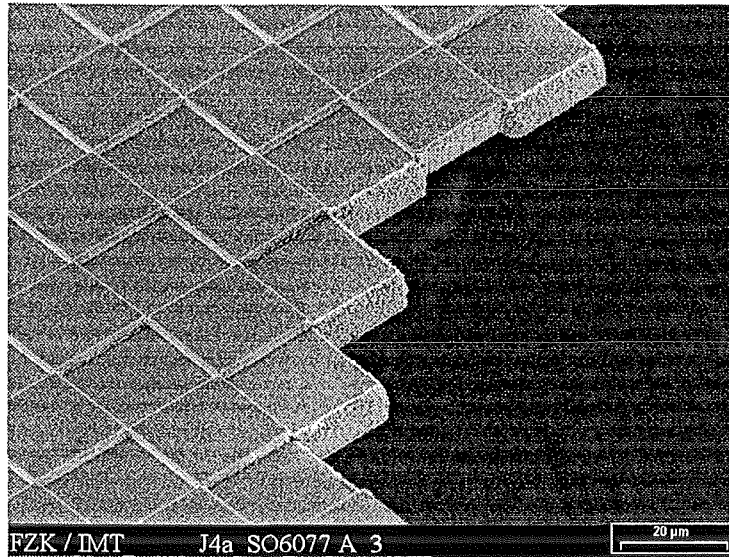


Abb. 5.2.18: REM-Aufnahme der Unterseite der Schicht aus Abb. 5.2.17
(Betrachtungswinkel: 45°)

Versuche, den Überhang durch schräge Einfallswinkel des Clusterstrahles zu kompensieren, brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Hinzu kommt, daß die dem Strahl zugewandte Seite der Mikrostrukturen mit zunehmender Schichtdicke verschwimmt.

Auf diesem Gebiet bleiben noch viele Fragen offen, besonders das Aufwachsen auf Kanten in Abhängigkeit des Anstellwinkels der Wände und der Einfluß der Art und Oberfläche des Substrates. Es wäre wünschenswert, die Schichten im Schnitt anzusehen, weil dann genaue Winkel und Profile gemessen werden können.

5.3 Schichtaufbau

5.3.1 Metallographie

Die Metallographie gibt Aufschluß über das Gefüge von metallischen Werkstoffen. Zur Untersuchung der Morphologie werden sowohl die Oberflächen als auch senkrechte Schnitte von dicken Silberclusterschichten angeätzt und unter dem Lichtmikroskop betrachtet. Für diese Untersuchungen hat sich Herr P. Graf aus dem Institut für Materialforschung I zur Verfügung gestellt.

Abb. 5.3.1 zeigt die angeätzte Oberfläche einer 75 µm dicken Clustersilberschicht auf Si-(111). Es sind keine eindeutigen Korngrenzen zu sehen, das Gefüge ist feinkristallin.

Abb. 5.3.2 zeigt ein typisches Schliffbild der Schnittfläche einer Clustersilberschicht in Substratnähe. Man erkennt drei Bereiche:

- Der schwarze Bereich oben ist das Substrat. Hier: Si-(111).
- Ein feinkörniger Bereich an der Grenze zum Substrat.
- Nadelförmige Körner in dem Bereich bis zur Schichtoberfläche.

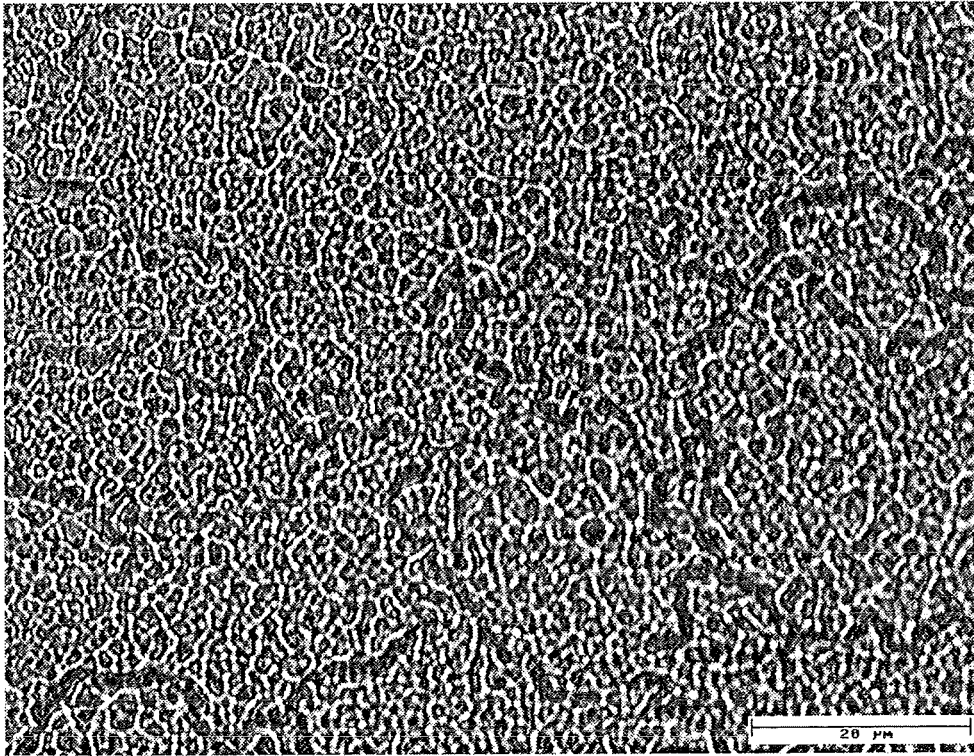


Abb. 5.3.1: Angeätzte Oberfläche einer Clustersilberschicht. $d = 75 \mu\text{m}$, $R = 25 \text{ nm/s}$

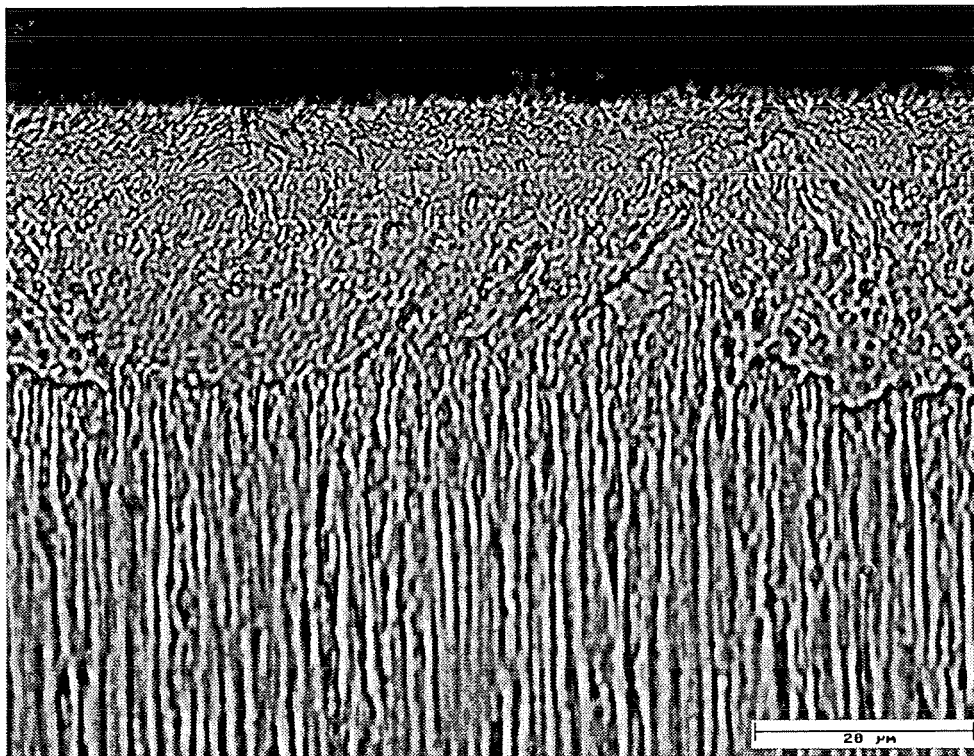


Abb. 5.3.2: Schliffbild einer Clustersilberschicht, $R = 330 \text{ nm/s}$

Die Nadeln in *Abb. 5.3.2* haben einen ungefähren Durchmesser von $0,3 \mu\text{m}$. Im Bereich des Feinkörnigen kann keine Korngröße bestimmt werden, aber aus AFM-Oberflächenscans (vgl. Kap. 5.2.1) von $0,5 \mu\text{m}$ dicken Schichten lassen sich Korngrößen von durchschnittlich 50 nm bestimmen. Beide Bereiche haben erhebliche Unterschiede bezüglich ihrer Eigenschaften. So weist z. B. der Nadelbereich eine höhere Zugfestigkeit (s. Kap. 5.4.2) und Härte (s. Kap. 5.4.1) auf. Der feinkörnige Bereich wächst bevorzugt substratorientiert auf: Auf Si-(100) überwiegen in Substratnähe (100)-orientierte Körner, auf Si-(111) dagegen (111)-orientierte (vgl. Kap. 5.3.2). Die Nadeln sind immer dichtest gepackt (111)-orientiert. Die Dicke des feinkristallinen Bereiches ist von der Beschichtungsrate abhängig.

In *Abb. 5.3.3* ist die Dicke des feinkristallinen Bereiches über der Beschichtungsrate aufgetragen. Ein Maximum ist bei einer Rate von 118 nm/s zu erkennen. In der $100 \mu\text{m}$ dicken Schicht war kein Nadelwachstum erkennbar. Bei niederen Raten ist der feinkristalline Bereich in Substratnähe immer noch vorhanden, d. h. Schichten, die dünner als $1 \mu\text{m}$ sind, weisen kein Nadelwachstum auf.

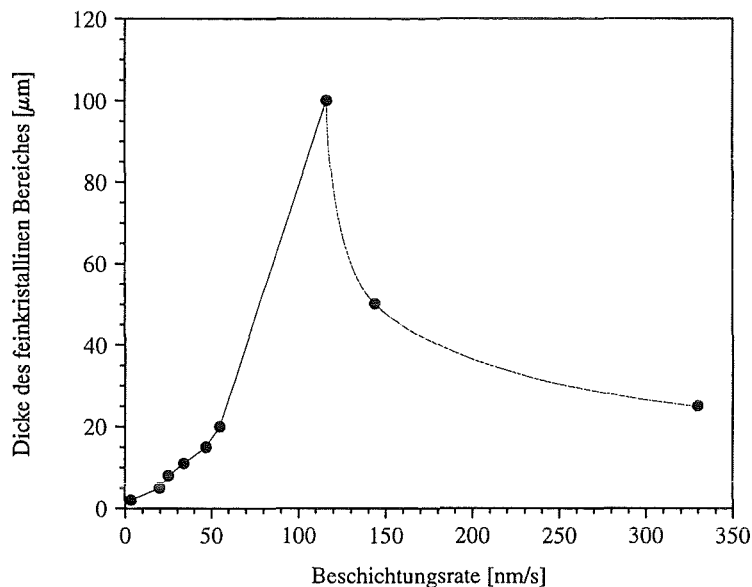


Abb. 5.3.3: Dicke der feinkristallinen Grenzschicht in Abhängigkeit der Beschichtungsrate

Der Bereich des Nadelwachstums ist mit der Zone T (Transition Zone) im Thornton-Diagramm ^{35, 36} vergleichbar. Den relevanten Parameter bildet die Substrattemperatur bezogen auf den Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt von Silber liegt bei 1234 K .

Die Zone T bildet den Übergang zwischen der Zone 1 und der Zone 2 in dem Strukturzonenmodell von Movchan und Demchishin ³⁷. Schichten der Zone 1 wachsen bei sehr niedrigen Substrattemperaturen auf. Durch die sehr geringe Oberflächendiffusion bei tiefen Temperaturen wird das Wachstum von Abschattung beherrscht. Die Schichten sind porös und weisen keine guten mechanischen Eigenschaften auf. In der Zone 2 liegt die Aktivierungsenergie durch Temperaturerhöhung im Bereich der Oberflächendiffusionsenergie, die Kristalle sind durch deutliche Korngrenzen voneinander getrennt. Die

Zone T ist charakterisiert durch eine feine, dichte Nadelstruktur, deren Korngröße kaum bestimmbar ist. Sie bildet sich nur auf glatten, homogenen Substraten ¹³⁵.

Erhöhte Substrattemperatur begünstigt die Oberflächendiffusion und somit das Nadelwachstum. Bei 200 °C Substrattemperatur und einer Beschichtungsrate von 6,5 nm/s besteht die Schicht ausschließlich aus Nadeln.

Ein Einfluß der Art und Orientierung des Substrates auf die Dicke der Grenzschicht wurde nicht beobachtet. Das feinkristalline Aufwachsen in Substratnähe ist offenbar ein Clustereffekt, für den es noch keine Erklärung gibt.

5.3.2. Röntgenstrukturanalyse

Wie schon angedeutet, unterscheiden sich Clustersilberschichten voneinander durch ihre Kristallstruktur. In diesem Kapitel werden die kristallographischen Eigenschaften der Schichten aufgezeigt. Kristalline Schichten bestehen aus einzelnen Körnern bzw. Kristallen. Ihre Lage im Raum kann statistisch regellos oder bezüglich der Oberfläche gerichtet sein. Sind alle Körner in einer bestimmten Richtung orientiert, spricht man von einer texturierten Schicht.

Die Röntgenstrukturanalyse (XRD) ist eine Standardmethode zur Untersuchung der Kristallstruktur von Schichten. Mit ihr können die Orientierung sowie der Materialanteil verschiedener Orientierungen einer Schicht und die Wachstumsgüte der Schichten bestimmt werden.

Dabei werden die Proben mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die auftretenden Röntgenreflexe mit einem Detektor erfaßt. Dieses Verfahren nutzt den Umstand aus, daß Röntgenstrahlen an den Gitterebenen eines Kristalles gebeugt werden.

Abb. 5.3.4 zeigt schematisch die Reflexion einer ebenen Röntgenwelle an einer Netzebenen-schar, die unter einem Winkel ψ zur Oberfläche liegt.

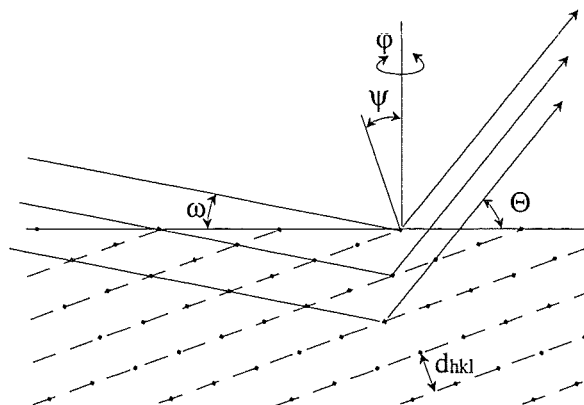


Abb.5.3.4: Reflexion einer ebenen Röntgenwelle an einer Netzebenen-schar

Die durch Interferenzen entstandenen Beugungsmaxima treten entsprechend der Braggschen Gleichung auf ¹³⁸:

$$n \cdot \lambda = d_{hkl} \cdot (\sin(\omega + \psi) + \sin(\theta - \psi))$$

Wobei gelten muß:

$$\omega = \theta - 2 \cdot \psi$$

Mit:	n	natürliche Zahl
	λ	Wellenlänge der Strahlung (0,154 nm)
	ω	Einfallswinkel
	θ	Beugungswinkel
	ψ	Lage der Netzebenen zur Oberfläche
	φ	Drehwinkel um Oberflächennormale
	d_{hkl}	Netzebenenabstand
	h, k, l	Millersche Indices

Die Gitterkonstante a errechnet sich aus:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Durch Variation der Winkel ω und θ und gleichzeitiger Erfassung der Röntgenintensitäten können so alle vorhandenen Netzebenenabstände ermittelt werden.

Die Meßergebnisse einer Polfigur werden in der stereographischen Projektion dargestellt. Ihr Prinzip soll anhand der *Abb. 5.3.5* erläutert werden ^[38]: Um eine Elementarzelle wird eine Kugel so konstruiert, daß beide Mittelpunkte M miteinander übereinstimmen. Zu jeder Fläche der Elementarzelle bzw. jeder Netzebene des Kristalles gehört eine Normale, die durch den Mittelpunkt läuft. Jede Normale schneidet die Kugel in einem Pol P. Auf diese Weise erhält man eine Kugelprojektion der Flächen des Kristalles. Die Elementarzelle wird in der Kugel so ausgerichtet, daß die Normale der relevanten Fläche die Kugel im Nordpol N durchsticht. Bei der stereographischen Projektion wird der Südpol S als Zentralpunkt der Projektion und die Äquatorebene der Kugel als Projektionsebene gewählt. D. h., dort wo die Strecke PS die Äquatorebene durchstößt, liegt der Punkt P' der gewählten Fläche bzw. Netzebene. Der Vorteil der stereographischen Projektion ist ihre Winkeltreue.

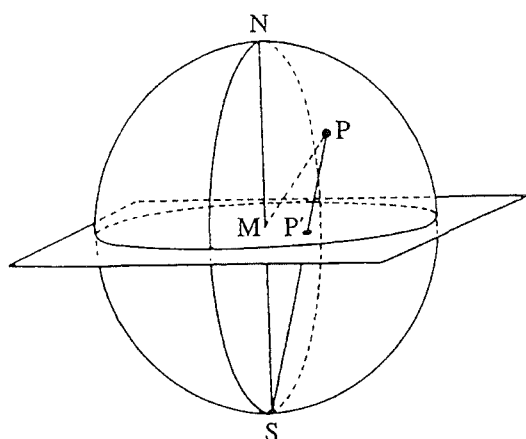


Abb.5.3.5: Prinzip der stereographischen Projektion

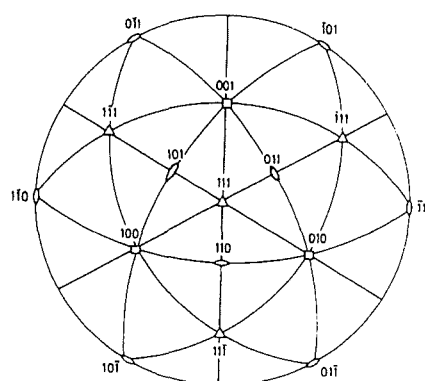


Abb.5.3.6: Stereographische Projektion einer kubischen Elementarzelle in (111)-Orientierung

Die Elementarzelle von Silber ist kubisch flächenzentriert. *Abb. 5.3.6* zeigt die stereographische Projektion einer (111)-orientierten kubischen Elementarzelle. Die wichtigsten Orientierungen im kubischen Gitter sind eingetragen. Der Winkel ϕ zwischen zwei Orientierungen kann mit Hilfe des Wulffschen Netzes abgelesen werden, er kann aber auch aus ihrem Skalarprodukt errechnet werden ¹³⁸⁾:

$$\cos\phi = \frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \cdot (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Der Winkel ϕ einer beliebigen Orientierung zur Hauptachse, d. h., die (111)-Orientierung in *Abb. 5.3.6* ist identisch mit dem Winkel ψ in *Abb. 5.3.4*.

Zur Untersuchung texturierter Proben werden unterschiedliche Meßverfahren angewendet:

- ◆ Beim θ - 2θ -Scan bewegt sich der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie die Probe, d. h. $\omega = 1/2 \ 2\theta$ und $\psi = 0$. In diesem Fall werden Netzebenen parallel zur Oberfläche erfaßt. Die Peakbreite steht im umgekehrten Zusammenhang zur Kristallgröße, d. h., je schärfer ein Peak, desto größer sind die einzelnen Kristallite.
- ◆ Beim ω -Scan wird der Detektor auf einen bestimmten Reflex ($\omega + \theta = \text{const}$) gestellt und die Probe unter dem Winkel ψ geneigt. Der Einfallswinkel ändert sich mit dem Probenwinkel: $\omega = \theta - \psi$. Die gebeugte Intensität als Funktion von ω wird als Rockingkurve bezeichnet. Sie gibt Aufschluß über die Verteilung der Kristalle, die gegenüber der Normalen verkippt sind. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve ist ein Maß für die Güte des Schichtwachstums. Liegt sie unter 10° , spricht man von einer texturierten Schicht. Bei einem flachen ω -Scan sind die Kristallite statistisch regellos verteilt.

Haben die ω -Scans einer Probe annähernd gleiche Halbwertsbreiten, kann man aus dem Verhältnis ihrer Integrale die Volumenanteile der texturierten Körner bestimmen. Dabei müssen die verschiedenen Orientierungen mit Struktur Faktoren gewichtet werden ¹³⁸⁾. So werden z. B. von der (200)-Orientierung nur 40 % der Intensität gemessen, während für die (111)-Orientierung 100 % Intensität gemessen werden. Zur Ermittlung der Volumenanteile muß also die Fläche unter den (200)- ω -Scans durch 0,4 dividiert werden. Der Strukturfaktor ist ein intrinsischer Faktor, der nur von h, k, l abhängig ist. Er ist kein Geometriefaktor. Der nicht texturierte Anteil der Schicht kann nicht bestimmt werden.

- ◆ Beim Erstellen einer Polfigur wird ein bestimmter Reflex angefahren ($\omega + \theta = \text{const}$) und die Probe bei feststehendem Detektor und Röntgenstrahl um einen festen Punkt mit Hilfe einer offenen Euler-Wiege in sämtliche Richtungen (ϕ und ψ) gedreht. Die Polfigur gibt analog dem ω -Scan Aufschluß über die Lage bestimmter Netzebenen bezüglich der Oberfläche. Ein ω -Scan wird üblicherweise nur in einem Winkelbereich von $\psi \cong \pm 15^\circ$ aufgenommen. Die Schrittweite kann bis auf $0,001^\circ$ reduziert werden. Eine Polfigur hat dagegen einen Winkelbereich von $\psi = \pm 70^\circ$. Allerdings ist die Auflösung nicht groß, die

Meßpunkte liegen auf einem 3° -Gitter. Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahles nimmt mit zunehmendem ψ ab, weil der Strahl bei kleineren Einfallswinkeln einen längeren Weg durch das Material hat.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden im Institut für Nukleare Festkörperphysik von Herrn Dr. G. Linker an einem Stoe-Diffraktometer durchgeführt. Die Polfiguren wurden in Bragg-Brentano-Geometrie erstellt, Herr Dr. W. Schneider (Institut für Materialforschung I) stellte sich freundlicherweise für die Messungen zur Verfügung.

Für die Proben wurden drei Substrate mit verschiedenen kristallographischen Eigenschaften gewählt:

- ◆ amorphes Pyrex-Glas,
- ◆ Si-(100) und
- ◆ Si-(111) als kristallines Substrat.

Die hier verwendeten Si-(111)-Wafer haben $3,5^\circ$ Fehlorientierung. Der Einfluß der Beschichtungsrate R bzw. der Clustergröße, der Schichtdicke d und der Substrattemperatur ϑ_s wurde untersucht. Die Beschichtungsraten wurden sowohl durch Variation des Substratabstandes als auch durch Unterbrechen des Strahles mit der Chopperscheibe (s. Kap. 2.2) als auch durch Ändern der Ausgangsparameter variiert.

a) Clustersilber auf Glassubstraten:

Abb. 5.3.7 zeigt einen typischen θ - 2θ -Scan einer $0,5 \mu\text{m}$ dicken Silberschicht auf Glas. Mit 75 Atomen pro Cluster und einer Rate von $1,5 \text{ nm/s}$ liegen die Beschichtungsparameter im Standardbereich der Clusterbeschichtung ($0,29/2200/4,0$). Alle Peaks, die in diesem Winkelbereich erwartet werden, sind vorhanden. Auffällig ist jedoch der hohe (111)-Reflex, er wurde bei 500 cts/s abgeschnitten, um die anderen Reflexe hervorzuheben. Anhand dieses θ - 2θ -Scans kann man bereits auf einen hohen (111)-orientierten Anteil in der Schicht schließen.

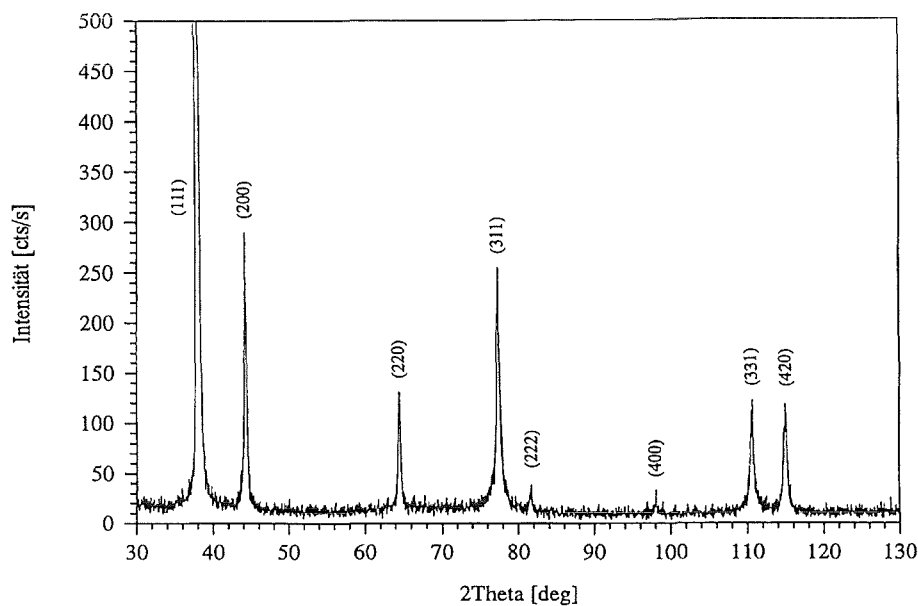


Abb.5.3.7: Röntgenbeugungsdiagramm einer Clustersilberschicht auf Glas

Den dazugehörigen ω -Scans entnimmt man, daß die (111)-orientierten Kristalle schwach texturiert sind. Damit wurden frühere Messungen ¹⁹ bestätigt. Die restlichen Kristalle sind statistisch regellos verteilt, ihr Anteil kann nicht bestimmt werden, er ist aber verhältnismäßig gering. Die Anteile der (111)- und (100)-texturierten Kristalle ändern sich mit der Beschichtungsrate. *Abb. 5.3.8* zeigt für einige Beschichtungsraten das Verhältnis des Volumens, das die (111)-texturierten Kristalle einnehmen, zu dem, das die (100)-texturierten einnehmen.

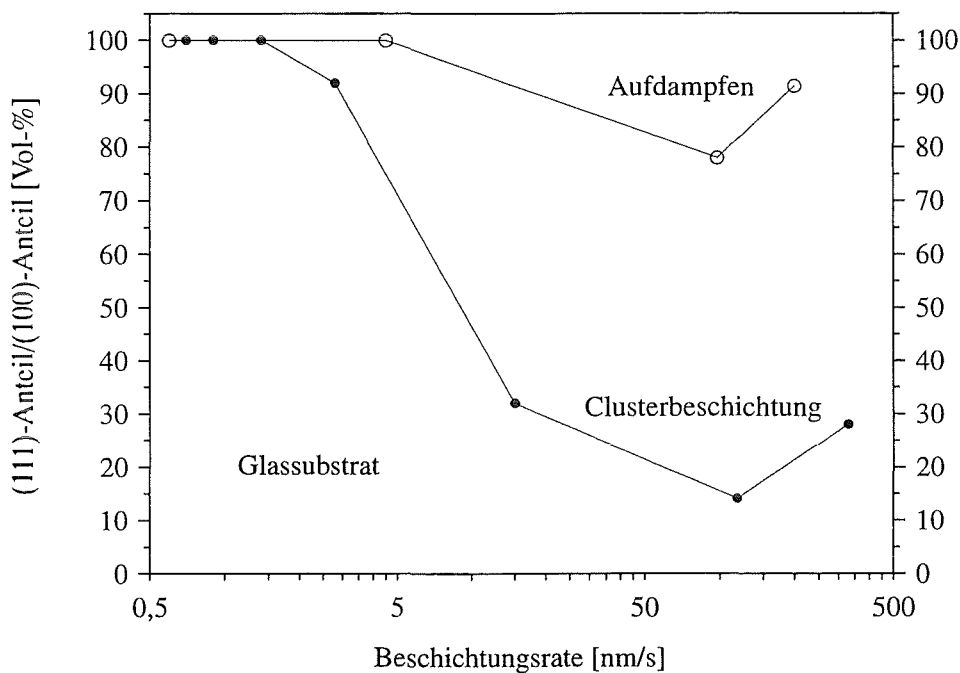


Abb. 5.3.8: Verhältnis der Volumina von (111)- zu (100)-texturierten Kristallen in 0,5 μm dicken Silberschichten auf Glassubstraten in Abhängigkeit der Beschichtungsrate.

Clustersilberschichten, die bei kleinen Beschichtungsraten hergestellt wurden, sind grob (111)-orientiert. Die Halbwertsbreiten im ω -Scan liegen zwischen 16° und 9° . Mit steigender Beschichtungsrate wachsen zunehmend mehr Körner in (100)-Orientierung auf. Sie sind im Gegensatz zu den (111)-orientierten besser texturiert, die Halbwertsbreiten im ω -Scan liegen zwischen 4° und 7° .

Zum Vergleich sind einige Literaturwerte ³⁹ für bei 300 K aufgedampfte Silberschichten aufgetragen. Man bekommt Übereinstimmung für sehr kleine Beschichtungs-raten, ausschließlich (111)-orientierte Kristalle sind vorhanden. Für größere Beschichtungs-raten ist der (100)-Anteil bei einer Schichtdicke von 0,5 μm nicht so groß wie bei den Clustersilberschichten, aber es wird erwähnt, daß für Beschichtungs-raten über 100 nm/s bei einer Schichtdicke von 3,5 μm die Schicht ausschließlich aus (100)-texturieren Kristallen besteht. Über nicht texturierte Anteile wird keine Aussage gemacht.

b) Clustersilber auf Si-(100):

Schichten auf kristallinen Substraten sind bereits deutlich texturiert. In *Abb. 5.3.9* und *5.3.10* sind die (111)-Polfiguren von zwei 1 μm dicken Clustersilberschichten mit unterschiedlichen Beschichtungsrate auf Si-(100) dargestellt. Die zur linken Polfigur gehörende Beschichtungsrate beträgt 36 nm/s (0,29/2200/4,0). Man erkennt den zentralen (111)-Peak und den schwach ausgebildeten Ring der (200)-Reflexe. Die Halbwertsbreiten im ω -Scan sind 15° bzw. 7,5°. Die Empfindlichkeit der Messung nimmt mit wachsendem ψ stark ab, der Volumenanteil der (100)-Textur beträgt 88%.

Die rechte Polfigur zeigt eine deutliche Zunahme der (100)-Textur. Die Beschichtungsrate beträgt nur 4 nm/s, wogegen die Clustergröße (0,29/2200/4,0) nicht geändert war. Die Halbwertsbreite des (200)-Reflexes im (200)- ω -Scan verringerte sich auf 5°. Deutlich zu sehen sind bevorzugte Lagen der Kristalle in der Ebene. Dem Ring sind vier Peaks überlagert, sie gehören den vier Raumdiagonalen (111), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) und ($\bar{1}\bar{1}1$) der (100)-orientierten Elementarzellen. Dies ist ein Anzeichen für beginnende Epitaxie (vgl. ¹⁴⁰).

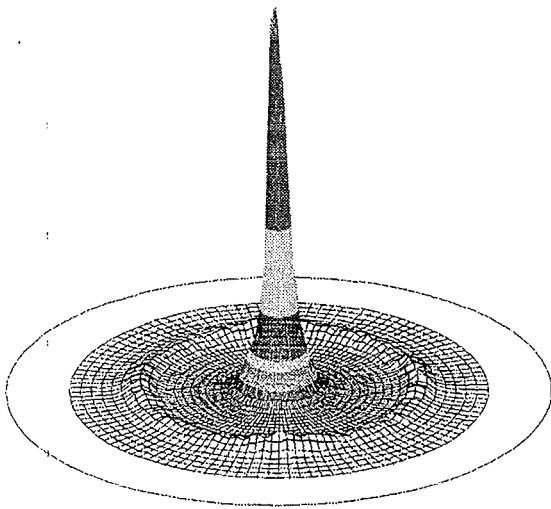


Abb.5.3.9: (111)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(100), $R = 36 \text{ nm/s}$, $\vartheta_s = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

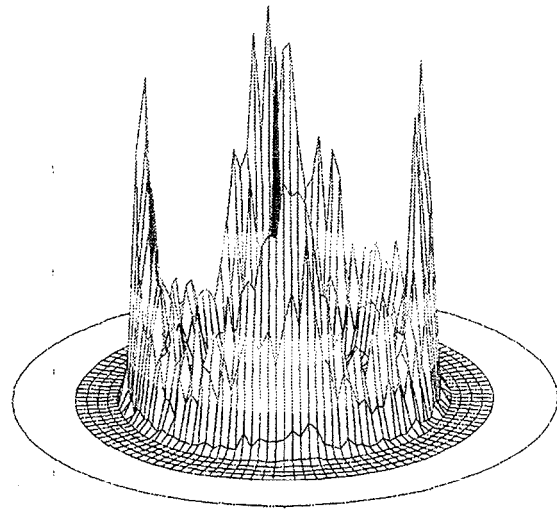


Abb.5.3.10: (111)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(100), $R = 4 \text{ nm/s}$, $\vartheta_s = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Im Gegensatz zum Glassubstrat fällt der (200)-Anteil mit steigender Beschichtungsrate. *Abb. 5.3.11* zeigt das Verhältnis des Volumens, das die (111)-texturierten Kristalle einnehmen, zu dem, das die (100)-texturierten einnehmen. Für Clustersilberschichten auf oxidiertem Silicium gelten die offenen Kreise in *Abb. 5.3.11*. Die Schwankung resultiert aus der unterschiedlichen Dicke der Oxidschicht. Sie tendieren beide in Richtung Glassubstrat (vgl. *Abb.5.3.8*), d. h., der (111)-Anteil in den Schichten steigt und ist mit 12° - 13° leicht texturiert.

Wie schon erwähnt, verbessert sich die (100)-Textur mit abnehmender Beschichtungsrate, die Halbwertsbreiten der ω -Scans sinken von 9° auf 5°. Mit zunehmendem (111)-Anteil verbessert sich auch die (111)-Textur. Für 330 nm/s ist das Volumenverhältnis 1 : 1, beide Texturen haben eine Halbwertsbreite von 9° in den ω -Scans. *Abb.*

5.3.12 zeigt den ω -Scan einer Schicht, die mit 118 nm/s hergestellt wurde. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve beträgt $7,5^\circ$.

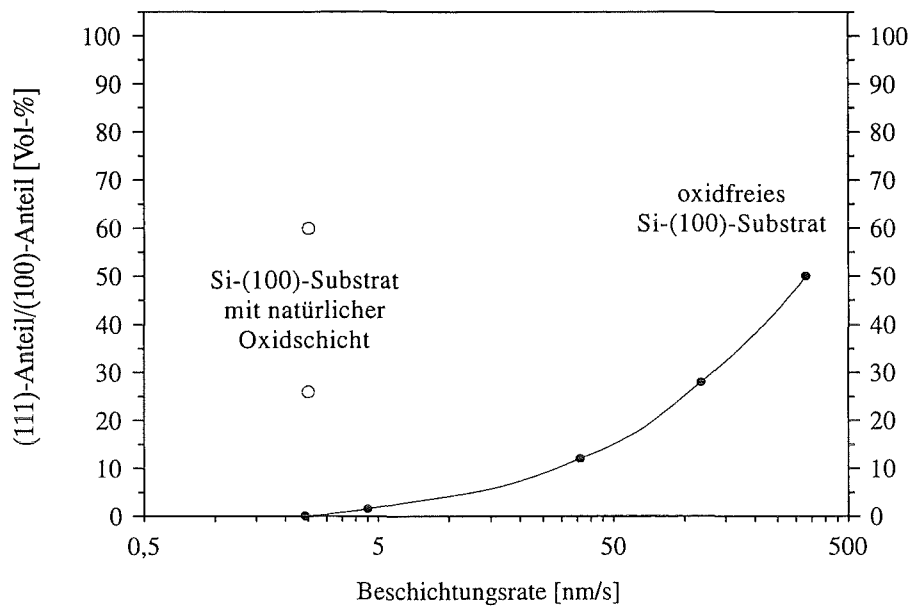


Abb.5.3.11: Verhältnis der Volumina von (111)- zu (100)-texturierten Kristallen in $1,0\ \mu\text{m}$ dicken Silberschichten auf oxidiertem und oxidfreiem Si-(100) in Abhängigkeit der Beschichtungsrate.

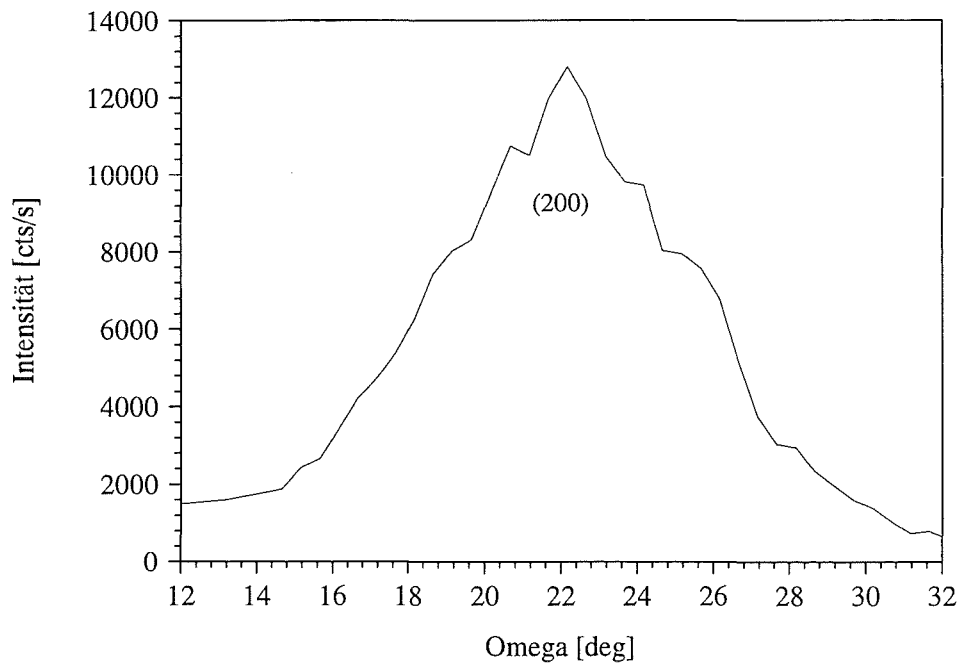


Abb.5.3.12: (200)- ω -Scan einer Clustersilberschicht auf Si-(100). $R = 118\ \text{nm/s}$, $d = 1\ \mu\text{m}$

Der (200)-Anteil kann durch Erhöhen der Schichtdicke größtenteils unterdrückt werden, das hängt jedoch mit der Eindringtiefe des Röntgenstrahles zusammen: Aus den metallographischen Untersuchungen in Kap. 5.3.1 ist bekannt, daß die Schicht in Substratnähe aus feinkristallinen Körnern besteht, ab einer gewissen Schichtdicke jedoch Nadelwachstum aufweist. Es ist anzunehmen, daß der feinkristalline Bereich (111)- und (100)-texturiert ist, während die Nadeln reine (111)-Textur aufweisen¹³⁶.

Ist die Schichtdicke größer als die Eindringtiefe des Röntgenstrahles, wird die Grenzfläche, also die (100)-orientierten Körner, nicht mehr mitgemessen. So kommt es, daß an der Oberfläche einer 12 µm dicken Schicht fast nur (111)-orientiertes Silber mit einer Halbwertsbreite im ω -Scan von 8,5° gemessen wird. An der Rückseite ist nach Abheben der Schicht vom Substrat jedoch zusätzlich die (200)-Textur mit einer Halbwertsbreite von 5° vorhanden.

Abb. 5.3.13 zeigt die 111-Polfigur der Oberseite einer solchen Schicht. Im Vergleich dazu ist in Abb. 5.3.14 die 111-Polfigur einer 6 µm dicken Schicht dargestellt, die bei Substrattemperatur von 400 °C hergestellt wurde. Bei beiden Schichten ist keine (200)-Orientierung erkennbar, durch die hohe Substrattemperatur der zweiten Probe wurde die Kristallisation und das Kornwachstum begünstigt, erkennbar an der geringen Halbwertsbreite des Peaks.

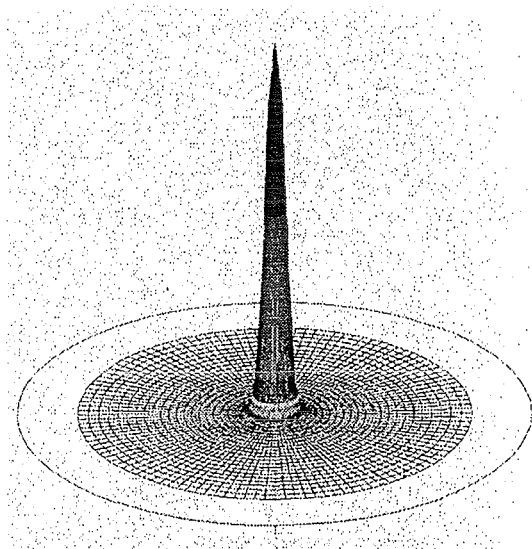


Abb.5.3.13: (111)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(100), R = 2 nm/s, $\vartheta_s = 20$ °C

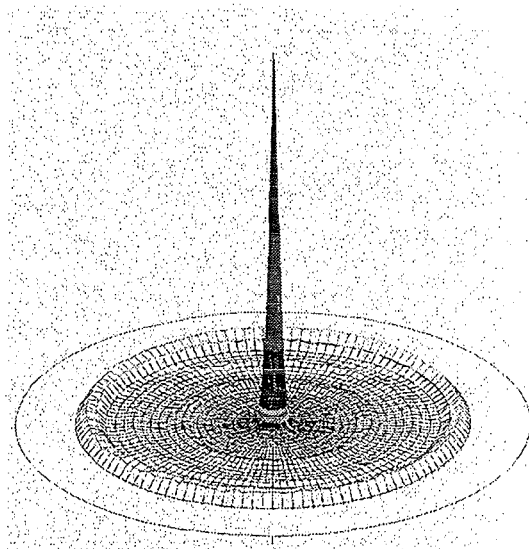


Abb.5.3.14: (111)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(100), R = 2 nm/s, $\vartheta_s = 400$ °C

Der Ring in der zweiten Polfigur entsteht durch die $\{\bar{1}11\}$ -Orientierungen, die zur (111)-Orientierung in einem Winkel $\phi = 70,53^\circ$ stehen. Da die Auflösung mit steigendem ψ sinkt, ist die Höhe der $\{\bar{1}11\}$ -Reflexe viel geringer als die des Hauptpeaks. In der ersten Polfigur ist der Ring nicht sichtbar, weil sie nicht so gut texturiert ist. Dies ist an der großen Halbwertsbreite des Peaks erkennbar. Da die $\{\bar{1}11\}$ -Orientierungen in der Ebene statistisch regellos verteilt sind, wird hier von einer Fasertextur gesprochen.

c) Clustersilber auf Si-(111):

Si-(111) unterstützt die Bildung einer (111)-Textur, die Halbwertsbreiten im ω -Scan liegen unter 2° (s. Abb. 5.5.9). Die (100)-Orientierung wird fast vollständig unterdrückt. Abb. 5.3.15 und 5.3.16 zeigen die Polfiguren einer $0,5 \mu\text{m}$ dicken Clustersilberschicht, die mit der hohen Beschichtungsrate von 330 nm/s hergestellt wurde (0,34/2300/4,0).

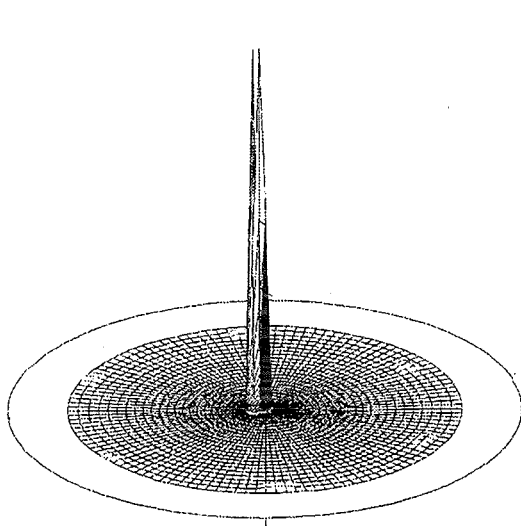


Abb.5.3.15: (111)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(111), $R = 350 \text{ nm/s}$, $\vartheta_s = 20^\circ \text{C}$

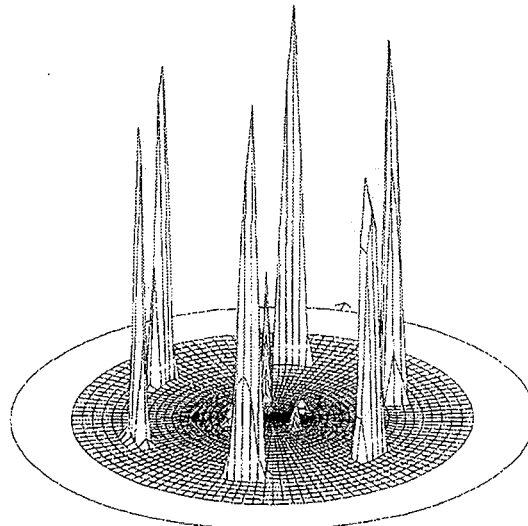


Abb.5.3.16: (200)-Polfigur von Clustersilber auf Si-(111), $R = 350 \text{ nm/s}$, $\vartheta_s = 20^\circ \text{C}$

Wegen der ausgeprägten Textur - die Halbwertsbreite im ω -Scan liegt bei nur noch $0,6^\circ$ - sind sechs einzelne Peaks unter $\phi = 70,53^\circ$ sichtbar; das sind die drei $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ -Orientierungen und die drei $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ -Orientierungen (vgl. Abb. 5.5.3). Im Gegensatz zur Schicht in Abb. 5.3.14 liegt hier Epitaxie vor, d. h., die Kristalle richten sich nach dem Substrat aus und erscheinen in der Polfigur wie ein Einkristall, bloß mit größerer Peakbreite. Ob 180° -Zwillinge vorliegen, kann mit dem angewendeten Meßverfahren nicht gesagt werden.

Die (200)-Polfigur in Abb. 5.3.16 zeigt, daß einige wenige (100)-orientierte Kristalle (mittlerer Peak) vorhanden sind. Die sechs kleinen Peaks unter $\phi = 25,24^\circ$ können den $\{311\}$ -Reflexen zugeordnet werden. Die sechs umliegenden großen Peaks unter $\phi = 54,74^\circ$ sind die (200)-Reflexe der (111)-orientierten Kristalle. Der Anteil der (111)-orientierten Kristalle ist gegenüber den (100)- und (311)-orientierten viel größer als die Peakhöhe vorgibt, weil die Intensität mit zunehmendem ψ abnimmt.

Der Doppelpeak in Abb. 5.3.15 bedeutet, daß ein Teil der Kristalle 90° zur Substratoberfläche ausgerichtet ist, andere sind etwas geneigt. Das hat seinen Ursprung in der Fehlorientierung des Substrates von $3,5^\circ$. Die Kippung der Körner wurde aus der Verschiebung der Maxima in den ω -Scans mit $3,14^\circ$ bis $3,6^\circ$ bestimmt.

In Abb 5.3.17 ist ein ω -Scan des (111)-Reflexes einer Schicht auf Si-(111) dargestellt. Die Beschichtungsrate beträgt 118 nm/s (0,34/2300/4,0). Dieser ω -Scan wurde quer zur Kippung der Körner aufgenommen, somit ist keine Verschiebung erkennbar. Die Halbwertsbreite beträgt 1° .

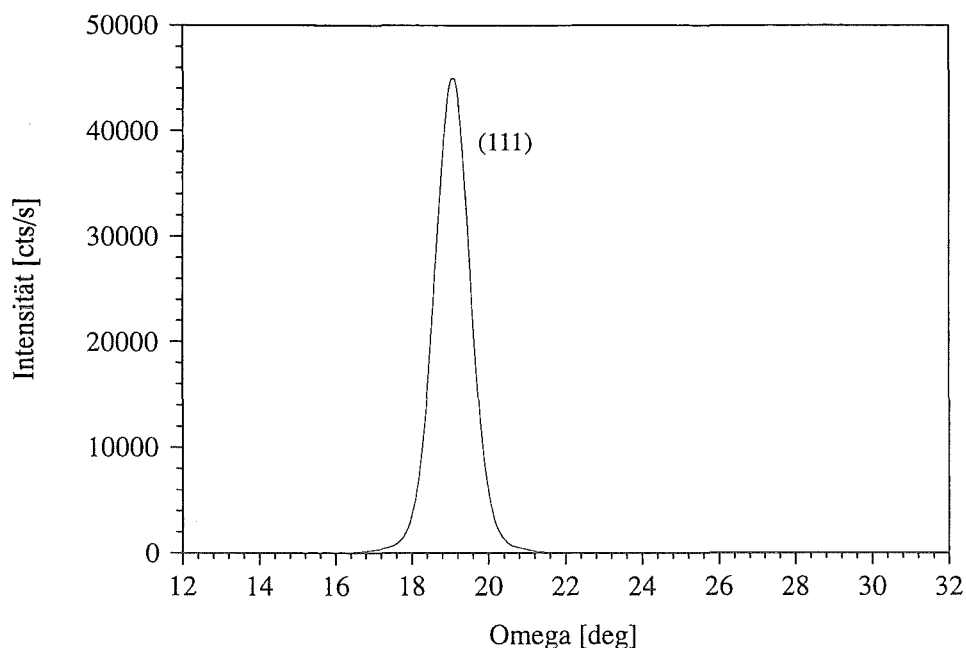


Abb. 5.3.17: (111)- ω -Scan von epitaktischem Clustersilber auf Si-(111). R = 118 nm/s, d = 0,5 μ m

Auch auf Si-(111) existiert eine Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Beschichtungsrate. Abb. 5.3.18 zeigt das Verhältnis des Volumens, das die (111)-texturierten Kristalle einnehmen, zu dem, das die (100)-texturierten einnehmen. Es sind die Verläufe für oxidfreie Substrate und Siliciumsubstrate, deren natürliche Oxidschicht nicht weggeätzt wurde, aufgetragen. Die Schichtdicke betrug 0,5 μ m.

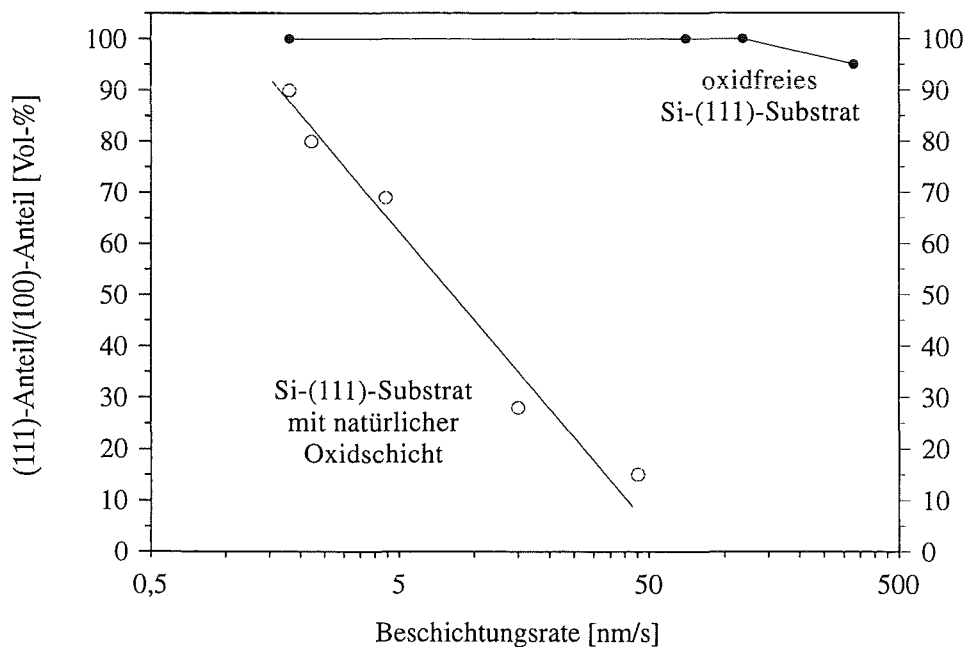


Abb. 5.3.18: Verhältnis der Volumina von (111)- zu (100)-texturierten Kristallen in 1,0 μ m dicken Silberschichten auf oxidiertem und oxidfreiem Si-(111) in Abhängigkeit der Beschichtungsrate.

Bei 350 nm/s sind 5 % (100)-orientierte Kristalle vorhanden (vgl. Mittelpeak in *Abb. 5.3.16*). Die Güte der Epitaxie steigt jedoch mit der Beschichtungsrate. So kommt es, daß sich bei höheren Raten Eigenspannungen aufbauen. Bei Beschichtungsraten über 100 nm/s sind die (111)-Peaks im θ -2 θ -Scan zu kleineren Winkeln verschoben. Grund hierfür ist eine Vergrößerung des Netzebenenabstandes. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für das Vorhandensein von Druckspannungen. Die Dehnung ϵ_z normal zur Oberfläche errechnet sich nach der Braggschen Gleichung aus der neuen Lage θ_{ES} des (111)-Peaks:

$$\epsilon_z = 1 - \frac{\sin \theta_{Soll}}{\sin \theta_{ES}}$$

Unter Annahme eines ebenen Spannungszustandes errechnen sich die Eigenspannungen σ_{ES} und die Dehnung $\epsilon_{x,y}$ parallel zur Oberfläche folgendermaßen ^[41]:

$$\sigma_{ES} = -\frac{E}{2 \cdot \nu} \cdot \epsilon_z, \quad \epsilon_{x,y} = \frac{1-\nu}{E} \cdot \sigma_{ES}$$

Mit: E = Elastizitätsmodul
 ν = Querkontraktionszahl

Die Eigenspannungen errechnen sich zu -300 N/mm², was bedeutet, daß die Schicht unter Druck steht.

Vergleicht man die (111)-Ebenen von Silicium und Silber, erkennt man, daß sich die Lage der Atome zueinander nach jedem vierten Silberatom und jedem dritten Siliciumatom wiederholt (s. *Abb. 5.3.19*).

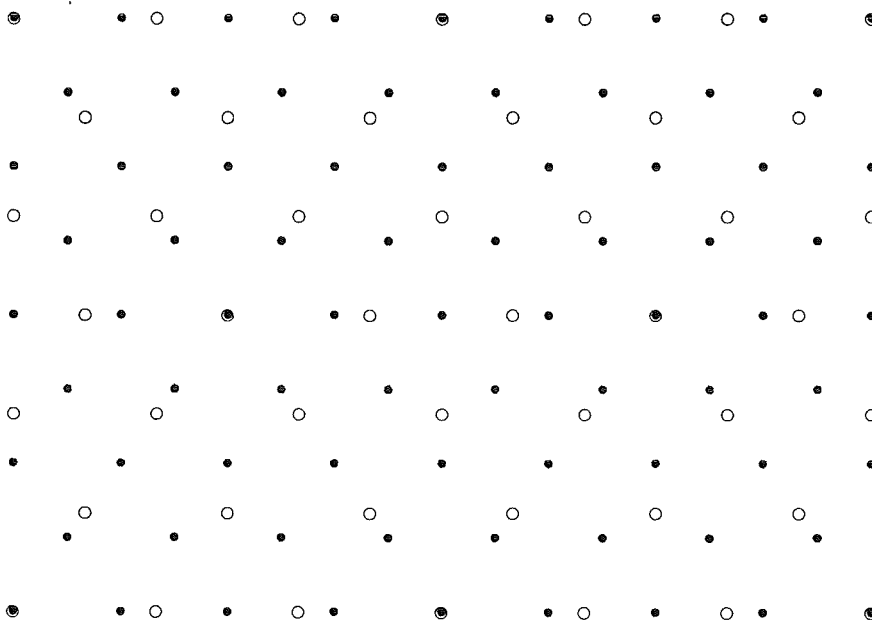


Abb. 5.3.19: Schematische Draufsicht der epitaktischen Ag(111)/Si(111)-Gitterebenen (Punkte: Silber; Kreise: Silicium)

Der Abstand des jeweils vierten Siliciumatoms vom ersten ist nur 0,3 % kleiner als der des fünften Silberatoms ⁴²⁾. Diese Abweichung ist vergleichbar mit der aus den θ -Werten errechneten Dehnung $\epsilon_{x,y} = -0,26$ %. Die Silberschicht muß demnach um 0,3 % zusammengedrückt werden; dabei entstehen die Druckeigenspannungen. Bei dickeren Schichten ($> 20 \mu\text{m}$) kann es sogar passieren, daß durch die hohe Schubspannung das Substrat zerstört wird.

Epitaxie herrscht nur in dem substratnahen Teil der Schicht, dort wo feinkristalline Körner zu beobachten sind. Die Nadeln weisen nur eine (111)-Fasertextur auf, d. h., die (111)-orientierten Kristalle sind in der Ebene statistisch regellos verteilt. Die Bildung von Eigenspannungen erfolgt deshalb auch nur in dem feinkristallinen Teil der Schicht. Im Bereich des Nadelwachstums liegen keine Eigenspannungen vor. Das führt dazu, daß sich die durch die hohen inneren Spannungen abgeplatzten Schichten stark wölben.

Die natürliche Oxidschicht auf dem Siliciumsubstrat verschlechtert die Bedingungen für epitaktisches Aufwachsen bei Raumtemperatur. Die Schichten wachsen bei kleinen Beschichtungsrate epitaktisch auf, mit zunehmender Beschichtungsrate steigt jedoch der (100)-Anteil der Körner. Dabei verschlechtert sich auch die Textur. Dieses Ergebnis ist bereits von Schichten auf Glas bekannt (vgl. *Abb. 5.3.8*).

Die Polfigur einer epitaktischen Clustersilberschicht auf Si-(111) mit einer natürlichen Oxidschicht ist in *Abb. 5.3.20* dargestellt. Es handelt sich dabei um die (200)-Polfigur, die Beschichtungsrate betrug 2 nm/s. Sehr gut erkennbar ist, daß der Ring der $\{111\}$ -Orientierungen nicht mehr in sechs, sondern in 12 Peaks unterteilt ist. Die Schicht besteht also aus Zwillingen, die jeweils 90° um die ϕ -Achse (vgl. *Abb. 5.3.6*) gedreht liegen. Die Kristalle haben auf oxidiertem Silicium anscheinend mehr Freiheitsgrade.

Die 90° -Zwillinge verschwinden beim Tempern über 500°C , und es sind nur noch sechs Peaks auf dem Ring übrig (s. *Abb. 5.3.21*). Die wenigen (100)-orientierten Kristalle sind noch immer vorhanden (mittlerer Peak).

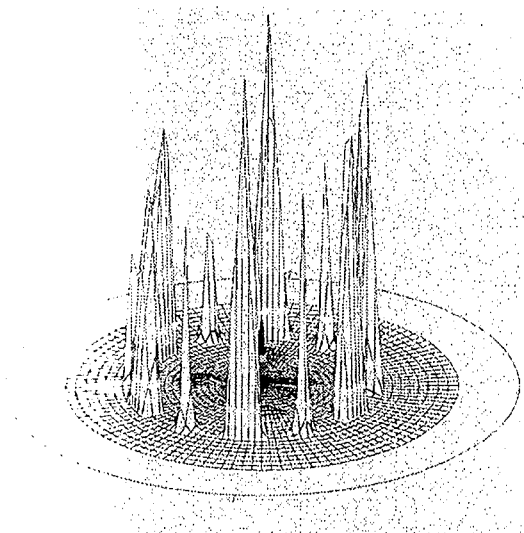


Abb. 5.3.20: (200)-Polfigur von Clustersilber auf oxidiertem Si-(111), $R = 2 \text{ nm/s}$, $\vartheta_s = 20^\circ\text{C}$

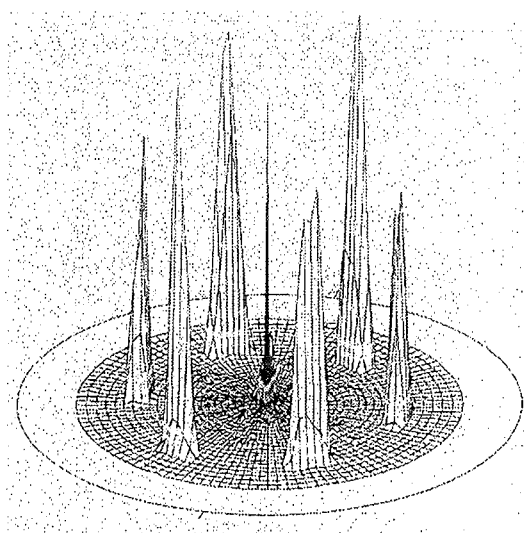


Abb. 5.3.21: (200)-Polfigur der bei 500°C getemperten Probe aus *Abb. 5.3.20*

Obwohl Clustersilber auf Si-(111) epitaktisch aufwächst, liegt kein Einkristall vor. Hierfür wären viel höhere Substrattemperaturen erforderlich.

Es ist von großem Interesse, unter welchen Bedingungen mit konventionellen Beschichtungsverfahren ebenso gute Schichten hergestellt werden können. Park et al.⁴³⁾ haben epitaktische Silberschichten mittels Molekularstrahl Epitaxie (MBE) aufgedampft, allerdings bei einer Substrattemperatur von 350 - 400 °C. Nason et al.⁴⁴⁾ und Tochitsky et al.⁴⁵⁾ gelang es mittels teilweise ionisiertem Molekularstrahl (PIB) bei Raumtemperatur epitaktische Silberschichten herzustellen, die Beschleunigungsspannungen lagen zwischen 0,6 und 5 kV. In dieser Arbeit wurden 0,5 µm dicke Silberschichten auf Si-(111) bei Raumtemperatur gesputtert (Balzers Union, MED 010) und aufgedampft (vgl. Kap. 3.3).

Die Abbildungen 5.3.22 und 5.3.23 zeigen beispielhaft Polfiguren einer gesputterten Schicht, die Beschichtungsrate betrug 1 nm/s. Sofort erkennbar sind die großen Halbwertsbreiten der Peaks und die daraus resultierende schlechte Textur im Vergleich zu den Clusterschichten (vgl. Abb. 5.3.15 bzw. 5.3.16). In diesem Zusammenhang sinkt die Intensität der Reflexe auf ungefähr 5 % von der, die bei Clusterschichten erreicht wird. Hinzu kommen noch Anteile von höherwertigen Orientierungen (s. Abb. 5.3.23).

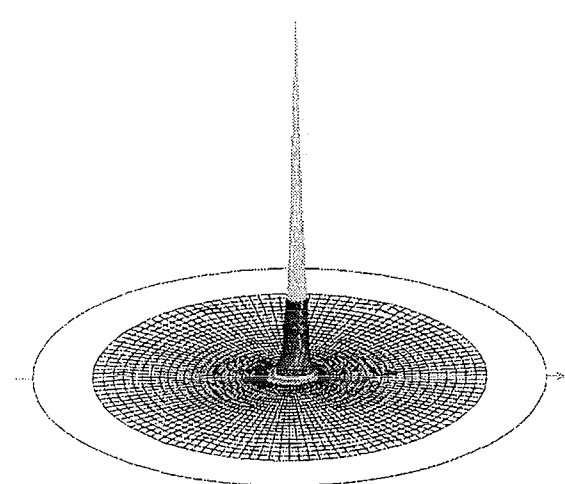


Abb.5.3.22: (111)-Polfigur gesputtertem Silber auf Si-(111), R = 1 nm/s, $\vartheta_s = 20^\circ\text{C}$

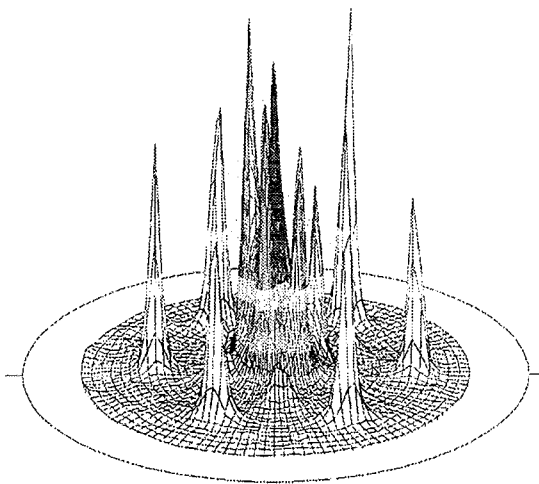


Abb.5.3.23: (200)-Polfigur gesputtertem Silber auf Si-(111), R = 1 nm/s, $\vartheta_s = 20^\circ\text{C}$

Bei beiden Beschichtungsverfahren ist wieder ein Doppelpack in den (111)-Polfiguren zu sehen. Wegen der schlechten Textur der gesputterten Probe verschwimmen die beiden Peaks. Dies ist der Beweis dafür, daß das Auftreten eines Doppelpacks kein Effekt der Cluster oder des Clusterstrahles ist.

Als letzte Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich eine Änderung des Einfallswinkels auf die Schichtstruktur auswirkt. Dazu wurde oxidfreies Silicium beispielhaft unter einem Einfallswinkel von 45° mit Clustern beschichtet. Die Polfiguren der Schicht auf Si-(111) sind in den Abbildungen 5.3.24 und 5.3.25 dargestellt. Der Clusterstrahl kam aus 45° in Pfeilrichtung.

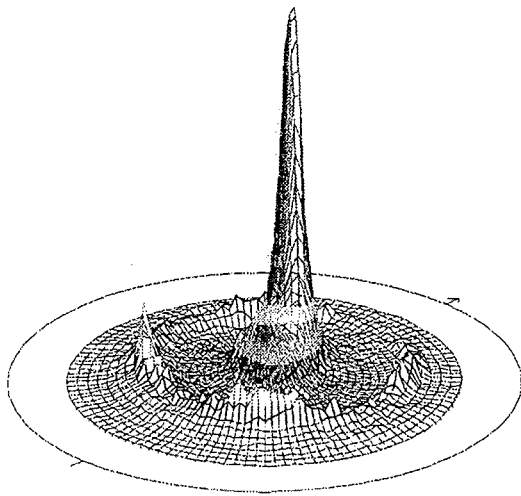


Abb. 5.3.24: (111)-Polfigur von Clustersilber
(Einfallswinkel 45° aus Pfeilrichtung)
R = 3 nm/s, d = 3 μm

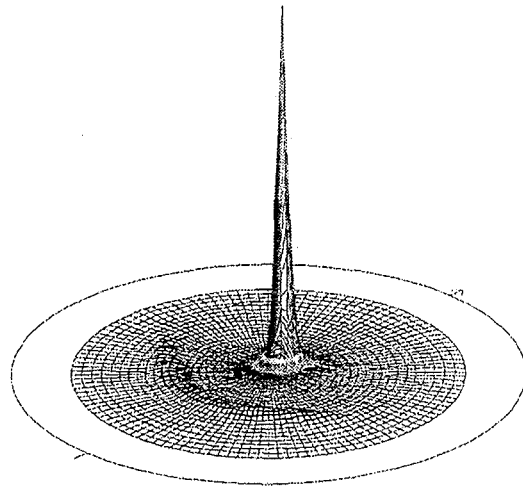


Abb. 5.3.25: (200)-Polfigur von Clustersilber
(Einfallswinkel 45° aus Pfeilrichtung)
R = 3 nm/s, d = 3 μm

Der Großteil der Kristalle orientiert sich weder nach dem Substrat noch nach dem einfallenden Materialstrom, sondern ist 15° bis 20° in Strahlrichtung geneigt. Es sind ungefähr doppelt so viele (100)-orientierte wie (111)-orientierte Kristalle vorhanden. Nur ein kleiner Teil wächst wie gehabt substratorientiert auf. Ob die Kristalle sich dabei an der Oberfläche oder am Substrat orientieren, kann wegen der großen Halbwertsbreite der Peaks nicht eindeutig gesagt werden.

Unterschiede zum (100)-orientierten Substrat wurden nicht festgestellt. Es ist jedoch noch offen, unter welchem Neigungswinkel die Nadeln stehen.

5.4 Mechanische Eigenschaften

5.4.1 Härte

Die Härte eines Werkstoffes wird als sein Widerstand gegen Eindringen eines härteren Festkörpers unter Einwirkung einer ruhenden Kraft definiert. Bei der Härtemessung nach Vickers besteht der Eindringkörper aus einer Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136°. Er wird mit der Kraft F in das zu prüfende Werkstück eingedrückt. Im Idealfall erhält man einen quadratischen Eindruck mit der Diagonallänge B . Die Maßzahl MZ der Vickershärte HV ist proportional zu dem Verhältnis der Kraft zur Eindruckoberfläche ^[46]:

$$MZ = \frac{2 \cdot F}{B^2} \cdot \cos 22^\circ \cdot 0,102 \text{ mm}^2/\text{N}$$

Die Angabe der Vickershärte folgt in der Form $MZ HV_p$. Die Kraft F wird in kp angegeben.

Zur Messung der Mikrohärtigkeit von Clustersilberschichten wurden senkrechte Schnitte angefertigt und poliert. Auf diesen Flächen wurde senkrecht zur Oberfläche die Härte gemessen. Bei dieser Methode kann man sicher sein, daß das Substrat nicht mitgemessen wird. *Abb. 5.4.1* zeigt einen typischen Vickershärteeindruck in Clustersilber, die Last betrug 10 p ($HV_{0,01}$).

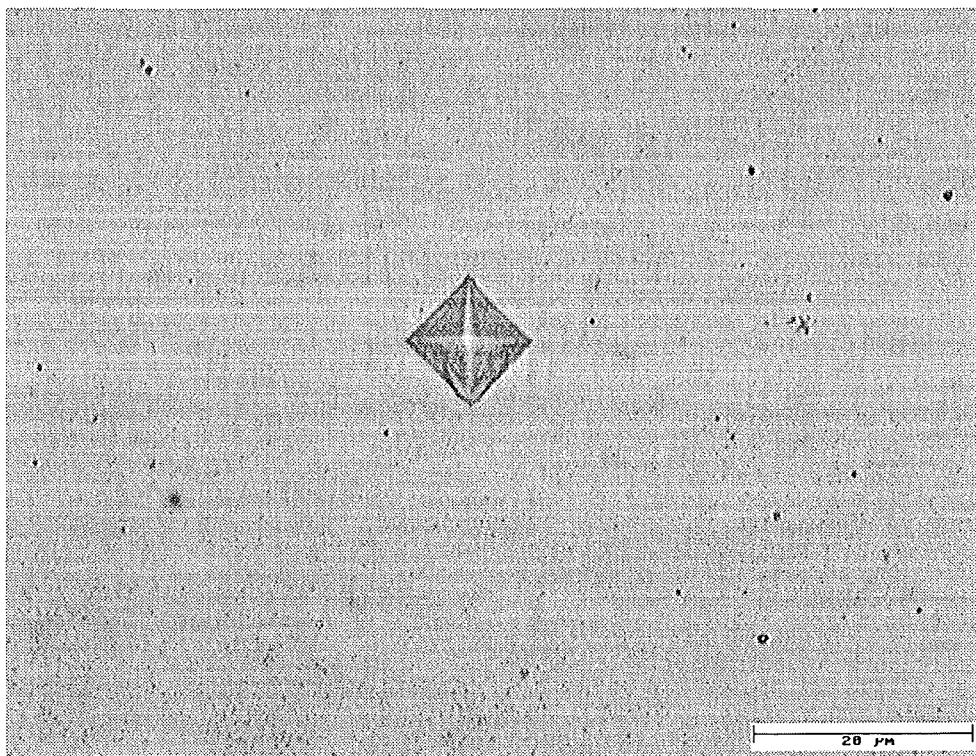


Abb. 5.4.1: Vickershärteeindruck im Bereich des Nadelwachstums von Clustersilber, $HV_{0,01} = 132$

Die Härte von feinkörnigem Clustersilber beträgt $HV_{0,01} = 60$, im Bereich des Nadelwachstums liegt sie bei 130. Dieses Ergebnis stimmt mit der höheren Zugfestigkeit der dicken Probe in Kap. 5.4.2 überein.

Es ist bekannt, daß die Härte in der Zone T (s. Kap. 5.3.1) das zwei- bis dreifache der Härte von geglühtem Bulkmaterial beträgt^[36]. Vickershärten von 27 an geglühtem und 100 an galvanisch abgeschiedenem Silber werden in der Literatur^[47] erwähnt. Das galvanische Silber hat einen höheren elektrischen Widerstand; es ist anzunehmen, daß ebenfalls feinkörniges Gefüge vorliegt.

5.4.2. Zugfestigkeit

Zugverfestigungskurven enthalten eine Aussage über das Verhalten einer Probe unter einachsiger, momentfreier, kontinuierlich ansteigender Zugbeanspruchung. Die Zugfestigkeit ist die maximal erreichte Kraft bezogen auf den Ausgangsquerschnitt, die Bruchdehnung ist die maximal erreichte Dehnung. Der Elastizitätsmodul ist als Steigung der Kurve im elastischen Bereich definiert.

Die Zugproben sind so dimensioniert, daß sie den Flachproben nach DIN 50 125 ähneln. Die Probenbreite beträgt 10 mm, die Kopfbreite 15 mm und die Versuchslänge 40 mm. Die Zugproben aus Clustersilber wurden mit Hilfe einer aufgelegten Maske hergestellt und unter Isopropanol von Glassubstraten oder Siliciumwafern abgehoben. Die Dicke der Proben variierte von 0,8 μm bis 6,7 μm .

In *Abb. 5.4.2* sind zwei typische Verfestigungskurven von Clustersilberfolien mit einer Dicke von 1,1 bzw. 6,7 μm dargestellt.

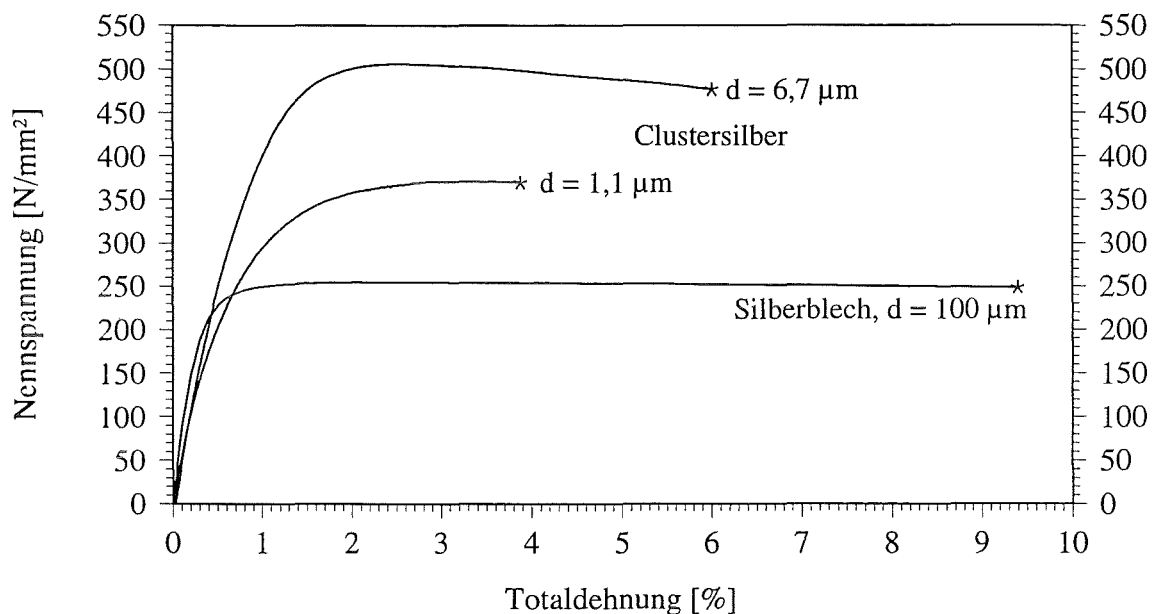


Abb. 5.4.2: Zugverfestigungskurven von Silberfolien unterschiedlicher Dicke

Die Beschichtungsrate betrug 2 nm/s (0,25/2200/5,0). Das bedeutet, daß gemäß *Abb. 5.3.3* die dünne Probe feinkristallin ist, wogegen die 6,7 μm dicke Probe zu 70 % aus Nadeln besteht. Die dritte Kurve zeigt die Verfestigung eines gewalzten Silberbleches der Dicke 100 μm . Der Probenbruch ist durch * gekennzeichnet.

Der E-Modul liegt für die Clustersilberproben bei 70 000 N/mm², der Literaturwert schwankt zwischen 71 000 N/mm² ⁴⁷⁾ für gegläute Proben und 81 000 N/mm² ⁴⁸⁾ für kaltverfestigtes Silber. Der E-Modul des Silberbleches ist 81 300 N/mm². Die gemessenen Werte besitzen eine gewisse Unsicherheit, weil die Dehnung nicht direkt an der Zugprobe gemessen werden kann, sondern aus der Längenänderung der gesamten Probe bestimmt wurde. Hinzu kommt daß die Verfestigungskurve im elastischen Bereich nicht linear ist, d. h., der E-Modul ändert sich mit zunehmender Last. Diese Ergebnisse stimmen mit Messungen von McKeown et al. überein ⁴⁹⁾.

Die Zugfestigkeit der dickeren Clustersilberprobe beträgt 508 N/mm², die der dünnen Probe 370 N/mm². Das Silberblech liegt mit einer Zugfestigkeit von 255 N/mm² im typischen Bereich der kaltverformten Proben. In der Literatur werden Zugfestigkeiten für Silber von 135 - 182 N/mm² genannt ⁴⁸⁾. Hohe Zugfestigkeiten von 566 N/mm² werden durch Recken erreicht ⁴⁹⁾.

Die hohe Zugfestigkeit der dicken Clusterprobe läßt sich mit den oben angesprochenen metallographischen Ergebnissen erklären. Wie in Kap. 5.3.1 gezeigt, entspricht der

Bereich des Nadelwachstums in Clustersilberschichten der Zone T im Thornton-Diagramm ¹³⁶⁾. Diese Zone ist charakterisiert durch eine hohe Versetzungsdichte und einen hohen Widerstand gegen Versetzungsbewegung. Daraus resultiert die hohe Zugfestigkeit ebenso wie die hohe Härte in Kap. 5.4.1.

Die Verfestigungskurve der dicken Clusterprobe ist typisch für kubisch flächenzentrierte reine Metalle, u. a. auch Silber ¹⁴⁶⁾. Der Nennspannungsabfall nach Erreichen der Zugfestigkeit ist auf die Lokalisierung der plastischen Verformung in der Einschnürzone und des dadurch verringerten wahren Querschnittes zurückzuführen. Deshalb ist mit wachsender Einschnürung eine kleinere Nennspannung erforderlich. Die geringe Bruchdehnung bei der dünneren Clustersilberprobe ist vermutlich ein Größeneffekt. Die Probe bricht ohne Einschnürung.

Das Silberblech zeigt dagegen fast ideal plastisches Verhalten. Der Bereich der plastischen Verformung ist über die gesamte Probenlänge verteilt, eine Einschnürung, die den Bruch der Probe zur Folge hat, bildet sich erst recht spät. Für Silber werden Bruchdehnungen von über 50 % genannt ¹⁴⁸⁾.

Bei sämtlichen Zugproben tritt kein idealer Gleitbruch unter 45 ° auf, sondern ein zweidimensionaler Kegel-Tassenbruch in der Einschnürzone.

5.4.3. Haftfestigkeit

Die Haftung von Schichten auf ihrem Substrat ist eines der großen Probleme in der Beschichtungstechnologie. Bei der Anwendung von Beschichtungen ist für eine lange Lebensdauer eine gute Haftung erforderlich. Zur Untersuchung der Haftfestigkeit von Dünnschichten gibt es die unterschiedlichsten Meßmethoden: Die gängigsten Methoden sind ¹⁵⁰⁾ Stirnzug-, Scher-, Abschälversuch und der Scratch-Test. Bei allen Haftfestigkeitsmessungen wird eine Last soweit erhöht, bis die Schicht-Substrat-Bindung versagt. Die Last am Punkt des Versagens wird kritische Last genannt. Die Quantifizierung der Haftfestigkeit bereitet allerdings sehr große Schwierigkeiten ¹⁵¹⁾.

Wegen des geringen apparativen Aufwandes wurde in dieser Arbeit die Stirnzug-Methode gewählt ^{152, 153)}. Dabei wurden Messingstempel mit einer Kreisfläche von 80 mm² auf die Schichten aufgeklebt und senkrecht abgehoben. Um das Meßergebnis nicht durch Querkräfte zu verfälschen, besitzen die Stempel eine quasikardanische Aufhängung. Die Zugkraft wurde mit einem Piezokristall aufgenommen, verstärkt und auf einem Schreiber festgehalten. Aus der auftretenden Maximalkraft errechnet sich die kritische Last.

Die Stempel wurden mit Epoxidharz (UHU Endfest 300) aufklebt. Dieser Kleber erzielt beste Ergebnisse bei der Benetzung der glatten Clustersilberschichten. Die Stempel wurden vor dem Aufbringen des Klebers auf ca. 50 °C aufgeheizt, so daß das Harz dünnflüssig wurde und homogen verstrichen werden konnte. Die Verbindung Kleberschicht versagt bei einer kritischen Last im Bereich von 5 - 6 N/mm², vereinzelt wurde jedoch frühzeitiges Versagen bei 3,5 N/mm² beobachtet. Damit ist der Meßbereich nach oben begrenzt, für die Untersuchung der Haftung von Silberschichten ist er dennoch ausreichend.

Die Dicke der untersuchten Schichten beträgt 0,5 µm. Die Streuung der Meßdaten ist groß, Abweichungen von 50 % sind normal. Ein Teil der Streuung ist auf die Meßmethode zurückzuführen, weil die Schichtdicke und die Klebfläche nicht immer exakt

gleich sind. Die großen Abweichungen resultieren aus Fehlern an der Grenzschicht, die als Schwachstellen den Riß und somit das Ablösen der Schicht einleiten.

Die durchschnittliche kritische Last bei Haftungsmessungen auf Glas und oxidiertem Silicium liegt um 1 N/mm^2 . Die Schichten lassen sich problemlos vom Substrat abziehen. Bei Verwendung von oxidfreiem Si-(100) (vgl. Kap. 4.3) ist nur eine Steigerung auf $1,5 \text{ N/mm}^2$ zu beobachten, auf oxidfreiem Si-(111) liegt die kritische Last wegen Epitaxie (vgl. Kap. 5.3.2) jedoch bei $2,9 \text{ N/mm}^2$. Die letztgenannten Schichten sind nicht mehr mittels Klebestreifen (Tesa-Film) abzuheben. Eigens aufgedampfte (vgl. Kap. 3.3) ebenso wie gesputterte (Balzers Union, MED 010) Silberschichten auf Glas und oxidiertem Silicium zeigen keine höhere Haftfestigkeit.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur ergab für Clustersilberschichten erst bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ eine merkliche Verbesserung auf $2,5 \text{ N/mm}^2$ für oxidfreies Si-(100). Die Schichten sind dann allerdings nicht mehr glänzend. Die hohe Haftung von Clustersilber auf Si-(111) wird dagegen schon bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $2,6 \text{ N/mm}^2$ und bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $1,4 \text{ N/mm}^2$ verringert. Grund dafür sind die zunehmenden Druckeigenspannungen (vgl. Kap. 5.3.2), die die Haftung schwächen. Die höchste Haftfestigkeit auf Glas und oxidiertem Silicium wird mittels Sputtern (Leybold Z 700) mit 100 V Biasspannung und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur erreicht. Die kritische Last liegt hier durchschnittlich bei $2,7 \text{ N/mm}^2$. Diese Erhöhung ist hauptsächlich auf Ionenbeschuß zurückzuführen¹⁵⁴.

Die geringe Haftung von Silber auf Silicium ist allgemein bekannt. Neben der schlechten Korrosionsbeständigkeit ist dieses ein Grund dafür, daß besser haftende Goldschichten zur Anwendung kommen. Auch der große Einfluß von Oxidzwischen-schichten ist aus der Literatur bekannt: Versuche von Kikuchi et al. mit aufgedampften Silberschichten zeigen, daß oxidierte Siliciumwafer mit Oxidschichten dicker als 50 nm Haftfestigkeiten wie auf Glas erwarten lassen¹⁵⁵. Nach ihren Angaben wird eine Verdoppelung der Haftfestigkeit schon bei einer Verringerung der Oxidschicht auf 5 nm erreicht, auf oxidfreiem Substrat sogar eine Vervierfachung.

Eine gängige Technologie zur Haftungsvermittlung besteht im Aufdampfen von Chromzwischen-schichten; denn Chrom zeigt auch auf Oxiden eine hohe Haftung. Die Chromschichten werden in der Schleusen-kammer der Clusterstrahlanlage aufgedampft (vgl. Kap. 3.3) und unmittelbar folgend in der Beschichtungskammer mit Clustersilber beschichtet.

Die so erzielten Chromschichten weisen zwar mit $2,5 \text{ N/mm}^2$ auf Glas und $5,5 \text{ N/mm}^2$ auf oxidiertem Silicium sehr gute Haftung auf, aber die Schwachstelle liegt in der Silber-Chrom-Bindung. Haftfestigkeiten über $3,5 \text{ N/mm}^2$ können mit Chrom- und Chrom/Kupfer-Zwischenschichten nicht erreicht werden.

Der Grund für die Haftverbesserung durch Chromzwischen-schichten liegt in der Fähigkeit von Chrom, Siliciumatome zu substituieren. Die Atomradien von Chrom und Silicium im Kristallgitter unterscheiden sich nur um $8,5 \%$. Somit entsteht in der Grenzfläche eine "feste Lösung" von Chrom in Silicium (keine Verbindung), also ein Mischkristall. Silberatome können wiederum Chromatome substituieren. Diffusion an der Grenzschicht tritt allerdings erst bei Substrattemperaturen über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf¹⁵⁶. Die höhere Haftfestigkeit von Silber auf Chrom bei Raumtemperatur ist eher auf die fehlende Oxidschicht zurückzuführen.

Abschließend läßt sich sagen, daß bezüglich der Haftfestigkeit keine Vorteile für die Clusterbeschichtung erkennbar sind. Gegenteilige Auffassungen werden in der Literatur

vertreten ^{44, 45}. Diese Effekte sind jedoch nicht auf die Cluster zurückzuführen, sondern auf den Einfluß der bei der Beschichtung mitwirkenden beschleunigten Ionen.

5.5. Optische Eigenschaften

In Kap. 5.2.1 ist dargestellt, daß sich die Anfangsstadien von aufgedampften Schichten und von Clustersilberschichten unterscheiden. Es wird erwartet, daß diese Schichten auch unterschiedliches Transmissionsvermögen zeigen.

Dazu wurden dünne Silberschichten in einem Spektralbereich von Ultraviolett (190 nm) bis Infrarot (1092 nm) in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Als Substrat wurde hochtransmittierendes Quarzglas (Suprasil 1) verwendet. Die Untersuchungen wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 2) durchgeführt.

Abb 5.5.1 zeigt die Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Werte an den Kurven weisen auf die Schicht- bzw. Bulkdicke hin (vgl. Kap. 5.2.1).

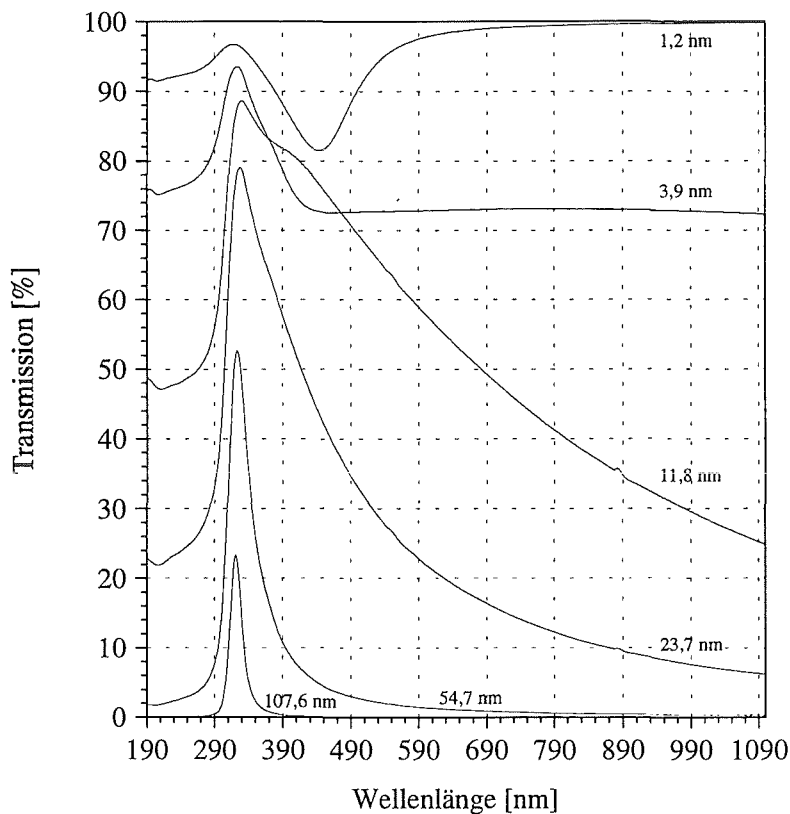


Abb. 5.5.1: Transmission von Clustersilberschichten unterschiedlicher Dicke in Abhängigkeit der Wellenlänge

Die charakteristische Durchlässigkeitsbande bei 320 nm trennt die Gebiete verschiedener Absorptionsmechanismen voneinander ⁴⁸. Das breite Absorptionskontinuum im sichtbaren Bereich (380 - 780 nm) und im IR (> 780 nm) wird durch freie Leitungselektronen bestimmt. Die Absorptionsbanden im UV (< 380 nm) werden durch die gebun-

denen Elektronen bestimmt. Sie entstehen durch Übergänge vom besetzten Leitungsband zum nächst höheren leeren. Die Absorptionsbande um 210 nm (Transmissionsminimum) entspricht dem Übergang $5s \rightarrow 5p$. Die Durchlässigkeitsbande wird mit zunehmender Schichtdicke schmaler und kleiner. Die maximale Transmission bei einer Dicke von 40 nm beläuft sich noch auf 64 %.

Das Transmissionsminimum um 442 nm der 1,2 nm dicken Schicht beruht auf anomaler Absorption. Diese kann weder durch den Mechanismus der freien oder gebundenen Elektronen erklärt werden noch anhand von Übergängen im isolierten Atom. Die anomalen optischen Eigenschaften sind typisch für dünne Schichten. Sie sind durch die Struktur der Schichten bestimmt; denn die Körnigkeit verkleinert die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen. In diesem Bereich können Abweichungen allenfalls bei unter verschiedenen Bedingungen aufgewachsenen Schichten auftreten. Verschiedene Ausgangsparameter zeigen keine Unterschiede; es wird jedoch eine Verschiebung des Transmissionsminimums mit zunehmender Schichtdicke nach 500 nm beobachtet. Diese Verschiebung ist für konventionelle Silberschichten aus der Literatur bekannt¹⁵⁷⁾.

Mittels Transmissionsmessungen lassen sich auch Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit der Schichten machen. *Abb. 5.5.2* zeigt dieselben Proben wie in *Abb. 5.5.1* nach einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur an Luft.

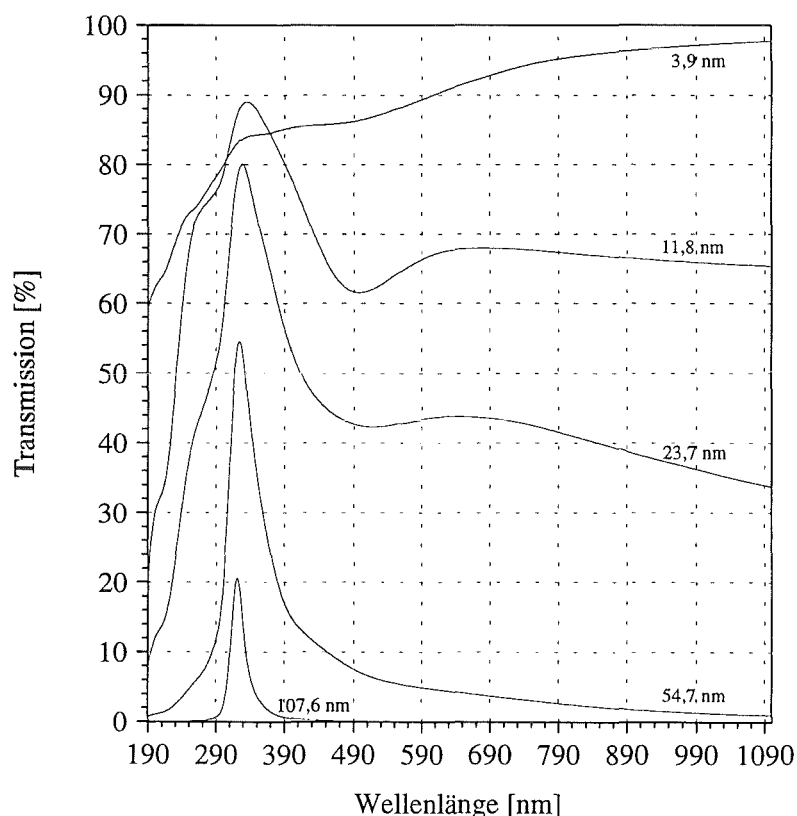


Abb. 5.5.2: Transmission von Clustersilberschichten unterschiedlicher Dicke in Abhängigkeit der Wellenlänge, nach 1 Jahr Lagerung an Luft

Es ist bemerkenswert, daß in dieser Zeit kaum Veränderungen eingetreten sind. Lediglich die Transmission im IR und im UV ist bei den dichten und homogenen Schichten ab 11,8 nm etwas gestiegen, und die Transmissionsmaxima haben sich leicht geändert. Die 3,9 nm dicke Schicht erfährt einen Einbruch in der Durchlässigkeit im UV, Gründe hierfür könnten Korrosion oder Strukturveränderungen der porösen Schicht sein. Die 1,2 nm dicke Schicht ist zerstört worden.

Vergleicht man diese Werte mit den aufgedampften Silberschichten aus Kap. 5.2.1, erkennt man nur Abweichungen für die 3,9 und die 11,8 nm dicke Schicht im Bereich der anomalen Absorption (s. Abb. 5.5.3). Auch hier tritt die Verschiebung des Transmissionsminimums zu höheren Wellenlängen mit zunehmender Schichtdicke auf.

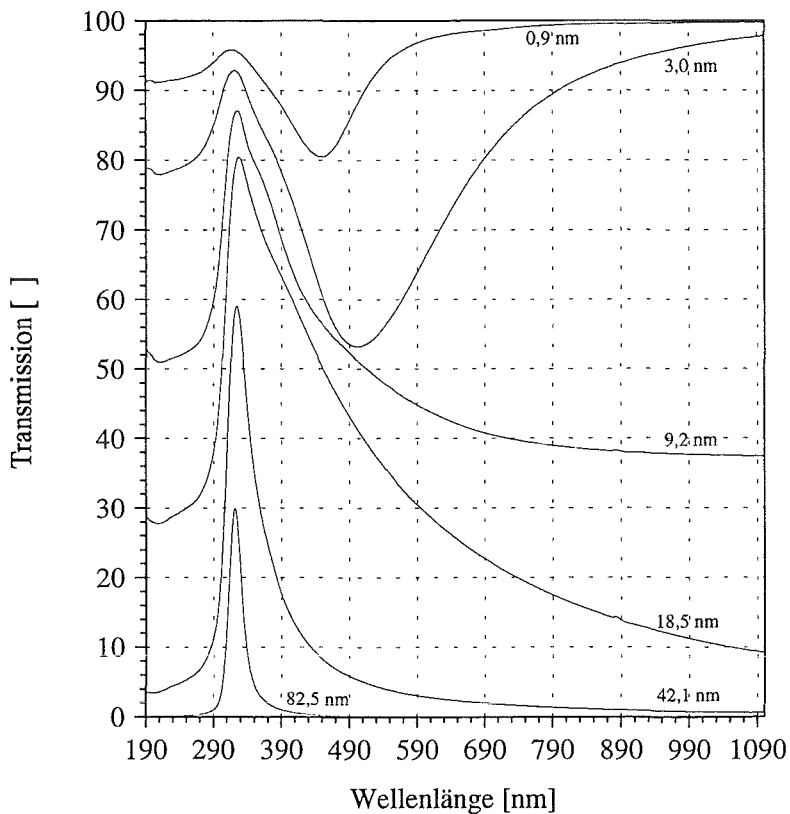


Abb. 5.5.3: Transmission von aufgedampften Silberschichten unterschiedlicher Dicke in Abhängigkeit der Wellenlänge

Aus Abb. 5.2.7 ist bekannt, daß der Percolation Threshold von aufgedampften Schichten bei größerer Schichtdicke auftritt als bei Clustersilber. Dies ist der Grund für das unterschiedliche Verhalten im Gebiet der anomalen Absorption.

Neben der Transmission ist die Reflexion eine weitere Größe, die das optische Verhalten der Silberschichten bestimmt. Die Reflexion an dünnen, optisch nicht dichten Schichten zu messen, wäre nicht zweckmäßig, da die Transmissionsmessungen wesentlich aussagekräftiger sind. Deshalb wurde nur die Reflexion von optisch dichten Clustersilberschichten gemessen. Diese Messungen erfolgten freundlicherweise von Dr. E. Hacker bei der Firma Jenoptik Technologie GmbH in Jena.

Um eine möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, wurde zur Messung ein von einem Referenzstandard unabhängiges Meßverfahren (Strong-Reflektometer, R²-Messung) genutzt. *Abb. 5.5.4* zeigt den Reflexionsverlauf einer 0,5 µm dicken Clustersilberschicht (0,29/2200/5,0) im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 2 µm.

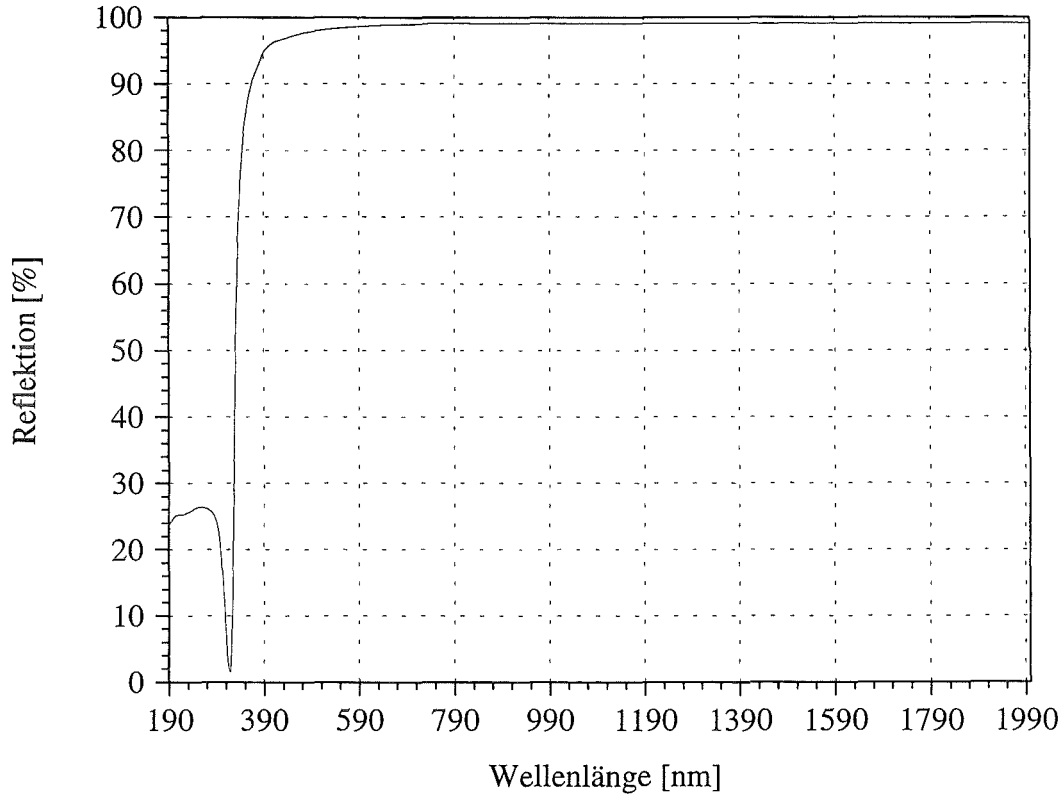


Abb. 5.5.4: Reflexion einer 0,5 µm dicken Clustersilberschicht in Abhängigkeit der Photonenenergie

Das charakteristische Reflexionsminimum bei der Wellenlänge 320 nm beträgt 1,5 %, das Maximum liegt mit 25,3 % bei 220 nm. Wichtig ist jedoch die maximale Reflexion im IR. Sie beträgt 99,1 %. Für gesputtertes Silber ist 99,4 % bekannt und für aufgedampftes Silber 99,5 - 99,64 %^{58, 59}. Die Reflexion von Clustersilberschichten liegt somit etwas unterhalb der von konventionellen Silberschichten.

5.6. Elektrische Eigenschaften

Silberschichten finden unter anderem Anwendung in der Elektronik, sei es als Widerstandsheizungen, sei es als Leiterbahnen (vgl. Kap. 5.8). Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Clustersilberschichten wird der elektrische Widerstand wie in Kap. 5.2.1 gemessen.

Abb. 5.6.1 liegen ähnliche Messungen wie *Abb. 5.2.7* zugrunde, nur ist jetzt der spezifische Widerstand ρ/ρ_0 der Clustersilberschichten ($\rho_0 = 1,60 \mu\Omega \text{ cm} = 0,016 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ ⁴⁸) in Abhängigkeit der inversen Schichtdicke aufgetragen. Die mittlere freie Weglänge r der Elektronen im Silber beträgt 50 nm⁶⁰.

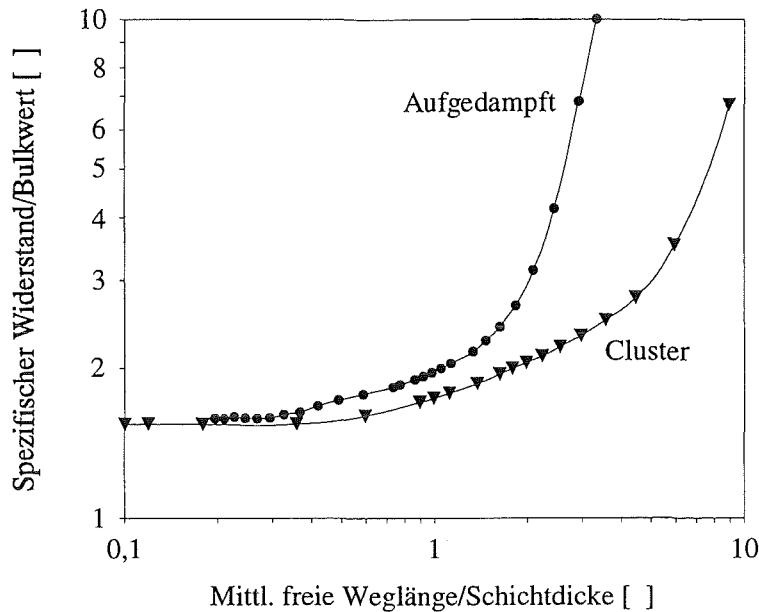


Abb. 5.6.1: Verlauf des spezifischen Widerstandes von Clustersilber (Keile) und aufgedampftem Silber (Punkte) in Abhängigkeit von der Schichtdicke (mittlere freie Weglänge: 50 nm)

Der spezifische Widerstand von dünnen Clustersilberschichten ist kleiner als der von aufgedampften. Mit steigender Schichtdicke nähert sich die Kurve des aufgedampften Silbers der des Clustersilbers. Ab einer gewissen Schichtdicke ist der spezifische Widerstand beider Silberarten konstant und liegt 54 % bzw. 58 % über dem Bulkwert.

Die Auftragung über r/d wurde gewählt, weil verschiedene Theorien zum elektrischen Widerstand von diesem Verhältnis abhängen:

Neben der Streuung von Elektronen an Phononen und Fehlstellen, die die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Bulkmaterial begrenzt, werden die Elektronen in polykristallinen Dünnschichten an den Grenzflächen bzw. Oberflächen und den Korngrenzen gestreut (Boltzmann-Theorie)⁶¹⁾. Wenn jedoch eine Spiegelung der Elektronen an der Oberfläche erfolgt, d. h. die Streuung nicht diffus ist, verringert sich der Widerstand (Fuchs-Theorie). Dafür wird ein Spiegelungsparameter P eingeführt, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Elektron gespiegelt wird⁶²⁾:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{r}{d} \cdot (1 - P) \quad \text{für } d \gg r$$

Um die Korngrenzenstreuung der Elektronen zu untersuchen werden der Korngrenzenreflektionskoeffizient RK und die mittlere Korngröße S eingeführt (Mayadas-Modell)⁶³⁾. Es werden als Korngrenzen Flächen senkrecht zum Elektronenfluß angenommen, die teilweise Elektronen reflektieren:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \kappa + 3 \cdot \kappa^2 - 3 \cdot \kappa^3 \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{\kappa}\right) \quad \text{mit } \kappa = \frac{r}{S} \cdot \frac{RK}{1 - RK}$$

Die Korngröße wurde aus AFM-Oberflächenscans zu 50 nm ermittelt. Daraus ergibt sich der Korngrenzenreflexionskoeffizient zu 0,27. Da die Korngröße der aufgedampften Schicht nicht bekannt ist, läßt sich für sie der Reflexionskoeffizient nur abschätzen: Es ist nicht zu erwarten, daß die Korngröße beim Aufdampfen kleiner ist als bei der Clusterbeschichtung. Selbst bei Gleichheit muß $RK > 0,27$ sein, weil der spezifische Widerstand größer als beim Clustersilber ist.

Der Spiegelungsparameter P kann nicht exakt bestimmt werden, man sieht jedoch an der Steigung der beiden Kurven, daß er für Clustersilber größer ist, d. h., in einer Clustersilberschicht ist die Streuung an den Grenzflächen geringer. Das ist ein eindeutiges Zeichen dafür, daß die Oberflächengüte von Clustersilberschichten hoch ist.

Der, verglichen mit dem Bulkwert, hohe spezifische Widerstand des Clustersilbers kann durch Tempern schon ab 150 °C verringert werden. *Abb. 5.6.2* zeigt dazu den Verlauf des spezifischen Widerstandes einer 0,5 µm dicken Clustersilberschicht während des Temperns. Am Startpunkt wird die Temperatur mit 5 K/min erhöht. Der elektrische Widerstand ändert sich mit $3,84 \cdot 10^{-3}/K$, dieser Wert stimmt mit dem Temperaturkoeffizienten des Bulkmaterials überein¹⁸. Bei 150 °C weicht der Widerstandsverlauf von diesem Wert ab. Nach weiterem Erhöhen der Temperatur sinkt der spezifische Widerstand. Die Abkühlung verläuft entsprechend dem Temperaturkoeffizienten. Das Abkühlen und Aufheizen der geglühten Probe liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinander.

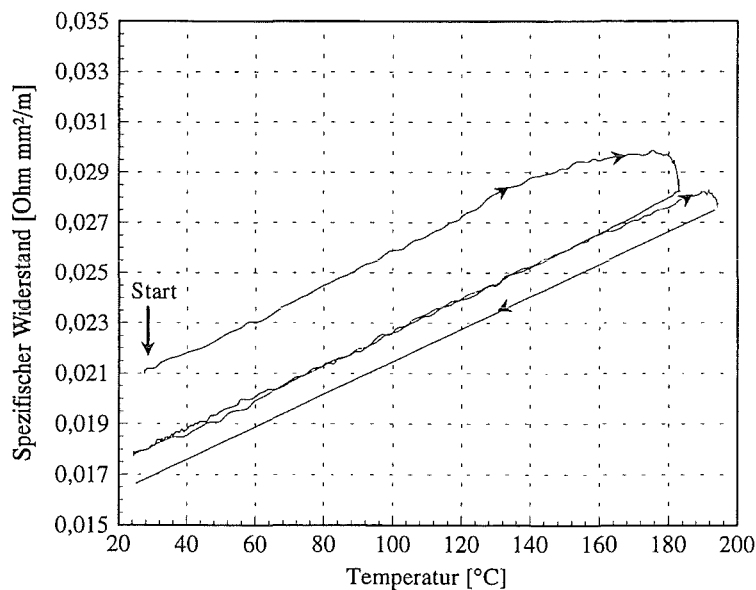


Abb. 5.6.2: Angleichen des spezifischen Widerstandes einer 0,5 µm dicken Clustersilberschicht an den Bulkwert durch Tempern bei 200 °C.

Der Widerstand kann so bis auf 2 % an den Bulkwert angeglichen werden. Verantwortlich dafür sind beginnende Diffusionsvorgänge an den Korngrenzen und Versetzungsbewegungen. Kornwachstum ist in AFM-Oberflächenscans erst über 300 °C zu beobachten.

6 Anwendungen für Clustersilber

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, mögliche Anwendungen für die Clustersilberschichten zu finden. Mit Clusterstrahlen können einfach und schnell hochglänzende Silberschichten hergestellt werden. Sie zeichnen sich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Umgebungsluft aus - nach über zwei Jahren Lagerung an Luft bei Raumtemperatur sind nur an den Rändern der Proben geringfügige Verfärbungen erkennbar. Die Kooperationsgruppe Kältetechnik der Universität Kaiserslautern setzt seit ca. einem halben Jahr Clusterspiegel in einen Tauspiegelhygrometer zur Messung der Feuchtigkeit von kalter Luft unterhalb 0 °C ein.

Die naheliegendste Anwendung in einem Institut für Mikrostrukturtechnik ist die Verwendung der Schichten in der Mikrostrukturtechnik. Clustersilberschichten wurden auf ihre Eignung als Startschichten für die Goldgalvanik untersucht: Der Galvanikstart tritt sofort ein, und es wird eine gleichmäßige Keimbildung der aufwachsenden Schicht beobachtet. Das ist auf die hohe Oberflächengüte von Clusterschichten zurückzuführen. Bei gesputterten Silberschichten gibt es im Institut für Mikrostrukturtechnik immer wieder Probleme beim Galvanikstart, die nicht mit den Beschichtungsparametern korreliert werden können. Es muß jedoch dazu gesagt werden, daß in der bewegten Flüssigkeit hohe Anforderungen an die Haftfestigkeit der Schichten gestellt werden. Ein Ablösen der Silberschicht hätte für das teure Goldbad eine Verunreinigung durch Silber zur Folge. Die Haftung auf oxidfreiem Si-(111) oder auf Chromzwichenschichten (s. Kap. 5.4.3) ist aber für eine anschließende Goldgalvanik ausreichend.

In den folgenden Kapiteln wird auf die Strukturierung von Clustersilberschichten und auf das Füllen von Löchern und Gräben mit Clusterstrahlen eingegangen.

6.1 Strukturieren von Schichten

Zur Strukturierung von PVD-Dünnschichten sind zwei Verfahren entwickelt worden³⁴⁾: Bei dem ersten Verfahren, der subtraktiven Technik, wird eine homogene Schicht mit Resist überzogen, der strukturiert und entwickelt wird. Durch Ionenätzen (RIE) werden die freigelegten Teile der darunterliegenden Schicht weggeätzt. Nach Entfernen der Resiststruktur bleibt die strukturierte Schicht auf dem Substrat zurück. Bei der additiven Technik wird der strukturierte Resist, Maske genannt, auf dem Substrat beschichtet und danach aufgelöst. Diese als Lift-Off-Strukturierung bekannte Methode stellt besondere Anforderungen an die Beschichtung:

- ◆ Die Teilchen müssen senkrecht zur Oberfläche ankommen, damit keine Abschattung entsteht.
- ◆ Die thermische Divergenz der ankommenden Teilchen muß minimal sein, damit eine scharfe Abbildung der Maske entstehen kann.
- ◆ Der strukturierte Resist muß hinterschnittene Kanten haben, damit die Wände nicht beschichtet werden und er nach dem Beschichten herausgelöst werden kann.

Die Clusterstrahlbeschichtung ist hierfür bestens geeignet. Die Clusterquelle ist eine Punktquelle, deren geometrische Divergenz durch die Anordnung der Proben auf einer Kreisbahn um die Punktquelle kompensiert wird (vgl. Kap. 4.5). Es kann aber auch der Randbereich des Strahles mit einer Blende ausgeblendet werden. Die Maske erreichen dann nur noch Stromlinien in Nähe der Strahlachse. Die Struktur wird dabei in x- und y-

Richtung bewegt. Die thermische Divergenz des Clusterstrahles von $\pm 0,1^\circ$ ist sehr klein gegenüber der von konventionellen Beschichtungsverfahren. Rossnagel et al. ¹²²⁾ verwenden beim Sputtern gekühlte Kollimatoren, um die Divergenz auf $\pm 5^\circ$ zu senken. Dabei bleiben an den Wänden der Kollimatoren alle Teilchen, die eine größere Divergenz als 5° haben, haften, und es kommen nur diejenigen durch, deren Divergenz kleiner als 5° ist.

In diesem Kapitel werden Versuche vorgestellt, bei denen mittels Elektronenstrahlithografie strukturierte Photoresistmasken auf Siliciumsubstraten verwendet werden. Als Beispiel für eine beschichtete Mikrostruktur vor dem Lift-Off ist in *Abb. 6.1.1* ein Quader abgebildet. Der Photoresist ist $17\ \mu\text{m}$ hoch, die Breite des Quaders beträgt $20\ \mu\text{m}$. Die Oberseite des Quaders und das Silicium der umgebenden Grundfläche sind mit einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Clustersilberschicht belegt. Nach dem Lift-Off würde man das gewünschte rechteckige Loch in der Schicht erhalten.

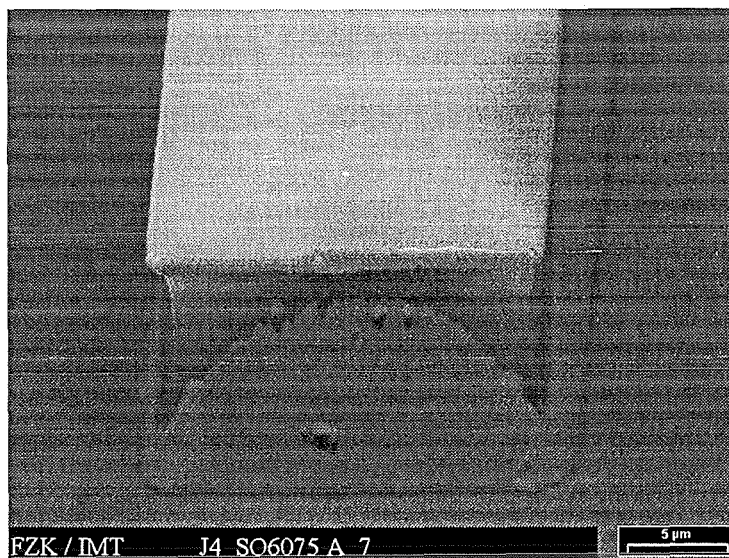


Abb. 6.1.1: REM-Aufnahme einer $1\ \mu\text{m}$ dicken Clustersilberschicht auf einer $20\ \mu\text{m}$ breiten und $17\ \mu\text{m}$ hohen Mikrostruktur
(Betrachtungswinkel: 45°)

Die Seitenwände des Quaders sind mit porösem Silber bedeckt. Bei diesen Strukturen ragen die Wände am Fuße der Strukturen trotz Hinterschneidung zu weit in den Strahl und werden mitbeschichtet. Diese Silberwände bleiben nach dem Auflösen der Maske als freitragende Wände stehen. Obwohl der Resist nicht optimal strukturiert ist, erkennt man sehr gut, daß der Teil der Wände, der nicht in den Strahl ragte, nicht beschichtet wurde.

Abb. 6.1.2 zeigt ein Beispiel für eine Lift-Off-Struktur. Die Höhe des Silberzahnrades beträgt $1\ \mu\text{m}$, die Höhe der Maske betrug $3\ \mu\text{m}$. Da die dünne Maske besser strukturiert, bzw. die Struktur optimal hinterschnitten war, sind die porösen Wände wie in *Abb. 6.1.1* auf dem Zahnrad nicht vorhanden. Da das Zahnrad nicht beschädigt ist, muß die Haftung der Clustersilberschicht auf dem Substrat für den Lift-Off-Prozeß als ausreichend angesehen werden. Wegen der geringen Divergenz des Clusterstrahles bekommt man ein scharfes Abbild der Maske auf dem Substrat. In REM-Bildern von Rossnagel et

al. ³⁴⁾ sieht man schon bei einer nur 1,25 μm hohen Maske entsprechend der hohen Divergenz eine unscharfe Lift-Off-Struktur.

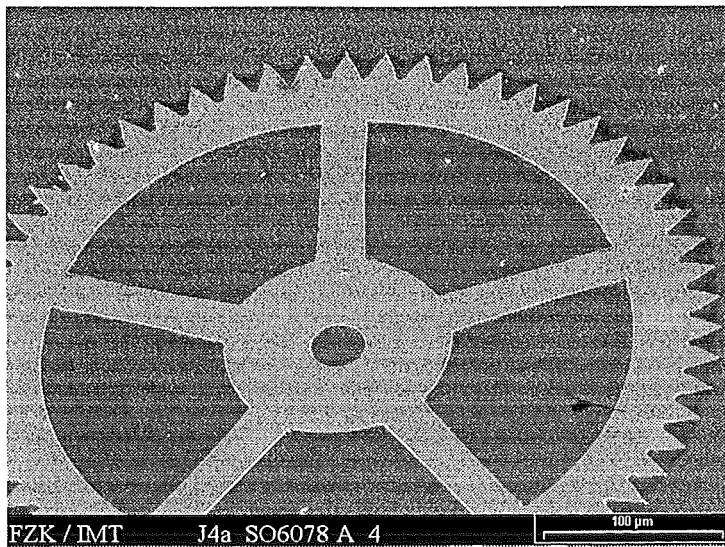


Abb. 6.1.2: REM-Aufnahme einer Mikrostruktur aus Clustersilber der Höhe 1 μm , hergestellt mittels Lift-Off-Strukturierung.
(Betrachtungswinkel: 30°)

Wie aus dem Kapitel 5.2.3 bekannt, wachsen auch Clusterschichten mit einem Überhang auf Stufen auf. Dadurch verändert sich die Form der Maske. Bei der kleinen Schichtdicke im Falle des Zahnrades war die Abschattung des Überhanges nicht wesentlich. Zum Vergleich ist in Abb. 6.1.3 eine dickere mikrostrukturierte Clustersilberschicht abgebildet. Die Strukturhöhe beträgt 11 μm , die Maske war 17 μm hoch.

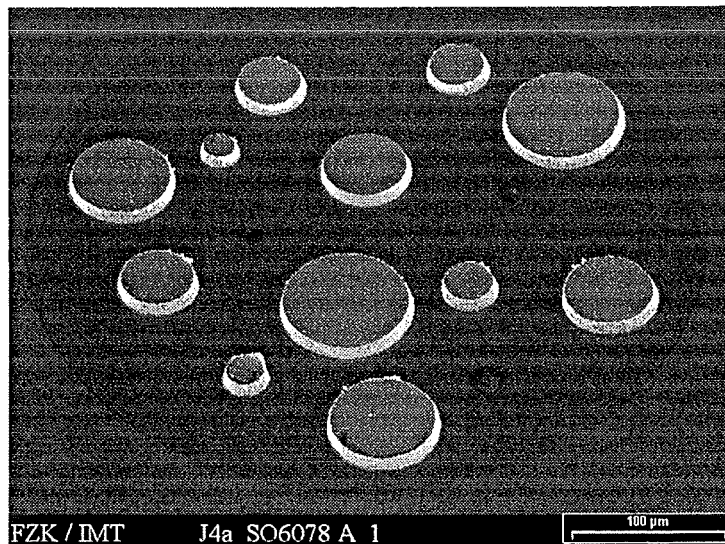


Abb. 6.1.3: REM-Aufnahme von Mikrostrukturen aus Clustersilber der Höhe 11 μm , hergestellt mittels Lift-Off-Strukturierung.
(Betrachtungswinkel: 45°)

Die Säulen verjüngen sich nach oben hin, bedingt durch das Zuwachsen der Maske (s. *Abb. 5.2.13*). Werden die Strukturen in der Maske so weit verkleinert, daß ihre Abmessungen in den Bereich der Schichtdicke kommen, können Löcher oder Gräben zu wachsen, bevor sie vollständig gefüllt sind. Dieser Fall wird in Kapitel 6.3 untersucht.

6.2 Herstellen von freitragenden Mikrostrukturen

Wegen der hohen Intensität von Clusterstrahlen lassen sich in relativ kurzer Zeit dicke Schichten herstellen, die stabil genug sind, um von mikrostrukturierten Substraten abgehoben zu werden. Dies erfordert eine geringe Haftung auf der jeweiligen Unterlage. Im folgenden Beispiel ist eine sehr hohe Struktur mit pyramidenförmigen Löchern beschichtet worden. Die Tiefe der Löcher beträgt $250\ \mu\text{m}$, der Einfallswinkel auf den Seitenwänden 10° . Diese Struktur ist ein PMMA-Abdruck einer mittels mechanischer Mikrofertigung hergestellten Pyramidenstruktur. Es werden $70\ \mu\text{m}$ Clustersilber aufgebracht. Links in *Abb. 6.2.1* ist die Draufsicht der Schicht gezeigt. Wie in Kap. 5.2.3 beschrieben, verrunden die Kanten. Rechts daneben ist die Unterseite der abgehobenen Schicht abgebildet. Die Pyramiden sind exakt abgebildet worden. Die Fehlstellen in den Pyramidenwänden entstehen durch Fehler im PMMA. Hinzu kommen kleine Poren in den Wänden, die bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar sind. Diese Poren entstehen durch die in Kap. 5.2.2 besprochene Abschattung.

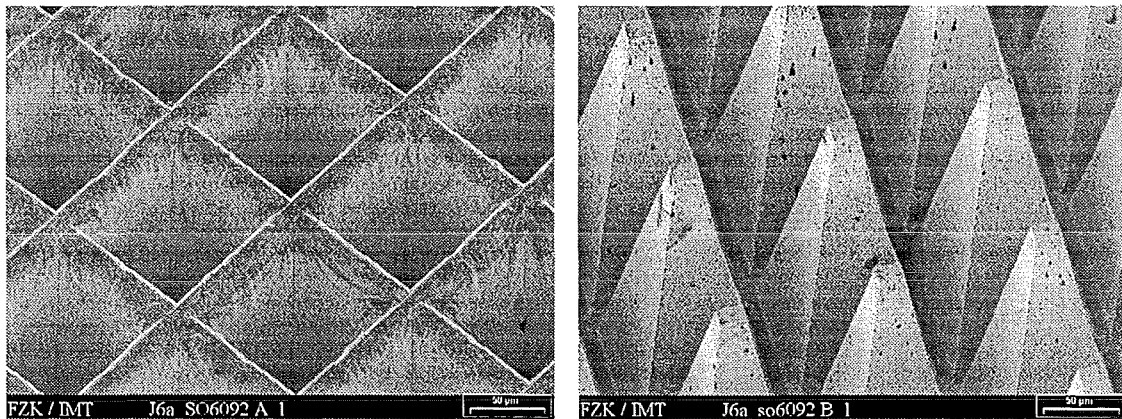


Abb. 6.2.1: REM-Bilder der Vorder- und Rückseite einer mikrostrukturierten Folie (Dicke: $70\ \mu\text{m}$) (Betrachtungswinkel: 45°)

Die Innenkanten der eckigen Löcher sind in der Oberfläche im Gegensatz zu den Außenkanten scharf abgebildet. *Abb. 6.2.2* zeigt einen Blick auf den Boden eines langgestreckten Loches der Folie aus *Abb. 6.2.1* links. Die Breite des Bodens entspricht der ursprünglichen Breite von $10\ \mu\text{m}$ (vgl. Kap. 5.2.2).

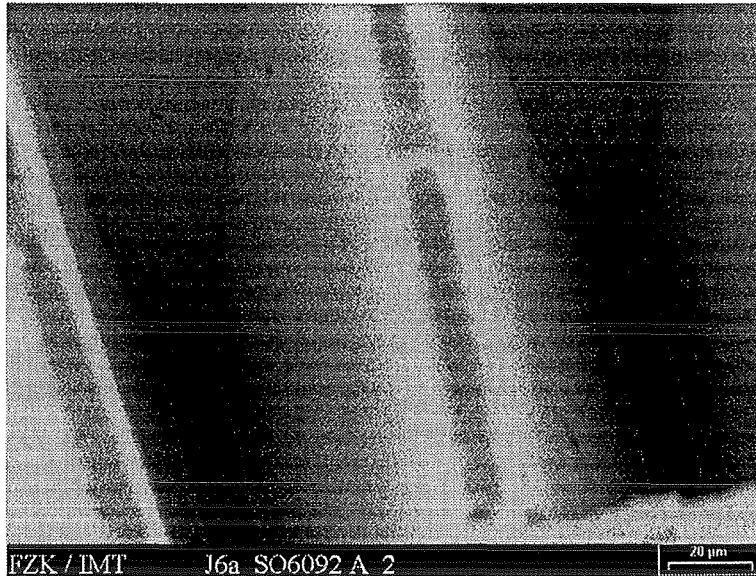


Abb. 6.2.2: REM-Aufnahme eines pyramidenförmigen Grabens in der mikrostrukturierten Folie aus Abb. 6.2.1 (Dicke: 70 µm)
(Betrachtungswinkel: 45°)

Abb. 6.2.3 zeigt ein weiteres Beispiel für eine mikrostrukturierte Folie. Abgebildet ist ein Zahnrad wie in Abb. 6.1.2, es ist jedoch jetzt von dem Substrat abgehoben. Die 3 µm hohe Maske wurde mit 12 µm Clustersilber beschichtet. Das Zahnrad ist nur noch an zwei Punkten mit der umliegenden Silberfolie verbunden, der Probenhalter, auf den die Folie geklemmt ist, erscheint hell. Die poröse Zone, die durch Abschattung entstand (vgl. Abb. 5.2.17, rechtes Bild), fungiert als Sollbruchstelle. Das Zahnrad ist im Vordergrund leicht aus der Ebene herausgehoben.

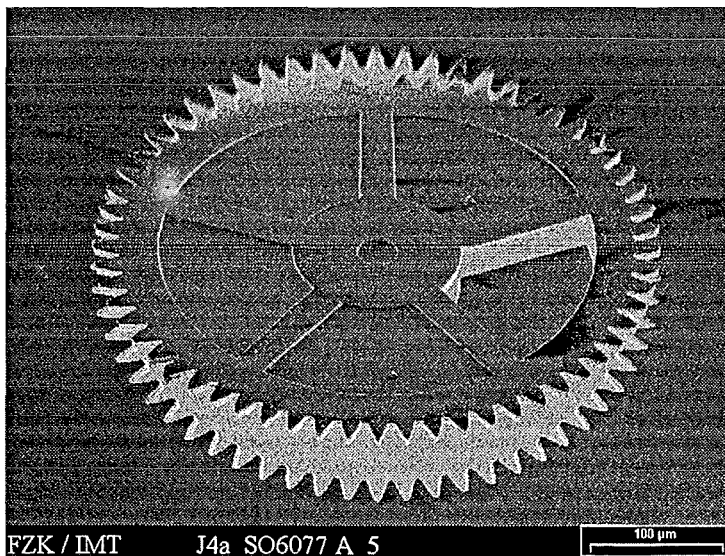


Abb. 6.2.3: REM-Aufnahme einer 12 µm dicken Mikrostruktur aus Clustersilber.
(Betrachtungswinkel: 45°)

6.3 Füllen von Löchern und Gräben

In der Mikroelektronik ist das Füllen von Sacklöchern und Gräben mit Kupfer und Silber von großer Bedeutung. Gefüllte Löcher kontaktieren verschiedene Ebenen im Silicium, Gräben mit einer Kupfer- oder Silberfüllung dienen als Leiterbahnen.

Rossnagel et al. können Gräben bis zu einem Aspektverhältnis von 3 mittels Magnetronspütern füllen¹³⁴⁾. Allerdings sind die Wände der Gräben nicht senkrecht sondern um 7° nach außen geneigt.

Man erwartet, daß Mikrostrukturen wegen der niedrigen thermischen Divergenz des Clusterstrahles mit größeren Aspektverhältnissen gefüllt werden können. Dazu wurden strukturierte Siliciumwafer beschichtet. Die verwendeten Proben haben Löcher und Gräben in SiO_2 auf Silicium. Die kleinsten Abmessungen betragen $0,25 \mu\text{m}$. Die Proben hat freundlicherweise I. Raaijmakers bei Applied Materials, Santa Clara/U.S.A. zur Verfügung gestellt und nach der Beschichtung mit Clustersilber untersucht.

Abb. 6.3.1 zeigt die abgehobene Unterseite eines solchen strukturierten Siliciumwafers. Die Breite der Strukturen beträgt $0,9 \mu\text{m}$ und ihre Tiefe $2 \mu\text{m}$. Man erkennt, daß das Silber in den Gräben mit der Schicht verbunden ist, das Silber in den Löchern jedoch nicht herausgezogen werden kann. Der Grund hierfür ist der Überhang, der sich auf Stufen ausbildet (s. Abb. 5.2.15). Mit zunehmender Schichtdicke wachsen die Strukturen kontinuierlich zu. Bei Gräben geschieht es von zwei Seiten, bei Löchern von allen Seiten. Theoretisch können Gräben, die mit einem Überhang von 10° zuwachsen, bis zu einem Aspektverhältnis von 3 gefüllt werden.

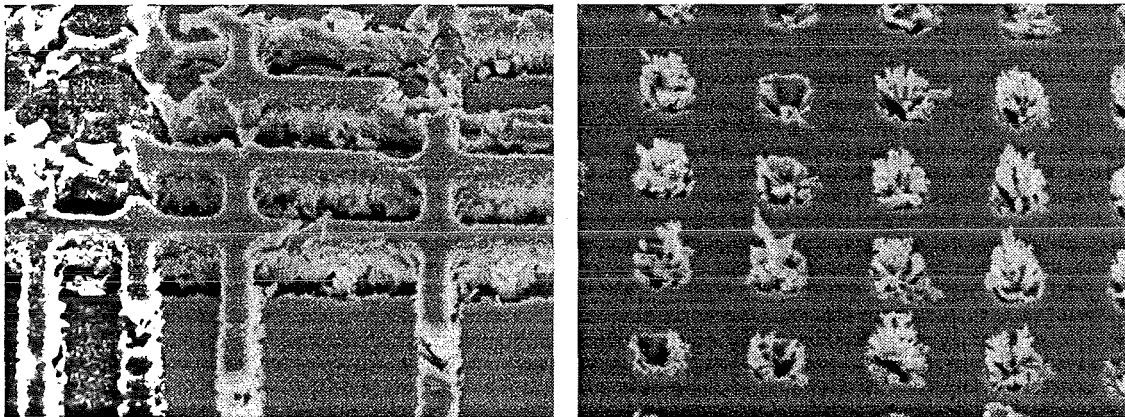


Abb. 6.3.1: Negativabdruck von Gräben und Löchern (Breite $0,9 \mu\text{m}$, Tiefe $2 \mu\text{m}$)
(Betrachtungswinkel: 45°)

Die Mikrostrukturen werden nur am Boden in der gesamten Breite beschichtet, danach verjüngt sich die Füllung, bis die Schicht darüber geschlossen ist. In Abb. 6.3.2 wird ein Schnitt durch ein mit Clustersilber gefülltes Loch gezeigt. Der Durchmesser beträgt $0,5 \mu\text{m}$, die Tiefe des Loches $1,35 \mu\text{m}$. Im Lochgrund sitzt ein Silberkegel der sich durch Abschattung gebildet hat. An der Wand wachsen fingerähnliche Gebilde aus Silber in Richtung Lochmitte. Sie entstehen wenn Kristallisationskeime an der Wand Cluster einfangen¹⁶⁴⁾. Durch die darüber aufwachsende Schicht werden sie sofort wieder abgeschattet.

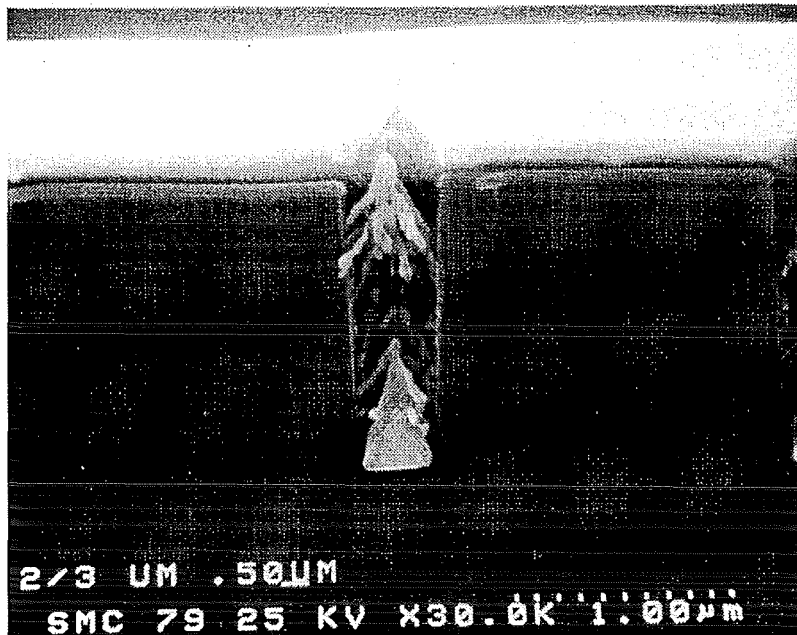


Abb. 6.3.2: Schnitt durch ein 1,35 μm tiefes Loch mit 0,5 μm Durchmesser, beschichtet mit Clustersilber bei Raumtemperatur

Da eine Änderung der Beschichtungsrate keinen Einfluß auf das Zuwachsen der Löcher hatte, wurde versucht, das Zuwachsen der Löcher mit einer angefasten Kante zu verlangsamen. Abb. 6.3.3 zeigt den Schnitt eines 0,5 μm großen Loches mit einer angefasten Kante. Die Tiefe des Loches beträgt 1,35 μm. Das Loch ist 1 μm dick mit Clustersilber bei Raumtemperatur beschichtet.



Abb. 6.3.3: Schnitt durch ein 1,35 μm tiefes Loch mit 0,5 μm Durchmesser und angefastem Rand, beschichtet mit Clustersilber bei Raumtemperatur

Der Silberkegel ist mit $0,9\ \mu\text{m}$ deutlich höher als der in *Abb. 6.3.2*. Der Kegelfuß ist steiler als die obere Hälfte des Kegels. Die Kegelwinkel korrespondieren mit der Geschwindigkeit, mit der das Loch zuwächst. Durch das Anfasen des Lochrandes ist das Zuwachsen behindert worden. Ab einer gewissen Schichtdicke verliert die Fase ihren Einfluß, und das Loch wächst schneller zu.

Die Kegelform der Füllung bedeutet für das Kontaktieren in der Mikroelektronik einen ungleichmäßigen Verlauf des Widerstandes über die Tiefe des Loches. Eine gleichmäßige Verteilung des Silbers im Loch ist erwünscht. Da eine Erhöhung der Substrattemperatur die Beweglichkeit der aufgetroffenen Cluster beeinflusst, wird die Substrattemperatur variiert. *Abb. 6.3.4* zeigt ein $0,5\ \mu\text{m}$ großes Loch, das bei $200\ ^\circ\text{C}$ beschichtet ist. Vorerst wurden nur Löcher untersucht, deren Rand keine Fase aufwies.

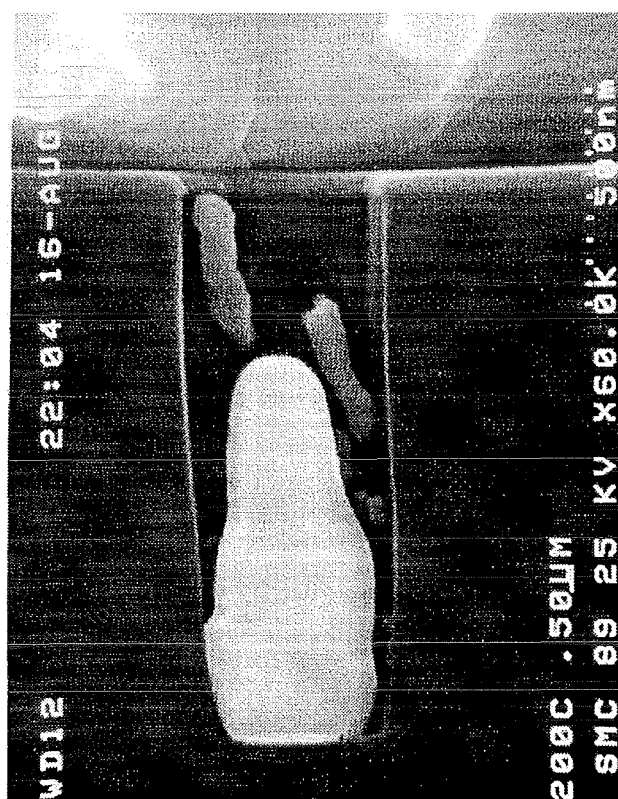


Abb. 6.3.4: Schnitt durch ein $1,35\ \mu\text{m}$ tiefes Loch mit $0,5\ \mu\text{m}$ Durchmesser, beschichtet mit Clustersilber bei $200\ ^\circ\text{C}$

Das Loch ist deutlich besser gefüllt als das in *Abb. 6.3.2*. Die Erhöhung der Substrattemperatur hat demnach zwei Verbesserungen gebracht: Zum einen ist, wie erwartet, das Silber aufgrund thermischer Aktivierung gleichmäßiger im Loch verteilt, und die Kegelspitze ist abgerundet; zum anderen ist das Loch bis zu einer Höhe von $0,9\ \mu\text{m}$ gefüllt. Daraus läßt sich folgern, daß durch die erhöhte Oberflächenbeweglichkeit der Cluster Löcher nicht so schnell zuwachsen.

Dieses Ergebnis kann noch dadurch verbessert werden, daß die Löcher angefast werden. *Abb. 6.3.5* zeigt den Schnitt eines Loches derselben Geometrie wie in *Abb. 6.3.3*. Die Substrattemperatur beträgt wieder $200\ ^\circ\text{C}$.

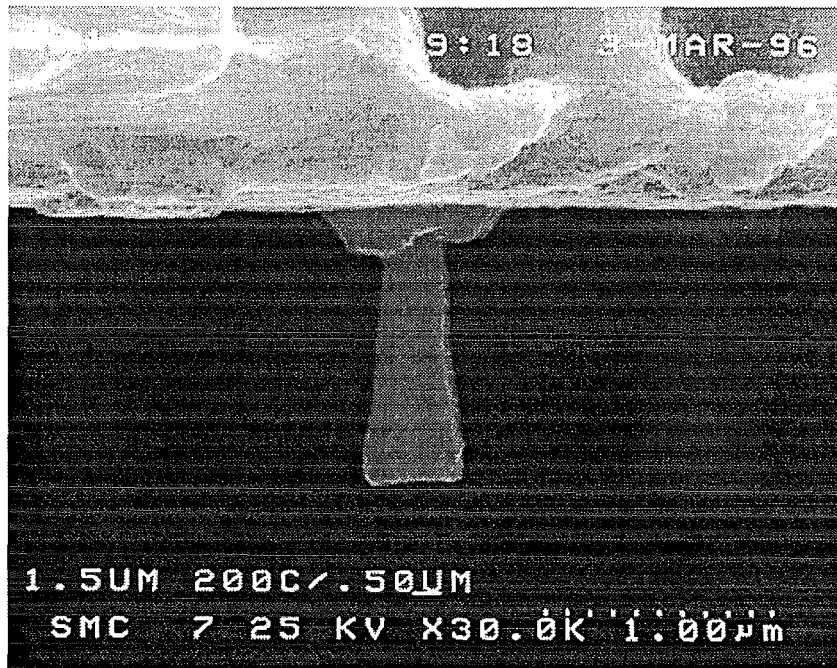


Abb. 6.3.5: Schnitt durch ein 1,35 μm tiefes Loch mit 0,5 μm Durchmesser und angefastem Rand, beschichtet mit Clustersilber bei 200 $^{\circ}\text{C}$

Zuerst fällt auf, daß das Loch bis zur Oberkante mit Silber gefüllt ist. Analog zu Abb. 6.3.3 hat die Fase das Zuwachsen des Loches verlangsamt. Es ist jedoch anzumerken, daß das Loch wie in Abb. 6.3.4 nicht über die gesamte Breite ausgefüllt ist. Wegen des schlechten Kontrastes sind die Ränder nicht erkennbar, man muß sie sich vom Silberfuß aus nach oben verlängert vorstellen.

Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur auf 400 $^{\circ}\text{C}$ bringt aufgrund der höheren Beweglichkeit der Cluster zwar eine gleichmäßigere Verteilung des Silbers im Loch, entsprechend schneller wächst es aber auch zu. Bei 400 $^{\circ}\text{C}$ können nur noch Löcher mit einem Aspektverhältnis von höchstens 1 gefüllt werden. Das Ergebnis bei der Substrattemperatur 200 $^{\circ}\text{C}$ läßt sich also nicht verbessern.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In Fortführung der im Institut für Mikrostrukturtechnik durchgeführten Arbeiten zur Erzeugung und Charakterisierung von Clusterstrahlen wurde in der vorliegenden Arbeit der Einsatz von Clustern zur Schichtherstellung untersucht. Das verwendete Beschichtungsverfahren nennt sich Clusterstrahl Beschichtung (CBD). Ausgehend von Versuchen mit Magnesium, Magnesiumfluorid und Bleifluorid wurde die Clusterstrahlapparatur hinsichtlich der großflächigen Beschichtung mit Silber optimiert.

Zur Charakterisierung des Clusterstrahles wurden seine Intensität, die Clustergröße und die Beschichtungsrate untersucht. Dabei wurden die drei Ausgangsparameter Düsendurchmesser, Düsentemperatur und Gesamtdruck im Bereich der Belastbarkeit der Apparatur variiert. Es wurde gezeigt, daß Beschichtungsraten bis knapp 1 $\mu\text{m/s}$ möglich sind. Über mehrere Stunden hinweg können 4"-Wafer homogen mit 10 nm/s beschichtet werden. Die Betriebszustände sind eindeutig definiert und reproduzierbar. Das Vakuum während der Beschichtung ist, verglichen mit dem Sputterprozeß, sehr hoch (10^{-5} mbar).

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Clustersilberschichten hergestellt, auf ihre Eigenschaften untersucht und gegebenenfalls mit konventionell hergestellten Silberschichten verglichen, mit dem Ziel, den Clustereffekt genauer zu erfassen.

Dazu ist es notwendig, den Prozeß der Schichtbildung und des Schichtwachstums zu verstehen. Im Anfangsstadium der Schichtbildung entsteht eine homogene elektrisch nicht leitende Schicht. Sie ist um ein Vielfaches dicker als die aufgebrachte Silbermenge erwarten läßt. Ab einem gewissen Punkt, dem Percolation Threshold, reißt diese Schicht, angetrieben durch innere Kräfte, auf und verdichtet sich. An dieser Stelle wird das Einsetzen der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Nach weiterem Erhöhen der Schichtdicke auf 10 nm ist die Schicht homogen geschlossen. Das Schichtwachstum von Clusterschichten differiert von dem Stranski-Krastanov-Modus in dem Punkt, wo Inseln durch eine oder mehrere Monolagen miteinander verbunden sein sollen. Bei der Clusterdeposition reißt die Schicht auf und das Substrat kommt zum Vorschein. Hinzu tritt, daß der Percolation Threshold bei einer Schichtdicke von 5 nm, verglichen mit konventionell hergestellten Schichten, sehr früh beobachtet wird.

Das Aufwachsen von Clustersilberschichten auf Kanten oder schrägen Wänden wird durch das Ausbilden eines Überhanges beherrscht. Er entsteht wegen der Oberflächenbeweglichkeit der auftreffenden Cluster vor der Kristallisation. Dieser Überhang bewirkt, daß die darunterliegenden Bereiche abgeschattet und somit nicht beschichtet werden. Deshalb ist es nur möglich, Gräben mit einem Aspektverhältnis von 3 und Löcher mit einem Aspektverhältnis von 1 zu füllen. Durch Anfasen der Kante kann das Zuwachsen verzögert werden. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 200 °C erhöht die Oberflächenbeweglichkeit. Dadurch wird die Abschattung unter dem Überhang zum Teil kompensiert.

Eine wichtige Erkenntnis ist, daß Clustersilberschichten ab einer gewissen Schichtdicke nicht mehr feinkörnig, sondern nadelförmig aufwachsen. Die Dicke des feinkörnigen Bereiches hängt von der Beschichtungsrate ab. Dünne Schichten sind jedoch bei Raumtemperatur immer feinkörnig. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß der feinkörnige Bereich substratabhängig aufwächst. Für Si-(100) bedeutet das (100)-Epitaxie der Schichten und (111)-Epitaxie für Si-(111). Es ist bemerkenswert, daß die Epitaxie auf Si-(111) schon bei Raumtemperatur dermaßen ausgeprägt ist, daß aufgrund der Anpassung von Silber an das Siliciumgitter sich in den sonst eigenspannungsfreien Cluster-

silberschichten Druckeigenstressungen im Bereich von 300 N/mm² bilden. Die Güte der Epitaxie ist von der Beschichtungsrate abhängig, ein direkter Einfluß der Clustergröße kann, wie bei den anderen Untersuchungen nicht beobachtet werden. Die Nadeln weisen dagegen immer eine (111)-Fasertextur auf. Abschließend läßt sich hierzu sagen, daß Clusterschichten bei gleicher Substrattemperatur immer texturbefahreter sind als konventionell hergestellte Schichten, oder eine bessere Textur aufweisen.

Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung der mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften von Clustersilber. Die Haftung von Clustersilberschichten ist entsprechend dem Material und der kinetischen Energie der Cluster gering. Zur Haftvermittlung können Chromzwischen-schichten aufgedampft werden, ohne das Vakuum zu verlassen. Epitaktische Schichten haben die doppelte Haftfestigkeit von normalen Schichten auf oxidfreiem Substrat. Der Bereich des Nadelwachstums hat eine höhere Zugfestigkeit und eine höhere Härte als der feinkörnige. Die im feinkristallinen Bereich gemessenen Werte liegen aber immer noch über den Werten für massives Silber. Diese Effekte werden den unterschiedlichen Gefügen zugeschrieben. Bei der Messung der Transmission von dünnen Schichten und der Messung der Reflexion von optisch dichten Schichten werden keine nennenswerten Abweichungen zu konventionellen Beschichtungsverfahren gefunden. Der elektrische Widerstand liegt über die Hälfte höher als der des massiven Silbers. Der Grund hierfür ist die große Anzahl von Korngrenzen. Durch einstündiges Tempern bei 200 °C kann der Widerstand jedoch fast auf den Bulkwert verringert werden.

Desweiteren ist es gelungen, Clustersilberschichten zu strukturieren. Das Strukturieren mittels Masken ist wegen der geringen thermischen Divergenz des Clusterstrahles völlig unproblematisch. Im Gegensatz zum Sputtern oder Aufdampfen gibt es kein Hinterwandern der Maske. Mikrostrukturen aus Clustersilber lassen sich mit dem Lift-Off-Verfahren oder durch Abheben der Schicht von einem strukturierten Substrat herstellen.

Zur industriellen Anwendung kommen Silberschichten wegen ihres Korrosionsverhaltens kaum noch. In der Elektroindustrie werden Goldkontakte und in der Chipindustrie Kupferleitungen verwendet. Spiegel werden mit Aluminium bedampft.

Für die Weiterentwicklung der Clusterdeposition wäre es wünschenswert, Schichten aus Ti, Al, Au oder Cu herstellen zu können. Dazu müßte jedoch die gesamte Ofeneinheit neu konzipiert werden. Zum einen wären für die genannten Materialien nach den Skalierungsgesetzen für Clusterkondensation Ausgangstemperaturen deutlich über der gegenwärtigen Grenze von 2350 K nötig. Diese Temperaturen können nicht mit der vorhandenen Strahlungsheizung erreicht werden. Zum anderen ist es nicht möglich, in einem Graphitofen kohlenstoffaffine Materialien zu verdampfen. Eine sofortige Zersetzung durch Carbidbildung ist zu erwarten.

Für die Serienbeschichtung von 4"-Wafers muß der Substratträger so umgebaut werden, daß die Wafer einfacher befestigt werden können. Damit schnelles Austauschen der Proben möglich ist, muß der Schleusenflansch vergrößert werden.

Das Silber sollte dem Ofen kontinuierlich zugeführt werden, um die Silberfüllung auf konstantem Niveau zu halten. Das stabilisiert die Strahleigenschaften.

Für Dauerbeschichtungen sollte die Abschälereinheit modifiziert werden, um den Bereich, in dem das vom Abschäler abfließende Silber erstarrt, weg von den Reflexions-schilden zu legen.

8 Literatur

- \1\ E. W. Becker, Z. Phys. D 3 (1986) S. 101-8
- \2\ J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, Surf. Sci. 106 (1981) S. 95 - 100
- \3\ K. Sattler, Surf. Sci 156 (1985) S. 292 - 302
- \4\ T. Takagi, I. Yamada, H. Takaoka, Surf. Sci. 106 (1981) S. 544 - 8
- \5\ O. F. Hagen, G. Knop, Conf. Proc. 18th RGD Symposium, Vancouver, Canada (1992), S. 285 - 94
- \6\ O. F. Hagen, G. Knop, R. Fromknecht, G. Linker, J. Vac. Sci. Technol. A 12(2) 1994, S. 282-8
- \7\ O. F. Hagen, Rev. Sci. Instrum. 63 (4), 1992, S. 2374-9
- \8\ O. F. Hagen, Z. Phys. D 4 (1987) S. 291-9
- \9\ O. F. Hagen, Z. Phys. D 20 (1991) S. 425-8
- \10\ O. F. Hagen in Molekular Beams and Low Density Gas Dynamics, P. P. Wegener, ed. (Dekker, New York, 1974), S. 93-181
- \11\ O. F. Hagen, Z. Phys. D 17 (1990) S. 157-8
- \12\ H. Falter, O. F. Hagen, W. Henkes, H. von Wedel, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4 (1970) S. 145-63
- \13\ J. Bauchert, O. F. Hagen, Z.Naturforschg. 20 a (1965) S. 1135 - 42
- \14\ W. D. Dachselt, Messungen an dünnen Schichten (VDI-Bildungswerk, BW 3777)
- \15\ O. F. Hagen, G. Knop, R. Ries, KfK-Nachr. Jahrg. 23, 2-3 (1991) S. 136-42
- \16\ O. F. Hagen, P. Gatz, J. Vac. Sci. Technol. A 13(4) 1995, S. 1 - 5
- \17\ R. Glang, Handbook of Thin Film Technologie (McGraw Hill Book Comp. 1970) S. 1/55-64
- \18\ G. Flegel, K. Birnstiel, Elektrotechnik für den Maschinenbauer (Carl Hanser Verlag München Wien, 6. Aufl. 1982) S. 32-7
- \19\ O. F. Hagen, G. Knop, G. Linker, Phys. & Chem. of Finite Systems: From Clusters to Crystals, Vol. II (Kluwer Academic Publishers 1992) S. 1233-1238

- \20\ J. A. Thornton, Thin Solid Films. 80 (1981) S. 1 - 11
- \21\ S. M. Rossnagel, Handbook of Plasma Proc. Techn. (Noyes Publ. New Jersey 1990) S. 160 ff
- \22\ J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (3), 1986, S. 393 - 6
- \23\ J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys., Vol 47 (1984) S. 399 - 459
- \24\ R. Faure, in Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings (ASTM Technical Publication 640 Philadelphia, 1978) S. 184 - 97
- \25\ M. Hanbücken, M. Futamoto, J. A. Venables, Surf. Sci. 147 (1984) S. 433 - 50
- \26\ D. Stauffer, Introduction to Percolation Theory (Taylor & Francis, London and Philadelphia 1985)
- \27\ P. Melinon, P. Jensen, J. X. Hu, A. Hoareau, B. Cabaud, M. Treilleux, D. Guillot, Phys. Rev. B Vol. 44 (1991) S. 12 562 - 4
- \28\ L. I. Maissel, Handbook of Thin Film Technologie (McGraw Hill Book Comp. 1970) S. 13/1 ff
- \29\ P. Jensen, P. Melinon, A. Hoareau, J. X. Hu, B. Cabaud, M. Treilleux, E. Bernstein, D. Guillot, Physica A 185 (1992) S. 104 - 10
- \30\ B. Barwinski, Surf. Sci. 247 (1991) S. 337 - 40
- \31\ J. A. Venables, J. Derrien, A. P. Janssen, Surf. Sci. 95 (1980) S. 411 - 30
- \32\ S. K. Sharma, J. Spitz, Thin Solid Films 65 (1980) S. 339 - 50
- \33\ O. F. Hagen, P. Gatz, Appl. Surf. Sci. 91 (1995) S. 169 - 74
- \34\ S. M. Rossnagel, D. Mikalsen, H. Kinoshita, J. J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (2), 1991, S. 261 - 5
- \35\ J. A. Thornton, D. W. Hoffman, Thin Solid Films 171 (1989) S. 5 - 31
- \36\ J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) S. 239 - 60
- \37\ B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28 (1969) S. 83 - 90
- \38\ W. Kleber, Einführung in die Kristallographie (VEB Verlag Technik Berlin 15. Auflage 1983)
- \39\ A. Gittis, D. Dobrev, Thin Solid Films 130 (1985) S. 335 - 40

- \40\ N. Maréchal, E. Quesnel, Y. Pauleau, J. Vac. Sci. Techn. A 12(3) 1994, S. 707 - 13
- \41\ Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 16. Auflage 1987) S. C2 ff.
- \42\ F. K. LeGoues, M. Liehr, M. Renier, W. Krakow, Phil. Mag. B (1988) Vol 57, No. 2, S. 179 - 89
- \43\ K.-H. Park, G. A. Smith, K. Rajan, G.-C. Wang, Met. Trans. 21A (1990) S. 2323 - 32
- \44\ T. C. Nason, L. You, G.-R. Yang, T.-M. Lu, J. Appl. Phys. 69 (2) 1991, S. 773 - 7
- \45\ E. I. Tochitsky, R. N. Gritskevich, V. E. Obukhov, Thin Solid Films, 131 (1985) S. 289 - 95
- \46\ E. Macherauch, Praktikum in Werkstoffkunde (Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig/Wiesbaden 4. Aufl. 1983)
- \47\ Metals Handbook, T. Lyman, ed. (8. Auflage, American Society for Metals, Metal Park, Novelty, U.S.A. 1961) S. 1179 - 84
- \48\ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie - Silber, Teil A 2 (8. Auflage Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstrasse 1970)
- \49\ J. McKeown, O. F. Hudson, J. Inst. Metals, 60, 109 (1937) S. 109 - 32
- \50\ K. L. Mittal, Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings (ASTM Technical Publication 640 Philadelphia, 1978) S. 5 - 17
- \51\ B. N. Chapman, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1), 1974, S. 106 - 13
- \52\ R. Jacobsson, B. Kruse, Thin Solid Films 15 (1973) S. 71-7
- \53\ R. Jacobsson, Thin Solid Films 34 (1976) S. 191-9
- \54\ L. E. Collins, J. G. Perkins, P. T. Stroud, Thin Solid Films 4 (1969) S. 49 - 5
- \55\ A. Kikuchi, S. Baba, A. Kinbara, Thin Solid Films 104 (1988) S. 153-6
- \56\ K. Kuwahara, S. Nakahara, T. Nakagawa, Trans. JIM 9 (1968) S. 1034 - 8
- \57\ G. Rasigni, J. Phys. 24 (1963) S. 151 - 6
- \58\ G. Hass in Applied Optics and Optical Engineering (R. Kingslake, ed.), Vol. 3, S.309 - 30, Academic Press, New York, 1965

- \59\ G. Hass, J. B. Heaney, W. R. Hunter, *Physics of Thin Films* Vol. 12 (1982) S. 1 - 51
- \60\ E. H. Sondheimer in *Advances in Physics*, P. M. Suppl. (1952) Vol. 1 No. 1, S. 1 - 42
- \61\ R. A. Matula, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 8, No. 4, 1979
- \62\ J. W. C. De Vries, *Thin Solid Films* 167 (1988) S. 25 - 32
- \63\ J. R. Sambles, *Thin Solid Films* 106 (1983) S. 321 - 31
- \64\ H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(5) 1994, S. 2925 - 30

Verwendete Symbole und ihre Bezeichnungen:

α	[°]	Düsenöffnungswinkel
β	[°]	Divergenz
κ	[]	Kappa
ε	[]	Dehnung
ϕ	[°]	Winkel zwischen zwei Orientierungen
Γ	[]	Kondensationszahl
Γ_{Ch}	[]	charakteristische Kondensationszahl
Γ^*	[]	reduzierte Kondensationszahl
γ	[°]	Einfallswinkel ab der Substratoberfläche
η	[]	Ausbeute bzw. Wirkungsgrad
ϑ	[°C]	Temperatur
ϑ_S	[°C]	Substrattemperatur
φ	[°]	Drehwinkel um Flächennormale
λ	[nm]	Wellenlänge
ν	[Hz]	Frequenz
θ	[°]	Beugungswinkel der Röntgenstrahlung
θ_{Soll}	[°]	Sollwert des Beugungswinkels θ
θ_{ES}	[°]	Lage des bei Eigenspannungen in der Schicht
ρ	[$\Omega\text{mm}^2/\text{m}$]	spezifischer elektrischer Widerstand
ρ_0	[$\Omega\text{mm}^2/\text{m}$]	spezifischer elektrischer Widerstand des Bulkmaterials
ρ_{Ag}	[kg/m^3]	Dichte von Silber
σ_{ES}	[N/mm^2]	Eigenspannungen
ν	[]	Querkontraktionszahl
ω	[°]	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
ψ	[°]	Drehwinkel um Oberfläche
a	[nm]	Gitterkonstante
B	[mm]	Diagonalenlänge des Vickershärteeindrucks
D	[mm]	kleinster Düsendurchmesser
D_C	[mm]	Kollimatordurchmesser
D_{eq}	[mm]	effektiver Düsendurchmesser
D_S	[mm]	Abschälerdurchmesser
d	[μm]	Schichtdicke
$d_{(\gamma)}$	[μm]	Schichtdicke bei schrägem Einfall
d_{hkl}	[Å]	Netzebenenabstand
E	[N/mm^2]	E-Modul
FS	[mm]	Flankensteilheit
HB	[mm]	Halbwertsbreite
HV	[]	Vickershärte
h	[]	Millerscher Index
I	[]	Intensität
K	[mm]	Abstand Kante-Substrat
K_Γ	[]	materialspezifische Konstante

KZ	[]	Kennzahl
k	[]	Millerscher Index
k	[J/K]	Boltzmann-Konstante
L	[mm]	Abstand Substrat-Düse
L _C	[mm]	Abstand Kollimator-Düse
L _S	[mm]	Abstand Abschäler-Düse
l	[]	Millerscher Index
M _{Ar}	[u]	Relative Atommasse von Argon
MZ	[]	Maßzahl
m _{Ag}	[g]	Atommasse von Silber
m _{Ar}	[g]	Atommasse von Argon
\bar{m}	[g]	mittlere Atommasse des Clusterstrahles
\dot{m}_{Ag}	[g/s]	Silbermassenstrom
\dot{m}_{Ar}	[g/s]	Argonmassenstrom
n	[]	natürliche Zahl
n ₀	[1/m ³]	Teilchendichte
P	[]	Spiegelungsparameter
PB	[mm]	Plateaubreite
P _(T)	[bar]	Ausgangsdruck in Abhängigkeit der Temperatur T
P ₀	[bar]	Gesamt- bzw. Ausgangsdruck
P ₁	[mbar]	Druck in der ersten Druckstufe
P ₂	[mbar]	Druck in der zweiten Druckstufe
P ₃	[mbar]	Druck in der Beschichtungs- und Analysekammer
P _{Ag}	[mbar]	Silberpartialdruck
P _{Ar}	[mbar]	Argonpartialdruck
P _D	[mbar]	Dampf- bzw. Sättigungsdruck
Q _{Ar}	[m ³ / s]	Standardargonvolumenstrom
q	[]	Exponent
R	[nm/s]	Beschichtungsrate
R _Q	[nm/s]	gemessene Beschichtungsrate bei L = 182 mm
R _(\emptyset)	[Ω]	elektrischer Widerstand
RK	[]	Korngrenzenreflexionskoeffizient
r	[nm]	mittlere freie Weglänge
r _{Ch}	[mm]	charakteristische Weglänge
S	[μ m]	mittlere Korngröße
T	[K]	Schiffchentemperatur
T ₀	[K]	Düsentemperatur
T _{Ch}	[K]	charakteristische Temperatur
T _S	[K]	Abschälertemperatur
t	[min]	Zeit
v	[]	Volumenanteil von Silber in der Schicht
w	[m/s]	Teilchengeschwindigkeit
x	[mm]	horizontale Koordinate
y	[mm]	vertikale Koordinate
Z	[mm]	Quellpunktkoordinate
z	[mm]	Koordinate in Strahlrichtung