



Dominik Güttler

**Echtzeit-in-situ-Messung der
Oberflächenbelegung einer
Magnetron-Kathode bei der
reaktiven Sputter-Abscheidung**



Wissenschaftlich- Technische Berichte
FZR-411
November 2004

Dominik Güttler

**Echtzeit-in-situ-Messung der Oberflächenbelegung
einer Magnetron-Kathode bei der reaktiven
Sputter-Abscheidung**



**Forschungszentrum
Rossendorf**

Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Echtzeit-in-situ-Messung der Oberflächenbelegung einer Magnetron-Kathode bei der reaktiven Sputter-Abscheidung

Diplomarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Physiker

vorgelegt von
Dominik Güttler

geboren am 18.01.1972
in Marienberg, Deutschland

Dresden 2004

Eingereicht am 15. Juli 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
2. Gutachter: PD Dr. G. Zschornack

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	6
Einleitung	7
1 Die physikalischen Grundlagen der Sputter - Deposition	10
1.1 Der Mechanismus des Sputterns	10
1.2 Sputterausbeute	11
1.3 Sputter - Methoden	14
1.3.1 Plasmaentladung	14
1.3.2 Magnetron-Sputtern	18
1.4 Reaktives Sputtern	23
1.5 Modell des reaktiven Sputterprozesses	25
1.5.1 Chemisorption	25
1.5.2 Berücksichtigung der Implantation von N_2	30
1.6 Stabilität/Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses	33
2 Analyse mit Kernreaktionen (NRA)	36
2.1 Kernreaktion	36
2.2 Die Energien der Reaktionsprodukte, Der Q-Wert	38
2.3 Der Wirkungsquerschnitt	39
2.4 Auswahl der Nachweismethode für Stickstoff	39
3 Experimenteller Aufbau	43
3.1 Versuchsaufbau	43
3.1.1 Vakuum-System	44
3.2 Detektor/Detektorpositionierung	45
3.2.1 Teilchendetektor	45
3.2.2 Detektor-Positionierung	47
3.2.3 Auswerteelektronik für die Kernreaktionsanalyse	48
3.2.4 Magnetron	48
3.3 Massenspektrometer	49

4	Vorversuche zum experimentellen Aufbau	51
4.1	Arbeitsparameter des Magnetrons	51
4.2	Hystereseverhalten	53
4.2.1	Experimente	53
4.2.2	Diskussion	53
4.3	Das NRA - Spektrum	56
4.4	NRA Spektrum des Kalibrierungstargets	61
4.4.1	Kalibrierungstarget	61
4.4.2	Auswertung des Spektrums	61
5	Experimente	65
5.1	Analysestrahleffekt	65
5.1.1	Experiment	65
5.1.2	Diskussion	65
5.2	Messung des Stickstoffgehaltes bei laufendem und abgeschaltetem Magnetron	67
5.3	Messung der Targetvergiftung bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken . .	69
5.3.1	Experiment	69
5.3.2	Diskussion	70
5.4	Echtzeit-Messung des Stickstoffgehalts	73
5.5	Die radiale Verteilung des Stickstoffes auf dem Magnetrontarget	75
5.5.1	Experiment	75
5.5.2	Diskussion	76
5.6	Messungen im unstabilen Gebiet (Hysteresebereich)	78
5.6.1	Experiment	78
5.6.2	Diskussion	78
5.7	Zusammenfassung	81
	Tabellenverzeichnis	84
	Abbildungsverzeichnis	84
	Literaturverzeichnis	88
	Danksagung	91
	Erklärung	92

Kurzfassung

Reaktives Sputtern ist eine weit verbreitete Technik zur Erzeugung dielektrischer Verbundschichten, unter Verwendung kostengünstig herzustellender Metalltargets. Der reaktive Sputterprozess kann bei Verwendung metallischer Targets im Gleichstrombetrieb (DC-Modus) realisiert werden, was ebenfalls zur Senkung des Kostenfaktors hinsichtlich der einzusetzenden technischen Geräte beiträgt.

Um einen stabilen Prozessablauf zu garantieren, ist es notwendig, auftretende Targetvergiftungserscheinungen und deren Hystereseverhalten, zu kennen. Ziel dieser Arbeit war es mittels Nuklearer Reaktionsanalyse (NRA) in Echtzeit und in situ die „Vergiftung“ einer Titan Magnetronkathode während des reaktiven Sputterprozesses zu messen. Das 2^{te} Magnetron wurde in einem Argon/Stickstoff Gasgemisch, bei einem Gesamtdruck von ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mbar betrieben, wobei das Ar/N_2 - Flussverhältnis zwischen 0 und 20% variiert wurde.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts auf dem Titantarget erfolgte mit der Kernreaktion $^{14}N(d, \alpha)^{12}C$. Die Energie der Deuteronen betrug 1,8 MeV.

In Abhängigkeit von den eingestellten Stickstoffflüssen konnte eine Targetbelegung mit Stickstoff zwischen null und ca. $1 \cdot 10^{16}$ $N \cdot cm^{-2}$ nachgewiesen werden. Des weiteren wurde in den Experimenten das erwartete Hystereseverhalten von Stickstoffpartialdruck, Targetspannung und Stickstoffgehalt im Target bei Erhöhung/Verminderung des Reaktivgasflusses bestätigt.

Die Messung quer über die Targetoberfläche zeigte, dass diese nicht gleichmäßig mit Stickstoff belegt ist. In den Bereichen erhöhter Erosion (im „Race Track“) liegt die Stickstoffkonzentration nur bei der Hälfte der Konzentration von Targetmitte oder Rand. Das Vorhandensein einer Depositionszone, in der ein stetiges Anwachsen des Stickstoffgehaltes erfolgt, konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Erhöhung des Reaktivgasflusses zeigt sich ab einem Ar/N_2 - Flussverhältnis von ca. 10% eine Sättigung in der Stickstoffkonzentration im Target. Unter der Annahme der Implantation von Stickstoffatomen bis zu einer Tiefe von 2,5 nm, durch den Einfluss der bei Magnetronbetrieb typischen Targetspannungen, tritt diese Sättigung bei einem Wert ein, der auf die Bildung von stöchiometrischen TiN schließen lässt. Mit der im Experiment gegebenen Nachweisempfindlichkeit konnte ein mobiler Stickstoffanteil im Target nicht nachgewiesen werden. Die Messungen zeigen, dass sich die Stickstoffkonzentration nach Abschalten des Magnetrons nicht ändert.

Abstract

Reactive Sputtering is a widely used technique in processing of thin compound films. Such films can be sputtered from metal targets, which are comparatively cost efficient. Also the fact that sputtering from metal targets can occur in the dc mode reduces the cost of the sputtering equipment.

To keep the deposition process stable, its necessary to know the effects of target poisoning including its hysteresis behavior. The aim of this work was to investigate the evolution of reactive gas coverage on a titanium magnetron target surface, by real time, in-situ ion beam analysis during magnetron sputtering. A cylindrical 2 inch magnetron was used for reactive sputtering of TiN. It was operated in an Ar/N_2 gas mixture at a chamber pressure of about $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. The argon/nitrogen flux ratio was variated between 0 and 20%. The nitrogen concentration on the target was determinated using the $^{14}N(d, \alpha)^{12}C$, nuclear reaction at a deuterium beam energy of 1.8 MeV.

Depending on the adjusted nitrogen flow the target incorporation varies between 0 and about $1 \cdot 10^{16}$ $N \cdot cm^{-2}$. Further the expected hysteresis behaviour of nitrogen partial pressure, target voltage and nitrogen concentration at increasing/decreasing nitrogen gas flow is confirmed.

The lateral distribution of nitrogen was measured across the diameter of target surface. In the zone of higher erosion (the „race track“) the nitrogen concentration is 50% lower than in the middle or the edge of the target. A deposition zone in the center of the target could not be detected.

By increasing the nitrogen flow into the chamber a saturation in nitrogen content in the target was found at an Ar/N_2 flow ratio of about 10%. Assuming nitrogen implantation with a depth of 2.5 nm under the influence of typical target voltage during magnetron sputtering, this saturation is at a concentration value where stoichiometric TiN is formed.

Within the precision of the measurements, a mobile fraction of nitrogen could not determined. The concentration in the target remains unchanged after switching off the magnetron.

Einleitung

Immer häufiger fordert die sich rasch wandelnde Technologie nicht nur Werkstoffe mit spezifischen Eigenschaften, sondern auch mit spezifischen Eigenschaftskombinationen. Resultierend aus der Funktion ergeben sich mehrere, teilweise komplementäre Anforderungen an die verwendeten Materialien. Werkzeuge sollen beispielsweise sowohl hart als auch zäh sein. Es gibt jedoch keinen Werkstoff der diese beiden Eigenschaften besitzt. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass nur das Volumen des Körpers zäh und seine Oberfläche hart sein soll. Versieht man ein Werkstück mit einer sehr dünnen, harten Materialschicht, kann die gewünschte Kombination der Eigenschaften erreicht werden. Häufig sind Schichtdicken im Mikrometerbereich oder sogar darunter ausreichend, um einem Grundwerkstoff ein völlig neues Oberflächenverhalten zu verleihen. Entsprechende Schichtabscheidetechniken fasst man unter dem Begriff Dünnschichttechnologie zusammen.

Produkte dieser Technologie begegnen uns täglich und die Ansprüche an die zu erzeugenden Schichten sind sehr vielfältig. Bekannteste Beispiele für deren Anwendung sind:

- der Einsatz laseroptischer Schichten bei CD und DVD,
- die Veränderung der optischen Eigenschaften von Architektur- und Autoglas
- die Kombination verschiedener elektrischer und dielektrischer Schichten zum Aufbau mikroelektronischer Bauteile

Die Verwendung in den verschiedenen Industriezweigen lässt die Anforderungen an die Schichten ständig wachsen. Doch die Herstellung von geschichteten Strukturen unter präziser Kontrolle ihrer Eigenschaften stellt eine hohe technische Herausforderung dar.

In den vergangenen Jahren haben sich zur Aufbringung dünner Schichten auf Oberflächen zunehmend die sogenannten PVD- (*Physical Vapor Deposition*) und CVD-Verfahren (*Chemical Vapor Deposition*) durchgesetzt.

CVD-Beschichtungsanlagen sind relativ einfach aufgebaut. Die zu beschichtenden Substrate befinden sich in einer geheizten Kammer, in die die Reaktionsprodukte

in gasförmiger Verbindung eingeleitet werden. An den heißen Oberflächen der Substrate finden chemische Zersetzungen und Reaktionen der Reaktivgase statt, so dass sich auf der Oberfläche die gewünschte Beschichtung ausbildet. Oft sind zu hohe Substrattemperaturen notwendig, so dass das Verfahren begrenzt eingesetzt werden kann.

Das klassische PVD-Verfahren ist die Aufdampftechnik. Hierbei breitet sich das verdampfende Material im Vakuumbehälter aus und kondensiert auf der Oberfläche des zu beschich-

tenden Werkstücks. Die kinetische Energie der Teilchen, die auf das Substrat treffen, lässt sich erheblich erhöhen, wenn die Kondensation der Teilchen nicht aus der Dampfphase sondern mit Hilfe eines dem Plasmas erfolgt. Die höhere Energie wirkt sich dabei positiv auf Schichteigenschaften wie Haftung, Kompaktheit und Sprödigkeit aus. Ein solches Prinzip wird als *Plasmagestütztes PVD-Verfahren* bezeichnet. Zu den gängigsten Verfahren zählen

- Ionenplattieren
- Lichtbogenverdampfung
- Kathodenzerstäubung (*Sputterdeposition*)

Im Rahmen dieser Arbeit galt das Interesse dem Sputterdepositionsverfahren mittels Magnetron-Sputtern. Bei der Sputterdeposition wird Kathodenmaterial durch das Ionenbombardement einer Gasentladung zerstäubt. Voraussetzung hierfür ist, dass die Ionen eine ausreichend hohe Energie besitzen, um Atome aus dem Kathodenmaterial herauszuschlagen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die herausgelösten Atome durch Stöße mit den Plasmateilchen auf dem Weg zum Substrat ihre Energie verlieren können (sie thermalisieren). Dieser Nachteil lässt sich jedoch dadurch beseitigen, dass der Druck in der Vakuumkammer ausreichend abgesenkt wird.

Beim Magnetron-sputtern werden elektrisches Feld und Magnetfeld nahe der Kathode so überlagert, dass trotz geringem Druck ein stabil brennendes Plasma aufrechterhalten werden kann. Des weiteren erreicht man durch die besondere Konfiguration der Felder beim Magnetron hohe Stromdichten, was zu einer hohen Depositionsrate führt. Die Kathode als Materialquelle besteht zumeist aus einem leitfähigen Material, wodurch bei Einsatz einer Gleichspannungsversorgung metallische Schichten erzeugt werden können. Unter Verwendung einer Hochfrequenzspannungsversorgung ist es auch möglich, isolierendes Kathodenmaterial zu zerstäuben.

Dielektrische Filme wie Oxide und Nitride können aber auch mittels Gleichspannungsentladung erzeugt werden. Bei der sogenannten *reaktiven Sputterdeposition* wird zusätzlich zum Sputtergas noch ein Reaktivgas (O_2 , N_2) in die Vakuumkammer eingelassen, welches sich dann mit dem gesputterten Metall der Kathode auf dem Substrat verbindet. Reaktives Sputtern wurde zu einer sehr populären Technik auf der Suche und Entwicklung neuer Materialeigenschaften. Mit diesem Verfahren lässt sich ein weiter Bereich von Verbindungen und Legierungen dünner Filme, wie zum Beispiel Oxide, Nitride, Karbide und viele andere herstellen.

Zur Herstellung definierter Schichten ist es von entscheidender Bedeutung, die physikalischen Parameter der auf die Substratoberfläche treffenden Teilchenströme zu kennen und zu kontrollieren. Um Zusammenhänge zwischen den einzelnen Prozessparametern und den Schichteigenschaften erkennen zu können, ist es wichtig möglichst viele dieser Parameter direkt während der Schichtbildung (*in situ*) aufzunehmen.

Gegenstand dieser Diplomarbeit ist solch eine Echtzeit *in situ* Messung. Mittels Ionenstrahlanalytik (Kernreaktionsanalyse NRA) sollte die Kathodenoberfläche während der Sputterdeposition charakterisiert werden, denn beim reaktiven Sputterprozess kommt es neben der gewünschten Schichtabscheidung auf dem Substrat auch zur Schichtbildung auf dem Target.

Dies wird als *Kathodenvergiftung* bezeichnet. Die Verringerung der Depositionsrate und die Änderung der Schichtstöchiometrie auf dem Substrat sind Folgen dieses Vorgangs.

In den Experimenten wurde ein Magnetron mit einem Titantarget von 5 cm Durchmesser verwendet. Die Sputterdeposition wurde in einem Argon-Stickstoff-Gasgemisch durchgeführt.

Ziel der Diplomarbeit waren die Messung des durch die Targetvergiftung in die Kathodenoberfläche eingelagerten Stickstoffs. Hierfür wird die Kernreaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ benutzt. Die Messung erfolgt unter Variation der Prozessparameter wie z.B. Stickstofffluss, Targetstrom und Pumpgeschwindigkeit, erstmalig auch während des Sputterprozesses.

Weiterhin soll eine Aussage getroffen werden, ob die Targetvergiftung, wie bereits in Modellen beschrieben, ausschließlich durch chemische Reaktion auf der Targetoberfläche (Chemisorption) erfolgt oder ob ebenfalls die Implantation von Reaktivgasen in die Targetoberfläche stattfindet.

Beim Magnetronspattern bilden sich über dem Target Bereiche hoher und niedriger Plasmadichte aus, wodurch es auf dem Target zum unterschiedlich starken Materialabtrag kommt. Eine Messung entlang des Targetdurchmessers soll die radiale Verteilung der Stickstoffkonzentration auf dem Target näher untersuchen.

Das bessere Verständnis des Prozesses der Targetvergiftung, soll es ermöglichen die Effektivität der reaktiven Sputterdeposition zu erhöhen. Ein besseres Modell kann den Übergang des Sputterregimes vom metallischen in den reaktiven Bereich genauer vorhersagen. Für industrielle Beschichtungssysteme heißt das, dass die Arbeitsparameter zur Herstellung von Schichten genauer Stöchiometrie schneller gefunden werden und automatisiert geregelt werden können.

1 Die physikalischen Grundlagen der Sputter - Deposition

Treffen Ionen hoher Energie auf einen Festkörper, können aus dessen Oberfläche Atome oder Atomcluster herausgelöst werden. Dies wird als Zerstäuben oder Sputtern des beschossenen Materials bezeichnet und ist Grundlage vieler Vakuumbeschichtungsprozesses. Dazu wird das Beschichtungsmaterial (Target) zusammen mit dem zu beschichtenden Substrat in eine Vakuumkammer gebracht. Eine gebräuchliche Methode, ein Ionenbombardement auf das Target zu erzeugen, besteht darin, eine Glimmentladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrathalter als Anode aufrechtzuerhalten [1].

Historisch wurde erstmals von Grove (1852) [2] bei Experimenten mit Gasentladungsröhren der Materialabtrag der Kathode sowie die Anlagerung des Kathodenmaterials an der Wand der Röhre beobachtet. Dieser Effekt wurde bereits 1877 von Wright zur Spiegelbeschichtung ausgenutzt [3]. Seitdem wurde das Sputtern als Verfahren zur Herstellung von Schichten, die den verschiedensten Ansprüchen genügen, weiterentwickelt, wobei unterschiedliche Sputtersysteme eingesetzt werden.

1.1 Der Mechanismus des Sputterns

Wie oben bereits erwähnt, kann es unter dem Ionenbombardement zum Herauslösen von Atomen aus der Festkörperoberfläche kommen. Weitere mögliche Wechselwirkungen aufgrund des Ionenbeschusses sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

Ein kleiner Teil der einfallenden Ionen wird durch Stöße mit den Atomen aus der Festkörperoberfläche zurückgestreut. Die Wahrscheinlichkeit für solch einen Prozess hängt von Energie, Masse und Einfallswinkel der beschleunigten Ionen sowie von der Masse der Stoßpartner im Targetmaterial ab.

Des weiteren können die energetischen Ionen beim Aufprall Sekundärelektronen freisetzen. Die Ausbeute (Anzahl einfallende Ionen/Anzahl Sekundärelektronen) für diesen wichtigen Prozess liegt bei Verwendung von Argon als Sputtergas bei ca. 10% [4, 5].

Der größere Teil der einfallenden Teilchen dringt jedoch in den Festkörper ein und wird dort durch Stöße mit Atomen und Elektronen abgebremst. Die Energie die dabei auf die Targetatome übertragen wird kann Stoßkaskaden auslösen. Durch diese können Energie und Impuls bis zurück an die Oberfläche gelangen, wo ein oder mehrere Atome herausgelöst (*gesputtert*) werden können.

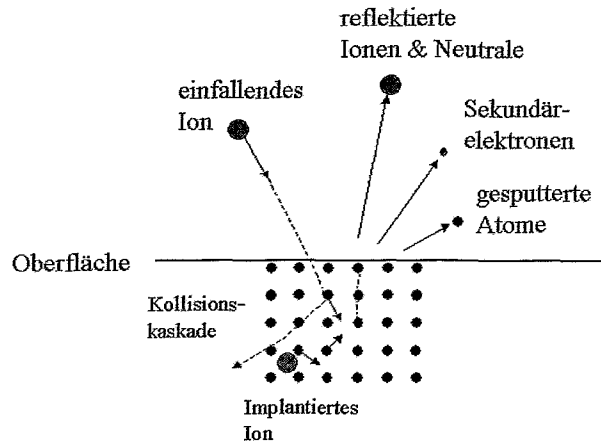


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. Das einfallende Ion wird auf seinem Weg im Festkörper abgebremst. Dabei werden Kollisionskaskaden ausgelöst, durch die Energie und Impuls zurück an die Oberfläche gelangen können.

Zum Herauslösen von Atomen aus dem Festkörper ist dessen Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Sie entspricht ca. der Sublimationsenergie U_0 des Targetmaterials und liegt typischerweise zwischen 2 eV und 8 eV [6].

Aus den oben genannten Wechselwirkungsprozessen und Abhängigkeiten ergibt sich für verschiedene Target-Ionen-Kombinationen eine unterschiedliche Ausbeute an zerstäubtem Material. Diese Größe soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

1.2 Sputterausbeute

Die Sputterausbeute ist definiert als die Anzahl der gesputterten Atome pro auf die Oberfläche treffenden Ion [6]:

$$Y = \frac{j_{sp}}{j_i} = \frac{\text{Fluss der gesputterten Atome}}{\text{Fluss der auftreffenden Ionen}} \quad (1.1)$$

Sie ist abhängig vom Targetmaterial sowie von Art, Energie und Einfallswinkel der auftreffenden, energetischen Ionen. Darauf wird im folgendem näher eingegangen.

1. Abhängigkeit von der Ionenenergie

Damit ein Atom das Target verlassen kann muss es genügend kinetische Energie besitzen, um die Oberflächenbindungsenergie des Festkörpers zu überwinden, diese erhält

es bei der Kollision durch Energie- und Impulsübertrag. Aufgrund der Erhaltungssätze ergibt sich für den Energieübertrag [6, 7] :

$$T = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} E_i \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1.2)$$

Hier sind T die auf das Targetatom übertragene Energie, E_i die Energie des energetischen Teilchens, M_i, M_t die Massen des einfallenden Ions und Targetatoms und θ der Streuwinkel im Schwerpunktsystem. Der Energieübertrag ist somit maximal, wenn $\sin \frac{\theta}{2} = 1$ ($\theta = 180^\circ$) und die Massen M_i und M_t der kollidierenden Teilchen gleich sind.

Wird die kinetische Energie des einfallenden Ions nahe der Oberfläche abgegeben, können oberflächennahe Atome zerstäubt werden. Der *Bremsquerschnitt* $S(E_i)$ des Targetmaterials ist deshalb eine entscheidende Größe. Er beschreibt den Energieverlust eines geladenen Teilchens im Festkörper pro zurückgelegter Wegstrecke und ist wie folgt definiert [8]:

$$S = -\frac{1}{n} \frac{dE}{ds} \quad (1.3)$$

mit n , der atomaren Dichte des Materials und dE/ds , dem Energieverlust pro Weglänge im Target. Bei der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung kommt es zu elektronischen und nuklearen Abbremsmechanismen. S lässt sich dann in eine elektronische und eine nukleare Komponente aufteilen.

$$S = S_n + S_e \quad (1.4)$$

Allgemein kann der Bremsquerschnitt wie folgt geschrieben werden:

$$S(E_i) = \int T d\sigma(T) \quad (1.5)$$

Hier sind T der in Gleichung 1.2 angegebene Energietransfer und $d\sigma(T)$ der Wechselwirkungsquerschnitt.

2. Abhängigkeit vom Targetmaterial

Die Materialabhängigkeit der Sputterausbeute kommt im wesentlichen durch die Sublimationsenthalpie U_0 des Targetmaterials zustande. Es gilt $Y \propto 1/U_0$ [3]. In Abbildung 1.2 sind Sputterausbeuten für verschiedene Targetmaterialien unter Argonbeschuss dargestellt.

3. Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Ionen

Die Sputterausbeute steigt bei von Null wachsendem Einfallswinkel, gemessen gegen die Oberflächennormale, an. Dies kann durch die, für das Herausschlagen der Oberflächenatome, kleiner werdende Richtungsänderung des Impulses erklärt werden. Denn für eine Impulsumkehr, wie sie bei kleinen Einfallswinkel notwendig ist, sind vergleichsweise mehr Stöße erforderlich. Jede dieser Kollisionen bedeutet jedoch auch

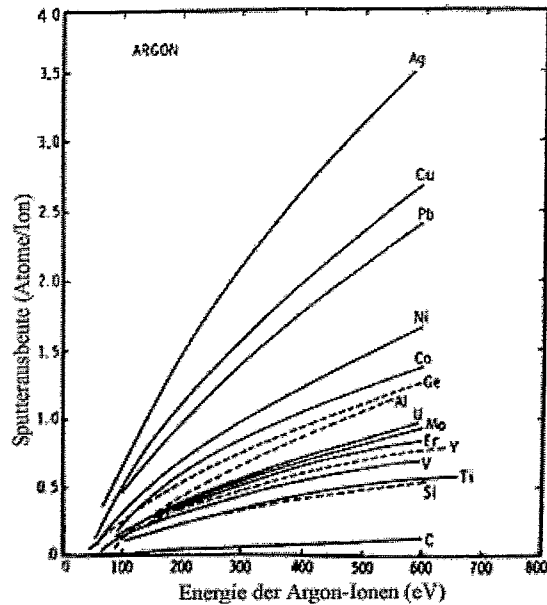


Abbildung 1.2: Sputterausbeuten für unterschiedliche Materialien unter Argonbombardement als Funktion der Ionenenergie. Die Sputterausbeute Y_{Ti} für Titan bei einer kinetischen Energie der Argon-Ionen von 400 eV beträgt ca. = 0,5 [5]

einen Energieverlust. Mehr Stöße verringern also nach den obigen Ausführungen die Sputterausbeute. Ab einem Winkel von circa 70° dominiert die Reflexion der Ionen und die Sputterausbeute sinkt ebenfalls [3, 5].

Nach der Theorie von Sigmund kann die Sputterausbeute im Energiebereich der Sputterdeposition ($E_{th} < E_i < 1 \text{ keV}$), unter der Annahme senkrecht einfallender Ionen, mit Gleichung 1.6 beschrieben werden, in der die Abhängigkeiten noch einmal zusammengefasst sind [3, 6].

$$Y_s = \frac{4,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2}{U_0} \cdot \zeta \left(\frac{m_t}{m_i} \right) \cdot S_n(E_i) \quad (1.6)$$

Hier sind U_0 die Oberflächenbindungsenergie, ζ eine Funktion des Massenverhältnisses M_t/M_i (diese Funktion ist im Bereich $0 \dots 1 \approx$ eine Konstante) und S_n , der nukleare Bremsquerschnitt, wie er in Gleichung 1.3 definiert ist, jedoch für Energien $\leq 1 \text{ keV}$, bei denen die nukleare Abbremsung dominiert [6].

Mit Gleichung 1.6 kann man, bei einer kinetischen Energie der Argon-Teilchen von 500 eV, für Titan eine Sputterausbeute von 0,6 und für Titanitrid von 0,25 abschätzen.

1.3 Sputter - Methoden

Eine Apparatur zum Beschichten eines Substrates durch Sputterdeposition besteht im wesentlichen aus den in Abbildung 1.3 dargestellten Elementen. Diese sind ein Vakuumrezipient mit Gaseinlass und Pumpe, eine Kathode mit dem zu zerstäubenden Targetmaterial und das Substrat.

Wie bereits erwähnt, erfolgt der Abtrag des Materials vom Target mittels energiereichem Teilchenbeschuss. Bei dem in der Abbildung 1.3 gewählten Verfahren, werden diese Teilchen in einem Plasma, welches in der gezeigten Diodenanordnung gezündet wird, erzeugt.

In der Praxis werden als Sputtergas Edelgasionen, darunter besonders Argon, eingesetzt. Argon ist aufgrund seiner Masse kompatibel zu vielen technisch interessanten Materialien. Durch den Einsatz von Edelgasen werden außerdem chemische Reaktionen zwischen Targetmaterial und Sputtergas vermieden.

1.3.1 Plasmaentladung

Als Plasma bezeichnet man ein Gemisch aus freien Elektronen, Ionen und neutralen Atomen oder Molekülen. Das Glühen oder Glimmen gehört zu den auffälligsten Erscheinungen der Plasmaentladung. Es entsteht dadurch, dass Elektronen durch unelastische Zusammenstöße die Atome des Plasmas anregen, und diese anschließend unter Aussendung von Licht wieder relaxieren [3].

Ladungsträgererzeugung

Als Entladungsgas für den Sputterprozess wird meist Argon bis zu einem Druck von 10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar in den Rezipienten eingelassen. Durch natürliche Höhenstrahlung bzw. natürliche radioaktive Strahlung liegen stets einige Ar-Ionen vor, so dass das Plasma allein durch Anlegen einer Spannung gezündet werden kann. Beim Sputtern liegt am Target ein negatives Potential von einigen hundert Volt Spannung an, so dass die Ar-Ionen auf das Target beschleunigt werden. Dort tragen sie zum einen Material ab, zum anderen erzeugen sie Sekundärelektronen. Diese Elektronen werden in die entgegengesetzte Richtung zur Anode (Substrat) hin beschleunigt. Dabei kollidieren sie mit neutralen Atomen des Gases, ionisieren diese teilweise und sorgen so für eine Aufrechterhaltung der Plasmaentladung.

Die Bedingung für die sich selbständig aufrechterhaltende Entladung zwischen zwei einfachen Elektroden lautet nach Townsend [9]:

$$\alpha d = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}} \right) \quad (1.7)$$

mit γ_{se} , dem Sekundärelektronenkoeffizient des Kathodenmaterials und $\alpha \equiv 1/\lambda_i$ dem Inversen der freien Weglänge für Ionisierungen.

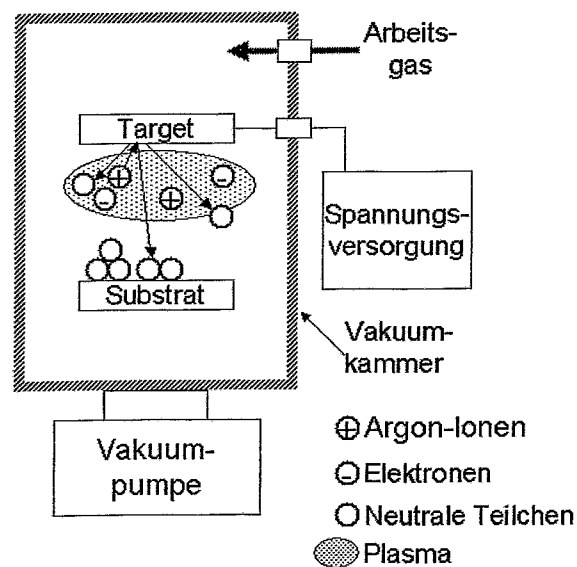
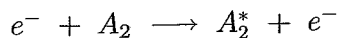


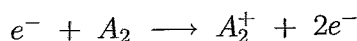
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung einer Sputter- Depositionsanlage [5]

Die wichtigste Reaktionen bei Elektronenstößen sind:

- Anregung der Atome bzw. Moleküle



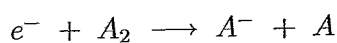
- Ionisierung



- Dissoziation



- Elektroneneinfang



Die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung eines Atoms durch Elektronenstoß hängt von der Energie des Elektrons ab. Die Relativenergie zwischen Elektron und Atom muss mindestens gleich der Ionisationsenergie des Atoms sein. Für die Gase Argon und Stickstoff beträgt die Ionisationsenergie ca. 15 eV. Der Ionisationsquerschnitt für Elektronenstoß-Ionisation steigt für Argon ab 15 eV steil an, ist bei Elektronenenergien zwischen 50 und 100 eV maximal und fällt dann hin zu höheren Energien langsam wieder ab, da die Zeit für die Wechselwirkung zwischen Atom und Elektron immer kürzer wird. In Abbildung 1.4 ist der Ionierungsquerschnitt durch Elektronenstöße für verschiedene Gase dargestellt [3, 5].

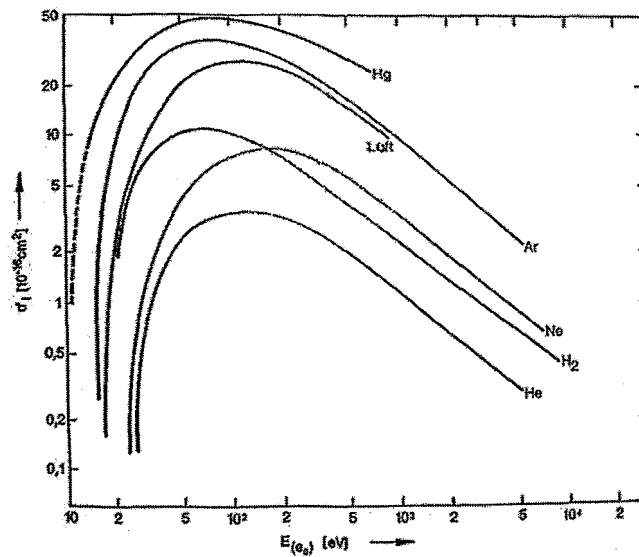


Abbildung 1.4: Ionisierungsquerschnittes durch Elektronenstöße für verschiedene Gase. Der Querschnitt steigt nach Erreichen der Ionisierungsenergie stark an, fällt jedoch bei Elektronenenergien zwischen 100 und 200 eV aufgrund der kürzeren Wechselwirkungszeit (Atom-Elektron) wieder ab. [3]

In Abhängigkeit vom Druck p des Gases und dem Abstand d zwischen Anode und Kathode ergibt sich nach dem Gesetz von Paschen die Durchschlagspannung U_D , ab der die sich selbst erhaltende Glimmentladung einsetzt [9].

$$U_D = \frac{B \cdot p \cdot d}{\ln(A \cdot p \cdot d) - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (1.8)$$

Dabei bezeichnen A und B gasabhängige Konstanten. Für Argon ist $A=13,6$ und $B=235$. [9]

Für große Werte des Produktes pd steigt U_D nahezu linear an. Für kleine Werte pd existiert ein Minimum bei $Apd = \ln(1 + 1/\gamma_{se})$ unter dem kein Spannungsdurchschlag mehr stattfindet. Abbildung 1.5 veranschaulicht dies für eine konventionelle Plasmaentladung zwischen zwei Elektroden mit einem Abstand von 10 cm.

Freie Weglänge

Da bei Plasmagestützten Sputterverfahren die Deposition durch das Plasma hindurch erfolgt, ist die freie Weglänge λ der Ionen und gesputterten Atome eine wichtige Größe. Denn aufgrund von Stößen thermalisieren die Gasatome, wodurch sowohl die Energie beim Ionenbombardement des Targets, als auch die mittlere Energie der gesputterten Atome beim Auftreffen auf das Substrat stark verringert sein kann.

Die freie Weglänge ist definiert als die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Gasatom/-ion zwischen Stößen mit anderen Gasatomen/-ionen zurücklegt [10]. Sie ist abhängig von der

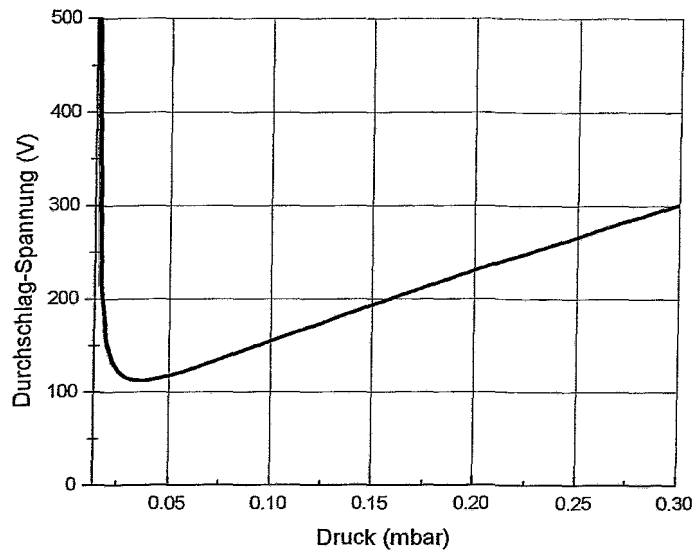


Abbildung 1.5: Darstellung der Paschenkurve für einen Elektrodenabstand von 10 cm. Gezeigt wird die Abhängigkeit der Spannung zwischen den Elektroden, für die eine Plasmaentladung einsetzt, vom Druck in der Vakuumkammer.

Atom-/Iongröße und dem Gasdruck p . Es gilt $\lambda \cdot p = \text{konstant}$, das Produkt ist jedoch abhängig vom jeweiligen Gas [11]. Die Abbildung 1.6 zeigt die freien Weglängen für Argon und Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck. Es ist zu sehen, dass λ bei typischen Drücken von ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mbar ca. 10 cm beträgt. Die freie Weglänge der Elektronen ist aufgrund des kleineren Stossquerschnittes für Stöße mit den Gasionen wesentlich größer. Die Distanz von 10 cm entspricht auch den typischen Abständen zwischen Kathode und Substrat.

Teilchen im Plasma

Bei Niederdruckplasmen liegt die Teilchendichte bei $n = 10^8 - 10^{13} \text{cm}^{-3}$, in Abhängigkeit vom Druck. Es gilt $n = n_e = n_i$, die Elektronendichte ist gleich der Ionendichte im Plasma. Die Temperatur der Elektronen T_e liegt bei 1-10 V, deren Energie ist maxwellverteilt und nur ein geringer Teil der Elektronen, der im höher energetischen „Schwanz“ der Verteilung liegt, ist in der Lage, die Gasatome zu ionisieren. Die Gasionen im Plasma besitzen thermische Energien von ca. 0,1 eV. Da $T_e \gg T_i$ ist, bildet sich zwischen Plasma und Wand ein Potenzialunterschied aus. Dies ist das Plasmapotenzial, was die Ionen der Randschicht auf Energien zwischen 5 und 30 eV hin zur Wand beschleunigt. Ionen, die das Target erreichen, können an der Oberfläche als Neutrale, mit annähernd gleicher Energie reflektiert werden und treffen anschließend auf das Substrat. Gesputterte Neutrale besitzen hingegen eine geringere Energie mit einem Maximum der Energieverteilung bei ca. 10 eV.[8, 9]

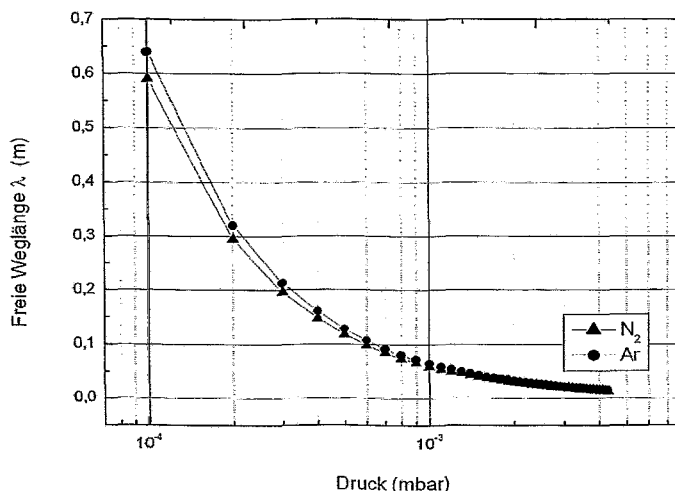


Abbildung 1.6: Freie Weglängen für Argon und Stickstoff bei $T=273$ K, die Werte sind [11] entnommen

1.3.2 Magnetron-Sputtern

Die Plasmaentladung wird durch die ständige Ionisierung der Gasatome durch Sekundärelektronen aufrechterhalten. Für diesen Prozess muss der Druck in der Vakuumkammer ausreichend hoch sein, so dass die Elektronen nicht an der Anode bzw. den Kammerwänden verloren gehen, ohne dass Ionisierungen stattgefunden haben. Wird die Plasmadichte jedoch durch Drucksteigerung in der Vakuumkammer erhöht, so nimmt die Sputter- und Depositionsrate bei Überschreiten eines optimalen Druckes wieder ab, denn die Energieaufnahme der Edelgasionen und die Deposition der gesputterten Atome auf dem Substrat werden durch Stöße behindert.

Das Ziel, hohe Sputterraten bei niedrigen Drücken zu erzielen, lässt sich durch Magnetron-sputtersysteme realisieren. Hier kann die Plasmaentladung bei einem Druck aufrechterhalten werden, der weniger als 10% des Druckes beim konventionellen Sputtern beträgt. Dies erhöht die freie Weglänge der gesputterten Atome wodurch die Depositionsrate des Prozesses gesteigert wird [1, 5, 9].

1.3.2.1 Aufbau und Prinzip des Magnetrons

Beim Magnetron wird das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode mit einem dazu transversalen magnetischem Feld überlagert. In solch einer Konfiguration werden die Bahnen der Elektronen durch die Lorentz-Kraft $\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B})$ beeinflusst. Über der Targetoberfläche bildet sich ein Gebiet, in dem die Elektronen infolge der $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift einen in sich geschlossenen Ringstrom bilden. Zusätzlich werden die Elektronen die eine Geschwin-

digkeitskomponente senkrecht zu den parallel zur Targetoberfläche verlaufenden Magnetfeldlinien besitzen, auf Kreisbahnen abgelenkt, so dass sich insgesamt die in Abbildung 1.7 gezeigten Zykloidenbahnen ausbilden.

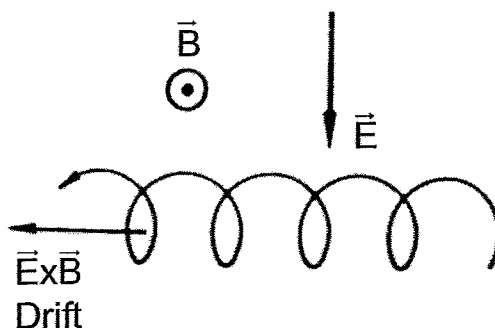


Abbildung 1.7: Bewegung der Elektronen unter dem Einfluss elektromagnetischer Felder [5]

Die Abbildung 1.8 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Magnetrons.

1.3.2.2 Beschreibung wichtiger Größen

Durch den Elektroneneinschluss verlassen weniger Elektronen die Entladungszone und eine hohe Ionisierungsrate des Plasmas wird erreicht. Die Bahnen der Ionen bleiben aufgrund ihrer hohen Masse vom Magnetfeld unbeeinflusst.

Die Anzahl der im Plasmatorus pro Sekundärelektron erzeugten Elektronen-Ionen Paare N kann mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$N \approx \frac{eV}{\varepsilon} \quad (1.9)$$

Hier sind V die Targetspannung, e die Elementarladung und ε der Energieverlust der Sekundärelektronen je erzeugten Elektronen-Ionen Paares. Im Spannungsbereich zwischen 200 V - 1000 V ist $\varepsilon \approx 30 \text{ eV}$ [9]. Da nicht alle Sekundärelektronen im Plasmatorus gefangen werden, kann ein effektiver Sekundärelektronenkoeffizient γ_{eff} eingeführt werden, für den in etwa folgender Wert gilt [9].

$$\gamma_{eff} \approx \frac{1}{2} \gamma_{se} \quad (1.10)$$

Für die Aufrechterhaltung der Plasmaentladung ergibt sich dann die Beziehung:

$$\gamma_{eff} N = 1 \quad (1.11)$$

Setzt man die Gleichungen 1.9 und 1.10 in Gleichung 1.11 ein erhält man für die notwendige Targetspannung:

$$V \approx \frac{2\varepsilon}{\gamma_{se}e} \quad (1.12)$$

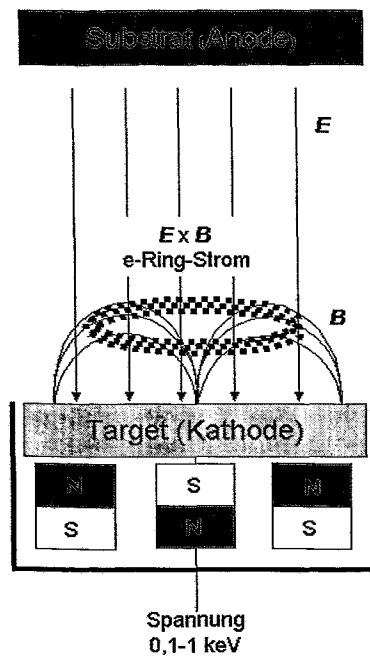


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung eines Magnetrons. An der Kathode wird eine elektrische Spannung von typischerweise 100 V bis 1000 V angelegt. Die elektrischen Feldlinien verlaufen parallel zu den Oberflächennormalen von Kathode und Anode. Hinter der Kathode befinden sich die ringförmig angeordneten Permanentmagnete, deren Feld sich vor der Kathode mit dem elektrischen Feld überlagert. Infolge der $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift bilden die Elektronen einen in sich geschlossenen Ringstrom.

Die Anzahl der Ionen, die auf die Targetoberfläche treffen, kann abgeschätzt werden, wenn man den Targetstrom misst und den Wert um die erzeugten Sekundärelektronen berichtigt. Der Anteil der Gas-Ionen der aus dem Plasmatorus auf das Target trifft kann unter Verwendung des Child Law berechnet werden. Für niedrige Drücke und vom Magnetfeld unbeeinflusste Ionen ist die Ionenstromdichte J_i aus dem Plasmatorus auf das Target [9]:

$$J_i = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{V^{3/2}}{s^2} \quad (1.13)$$

Es sind e die Elementarladung, M die Masse der Argon-Ionen und s die Ausdehnung des kathodischen Dunkelraums.

Unter der Annahme eines dünnen Plasmatorus kann man Gleichung 1.13 vereinfachen und erhält [9]:

$$J_i = \frac{I}{2\pi R w} \quad (1.14)$$

Mit I dem Targetstrom, R dem Radius und w der Breite des Plasmatorus.

Mit Hilfe der Bohm-Geschwindigkeit u_B kann man die Plasmadichte im Torus abgeschätzen. [9]

$$n_i = \frac{J_i}{0,61 e u_B} \quad (1.15)$$

mit

$$u_B = \sqrt{\frac{e T_e}{M}} \quad (1.16)$$

Für typische Werte der Elektronentemperatur $T_e \approx 3 \text{ V}$ und $J_i \approx 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist $n_i \approx 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Die Geschwindigkeit, mit der der Abtrag der Targetoberfläche erfolgt durch die Sputterrate R_{sputt} ausgedrückt. Für sie gilt unter Verwendung der Sputterausbeute Y_s aus Gleichung 1.6 und der Teilchendichte des Targetmaterials n_{Ti} folgender Zusammenhang.

$$R_{\text{sputt}} = Y_s \frac{J_i}{e \cdot n_{Ti}} \quad (1.17)$$

1.3.2.3 Vor- und Nachteile des Magnetronsputters

Zusammenfassend seien die Vor- und Nachteile des Magnetronsputters genannt. Beim Magnetronsputtern kommt es aufgrund der längeren Verweilzeit der Elektronen im Plasma zur verstärkten Ionisierung der Gasatome. Dadurch werden höhere Plasmadichten und daraus resultierend höhere Ionen-Stromdichten auf das Target erreicht. Dies hat höhere Sputter- und Depositionsraten zur Folge.

Da die Plasmaentladung bei einem geringeren Druck aufrechterhalten werden kann, kommt es aufgrund der größeren freien Weglänge zu weniger Stößen zwischen den gesputterten Atomen und Gasatomen des Plasmas. Dies erhöht zum einen die Depositionsrate, zum anderen wird die Energieverteilung der gesputterten Atome schmaler, was die Qualität der erzeugten Schichten verbessert.

Des Weiteren ist die Methode zur Beschichtung großer Flächen einfach skalierbar, so werden in kommerziellen Anlagen, auf Architekturgläsern von bis zu $3 \times 2 \text{ m}^2$ Funktionsschichten mit Abweichungen in der Schichtdickenverteilungen von $< 2\%$ aufgebracht. Der niedrige Arbeitsdruck und die effiziente Ionisierung senken den Energieverbrauch des Prozesses.

Ein großer Nachteil beim Magnetronsputtern ist der ungleichmäßige Materialabtrag vom Target. Der Bereich erhöhter Plasmadichte führt zu einer ringförmigen Abtragung des Targetmaterials, es entsteht der in Abbildung 1.9 dargestellte Erosionsgraben (Race Track). Bestimmt man die Tiefe der unterschiedlich stark abgetragenen Bereiche, kann für den Bereich erhöhter Erosion eine um den Faktor 2 höhere Sputterrate abgeschätzt werden.

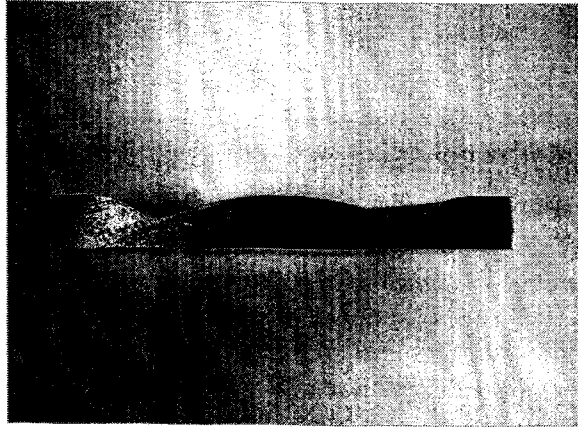


Abbildung 1.9: Querschnitt durch ein erodiertes Magnetrontarget aus der vorliegenden Arbeit. Die Betriebsdauer betrug ca. 100 Stunden.

Besonders in der industriellen Nutzung ist die ungleichmäßige Targetabnutzung ein unerwünschter Effekt, da dieser die Lebensdauer des Targets verkürzt. Bewegt man Magnete und Target jedoch entsprechend zueinander, kann eine gleichmäßige Erosion gewährleistet werden.

1.4 Reaktives Sputtern

Das Sputtern eines Metalltargets unter Verwendung einer Gleichspannungsversorgung (DC-Modus) stellt eine einfache Möglichkeit zur Erzeugung metallischer Schichten dar.

Sollen jedoch Verbundmaterialien oder dielektrische Schichten hergestellt werden, ist diese Methode nicht mehr anwendbar. Denn das Sputtern dielektrischer Materialien im DC-Modus führt zur Aufladung des Targets, wodurch die Plasmaentladung gestoppt werden kann bzw. Spannungsüberschläge den Prozess stören. Eine Möglichkeit, diese Effekte zu vermeiden, ist das Sputtern im RF-Modus (engl.: radio frequency mode). Eine Aufladung des Targets findet hier nicht statt, jedoch stellt das Verfahren höhere Anforderungen an die verwendete Technik, was die Kosten der Methode erhöht. Desweiteren sind die Sputterraten beim RF-Sputtern kleiner als im DC-Modus, da die verwendeten Verbundmaterialien höhere Oberflächenbindungsenergien besitzen [12].

Wird beim Sputtern eines Metalltargets anstelle des reinen Edelgases eine Mischung aus diesem und einer weiteren Gasart (z.B. O_2 , N_2) verwendet, spricht man vom reaktiven Sputterprozess. Das Spektrum der möglichen Schichtzusammensetzungen kann hier stark vergrößert werden, und es ist möglich Verbund- und dielektrische Schichten im DC-Modus abzuscheiden.

Die Vorteile des reaktiven Sputterns sind zusammengefasst:

- isolierende Schichten können mittels Gleichspannungsentladung produziert werden
- die einfache Abscheidung von Verbundmaterialien und Dielektrika auf der Grundlage leicht und kostengünstig herzustellender metallischer Targets
- die Herstellung von Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie läßt sich über die Einstellung des Partialdrucks der Reaktivgaskomponente steuern
- komplexe und teure RF-Anlagen zur Erzeugung isolierender Schichten sind nicht erforderlich

Beim reaktiven Sputterprozess wird das Plasma selbst zur chemisch aktiven Umgebung. Die eingeleiteten Reaktivgasmoleküle dissoziieren im Plasma zu Radikalen, die ein hohes Bestreben besitzen, ihre freien Bindungen in chemischen Reaktionen wieder zu sättigen. Die chemischen Reaktionen zwischen Targetmaterial und Reaktivgas finden dabei auf dem Substrat, dem Target und bei sehr hohem Arbeitsdruck auch in der Gasphase statt [5].

Bei der Reaktion der Reaktivgasmoleküle mit der Targetoberfläche handelt es sich jedoch um einen unerwünschten Vorgang, der sich nachteilig auf den Sputterprozess auswirkt und als *Targetvergiftung* bezeichnet wird. Durch den Prozess der Targetvergiftung erhält die Kathodenoberfläche neue physikalische Eigenschaften. Je nach Art der verwendeten Materialien kann die entstehende Schicht isolierend oder leitend sein. Stets ändern sich jedoch die Oberflächenbindungsenergie und die Sekundärelektronenausbeute.

Allgemein ist bei Verbundmaterialien wie TiN , Al_2O_3 , ZrN , TiO_2 aufgrund der höheren Oberflächenbindungsenergie die Sputterausbeute geringer [12]. Da das gesputterte Targetmaterial dem Gasgemisch durch chemische Reaktionen Reaktivgasmoleküle entzieht, ist eine

Folge der Targetvergiftung, dass der Reaktivgaspartialdruck in der Kammer sprunghaft ansteigt. Wird der Reaktivgasfluss in die Kammer daraufhin verringert, fällt der Reaktivgaspartialdruck erst wieder auf den niedrigen Wert zurück, wenn die Verbundschicht auf der Targetoberfläche durch den Sputterprozess wieder beseitigt worden ist. Dies ist das typische Hystereseverhalten des Reaktivgaspartialdruckes beim reaktiven Sputtern. Da weitere Größen wie die Sputter- bzw. Depositionsrate und die Schichtstöchiometrie ebenfalls dieses Verhalten zeigen, soll auf den, für den reaktiven Sputterprozess wichtigen, Mechanismus der Targetvergiftung im folgenden näher eingegangen werden.

Abbildung 1.10 zeigt beispielhaft für das charakteristische Hystereseverhalten, die Entwicklung des Reaktivgaspartialdruckes p_N bei Änderung des Reaktivgasflusses q_0 in die Kammer.

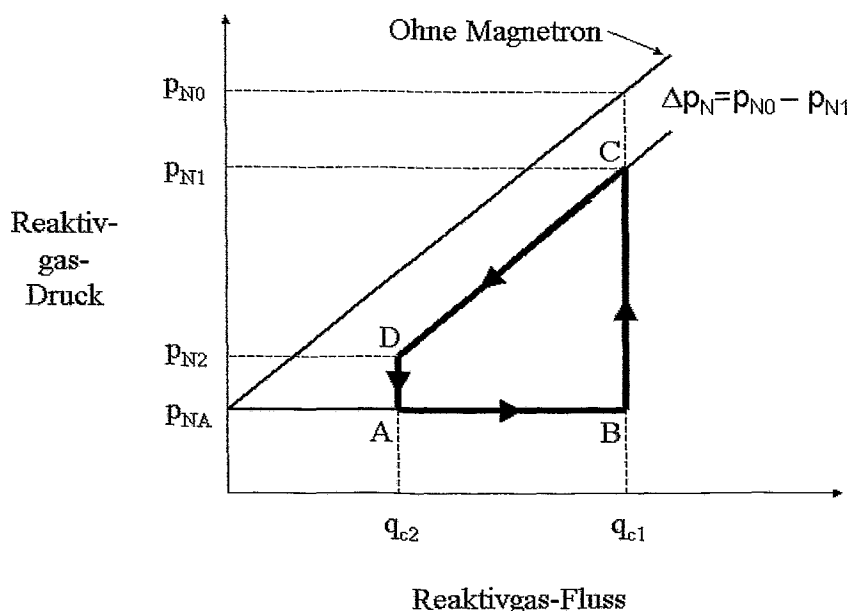


Abbildung 1.10: Hystereseverhalten beim reaktiven Sputterprozess. Dargestellt ist der Verlauf des Reaktivgaspartialdruckes p_N als Funktion des Reaktivgasflusses q_0 . Die verstärkt gezeichneten Linien stellen den Hysteresebereich dar.[12]

Bei geringem q_0 werden alle Reaktivgasmoleküle von den Metallatomen (auf Target und Substrat) in chemischen Reaktionen gebunden (gegettert) und es kommt nicht zur Erhöhung von p_N . Diese Situation bleibt bis zum Erreichen eines kritischen Wertes q_{c1} (Punkt B) bestehen. Wird q_0 größer q_{c1} überwiegt jedoch das Angebot an Reaktivgasmolekülen gegenüber dem Gettervermögen der Metallatome. Auf dem Target bildet sich eine Verbundschicht aus Metall und Reaktivgas, mit einer erheblich verminderten Sputterrate [12]. In der Folge werden weniger Metallatome gesputtert und immer weniger Reaktivgasmoleküle gebunden. Dies führt zu einem sprunghaften Anstieg von p_N (Punkt B→C). Wird nun q_0 wieder verringert, folgt p_N nicht der gleichen Kurve wie bei Erhöhung von q_0 . Δp_N bleibt solange konstant bis der kritische Wert q_{c2} erreicht wird, an dem p_N sprunghaft auf seinen

Anfangswert fällt (Punkt D→A).

Der Grund für dieses Verhalten ist, dass das Magnetrontarget, welches sich im vergifteten Zustand befindet, nicht in der Lage ist, Reaktivgasmoleküle zu *gettern*. Deshalb bleibt p_N bei gleichem q_0 auf dem Weg von q_{c2} nach q_{c1} stets auf einem höheren Wert, als auf dem oben beschriebenen umgekehrten Weg. Die abrupte Änderung in Punkt D tritt ein, wenn Verbundmaterial weggesputtert wird und sich die Targetoberfläche wieder in den metallischen Zustand übergeht.

1.5 Modell des reaktiven Sputterprozesses

Im folgenden wird eine theoretische Beschreibung des reaktiven Sputterprozesses gegeben. Dabei müssen Parameter wie der Reaktivgasfluss in die Kammer, Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe sowie die Teilchenflüsse auf Substrat und Target, wie z.B. Implantation und Chemisorption, berücksichtigt werden.

Das Modell wurde erstmals von S. Berg et al. 1987 beschrieben [13]

1.5.1 Chemisorption

Der Reaktivgaspartialdruck p_N ist eine für den Sputterprozess entscheidende Größe. Zwischen p_N und dem in die Kammer eingelassenen Reaktivgasfluss q_0 besteht jedoch ein sehr komplexer, nichtlinearer Zusammenhang. In Abbildung 1.11 ist dargestellt, wie sich q_0 in drei Komponenten aufteilen lässt. Die genaue Kenntnis dieser Flussverhältnisse, erlaubt eine Aussage über den resultierenden Wert p_N und deren Bestimmung ist Aufgabe des Modells. Dieses wird im folgenden für das Sputtern von Titan in einer Ar/ N_2 -Atmosphäre, beginnend mit den Annahmen, erläutert.

Das in die Kammer einströmende Reaktivgas beeinflusst p_N nicht, solange der Fluss einen kritischen Wert nicht überschreitet. Ursache hierfür ist, dass die Titanatome mit den Stickstoffatomen Bindungen eingehen, diese also der Gasatmosphäre entzogen werden (*gettern*). Der Prozess der Chemisorption vollzieht sich auf der Targetoberfläche und auch auf dem Substrat bzw. den Kammerwänden, wo sich die gesputterten Titanatome angelagert haben. Nach kurzer Zeit stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand ein, in dem sich nitrierte und metallische Bereiche ausgebildet haben, wobei die metallischen Bereiche aufgrund des Sputterns sowie der Abscheidung von Titan entstehen. Da die Reaktivgasmoleküle nur von den Titanatomen gebunden werden können, an den TiN-Oberflächen aber keine dauerhafte Adsorption von N_2 stattfindet, ändern sich die Flussverhältnisse q_t, q_w, q_p für jeden dieser Gleichgewichtszustände. Es gilt aber stets:

$$q_0 = q_t + q_w + q_p \quad (1.18)$$

Mit q_t, q_p, q_w den N_2 -Flüssen, (t) auf das Target, (p) durch die Vakuumpumpe heraus aus der Kammer und (w) auf das Substrat und die Kammerwände (siehe Abb.: 1.11).

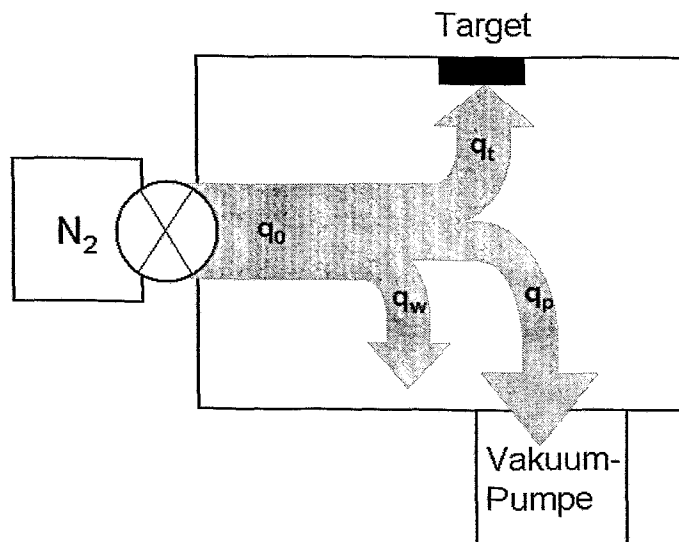


Abbildung 1.11: Aufteilung des in die Kammer strömenden Reaktivgasflusses q_0 ; q_t Reaktivgasfluss auf die Targetoberfläche, q_w Fluss der N_2 -Moleküle auf das Substrat sowie die Kammerwände (Chemisorption), q_p Fluss der N_2 -Moleküle aus der Kammer heraus [13].

Es besteht folgender Zusammenhang zwischen q_p , p_N und der Pumpgeschwindigkeit S der Vakuumpumpe:

$$p_N = q_p \cdot S \quad (1.19)$$

Der N_2 -Partialdruck in der Kammer kann also berechnet werden, wenn die Werte für q_t und q_w bestimmt werden können. Dazu betrachtet man den Gleichgewichtszustand zwischen nitrierten und metallischen Bereichen auf dem Target und den Wandflächen. Das Verhältnis dieser Oberflächenbereiche ermöglicht eine Aussage darüber, wieviele N_2 Moleküle der Gasatmosphäre aufgrund von Chemisorption verloren gehen.

In der Abbildung 1.12 werden diese Oberflächen und verschiedene Teilchenflüsse definiert.

Es wird zwischen der Targetoberfläche, wo Sputterprozess und Chemisorption und der Substratoberfläche, wo ausschließlich Deposition von Titan und Chemisorption stattfindet, unterschieden. Beide besitzen nitrierte, mit Θ und metallische, mit $(1 - \Theta)$ bezeichnete Bereiche. F ist der Fluss der neutralen Stickstoffmoleküle und J_{Ar} symbolisiert die Stromdichte der Argonionen auf das Target. (Sputtern durch die N-Atome wurde im Modell vernachlässigt.) Die Balance zwischen den Teilchenflüssen bestimmt das Verhältnis der, mit TiN bedeckten Fläche Θ und der Fläche metallischen Titans $(1 - \Theta)$.

Die Gleichungen zur Beschreibung dieser Flüsse sind:

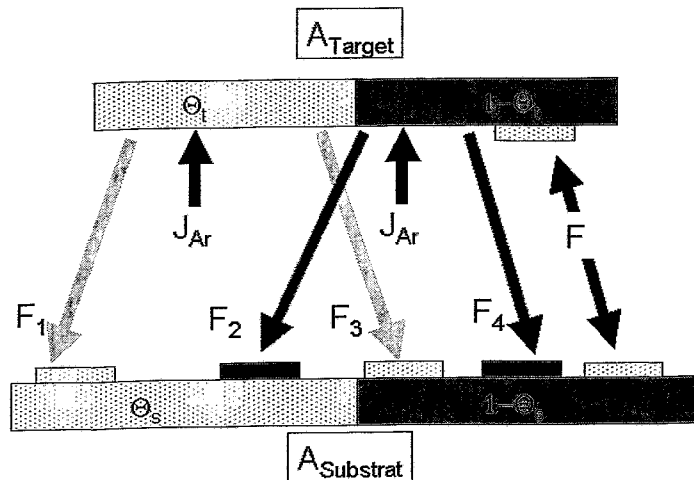


Abbildung 1.12: Teilchenflüsse beim reaktiven Sputtern: J_{Ar} Stromdichte der Ar-Ionen, F Fluss der neutralen N_2 -Moleküle, entsprechend p_N in der Kammer, Die weiß unterlegten, gepunkteten Bereiche zeigen Nitrierte, die grau unterlegten Bereiche metallische Oberflächen. [13]

$$\frac{dN}{dt} = 2\alpha_t F(1 - \Theta_t) - \left(\frac{J_{Ar}}{e}\right) Y_c \Theta_t \quad (1.20)$$

und

$$\frac{dN}{dt} = 2\alpha_s F(1 - \Theta_s) + \left(\frac{J_{Ar}}{e}\right) Y_c \Theta_t \frac{A_t}{A_s} (1 - \Theta_s) - \left(\frac{J_{Ar}}{e}\right) Y_m (1 - \Theta_t) \frac{A_t}{A_s} \Theta_s \quad (1.21)$$

Dabei gilt Gleichung 1.20 für die Prozesse auf dem Target (Indizes t) und Gleichung 1.21 für die Prozesse auf dem Substrat und den Kammerwänden (Indizes s). Beide Gleichungen werden im folgenden erläutert.

N ist hier die Zahl der Stickstoffatome, die mit den Titanatomen/Einheitsfläche reagieren. Im Gleichgewichtszustand ist die Änderung der reagierenden N-Atome, $dN/dt=0$.

α_t, α_s sind die Stickingkoeffizienten für Target und Substrat, Y_c, Y_m stehen für die Sputterausbeuten von TiN (c) und Ti (m), A_t und A_s bezeichnen die Target- und Wandfläche.

In Abbildung 1.12 sind die im folgenden beschriebenen Teilchenflüsse $F, F_1 \dots F_4$ dargestellt.

- F bezeichnet den Fluss der neutralen N_2 -Moleküle mit zufallsgerichteter Bewegung. Er ist abhängig von p_N in der Kammer und kann mit der Gleichung 1.22 der kinetischen Gastheorie, in der m die N_2 -Molekülmasse und k_B die Boltzmann-Konstante ist berechnet werden.

$$F = p_N \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B m T}} \quad (1.22)$$

Die Chemisorption der N_2 -Moleküle kann nur an den Titanatomen erfolgen, bereits nitrierte Bereiche binden den Stickstoff nicht (d.h. $\alpha_{t,s} = 0$). Durch F steigt der Anteil an TiN ($\Theta_{t,s}$) in der Kammer. Dieser Fluss wird in den Gleichungen 1.20 und 1.21 durch den ersten Term beschrieben.

- F_1 bezeichnet den Teilchenfluss gesputterten Titannitrids, das in der Folge auf bereits nitrierten Bereiche auftrifft. Dieser Teilchenfluss hat keine Auswirkung auf die Größe von $\Theta_{t,s}$ und $(1 - \Theta_{t,s})$.
- F_2 bezeichnet den Teilchenfluss gesputterten Titans. Hier wird der Anteil betrachtet, der die nitrierten Flächen Θ_s erreicht und diese verkleinert. In der Gleichung 1.21 wird F_2 im dritten Term berücksichtigt.
- F_3 bezeichnet den Fluss gesputterten Titannitrids auf Substrat- und Wandflächen reinen Titans ($1 - \Theta_s$). Dabei vergrößert sich die nitrierte Fläche Θ_s was im zweiten Term von Gleichung 1.21 zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig verringert sich der Anteil Θ_t auf dem Target berücksichtigt im zweiten Term der Gleichung 1.20.
- F_4 ist der Teilchenfluss gesputterten Titans auf die Fläche $1 - \Theta_s$. Er trägt nicht zur Veränderung der Flächenverhältnisse bei.

Unter der Annahme eines Wertes für p_N , werden nun die Gleichungen 1.22 sowie die Gleichungen 1.20 und 1.21 für den stationären Fall gelöst. Es ergeben sich für die gesuchten N_2 -Flüsse q_t und q_w folgende Beziehungen:

$$q_t = \alpha_t F (1 - \Theta_t) A_t \quad (1.23)$$

und

$$q_w = \alpha_s F (1 - \Theta_s) A_s \quad (1.24)$$

Wiederholt man die Rechnung für verschieden Werte p_N erhält man den gesuchten Zusammenhang $q_0(p_N)$ bzw. $p_N(q_0)$.

Die Abbildung 1.13 zeigt das Ergebnis der Rechnung. Dargestellt ist der N_2 -Partialdruck p_N in Abhängigkeit vom Reaktivgasfluss q_0 in die Kammer bei Variation der Pumpleistung 1.13(a) bzw. bei Variation des Ionenstroms auf das Target 1.13(b). In Tabelle 1.1 sind die in der Modellrechnung verwendeten Werte aufgelistet. Die Abbildung 1.13(a) zeigt, dass sich bei niedrigen Pumpgeschwindigkeiten das Hysteresegebiet ausbildet und die Partialdruckkurve steiler verläuft. In Abbildung (b) sieht man, dass mit kleiner werdendem Targetstrom die Targetvergiftung bei geringeren Stickstoffflüssen einsetzt.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Modellierung des reaktiven Sputterprozesses, sei auf die Literatur [13, 14] verwiesen.

Tabelle 1.1: In der Modellrechnung verwendete Parameter

Abbildung: 1.13 (a)	
Targetstrom	12 mA cm^{-2}
Abbildung: 1.13 (b)	
Pumpgeschwindigkeit	58 l/s
Experiment	
Targetstrom	15 mA
Pumpgeschwindigkeit	58 l/s
allgemeine Parameter	
Target-/Substratfläche	19 / 400 cm^2
Stickingkoeffizienten $\alpha_{t,s}$	1
Sputterausbeuten	$Y_m=0,65, Y_c=0,25$

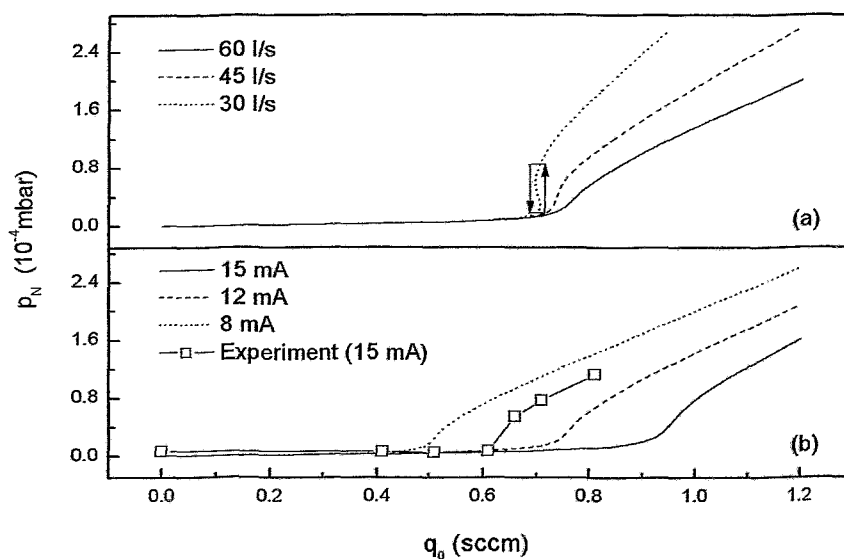


Abbildung 1.13: Modellrechnung für p_N als Funktion von q_0 . In Diagramm (a) ist das Verhalten von p_N für verschiedene Pumpgeschwindigkeiten bei einer Targetstromdichte von 12 mA cm^{-2} dargestellt, Diagramm (b) zeigt p_N bei Variation des Targetstroms I_t , bei einer Pumpgeschwindigkeit von 58 l/s. Zum Vergleich des Modells mit den Messungen sind in (b) zusätzlich eigene, experimentelle Daten enthalten (Quadrate).

1.5.2 Berücksichtigung der Implantation von N_2

Gegenstand der Diplomarbeit ist unter anderem, einen Beweis dafür zu erbringen, dass beim reaktiven Sputterprozess neben der Chemisorption auch Implantation der N_2 -Moleküle in die Targetoberfläche stattfindet. Dies wird im Kapitel 5 gezeigt. Dass die Implantation bei der Modellierung des Prozesses berücksichtigt werden muss ist bereits von D.Depla et al. [15, 16] formuliert worden.

Ein, auf den Implantationsprozess erweitertes, Modell zur quantitativen Beschreibung wurde kürzlich von Berg et al. vorgestellt [17].

Zur Modellbildung werden die in Abbildung 1.14 dargestellten Targetregionen definiert. Region 1 ist die Targetoberfläche mit nitrierten (Θ_t) und metallischen ($1 - \Theta_t$) Bereichen. Region 2 definiert den mit N-Ionen implantierten Bereich der unter der Oberfläche liegt. Einige dieser implantierten Atome reagieren mit den Ti-Atomen ($1 - \Theta_b$) zu TiN, dieser Anteil wird mit Θ_b bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von TiN ist $\alpha_b(1 - \Theta_b)$. Ionen die nicht reagieren diffundieren aus dem Target heraus. Region 3 stellt das nicht reagierte Targetmaterial dar. Die Verhältnisse auf dem Substrat bleiben unverändert zum Modell im vorangegangenen Abschnitt, da hier keine Implantation stattfindet.

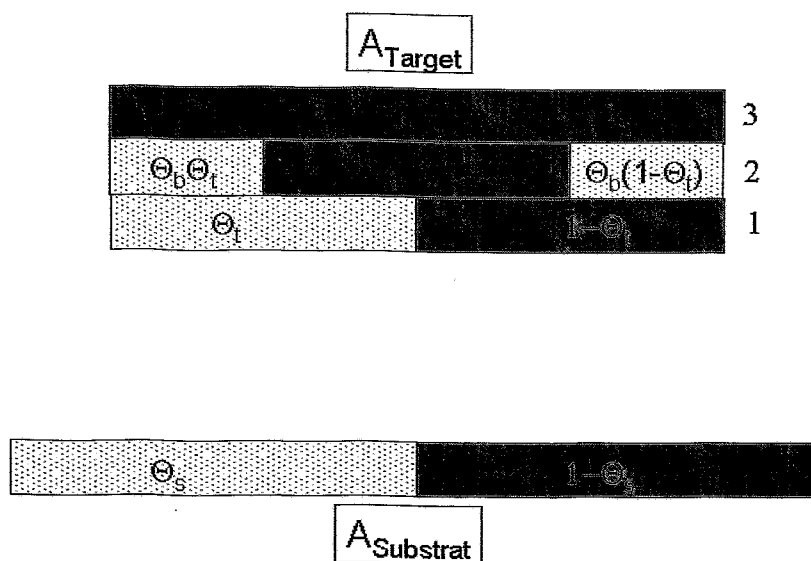


Abbildung 1.14: Darstellung der verschiedenen Regionen für Target und Substrat. Die weiß unterlegten, gepunkteten Bereiche zeigen nitrierte, die grau unterlegten Bereiche, metallische Oberflächen. [17]

Durch den Sputterprozess an der Targetoberfläche kommt es zur Umwandlung der Region 2, die zur Oberflächenregion (Region 1) wird. Das Sputtern von Titan kann dabei mit der Wahrscheinlichkeit $\Theta_b(1 - \Theta_t)$ einen tieferliegenden TiN-Bereich Θ_b hervorbringen. Wohingegen es mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - \Theta_b)(1 - \Theta_t)$ zu keiner Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit kommt.

Analog verhält es sich beim Sputtern der nitrierten Targetoberfläche Θ_t . Hier besteht die Wahrscheinlichkeit $\Theta_t(1 - \Theta_b)$, dass sich Θ_t verkleinert, da darunterliegendes Titan freigesputtert wurde. Mit einer Wahrscheinlichkeit $\Theta_t\Theta_b$ kommt es zu keiner Änderung der Oberflächenbeschaffenheit, da unter der nitrierten Oberfläche wiederum TiN verborgen ist. Bei den gemachten Annahmen wird die Recoil-Implantation von Stickstoff, der auf der Targetoberfläche gebunden wurde, nicht berücksichtigt.

Region 2

Mit den oben definierten Prozessen lässt sich nun folgende stationäre Gleichung für die Region 2 formulieren [17]:

$$k\alpha_b(1 - \Theta_b)F_c^+ = \frac{n}{m}\Theta_b(1 - \Theta_t)Y_mF_i^+ + n\Theta_b\Theta_tY_cF_i^+ \quad (1.25)$$

mit

- F_c^+ Fluss der energetischen N-Ionen
- F_i^+ totaler Fluss energetischer Ionen
- $Y_{m,c}$ Sputterausbeuten für Metall und Nitrid
- α_b Wahrscheinlichkeit, dass der Anteil $(1 - \Theta_b)F_c^+$ mit den Targetatomen (Ti) reagiert
- n, m Anzahl der Gas-, Metallatome je Verbindung (für TiN, 1:1)
- k Anzahl der Atome je Gasmolekül ($N_2 = 2$)

Der Term auf der linken Seite von Gleichung 1.25 beschreibt die Zahl der implantierten Stickstoffionen, die in Region 2 mit den Titanatomen reagieren. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Verringerung von TiN in Region 2 aufgrund des Sputterns von Titan aus Region 1. Der zweite Term beschreibt ebenfalls die Verringerung von TiN in Region 2 allerdings aufgrund des Sputterns von TiN aus Region 1. In beiden Fällen wird Region 2 zu Region 1.

Region 1

Für die Region 1 liegt folgende Balance-Situation vor [17]:

$$k\alpha_t(1 - \Theta_t)F_c^0 + \frac{n}{m}\Theta_b(1 - \Theta_t)Y_mF_i^+ = n(1 - \Theta_b)\Theta_tY_cF_i^+ \quad (1.26)$$

es bedeuten

- α_t Wahrscheinlichkeit, dass neutrale N-Atome mit den Titanatomen auf der Targetoberfläche reagieren
- F_c^0 Fluss neutraler Reaktivgasmoleküle

Der erste Term auf der linken Seite von Gleichung 1.26 beschreibt die Anzahl der neutralen N_2 -Moleküle, die mit dem Anteil $(1 - \Theta_t)$ an Oberflächenatomen aus Region 1 reagieren. Der Anteil Θ_t vergrößert sich dadurch. Der zweite Term beschreibt das Sputtern von Titanatomen vom Anteil $\Theta_b(1 - \Theta_t)$ der Oberfläche. Hierdurch vergrößert sich der Anteil Θ_t , da der nitrierte Bereich Θ_b aus Region 2 an die Oberfläche tritt. Der Term auf der rechten Seite der Gleichung beinhaltet das Sputtern von TiN von der Oberfläche $\Theta_t(1 - \Theta_b)$ aufgrund dessen werden Ti-Atome aus Region 2 an die Oberfläche gebracht, was zu einer Verringerung des Anteil Θ_t an der Oberfläche führt.

Substrat

Die Situation auf dem Substrat gleicht der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen. Für den stationären Fall wird folgende Gleichung angegeben [17]:

$$\frac{n}{m} F_i^+ Y_m (1 - \Theta_t) \Theta_s \left(\frac{A_t}{A_s} \right) = n F_i^+ Y_c \Theta_t (1 - \Theta_s) \left(\frac{A_t}{A_s} \right) + k \alpha_s F_c^0 (1 - \Theta_s) \quad (1.27)$$

α_s ist hier die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion von Reaktivgasmolekülen mit den vom Target gesputterten Metallatomen.

Der Term auf der linken Seite von Gleichung 1.27 beschreibt den Fluss gesputterter Metallatome auf die Substratoberfläche, wodurch Θ_s verkleinert wird. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Fluss gesputterten TiN auf die Substratoberfläche, wodurch sich der Anteil Θ_s vergrößert. Der zweite Term gibt die Anzahl der chemischen Reaktionen zwischen N_2 und gesputterten Ti, auf der Substratoberfläche $(1 - \Theta_s)$ an.

Zusätzlich zu den genannten Gleichgewichtsbedingungen ist zur Berücksichtigung der Implantationseffekte die Kenntnis des Flussverhältnisses zwischen Ar-Ionen (F_{Ar}^+) und ionisierten N_2 -Molekülen (F_c^+) erforderlich. Im Modell [17] wird folgendes Verhältnis angenommen.

$$\frac{F_c^+}{F_{Ar}^+} = \frac{1}{\eta} \frac{F_c^0}{F_{Ar}^0} \quad (1.28)$$

Hier sind F_{Ar}^+ die Stromdichte der Argonionen und F_{Ar}^0 der Fluss der neutralen Argonatome. η ist der relative Ionisierungsquerschnitt von Argon.

Reaktivgasverbrauch

Abschließend werden alle Komponenten zum totalen Reaktivgasverbrauch Q_{tot} zusammengefasst. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich dann die Gleichung [17]:

$$Q_{tot} = \alpha_b F_c^+ (1 - \Theta_b) A_t + \alpha_t F_c^0 (1 - \Theta_t) A_t + \alpha_s F_c^0 (1 - \Theta_s) A_s + S p_N \quad (1.29)$$

S bezeichnet die Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe, p_N den Reaktivgaspartialdruck.

Der erste Term in Gleichung 1.29 ist der Verbrauch an N_2 -Molekülen durch Implantation in die Targetregion 2. Term zwei und drei repräsentieren den Verbrauch aufgrund chemischer

Reaktionen mit den Metallatomen auf dem Target und Substrat. Der vierte Term bezeichnet die N_2 -Moleküle, die die Kammer durch die Vakuumpumpe verlassen.

Im Gleichgewichtszustand muss der N-Fluss in die Kammer q_0 gleich Q_{tot} sein und die Abhängigkeit $p_N(q_0)$ ist gefunden.

Für das Hystereseverhalten ergeben sich im Modell folgende Aussagen:

- Im Sputterprozess zeigt sich für geringe Targetströme kein, hin zu höheren Targetströmen jedoch ein stärkeres Hystereseverhalten. Dieses Verhalten ist gegensätzlich zu Betrachtungen mit reiner Chemisorption.
- Der Einfluss der Implantation ist in Systemen kleinerer Reaktivität zwischen Targetmaterial und Reaktivgas ($\alpha_t < 1$) größer. Das zeigt auch Depla für das Sputtern von Si in Ar/N_2 und Al in Ar/O_2 Atmosphäre [15, 18]

1.6 Stabilität/Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses

Wie im Abschnitt 1.4 wurde das für den reaktiven Sputterprozess charakteristische Hystereseverhalten erläutert. Bei der Modellierung des Prozesses zeigt sich in Abbildung 1.13 auf Seite 29, wie sich die Variation der Pumpgeschwindigkeit auf die Stabilität des Prozesses auswirkt.

Variation der Pumpgeschwindigkeit

Eine Möglichkeit das Hystereseverhalten zu eliminieren ist, die Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe ausreichend hoch zu dimensionieren (siehe Abb.: 1.13). Damit wird erreicht, dass der Gasverbrauch durch die Vakuumpumpe gegenüber dem Verbrauch, hervorgerufen durch chemische Reaktion mit den Metallatomen, dominiert. Ein allmählicher Übergang vom metallischen zum reaktiven Arbeitsregime ist die Folge. Nachteile der Methode sind jedoch ein erhöhter Reaktivgasverbrauch sowie die Notwendigkeit, Vakuumpumpen mit hoher Pumpleistung zu installieren.

Ausgehend von Gleichung 1.18 auf Seite 25 lässt sich eine neue Gleichgewichtssituation definieren, in der q_t und q_w zusammengefasst werden. Mit Gleichung 1.19 ergibt sich dann der Zusammenhang [12]:

$$q_0 = q_{tw} + p_N S \quad (1.30)$$

q_{tw} ist hier der Fluss an Reaktivgas, der von den gesputterten Metallatomen gegettert wird.

Wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, verstärkt sich der Prozess der Targetvergiftung von selbst. Der Sputterprozess wird instabil, da ein erhöhter Reaktivgasfluss q_0 zu einem geringerm Gettervermögen führt [12, 13, 19].

Auf Gleichung 1.30 angewendet gilt dann, $dq_0/dp_N < 0$ für den instabilen Zustand und $dq_0/dp_N > 0$ als Stabilitätsbedingung und man erhält:

$$\frac{dq_{tw}}{dp_N} + S > 0 \quad (1.31)$$

Definiert man die kritische Pumpgeschwindigkeit S_c , mit der Hystereseeffekte eliminiert werden können [20],

$$S_c = -\frac{dq_{tw}}{dp_N} \quad (1.32)$$

ergibt sich als Bedingung für einen stabilisierten Depositionsprozess:

$$S > S_c \quad (1.33)$$

In Abbildung 1.13(a) ist zu sehen wie sich hin zu höheren Pumpgeschwindigkeiten p_N im kritischen Bereich weniger stark ändert, der Übergang vom metallischen zum reaktiven Arbeitsbereich verläuft also langsamer.

Variation des Abstandes zwischen Target und Substrat

Eine weitere Möglichkeit zur Prozessstabilisierung ist, den Abstand zwischen Target und Substrat zu vergrößern. Dieser Effekt wurde von Schiller et. al [21] bei Experimenten in denen Titan in einer Ar/O_2 Atmosphäre gesputtert wurde, entdeckt.

Demnach ergaben sich für kleine Abstände überstöchiometrische Filme $TiO_{2,4}$. Aufgrund der cosinusförmigen Richtungsverteilung ist bei kleinen Abständen die Flussdichte des gesputterten Titans höher. Für die Bildung der gleichen Filmstöchiometrie muss p_N gegenüber geringeren Flussdichten dann erhöht werden, was zu einer schnelleren Targetvergiftung führt. Andererseits konnte die Bildung von stöchiometrischen Filmen TiO_2 bei geringeren Druck realisiert werden, wenn der Abstand zwischen Target und Substrat vergrößert wurde.

Schutz des Targets vor dem Einfluss des Reaktivgases

Maniv et. al [22] schlugen einen weiteren Weg vor, Hystereseeffekte zu unterdrücken. Ihre Methode besteht darin zwischen Target und Substrat eine Blende zu plazieren, wobei sich der Reaktivgaseinlass auf der Substratseite befindet. Auf diese Art ist es möglich stöchiometrische Filme zu erzeugen, bevor sich die Targetvergiftung vollzogen hat. Diese Technik wurde zur Herstellung zahlreicher Filme wie z.B. ZnO , Al_2O_3 , SnO_2 erfolgreich angewendet [23–25]. Ein Nachteil ist jedoch die geringere Depositionsrate, aufgrund des niedrigeren Flusses von Metallatomen auf das Substrat. Desweiteren muss die Blende regelmäßig gesäubert werden.

Kontrolle der Prozessparameter

Sollen stöchiometrische Filme nahe dem kritischen Reaktivgasfluss q_c hergestellt werden, ist es notwendig, q_0 sehr genau zu kontrollieren. Hierfür kommen automatische Regelungen zum Einsatz, die sehr schnelle Analyse-Antwort Zeiten besitzen müssen (fast feedback methods). Die zu prüfenden Prozessparameter, die eine Targetvergiftung charakterisieren, sind z.B. Targetspannung und Targetstrom, p_N , die Depositionsrate, die Filmeigenschaften und die optischen Emissionslinien verschiedener Plasmaspezies.

So wurde bei der Spektroskopie des Plasmalichts beim Sputtern von Ta in einer Ar/O₂ Atmosphäre, ab einem kritischen O₂-Partialdruck ein Abfall der Intensität der Ta-Linie aufgrund der Targetbedeckung mit TaO_x beobachtet [26].

Desweiteren ist die Targetspannung ein sehr empfindlicher Parameter, der den Zustand des Targets widerspiegelt. Änderung der Targetoberfläche aufgrund von Oxid- oder Nitridbildung schlagen sich in einer Änderung des Koeffizienten für die Sekundärelektronenemission nieder. Hält man die Sputterleistung konstant, ist dieser direkt mit der Targetspannung verknüpft. Die Prozessstabilisierung mittels Spannungsregelung wurde beim Sputtern von Al, Zn, Cu, Pb in einer Ar/O₂ Umgebung erfolgreich durchgeführt [12].

Die genannten Methoden den reaktiven Sputterprozess zu stabilisieren sollen lediglich einen Überblick zu diesem Themengebiet geben. Weiterführend sei deshalb auf die im Text zitierte Literatur verwiesen.

2 Analyse mit Kernreaktionen (NRA)

Zur Untersuchung der Targetoberfläche während des Magnetronbetriebes eignen sich besonders die Methoden der Ionenstrahlanalyse. Die hohen Energien der Projektile erlauben es, den Einfluss der Plasmaentladung, den damit verbundenen, vergleichsweise hohen Druck im Rezipienten und die vom Magnetron produzierten elektrischen und magnetischen Felder zu vernachlässigen.

2.1 Kernreaktion

Treffen leichte Teilchen, wie zum Beispiel Protonen, Deuteronen oder Alphateilchen, mit hoher Energie auf Targetatome, können diese Teilchen Kernreaktionen hervorrufen. Voraussetzung hierfür ist, dass die Projektile die Coulomb-Barriere des positiv geladenen Atomkerns überwinden und als Folge mit den starken Kernkräften in Wechselwirkung treten können. Bei der Reaktion zwischen Einschussteilchen und Targetatom kommt es zur Bildung charakteristischer Reaktionsprodukte sowie zur Erzeugung von γ -Strahlung. Bei der Materialanalyse mit Kernreaktionen (engl.: nuclear reaction analysis, Abk.: NRA) werden diese Charakteristika zum Nachweis von Elementen ausgenutzt.

Die kinetische Energie die zur Überwindung der Coulomb-Barriere notwendig ist, kann nach Gleichung 2.1 abgeschätzt werden [7].

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{(A_1^{1/3} + A_2^{1/3})} \quad (2.1)$$

Hier bedeuten $r_0 = 1,4 \text{ fm}$ eine empirisch ermittelte Konstante zur Berechnung von Kernradien, $Z_{1,2}$ die Kernladungszahlen von Projektil bzw. Targetatom, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und $A_{1,2}$ die Massenzahlen von Projektil bzw. Targetatom.

Teilchen, die diese Energie überschreiten, können mit dem Kernpotenzial des Targetelements in Wechselwirkung treten und eine Kernreaktion auslösen. Diese Reaktionen können verschiedener Art sein.

- Der Targetkern kann durch das Projektil lediglich eine Anregung erfahren, wobei die Relaxation in den Ausgangszustand unter Aussendung von γ -Strahlung erfolgt.

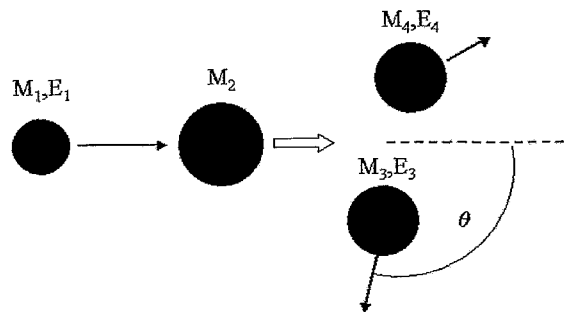


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Kernreaktion mit den gebräuchlichen Bezeichnungen: M_1 , E_1 Masse und Energie des Projektils, M_2 Masse des Targetatoms, M_3 , E_3 , M_4 , E_4 Massen und Energien der Reaktionprodukte, θ Detektionswinkel, [7]

- In direkten Kernreaktionen wird die Einschussenergie auf ein anderes Teilchen übertragen, welches dann den Kern verlässt. Dies geschieht typischerweise innerhalb von circa 10^{-22} Sekunden.
- Besitzen das Projektil nach dem Eindringen in den Kern und auch dessen Stosspartner nicht genügend Energie zum Verlassen des Kerns, kommt es für kurze Zeit (ca. 10^{-16} Sekunden) zur Bildung eines Compound-Kerns. In diesem verteilt sich die Energie statistisch auf alle Nukleonen, bis eines oder mehrere genügend Energie zum Verlassen des Kerns erhalten.

Anmerkung zur Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Die RBS zählt zu den etablierten Methoden der Materialanalyse. Bei ihr werden die am Coulombpotenzial der Targetatome elastisch gestreuten Einschussteilchen energieaufgelöst detektiert.

Der Rutherford-Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit für einen Stoßprozess in einen bestimmten Raumwinkel hinein [8, 29].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_1 Z_2 e}{4E_s \sin^2 \frac{\theta_s}{2}} \right)^2 \quad (2.2)$$

Hier sind E_s und θ_s die Energie und der Rückstreuwinkel im Schwerpunktsystem. Folgende Schlussfolgerungen ergeben sich aus Gleichung 2.2

- Die Proportionalität zu Z_1^2 und Z_2^2 , den Kernladungszahlen von Projektil und Target, sorgt dafür, dass schwere Targetatome sehr viel stärker streuen und deshalb empfindlicher nachgewiesen werden können.
- Die Streurrate nimmt mit sinkender Energie zu, jedoch die Massenauflösung ab.
- Die Streurrate nimmt für kleine Streuwinkel stark zu, die Massenauflösung nimmt dann jedoch ebenfalls ab.

Die Auswahl der Analysemethode muss demnach abgestimmt auf die im Target enthaltenen Atome erfolgen. Für die RBS bedeutet dies, dass sie als Nachweismethode für die leichten Stickstoffatome in der schweren Titanmatrix nicht geeignet ist.

Bei einer kinetischen Energie nahe der Coulomb-Barriere 2.1 können die Projektile in die Reichweite des Kerpotenzials gelangen. Für diesen Fall kommt es zu Abweichungen vom Rutherford'schen Wirkungsquerschnitt. Bei bestimmten Energien treten Resonanzen auf, die den Streuquerschnitt drastisch erhöhen können. Für den Stickstoffnachweis existiert solch ein stark erhöhter Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung von Protonen bei einer Energie von ca. 3,8 MeV. Die Abbildung 2.2 auf Seite 40 zeigt den resonanten Streuquerschnitt relativ zum Rutherford-Querschnitt. Ein Experiment mit Protonen dieser Energie wurde durchgeführt.

2.2 Die Energien der Reaktionsprodukte, Der Q-Wert

Bei der NRA macht man sich die hohen Energien der Reaktionsprodukte zu nutze, um eine von Untergrundsignalen freie Elementbestimmung durchführen zu können.

Störende Untergrundsignale können z.B. elastisch zurückgestreute Teilchen und Reaktionsprodukte anderer konkurrierender Kernreaktionen sein.

Diese hohen Energien entstehen aufgrund von unterschiedlichen Bindungsenergien der Nukleonen in den reagierenden Kernen. Kommt es zur Kernumwandlung, wird diese Energie frei und verteilt sich auf die Reaktionsprodukte. Nach Einsteins Gleichung 2.3 kann diese Energie berechnet werden. Dabei betrachtet man die Differenz der Ruhemassen im Eingangs- und Ausgangskanal der Reaktion. Die diesem sogenannten Massendefekt entsprechende Energie wird mit dem Q-Wert der Reaktion durch Gleichung 2.4 beschrieben.

$$E = mc^2 \quad (2.3)$$

$$Q = [(M_1 + M_2) - (M_3 + M_4)]c^2 \quad (2.4)$$

Sind Projektil und Restkern nach der Reaktion im Grundzustand spricht man vom Q_0 -Wert. Befindet sich eines der Reaktionsprodukte in einem angeregten Zustand, der um den Betrag E_i über dem Grundzustand liegt, so berechnet sich der Q_i -Wert aus der Differenz von Q_0 und E_i .

Die Energie E_3 des detektierten Teilchen (vergl. Abb.: 2.1) errechnet sich nach den Gesetzen von Energie- und Impulserhaltung nichtrelativistisch wie folgt [7]:

$$E_3^{1/2} = A \pm (A^2 + B)^{1/2} \quad (2.5)$$

$$A = \frac{(M_1 M_3 E_1)^{1/2}}{M_3 + M_4} \cos(\theta) \quad \text{und} \quad B = \frac{M_4 Q + E_1 (M_4 - M_1)}{M_3 + M_4} \quad (2.6)$$

2.3 Der Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt für Kernreaktionen kann im Allgemeinen nicht durch einfache analytische Funktionen wiedergegeben werden und variiert teilweise stark mit dem Streuwinkel der Ejektile sowie deren Energie. In der Literatur sind jedoch für die gebräuchlichen Reaktionen Querschnitte angegeben, aufgrund derer die experimentellen Bedingungen und Energien ausgewählt werden können [34–36].

Unter der Annahme eines dünnen Targets, errechnet sich die Anzahl Y der detektierten Teilchen in einem Detektor mit 100% Effizienz, bei bekanntem Wirkungsquerschnitt wie folgt:

$$Y = \sigma(\theta, E_1) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (2.7)$$

Hier sind $\sigma(\theta)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt der Reaktion mit der Dimension einer Fläche je Raumwinkel (barn/sr). Ω ist der, von der Detektorfläche abgedeckte, Raumwinkel (sr), Q die Anzahl der einfallenden Teilchen, N die Anzahl der Targetatome (cm^{-3}) und t die Dicke des Targets (cm). ($1\text{barn} = 10^{-24}\text{cm}^2$)

Der differentielle Wirkungsquerschnitt gibt die Anzahl der in den Raumwinkel Ω gestreuten Teilchen pro einfallenden Strahlteilchen an. Er beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen.

2.4 Auswahl der Nachweismethode für Stickstoff

Kernreaktionen sind isotopenspezifisch und es gibt für jedes Isotop der leichten Elemente Kernreaktionen mit positiven Q -Wert, die für die NRA genutzt werden können. Welche Reaktionen mit welchen experimentellen Parametern für die NRA ausgewählt werden, hängt von verschiedenen Faktoren ab. So können Einschränkungen durch die Experimentiertechnik wie z.B. Projektilart und Projektilenergie, Detektor oder Streuwinkelbereich gegeben sein. Wichtig bei der Auswahl ist es vor allem aber, die Probenzusammensetzung, besonders die Anteile leichter Elemente zu berücksichtigen, deren Reaktionsprodukte die eigentliche Analyse stören können.

Für den Nachweis einer dünnen Stickstoff- bzw. Titanitrid-Schicht im Titantarget wurden die folgenden drei Möglichkeiten experimentell untersucht:

1. Die elastische Rückstreuung von Protonen hoher Energie, unter Ausnutzung einer Resonanz im Wirkungsquerschnitt, $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$
2. Die Analyse mittels Kernreaktion $^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$
3. Die Analyse mittels Kernreaktion $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$

Hier wurde die abkürzende Schreibweise benutzt, bei der innerhalb der Klammer erst Projektil dann Ejektil genannt sind und ausserhalb der Ausgangskern und der Restkern stehen, $M_2(M_1, M_3)M_4$ (vergl. Abb.: 2.1). Die Reaktionen sowie deren experimentelle Parameter sind in Tabellen aufgeführt [7, 34–36].

1. Die elastische Rückstreuung von Protonen $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$

Die Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen sind im Allgemeinen sehr niedrig. Dadurch verlängert sich die Messzeit, was für Experimente, in denen dynamische Prozesse ablaufen, von Nachteil ist. Aus diesem Grund wurde versucht die quantitative Stickstoffanalyse auch mittels elastisch rückgestreuter Protonen durchzuführen.

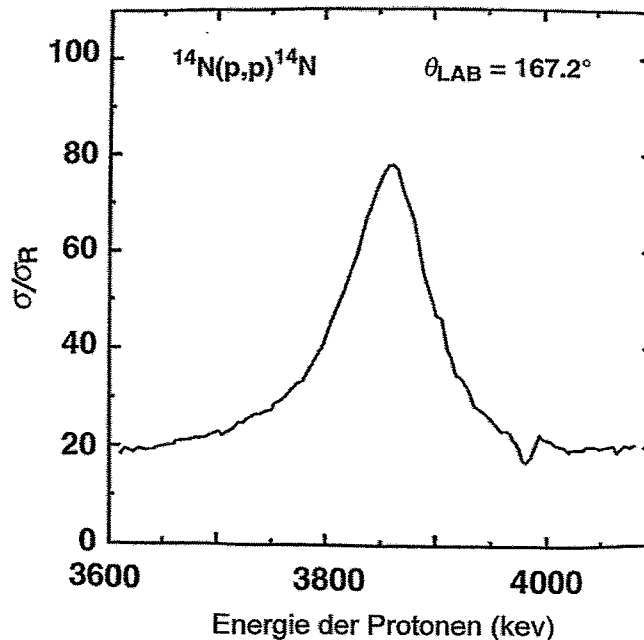


Abbildung 2.2: Resonanter Wirkungsquerschnitt $\sigma(N)$ relativ zum Rutherford-Querschnitt $\sigma_R(N)$. Die elastische Rückstreuung von Protonen an den Stickstoffatomen besitzt bei ca 3,85 MeV eine Resonanz im Streuquerschnitt [34].

Wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist, existiert für die elastische Rückstreuung von Protonen bei einer Projektilenergie von 3,85 MeV ein gegenüber dem Rutherfordquerschnitt $\sigma_R(N)$ ein 80-fach erhöhter Streuquerschnitt $\sigma(N)$. Der Rutherford-Querschnitt für die Streuung

von Protonen an Stickstoff beträgt $\sigma_R(N)=0,065$ barn, für die Streuung von Protonen an Titan ist $\sigma_R(Ti)=0,65$ barn. Beide Querschnitte gelten für eine kinetische Energie der Protonen von 1 MeV und einen Streuwinkel $\theta = 165^\circ$. Besitzen die Protonen eine Energie von 3,85 MeV, ist der Streuquerschnitt für die Streuung an Stickstoff ca. um das 8-fache höher als $\sigma_R(Ti)$. Entsprechend Gleichung 2.1 sowie weiteren Modellrechnungen, zu finden in [34], sind jedoch ab einer kinetischen Energie der Protonen von 2 MeV auch Abweichungen für $\sigma_R(Ti)$ zu erwarten. Dies bestätigte sich in dem durchgeführten Streuversuch. Aufgrund auftretender Resonanzen im Streuquerschnitt für Titan, war eine quantitative Stickstoffanalyse nicht möglich. Das Messsignal der am Stickstoff gestreuten Protonen liegt auf einem Plateau der Signale vom Titan, welches stark strukturiert ist. Eine Separation des Stickstoffsignals von denen des Titans konnte deshalb bei der gegebenen Stickstoffbelegung von $1 \cdot 10^{17}N/cm^2$ nicht durchgeführt werden.

2. Die Analyse mittels Kernreaktion $^{14}N(d,p)^{15}N$

Die Deuterium induzierte Kernreaktionen $^{14}N(d,p_5)^{15}N$ besitzt bei einer kinetischen Energie der Projektile $E_{kin}(D)=1,8$ MeV und einem Winkel $\theta=167^\circ$, gegenüber der Reaktion $^{14}N(d,\alpha_{0,1})^{12}C$, einen um den Faktor 4-5 höheren Wirkungsquerschnitt [35]. Aufgrund des geringeren Q-Wertes $Q=1,3$ MeV der (d,p_5) -Reaktion, gegenüber der (d,α_0) mit $Q=13,6$ MeV, liegen die emittierten Protonen im niederenergetischen Bereich des Spektrum bei einer Energie von 2,3 MeV [37]. Hier werden die Signale von anderen Protonen-Reaktionen so wie vom Detektor-pile-up überlagert. Beim pile-up fallen zwei oder mehr Signale zeitlich so dicht zusammen, dass sie von der Auswertelektronik nicht getrennt werden können und als ein Signal doppelter oder höherer Energie registriert werden. Einige der störenden Reaktionen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die genannten Energiewerte stammen aus SIMNRA [37].

Tabelle 2.1: Auswahl einiger relevanten Kernreaktionen, die Energien beziehen sich auf die Einschussenergie der Deuteronen von 1,8 MeV [37]

Reaktion	maximale Energie (MeV)
$^{14}N(d,p_{1,2})^{15}N^{1,2}$	4,0
$^{14}N(d,p_5)^{15}N^5$	2,3
$^{12}C(d,p)^{13}C$	3,5
$^{16}O(d,p_0)^{17}O$	2,9
$^{16}O(d,p_1)^{17}O^1$	2,1

Durch die Wahl von $E_{kin}(D)$ sowie durch Reduzierung des Deuteronenstroms wurde versucht, das Protonensignal von den störenden Signalen zu isolieren. Das Spektrum in Abbildung 2.3 zeigt jedoch das Signal der Protonen aus der Stickstoffreaktion auf einem stark strukturierten Untergrund. Dies lässt eine genaue Auswertung der Stickstoffbelegung der geforderten Größenordnung ($\geq 1 \cdot 10^{17}N/cm^2$) im Target nicht zu.

3. Die Analyse mittels Kernreaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$

Wie oben erwähnt besitzt die Kernreaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ gegenüber der Reaktion mit Protonen im Ausgangskanal die größeren Q-Werte. Die Signale der α -Teilchen im Spektrum liegen deshalb bei hohen Energien und sind untergrundfrei. Dies ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Die Wirkungsquerschnitte von $\sigma_{\alpha_0} = 2,2 \text{ mb/sr}$ für $^{14}\text{N}(d, \alpha_0)^{12}\text{C}$ und $\sigma_{\alpha_1} = 4,2 \text{ mb/sr}$ für $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ liegen unter dem für $^{14}\text{N}(d, p_5)^{15}\text{N}$, was eine längere Messzeit bedingt [35].

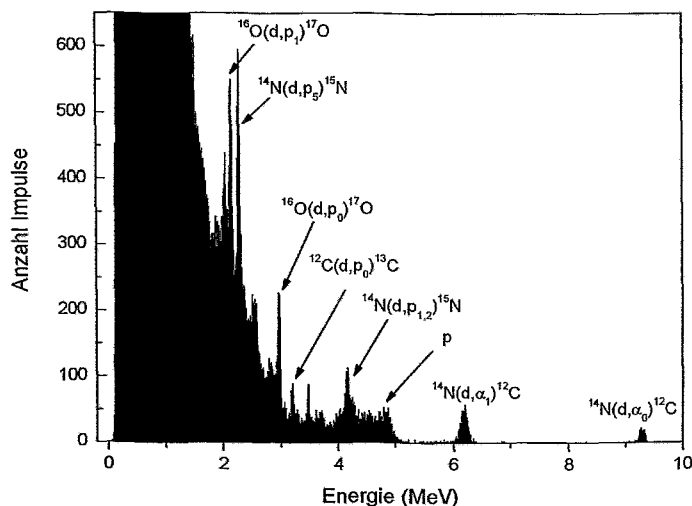


Abbildung 2.3: NRA Spektrum des Kalibrierungstargets mit Darstellung der Signale aus unterschiedlichen Kernreaktionen

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Auswertung der Signale der $\alpha_{0,1}$ -Teilchen mit dem kleinsten Fehler behaftet ist. In den beiden anderen Methoden ist die Unsicherheit bei der Separation der Untergrundsignale zu groß. Alle drei Methoden konnten mit dem gleichen experimentellen Aufbau getestet werden. Die experimentellen Gegebenheiten, wie Kammergröße und die Positionierung des Magnetrons zum Strahl erlaubten eine Detektion der α -Teilchen nur unter Rückstreuwinkeln. Des weiteren lieferte der Tandem-Beschleuniger im stabilen Betrieb nur Deuteronen mit einer Energie größer 1,7 MeV.

In der Literatur [35] konnten für diese Bedingungen bei $\theta = 165^\circ$ und einer Deuteronen-Energie von 1,8 MeV - 2 MeV die größten Wirkungsquerschnitte gefunden werden.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Versuchsaufbau

Die Abbildung 3.1 zeigt ein Foto der Versuchsanordnung sowie eine Prinzipskizze, in der die Lage der einzelnen Versuchskomponenten ersichtlich wird. Beide Darstellung zeigen den Aufbau in der Draufsicht.

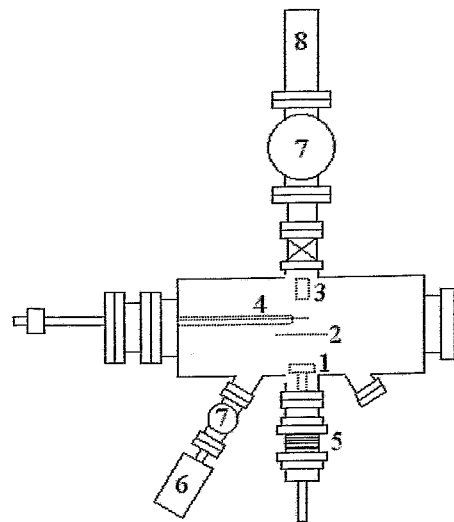
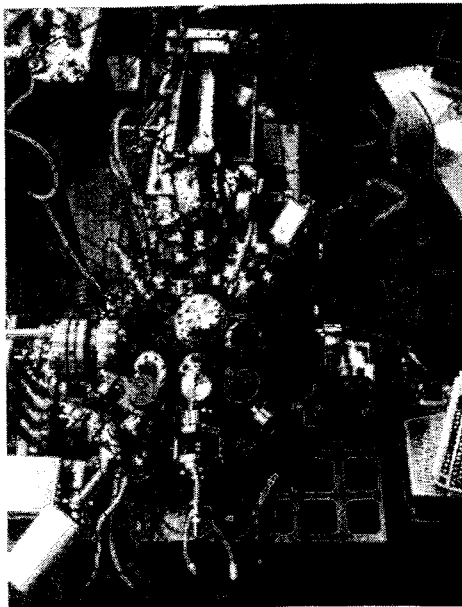


Abbildung 3.1: Vakuumkammer und Komponenten (Draufsicht): (1) Magnetron, (2) Substrat, (3) Teilchendetektor, (4) Folienschieber, (5) Schwenkmechanismus des Magnetrons, (6) Massenspektrometer, (7) zusätzliche Pumpen, (8) Strahlführung

Die Prinzipskizze 3.2 zeigt die Vakuummkammer mit allen installierten Komponenten.

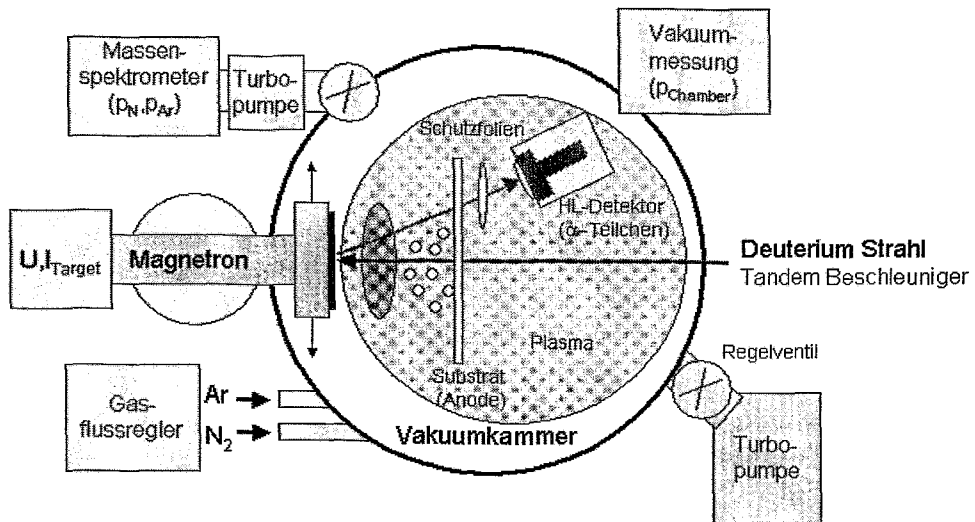


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (Seitenansicht)

3.1.1 Vakuum-System

Zu sehen ist die Vakuummkammer mit einem Durchmesser von ca. 300 mm und einer Breite von ca. 600 mm. Diese konnte mit der installierten Turbomolekularpumpe (190 l/s) und einer Kryogenpumpe (1800 l/s) bis zu einem Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert werden. Die Pumpgeschwindigkeit der Turbomolekularpumpe ist über ein Durchgangsventil manuell variierbar. Die Abbildung 3.3 zeigt die effektive Pumpgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ventilöffnung. Der ermittelte Maximalwert liegt aufgrund der Installation über ein gewinkeltes Verbindungsstück nur bei ca. 58 l/s. Die Druckmessung erfolgt mit einer Pirani-Messröhre der Firma Balzers und für die Messungen im Arbeitsbereich des Magnetrons, mit einer Kapazitäts-Messröhre von Pfeiffer (Compact Capacitance Gauge CMR 275, Messbereich: 10^{-5} mbar - 0,1 mbar).

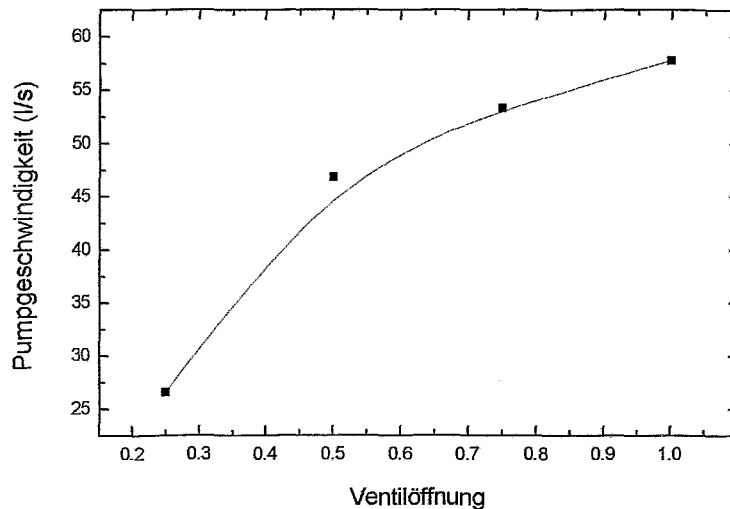


Abbildung 3.3: Die Leistung der Turbo-Vakuumpumpe kann über ein Durchgangsventil variiert werden. Die Abb. zeigt die Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe in Abhängigkeit von der Ventilöffnung

3.2 Detektor/Detektorpositionierung

3.2.1 Teilchendetektor

Zum Nachweis der α -Teilchen wird ein Halbleiterdetektor von Canberra, Typ PD-150-16-100 AB verwendet. Er besitzt eine aktive Fläche von 150 mm^2 .

Die Wirkungsweise dieser Detektoren soll im folgenden erklärt werden.

Halbleiterdetektoren bestehen aus einer p- und einer n-dotierten Schicht. Aufgrund von Diffusion bildet sich zwischen beiden Schichten eine ladungsfreie Zone, die Verarmungszone, aus. Gleichzeitig erzeugt dieser Diffusionsstrom aber auch ein elektrisches Feld, welches der Diffusion entgegenwirkt, wodurch sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Ergebnis dieses Vorgangs ist die Ausbildung einer Diffusionsspannung U_D am p-n-Übergang. Durch Anlegen einer zusätzlichen Spannung U_Z kann die Ausdehnung der Verarmungszone zwischen den unterschiedlich dotierten Schichten vergrößert werden. Die Breite der Zone ist gegeben durch [38]

$$b = \sqrt{\frac{2\epsilon(U_D + U_Z)}{q \cdot n_B}} \quad (3.1)$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante, q die Ladung und n_B die Konzentration der dotierten Atome angibt.

Gelangen energiereiche Teilchen in den Halbleiterdetektor, werden diese abgebremst und

produzieren auf ihrem Weg eine Spur von Elektronen-Loch-Paaren. Entstehen diese Paare innerhalb der Verarmungszone, können sie durch das elektrische Feld getrennt werden und an den Elektroden einen Stromimpuls erzeugen. Die Höhe des Stromimpulses ist zur Zahl der Elektron-Loch-Paare und damit zur Energie der einfallenden Teilchen proportional. Der Vorgang der Elektron-Lochpaar-Erzeugung ist in der Prinzipskizze 3.4 des p-n-Übergangs eines Halbleiterdetektors dargestellt.

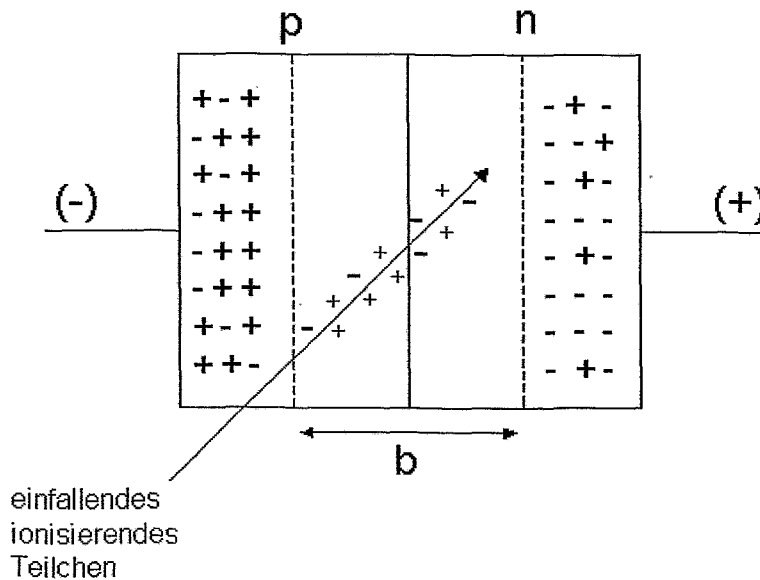


Abbildung 3.4: Prinzipskizze eines Halbleiterdetektors: Das einfallende Teilchen erzeugt längs seiner Spur Elektron-Loch-Paare, die im elektrischen Feld zu den Elektroden transportiert werden und dort einen Stromimpuls hervorrufen [38].

Durch Variation der angelegten Spannung ist es nun möglich, die Breite der Verarmungszone zu ändern und damit die Energieabgabe der Teilchen innerhalb der Zone zu beeinflussen. Denn sehr leichte Teilchen wie Protonen besitzen im Vergleich zu α -Teilchen eine größere Reichweite im Festkörper. Eine sehr schmale Verarmungszone kann von den Protonen durchquert werden, wobei sie nur noch einen Bruchteil ihrer Energie verlieren, wohingegen die α -Teilchen immer noch in der Verarmungszone zur Ruhe kommen und ihre Energie vollständig abgeben.

Will man Protonen und α -Teilchen mit annähernd gleicher Energie im Spektrum besser voneinander trennen, kann man diesen Effekt ausnutzen, um die Signale der Protonen in den niederenergetischen Bereich des Spektrums zu verschieben.

3.2.2 Detektor-Positionierung

Die Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Aufbau zur NRA. Der Detektor wurde unter einem Rückstreuwinkel von $\theta = 165^\circ$ zum Magnetrontarget positioniert. Die aktive Detektorfläche beträgt $A = 150 \text{ mm}^2$. Bei einem Abstand von $x = 155 \text{ mm}$ zum Target ergibt sich ein eingeschlossener Raumwinkel von $\Omega = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$:

$$\Omega = \frac{A}{x^2} \quad (3.2)$$

Im Strahlengang der gestreuten Teilchen befinden sich zwei Aluminium-Folien. Die erste Folie hat eine Dicke von $6 \mu\text{m}$ und schützt den Detektor vor dem während des Magnetronbetriebes gesputterten Material. Zehn solcher Folien befinden sich auf einer Schiebedurchführung und können bei Bedarf gewechselt werden, so dass stets mit Folien annähernd konstanter Dicke experimentiert werden kann.

Eine weitere Aluminium-Folie, mit einer Dicke von $1,5 \mu\text{m}$ befindet sich unmittelbar vor dem Detektor. Sie schützt diesen vor der elektromagnetischen Strahlung des Plasmas sowie vor Schwankungen des Plasmapotentials, die durch die Spannungsversorgung des Magnetrons hervorgerufen wurden. Da sich diese Schwankungen über die freien Ladungsträger im Plasma auf das Detektorgehäuse übertragen, war es erforderlich, dieses komplett abzuschirmen. So konnten die Störungen, die sich durch starkes Rauschen in der Detektorelektronik äußerten, beseitigt werden.

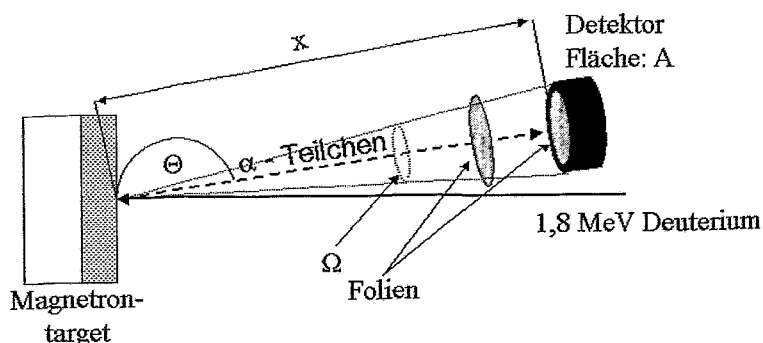


Abbildung 3.5: Der Detektor wurde unter einem Rückstreuwinkel $\Theta = 165^\circ$ zur Strahlachse positioniert. Die Detektorfläche A beträgt 150 mm^2 , der Abstand vom Target ist $x=155 \text{ mm}$. Daraus ergibt sich der eingeschlossene Raumwinkel von $\Omega = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$.

3.2.3 Auswertelektronik für die Kernreaktionsanalyse

Der Nachweis der in der Reaktion entstandenen α -Teilchen erfolgte mittels Halbleiterdetektor (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Signale wurden über einen Ortec Vorverstärker (Typ A 142) und einen Canberra Hauptverstärker (Typ 2022) aufbereitet, über eine ADC-Karte in den PC eingelesen und mittels Software MCDWIN von Comtec weiterverarbeitet. In Abbildung 3.6 ist eine Blockschaltung der Komponenten zu sehen.

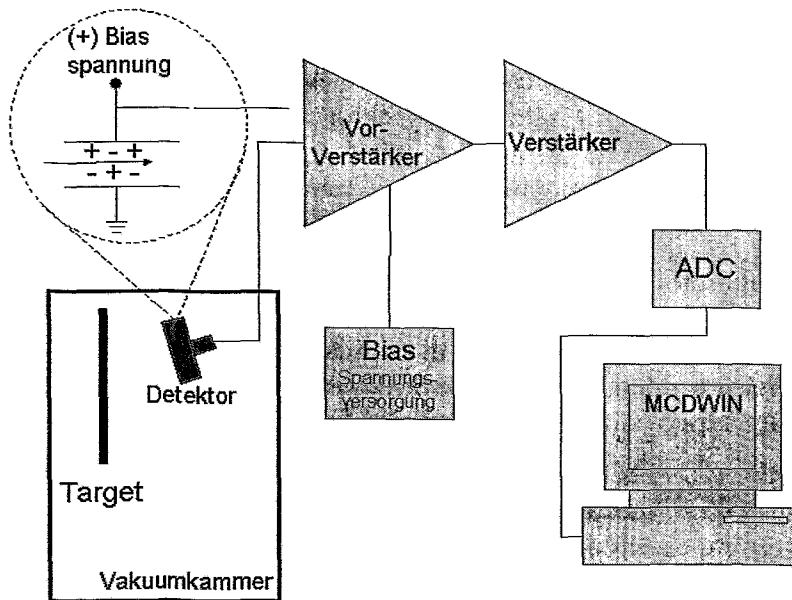


Abbildung 3.6: Blockschaltbild der Auswertelektronik für die α -Spektroskopie

3.2.4 Magnetron

Verwendet wurde ein Magnetron (MAKTM) der Firma US Inc., betrieben mit der Spannungsversorgung MDX-500 von Advanced Energy. Die maximale Leistung beträgt 1000 W bei einem Spannungsbereich von 200 V bis 1000 V. Das Magnetron ist über einen Schwenkmechanismus mit der Kammer verbunden, so dass die vertikale Auslenkung bezogen auf die Deuterium-Strahlachse möglich ist. Der Durchmesser des Strahl beträgt ca. $1,5 \times 2 \text{ mm}^2$. Bei der Messung entlang des Targetdurchmessers ergibt sich für die einzelnen Messpunkte eine sinnvolle Schrittweite von 3mm.

Das Magnetrontarget besteht aus einer Titanscheibe mit 99,995 % Reinheit, einem Durchmesser von 5 cm und einer Dicke von ca. 6 mm. Es ist thermisch mit dem Magnetron gekoppelt und wird wassergekühlt.

Die Einstellung des Arbeitsdruckes, sowie des Ar/N_2 Verhältnisses erfolgt über Gasflussregler vom Typ AFC-260 der Firma ASM und über die Gasflusssteuerung vom Typ 247C der

Firma MKS. Als Gase wurden Argon und Stickstoff, beide mit einer Reinheit von 99,999 %, verwendet.

Gegenüber dem Magnetron befindet sich im Abstand von 10 cm das geerdete Substrat mit einer Fläche von 200 cm^2 . Für Modellrechnungen wurde jedoch eine Fläche von 400 cm^2 angenommen, da die Wandflächen der Vakuumkammer gegenüber des Magnetrons ebenfalls der Beschichtung unterliegen.

3.3 Massenspektrometer

Beim reaktiven Sputterprozess arbeitet das Magnetron in einer Argon-Stickstoffatmosphäre.

Der Stickstoffpartialdruck ist eine für den Prozess entscheidende Größe. Zur Charakterisierung des Gasgemisches, ist es nicht ausreichend, das Verhältnis der in den Rezipienten eingeleiteten Flüsse zu betrachten, denn die Partialdrücke können von diesem stark abweichen.

Eine separate Messung der Partialdrücke ist also erforderlich, will man den gemessenen Stickstoffgehalt auf dem Target mit den vorhandenen Plasmabedingungen in Zusammenhang bringen.

Zu diesem Zweck wurde an der Kammer ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMS 200 der Firma Balzers installiert. Es arbeitet im Druckbereich $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und muss, da der Druck während der Sputterdeposition höher ist, mit einer zusätzlichen Turbo-Vakuumpumpe und einer Druckdrossel betrieben werden.

Die Kalibrierung des Massenspektrometers erfolgte für die Gase Argon und Stickstoff. Hierfür wurde ein UH-Vakuum in der Kammer erzeugt und ein Untergrundspektrum aufgenommen. Anschließend erfolgte durch Variation der Gasflussmengen für Argon bzw. Stickstoff die Einstellung verschiedene Drücke. Diese wurden, unter Berücksichtigung des Untergrundspektrums, als Funktion der gemessenen Ionenströme I_N bzw. I_{Ar} aufgetragen. Es ergeben sich die in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellten Kalibrierungen.

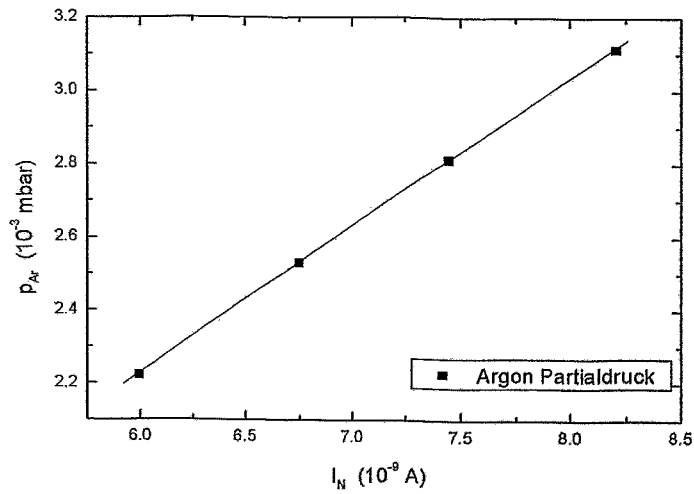


Abbildung 3.7: Kalibrierung für Argon: $p_{Ar} = (4,04 \pm 0,04) \cdot 10^5 I_{Ar}$. Dargestellt ist der mit dem Massenspektrometer gemessene Argon-Ionenstrom I_{Ar} und der zugehörige Rezipientendruck, gemessen mit der Kapazitäts-Messröhre von Pfeiffer.

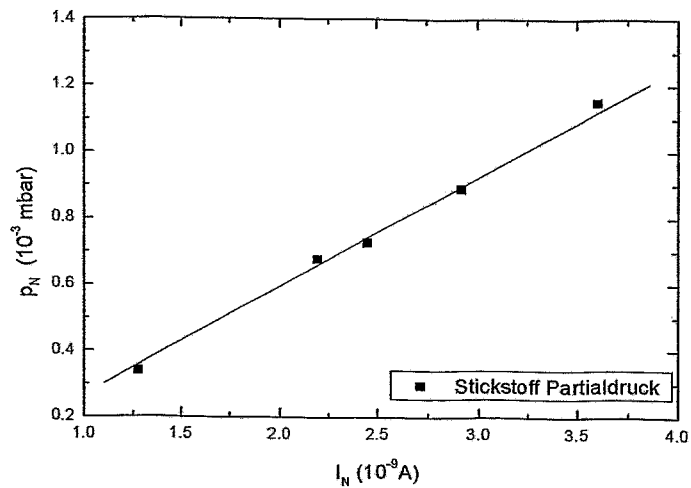


Abbildung 3.8: Kalibrierung für Stickstoff: $p_N = (3,1 \pm 0,06) \cdot 10^5 I_N$. Dargestellt ist der mit dem Massenspektrometer gemessene Stickstoff-Ionenstrom I_N und der zugehörige Rezipientendruck, gemessen mit der Kapazitäts-Messröhre von Pfeiffer

4 Vorversuche zum experimentellen Aufbau

4.1 Arbeitsparameter des Magnetrons

Der folgenden Abschnitt widmet sich den Prozessgrößen Rezipientendruck, Targetstrom, Targetspannung und deren Einfluß auf den Magnetronsputterprozess. Zunächst ist es erforderlich, optimale Parameter für einen stabilen Sputterprozess zu finden.

Die noch glatte Oberfläche des unbenutzten Titantargets unterliegt besonders in den ersten Betriebsstunden starken Veränderungen. Durch das Sputtern wird die Oberfläche zum einen von Verunreinigungen befreit, des weiteren kommt es zu einer Aufrauung derselben, was unter anderem eine Veränderung der Sekundärelektronenausbeute bewirkt [3]. Um einen stationären Zustand zu erreichen, ist es deshalb erforderlich, das Target zunächst „einzufahren“, was ca. 5 Betriebstunden dauerte.

Ein erstes Experiment überprüft die Abhängigkeit der Targetspannung vom Druck in der Vakuumkammer. Dieser wurde durch die Einstellung verschiedener Argonflüsse am Gasflussregler variiert.

Das Magnetron wurde im Modus mit konstantem Strom betrieben. Dies bedeutet, dass die Spannungsversorgung des Magnetrons in Abhängigkeit von den Plasma- und Targetbedingungen die Spannung regelt, um das Ionenbombardement auf die Kathode konstant zu halten. Dadurch wird eine stabile Plasmaentladung aufrechterhalten und Veränderungen auf der Targetoberfläche (z.B. die Änderung der Sekundärelektronenemission) können durch Messung der Spannung sehr genau erfasst werden.

Zur Zündung des Plasmas erreicht die Spannung zunächst den für das verwendete Magnetron maximalen Wert von ca. 1000 V. Im Versuch konnte das Plasma ab einem minimalen Druck von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar gezündet werden. Die sich danach einstellende Betriebsspannung liegt, abhängig vom Druck und vom gewählten Targetstrom, zwischen 300 und 400 Volt. Diese Gesetzmäßigkeit kommt im Gesetz von Paschen zum Ausdruck (Gleichung 1.8 Seite 16). Die dazu aufgenommenen experimentellen Werte sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Resultierend aus den in diesem Experiment gefunden Einstellungen ergaben sich für weitere Versuche die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Werte.

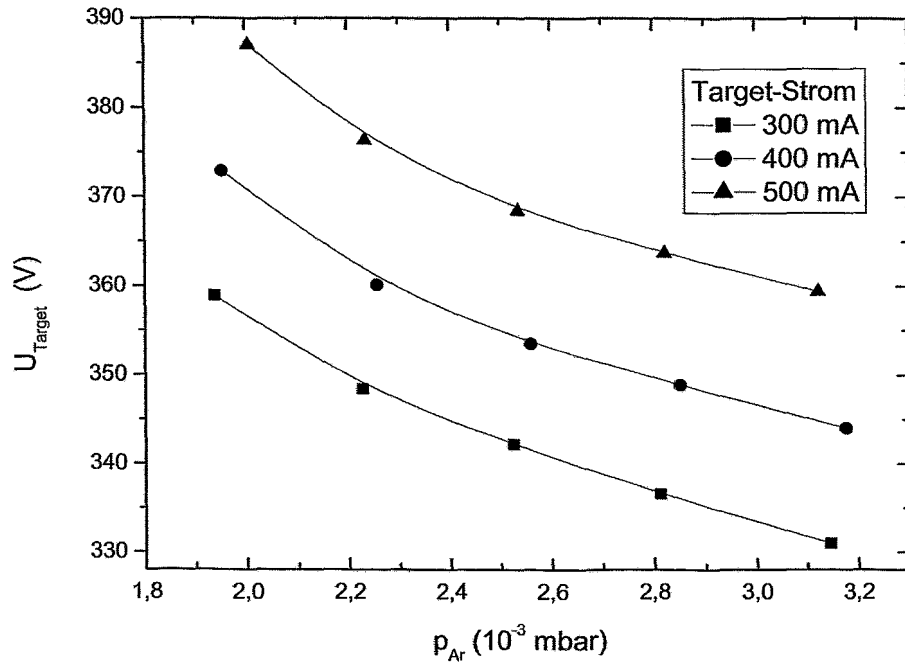


Abbildung 4.1: Targetspannung in Abhängigkeit vom Druck im Rezipienten bei verschiedenen Targetströmen. Die Regelung der Targetspannung erfolgte so, dass der Targetstrom konstant gehalten wird. Für den dargestellten Druckbereich gilt, dass mit steigendem Druck die Spannung zur Aufrechterhaltung der Plasmaentladung fällt, da die Ionisierung des Gases und damit die Anzahl der Ladungsträger ansteigt.

Tabelle 4.1: Gewählte Arbeitsparameter beim Magnetronspütern

Druck	ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
Argon-Fluss	10,4 sccm
Pumpgeschwindigkeit	58 l/s (max.)
Targetstrom	300 mA o. 400 mA

4.2 Hystereseverhalten

Wie in Kapitel 1.4 beschrieben ergibt sich beim Einlass von Reaktivgas, dass sich Größen wie zum Beispiel Druck, Targetspannung und Depositionsrates bei Erreichen eines kritischen Reaktivgasflusses schlagartig ändern. Dabei zeigt sich bei zu- und wieder abnehmenden Reaktivgasfluss ein Hystereseverhalten. Die Ausprägung dieser Hysterese hängt bei vorgegebener Kammergeometrie und nach Einstellung stationärer Bedingungen nur noch vom Reaktivgasflussverhältnis V_r ab (Der Fluss auf das Substrat und die Kammerwände q_s wird im Moment außer Acht gelassen, da dieser durch den experimentellen Aufbau vorgegeben ist).

$$V_r = \frac{q_p}{q_t} = \frac{\text{Reaktivgasfluss zur Vakuumpumpe}}{\text{Reaktivgasfluss zum Target (gettering)}}$$

Ist V_r klein, existiert ein breiter Hysteresebereich mit instabilen Prozessbedingungen. Wo hingegen bei großem V_r der Hysteresebereich eliminiert werden kann.

4.2.1 Experimente

In den beiden nächsten Experimenten wird der oben genannte Effekt experimentell überprüft, wobei das Interesse zunächst nur den beiden Größen Targetspannung U_T und Druck im Rezipienten p_K gilt.

Die für den Versuch gültigen Werte entsprechen den in Tabelle 4.1 bereits genannten. Zusätzlich wurde Stickstoff in die Kammer eingelassen, wobei der Fluss zwischen 0,4 sccm und 1 sccm variierte. Der eingestellte Targetstrom betrug 300 mA.

Die Abbildung 4.2 zeigt den Targetspannungsverlauf während des Magnetronspüterns, Abbildung 4.3 den Verlauf des Restgasdrucks, jeweils aufgetragen über dem Stickstofffluss. Die Werte in den Abbildungen 4.2(a), 4.3(a) wurden gegenüber denen in 4.2(b), 4.3(b) bei einer geringeren Pumpgeschwindigkeit S aufgenommen ($S(a) = 19 \text{ l/s}$, $S(b) = 38 \text{ l/s}$).

4.2.2 Diskussion

Folgende Unterschiede zwischen beiden Messungen werden ersichtlich:

- Targetvergiftung

Bei der Messung mit der geringeren Pumpgeschwindigkeit verläuft der Prozess der Targetvergiftung etwas langsamer.

- Ausprägung der Hysterese

Es ist erkennbar, dass der Flächeninhalt innerhalb des Hysteresebereichs im Falle geringerer Pumpgeschwindigkeit leicht größer ist. Die Änderungen von Druck und

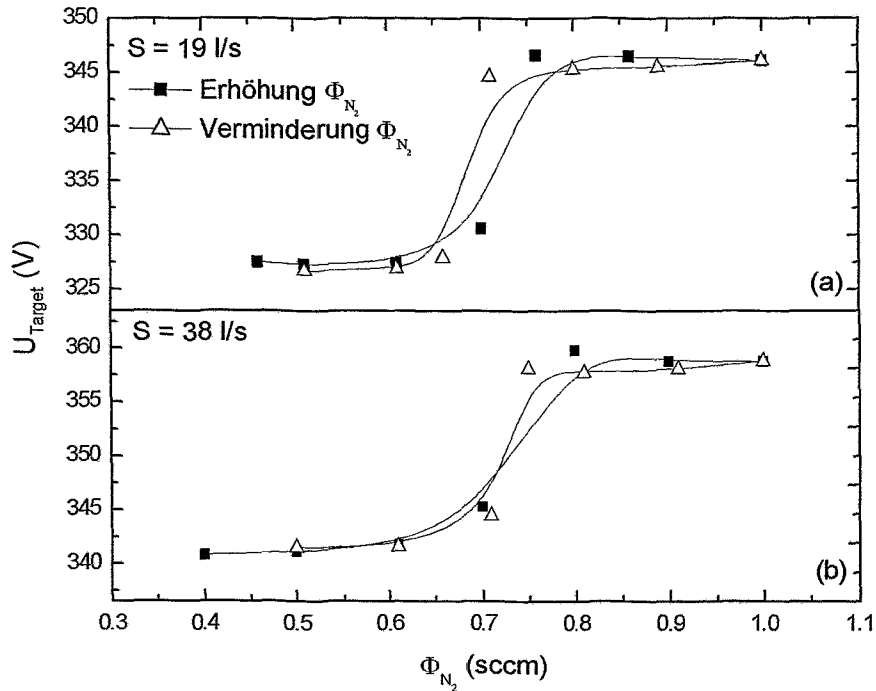


Abbildung 4.2: Darstellung des Spannungsverlaufes bei Variation des N_2 -Flusses. In Diagramm (a) beträgt die Pumpgeschwindigkeit 19 l/s , in Diagramm (b) beträgt sie 38 l/s . Die höhere Pumpgeschwindigkeit in (b) bewirkt eine Verkleinerung des von beiden Kurven eingeschlossenen Hysteresebereiches.

Spannung sind hier auch stärker. Die Targetvergiftung setzt bei einem Reaktivgasfluss zwischen $0,6$ und $0,65 \text{ sccm}$ ein.

Zur Erklärung muss das Verhältniss V_r betrachtet werden. Ist dieses groß, spielen Änderungen in q_t , wie sie aufgrund der Targetverschmutzung eintreten, für den Reaktivgaspartialdruck keine große Rolle. Umgekehrt wirken sich Änderungen, hervorgerufen durch die Targetvergiftung, bei kleinen V_r stärker auf den Druck im Rezipienten aus. Der Hystereseeffekt verschwindet also, wenn der N_2 -Partialdruck in der Kammer hauptsächlich von q_p bestimmt wird. Diese Tatsache wird zur Stabilisierung des Sputterprozesses ausgenutzt (wie im Abschnitt 1.6 diskutiert).

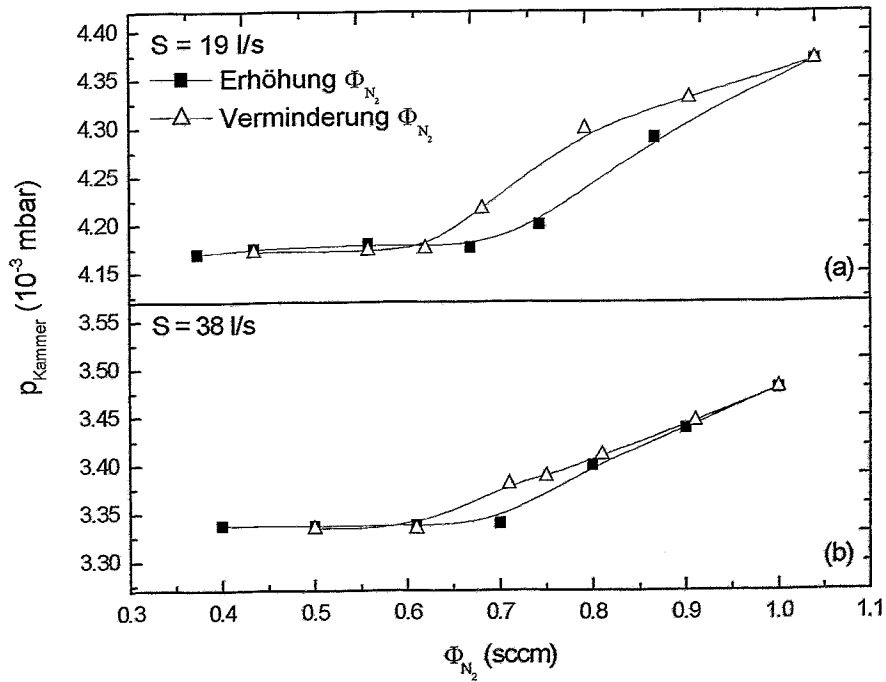


Abbildung 4.3: Darstellung des Kammerdrucks bei Variation des N_2 -Flusses. In Diagramm (a) beträgt die Pumpgeschwindigkeit 19 l/s, in Diagramm (b) beträgt sie 38 l/s. Auch hier bewirkt die höhere Pumpgeschwindigkeit in (b) eine Verkleinerung des Hysteresebereiches.

4.3 Das NRA - Spektrum

Wird das Titantarget mit hochenergetischen Teilchen beschossen, werden neben der gewünschten Nachweisreaktion für Stickstoff, $^{14}\text{N}(d, \alpha_0, 1)^{12}\text{C}$ auch andere Kernreaktionen hervorgerufen. Besonders das Spektrum des Kalibrierungstargets enthielt zusätzliche Peaks aus den Reaktionen mit den Elementen (C, O), da dieses im Gegensatz zum Magnetrontarget nicht sauber gesputtert werden konnte. Beispielhaft seien einige der konkurrierenden Reaktionen in Tabelle 2.1 auf Seite 41 aufgeführt. Weitere Reaktionen sind in [7, 34] zu finden. Alle diese Reaktionen erzeugen unerwünschte Signale im Detektor und es muss versucht werden, durch die Wahl von Abbremsfolien und die Einstellung einer geeigneten Detektorspannung die für die Auswertung wichtigen α -Peaks zu isolieren.

Die Auswahl der optimalen Messparameter soll im folgenden beschrieben werden.

- Positionierung des Detektors

Der Detektor wurde unter einem Rückstreuwinkel $\theta = 165^\circ$ zum Magnetrontarget angebracht (siehe Abb.: 3.5 auf Seite 47), da für diese Geometrie die höchsten Wirkungsquerschnitte für die gesuchte Nachweisreaktion in der Literatur [34, 35] angegeben wurden.

- Auswertung der α -Peaks

Die α -Teilchen aus der Stickstoffreaktion besitzen hohe Energien und sind deshalb relativ frei von Untergrundsignalen, was die Bestimmung der Peakflächen erleichtert und den Fehler für die gemessene Stickstoffkonzentration minimiert.

- Bedeutung der elastisch zurückgestreuten Deuteronen

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Magnetrontargets erfolgt relativ zum Kalibrierungstarget. Bei diesem Vergleich ist es erforderlich, die Anzahl der auf beide Targets treffenden Deuteronen ebenfalls ins Verhältnis zu setzen.

Die Anzahl der am Titan gestreuten Deuteronen kann zur Bildung dieses Verhältnisses genutzt werden.

$$n_{Mag} = \frac{n_{Kal} \cdot Y_{Kal}^D}{Y_{Mag}^D} \cdot \frac{Y_{Mag}^\alpha}{Y_{Kal}^\alpha} \quad (4.1)$$

Hier bedeuten Y_{Kal}^D, Y_{Mag}^D die Deuteronen-Ausbeute, $Y_{Mag}^\alpha, Y_{Kal}^\alpha$ die α -Teilchenausbeute, bei der Messung am Kalibrierungs- bzw. am Magnetrontarget. n ist die Stickstoffflächendichte.

Die Auswertung des Stickstoffgehaltes unter Verwendung dieses Verhältnisses ist gerechtfertigt, da sich der Stickstoff bei Kalibrierungstarget und Magnetrontarget in einer dünnen Schicht nahe der Oberfläche befindet. Da die Energie der Deuteronen in diesem Bereich nicht variiert, kann für beide Targets der gleiche Wirkungsquerschnitt angenommen werden.

- Bedeutung der Folien zwischen Target und Detektor

Die im Experiment angeordneten Aluminiumfolien von $6\ \mu\text{m}$ und $1,5\ \mu\text{m}$ Dicke, schützen den Detektor vor den störenden Einflüssen des Plasmas. Sie verkleinern aber auch die Teilchenrate der elastisch rückgestreuten Deuteronen, da niederenergetische Deuteronen gestoppt werden. Der „Pile-up“-Effekt wird ebenfalls klein gehalten. Bei der Auswahl der Folien ist darauf zu achten, dass diese nicht zu dick gewählt werden. Da die α -Teilchen in den Folien stärker abgebremst werden als die ebenfalls auftretenden Protonen, werden diese weiter in den niederenergetischen Bereich des Spektrums verschoben und es kann zu störenden Überlagerungen der Energiepeaks beider Teilchenarten kommen. Die Abbildung 4.4 zeigt die stärkere Abbremsung der α -Teilchen beim Passieren der Aluminiumfolie [39].

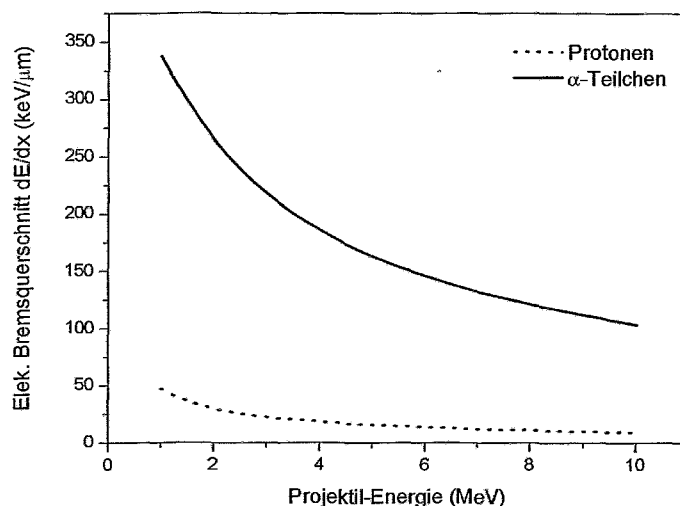


Abbildung 4.4: Abbremsung von Protonen und α -Teilchen in Aluminium. Die Kalkulation der Kurven erfolgte mittels Computerprogramm SRIM [39].

Abbildung 4.5 zeigt, wie der α_1 -Peak bei Verwendung einer $11\ \mu\text{m}$ dicken Folie in den Bereich verschoben wird, wo er mit verschiedenen Signalen aus Reaktionen, in denen Protonen entstanden sind, überlagert wird.

Angemerkt sei noch, dass die Anzahl der Deuteronen, welche die Aluminium-Folie aufgrund ihrer Energie passieren können, bei der Messung mit der $5\ \mu\text{m}$ dicken Folie deutlich größer ist. Darauf ist im Spektrum 4.5 mit (1) hingewiesen.

- Detektorspannung

Wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird, lassen sich die Positionen der Energiepeaks von Protonen und α -Teilchen im Spektrum relativ zueinander ändern, wenn man die Detektorspannung entsprechend verkleinert. In Abbildung 4.6 sind zwei Spektren dargestellt, die bei unterschiedlichen Detektorspannungen gemessen wurden. Es ist zu

erkennen, dass die Signale der Protonen konkurrierender Kernreaktion im Spektrum mit 6 V Detektorspannung zu niedrigeren Energien verschoben werden.

Dadurch ist es gelungen, den α_1 - Peak so zu isolieren, dass dieser in die Auswertung einbezogen werden kann.

Ein unerwünschter Nebeneffekt ist jedoch, dass das Detektorrauschen bei geringerer Spannung leicht zunimmt. Dies ist im Spektrum 4.6 durch (2) gekennzeichnet, hier erkennt man eine leichte Zunahme der Untergrundimpulse.

Aus den beschriebenen Versuchen ergaben sich die optimalen Dicken von 6 μm für die austauschbaren Folien und 1,5 μm für die Folie direkt vor dem Detektor, der mit einer Biasspannung von 7 V die besten Ergebnisse liefert.

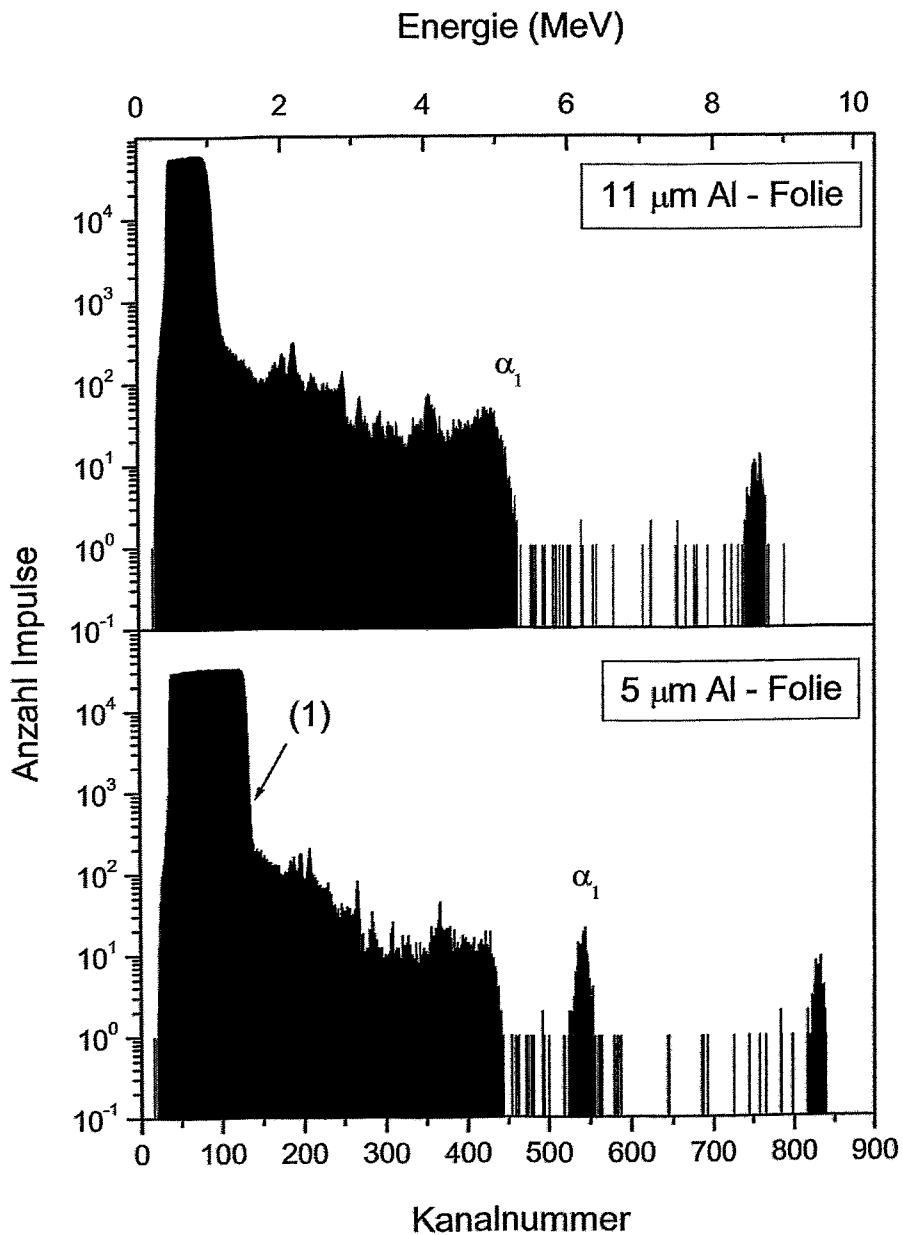


Abbildung 4.5: Spektrum des Kalibrierungstargets bei Verwendung unterschiedlich dicker Absorberfolien. Verschiebung des α_1 - Peaks und Überlagerung mit Signalen niederenergetischer Teilchen. (1) Verringerte Ausbeute an elastisch zurück gestreuten Deuteronen bei der Verwendung dickerer Folie.

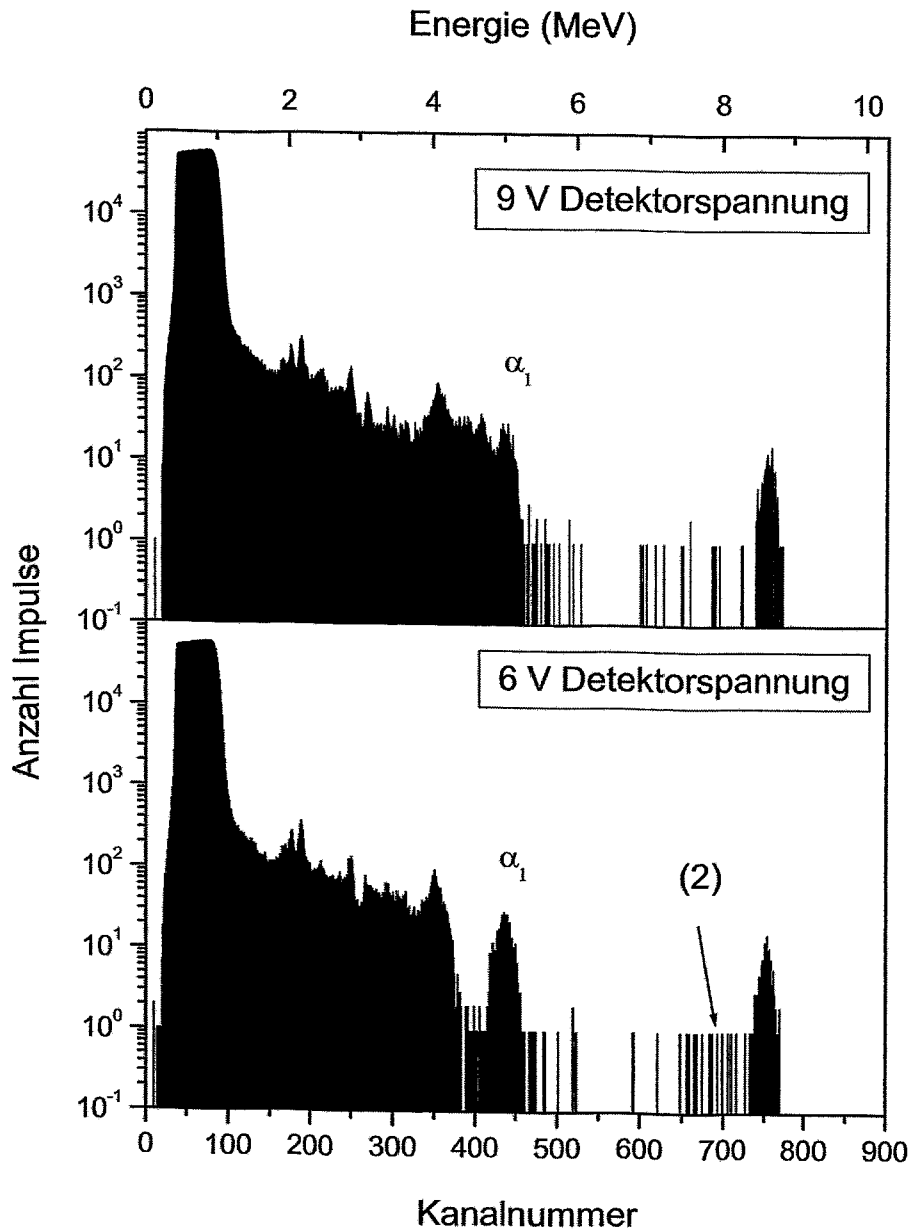


Abbildung 4.6: Spektrum des Kalibrierungstargets bei unterschiedlichen Detektorspannungen. Verschiebung der Signale der niederenergetischen Teilchen in den Bereich des α_1 -Peaks. (2) Zunahme des Detektorrauschens.

4.4 NRA Spektrum des Kalibrierungstargets

4.4.1 Kalibrierungstarget

Als Kalibrierungstarget dient eine mit Stickstoff implantierte Titanscheibe mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Dicke von 2 mm. Die Präzisionsimplantation der N^+ erfolgte mit einer Energie von 150 keV, die Stickstoffflächendichte beträgt $(1 \pm 0,02) \cdot 10^{17}$ Atome cm^{-2} . Die projizierte Reichweite der Stickstoffionen liegt bei ca. 230 nm. Dies ist in der Abbildung 4.7, die mittels Computersimulation [39] erzeugt wurde, dargestellt.

Die Deuterium Teilchen dringen ca. 18 μm in das Target ein und besitzen in einer Tiefe von 230 nm eine Energie von 1,78 MeV [39].

Bei der Analyse des Magnetrontargets sind die Verhältnisse etwas anders. Dort befinden sich die nachzuweisenden Stickstoffatome direkt an der Oberfläche des Titantargets. Damit die Spektren von Kalibrierungs- und Magnetrontarget dennoch verglichen werden können, muss der energieabhängige Wirkungsquerschnitt σ für die Kernreaktion in beiden Fällen gleich sein. Dies ist für Energien von 1,8 MeV und 1,78 MeV der Fall [35] und die etwas andere Beschaffenheit des Kalibrierungstargets kann vernachlässigt werden.

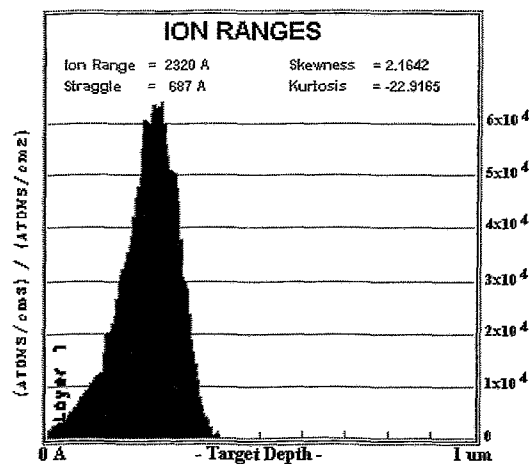


Abbildung 4.7: Implantationsprofil von Stickstoff in Titan bei einer kinetischen Energie der Stickstoffatome $E_N = 150$ keV und senkrechter Implantation. Die Simulation erfolgte mittels Computerprogramm SRIM [39].

4.4.2 Auswertung des Spektrums

4.4.2.1 Energie-Kalibrierung

In den Abbildungen 4.8 und 4.9 ist das vom Kalibrierungstarget aufgenommene NRA-Spektrum zu sehen. Dabei wurde bei Darstellung 4.8 für die Anzahl der Impulse eine logarithmische Skaleneinteilung gewählt, um die gesamte Messung zu zeigen. In Abbildung 4.9

ist nur ein Ausschnitt zu sehen, der die für weitere Auswertungen relevanten Energiepeaks der $\alpha_{0,1}$ -Teilchen zeigt.

Zur Energiekalibrierung wurden die im Spektrum leicht zu identifizierenden α -Peaks genutzt. Weiterhin ist die Energie der am Titan elastisch gestreuten Deuterium Teilchen leicht zu errechnen. Siehe hierzu [7, 34]. Im Spektrum 4.8 entspricht die mit „d“ bezeichnete Kante dieser Energie, welche die an der obersten Atomlage des Titantargets reflektierten Teilchen besitzen. Die Kalibrierung wurde mit den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Werten durchgeführt.

Daraus ergibt sich eine Energie-Kanal-Beziehung: $1 \text{ Kanal} = 11,4 \text{ keV}$

Die Energien der α -Teilchen sind dem Computerprogramm SIMNRA [37] entnommen, und können wie in Gleichung 2.5 auf Seite 39 angegeben, berechnet werden [7].

Tabelle 4.2: Werte zur Energiekalibrierung des Detektors

	Energie (keV)	Energie nach passieren der Al-Folien (keV)	Kanal
Deuterium	1525	1070	88
α_0	9847	9015	490
α_1	6775	5690	797

Die Verstärkereinstellungen, unter denen diese Kalibrierung gültig ist, wurden während allen Messungen beibehalten. Sie sind im einzelnen in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Auflistung der Verstärkereinstellungen

Canberra Hauptverstärker 2022, Ortec Vorverstärker A 142	
Coarse Gain	30
Fine Gain	0,9
Shaping	0,5 μs
Polarity	positiv

4.4.2.2 Peak-Auswertung

Die Messung erfolgte unter den in Tabelle 4.4 genannten Bedingungen.

Die Werte für die in Tabelle 4.5 aufgeführten Impulszahlen ergeben sich aus der Integration der Flächen beider α Peaks, wie sie in Abbildung 4.9 zu sehen sind. Die Integrationsgrenzen sind mit senkrechten Punktlinien eingezeichnet. Beide Peaks sind nahezu untergrundfrei, durch Vergleich mit der unmittelbaren Umgebung außerhalb der Integrationsgrenzen wurden 5 bzw. 15 Untergrundimpulse für α_0 und α_1 abgeschätzt. Der statistische Fehler der

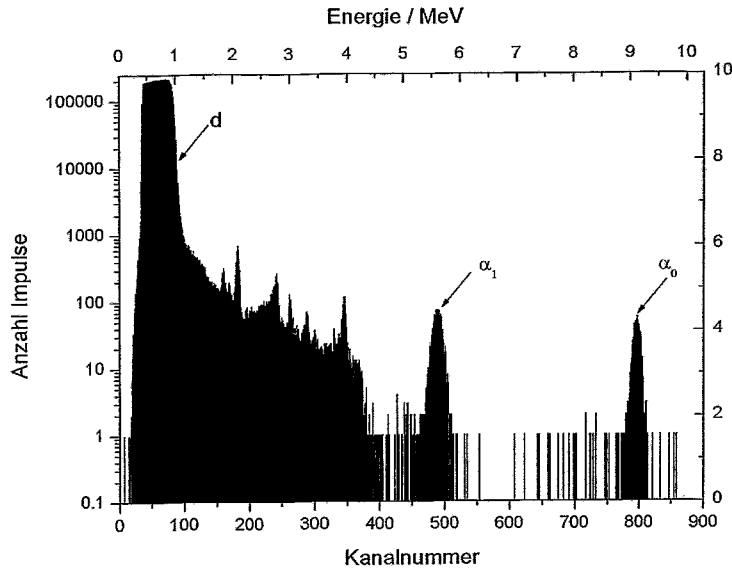


Abbildung 4.8: NRA-Spektrum des Kalibrierungstargets (halblogarithmische Darstellung). Zu sehen sind die beiden Peaks der $\alpha_{0,1}$ -Teilchen sowie das mit „d“ gekennzeichnete Plateau der am Titan elastisch zurückgestreuten Deuteronen.

Gesamtimpulszahl (I) ergibt sich aus $1/\sqrt{I}$ zu 2,2%. (Für weitere Fehlerbetrachtungen muss berücksichtigt werden, dass die Dosis des implantierten Stickstoff im Kalibrierungstarget ebenfalls mit einem Fehler (2%) behaftet ist).

Des weiteren kann mit Gleichung 2.7 auf Seite 39 der Wirkungsquerschnitt unter den vorhandenen experimentellen Bedingungen berechnet werden. Aus Tabelle 4.5 ergeben sich Teilchenraten für α_0 von $0,2 \text{ s}^{-1}$ und für α_1 von $0,4 \text{ s}^{-1}$. Die entsprechenden differentiellen Wirkungsquerschnitte sind nach Gleichung 2.7 $\sigma_{\alpha_0} = 1,8 \text{ mb/sr}$ und $\sigma_{\alpha_1} = 3,5 \text{ mb/sr}$. Diese stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten gut überein. In [35] sind für einen Streuwinkel $\theta = 167^\circ$, wie er annähernd auch im Experiment realisiert ist, Wirkungsquerschnitte für die Reaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha_{0,1})^{12}\text{C}$ von $2,2 \text{ mb/sr}$ für α_0 und $4,2 \text{ mb/sr}$ für α_1 angegeben.

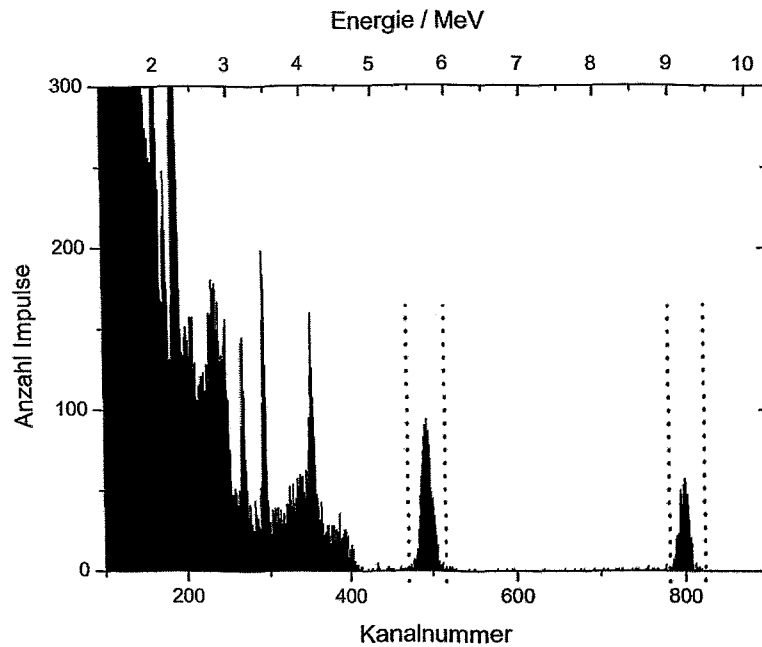


Abbildung 4.9: Ausschnitt aus dem NRA-Spektrum des Kalibrierungstargets. Gezeigt sind die Energiepeaks der $\alpha_{0,1}$ -Teilchen. Die Bestimmung der Teilchenausbeute erfolgte durch Integration der durch die Punktklinien begrenzten Flächen.

Tabelle 4.4: Messbedingungen während der Messung am Kalibrierungstarget

Messzeit	60 min
Gesamtzahlteilchenzahl pro Messung	$10 \cdot 10^6$ Impulse
Deuterium Energie	1,8 MeV
Strahlstrom	ca. 20 nA
Detektor Bias	6 V
Folien	6 und 1,5 μm

Tabelle 4.5: Auswertung der Messung am Kalibrierungstarget

	Energie (MeV)	Anzahl Impulse	Anzahl Untergrundimpulse	Netto Impulse	Fehler (%)
α_0	9,01	707	5	702	2,2
α_1	5,68	1399	15	1384	

5 Experimente

5.1 Analysestrahleffekt

Bei der Auswertung der Spektren des Magnetrontargets wurde, wie im Abschnitt 4.4 für das Kalibrierungstarget beschrieben, verfahren. Aufgrund der geringeren Stickstoffbelegung von ungefähr $1 \cdot 10^{16}$ Atomen / cm^2 war die α - Teilchenausbeute geringer. Die Messzeit von ca. 40 Minuten wurde jedoch nicht verlängert, so dass ein größerer Messfehler akzeptiert werden muss.

Bei einer ersten Stickstoff-Messung am Magnetrontarget sollte geprüft werden, ob der nachzuweisende Stickstoff während der Messung in der Oberfläche verbleibt oder ob aufgrund des Energieeintrags des Deuterium-Analysestrahls (1,8 MeV) ein Herauslösen von Stickstoffatomen erfolgt.

5.1.1 Experiment

Die Messung der detektierten Teilchen pro Zeitintervall über einen Zeitraum von 55 Minuten, soll eine Aussage zu dieser Fragestellung ermöglichen. Das dabei aufgenommene Spektrum wurde zu verschiedenen Zeiten abgespeichert und die Entwicklung der detektierten Teilchenrate konnte dargestellt werden. Die Messbedingungen sind in den Tabellen 5.1 und 4.1 zusammengefasst.

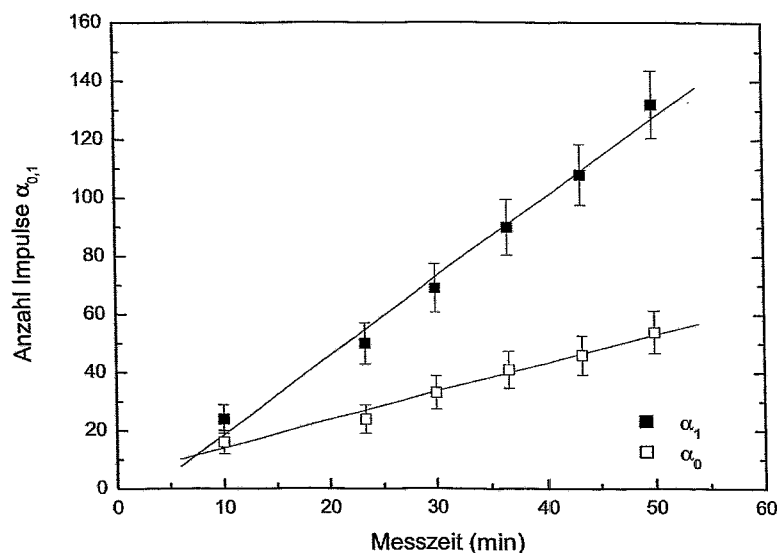
Das Magnetrontarget wurde 15 Minuten in einer Stickstoff/Argon Atmosphäre gesputtert. Durch Kontrolle der Targetspannung war ersichtlich, dass sich das Target bei einem Stickstofffluss von 0,7 sccm und einem Argonfluss von 10,4 sccm im „vergifteten“ Zustand befand. Unter der Annahme, dass die Stickstoffkonzentration im Target nach dem Abschalten des Magnetrons konstant bleibt (experimenteller Nachweis siehe Abschnitt 5.2), erfolgte direkt nach dem Sputtern die NRA-Messung im Zentrum des Targets.

5.1.2 Diskussion

In Abbildung 5.1 ist zu sehen, dass sich die Anzahl der detektierten α -Teilchen während der Messdauer linear erhöht. Die detektierte Teilchenrate (Teilchen/Zeit) ist also konstant und in den weiteren Experimenten mit zum Teil langen Messzeiten kommt es nicht zur Desorption von Stickstoff aufgrund des Energieeintrages durch den Deuteriumstrahl.

Tabelle 5.1: Aufüstung der Messbedingungen während der Bestimmung der Teilchenrate

Deuterium Energie	1,8 MeV
Messzeit	55 min
Gesamtteilchenzahl	$12 \cdot 10^6$ Impulse
Detektorspannung	6 V

**Abbildung 5.1:** Die Abbildung zeigt die nach verschiedenen Zeitintervallen detektierten α -Teilchen. Die Anzahl der Impulse ergibt sich aus den gemessenen Spektren der einzelnen Zeitintervalle durch Integration der Peakflächen.

Des weiteren kann man aufgrund der konstanten Teilchenausbeute schlussfolgern, dass auf der Zeitskala des Experiments kein signifikanter Anteil Stickstoff aus dem Target heraus diffundiert. Die Geschwindigkeit für den Diffusionsprozess wird im Abschnitt 5.3 auf Seite 69 abgeschätzt.

5.2 Messung des Stickstoffgehaltes bei laufendem und abgeschaltetem Magnetron

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes ist aufgrund des niedrigen Wirkungsquerschnittes der Kernreaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha_{0,1})^{12}\text{C}$, mit langen Messzeiten von teilweise über 45 Minuten verbunden.

Es soll deshalb überprüft werden, ob der Stickstoffgehalt sich ändert, nachdem das Magnetron abgeschaltet wurde. In zukünftigen Experimenten könnte das Target demnach den gewünschten Sputterbedingungen ausgesetzt werden und eine Stickstoffmessung würde erst im Anschluß bei abgeschaltetem Magnetron erfolgen.

Die Vorteile sind eine verlängerte Lebensdauer des Titantargets sowie eine geringere Beschichtung der Vakuumkammer inklusive der Fenster und installierten Komponenten.

Die Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis des Versuches, bei dem vier verschiedene Punkte auf dem Titantarget zur Analyse ausgewählt wurden. Die NRA-Messung des Stickstoffgehaltes erfolgte für jeden Punkt einmal während des Magnetronbetriebes und nocheinmal, nach dem das Magnetron abgeschaltet wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit des Experimentes ist zwischen diesen unterschiedlichen Messbedingungen keine Differenz der Flächendichten n_N erkennbar.

Da der Stickstoffgehalt sich nach Abschalten des Magnetrons nicht verringert, kann man schlussfolgern, dass dieser im Titantarget chemische Bindungen eingegangen ist, denn auch nach mehreren Stunden änderte sich die Stickstoffkonzentration nicht. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass auf dieser großen Zeitskala keine Diffusion stattfindet.

Die Tabelle 5.2 zeigt die Zusammenstellung der Versuchsbedingungen.

Tabelle 5.2: Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Stickstoffflächendichte während und nach dem Sputtern

Magnetronbetrieb	
Argonfluss	10,4 <i>sccm</i>
Stickstofffluss	(1 und 2) 0,6 / (3 und 4) 1,0 <i>sccm</i>
Arbeitsdruck	$3,3 \cdot 10^{-3}$ <i>mbar</i>
Magnetronbetrieb	jeweils 40 min
Targetstrom	300 <i>mA</i>
Detektor und Deuteriumstrahl	
Deuterium Energie	1,8 MeV
Strahlstrom	25 – 30 <i>nA</i>
Gesamtteilchenzahl pro Messung	10^6 Impulse
Detektorspannung	7 V
Restgasdruck	$3 \cdot 10^{-7}$ <i>mbar</i>

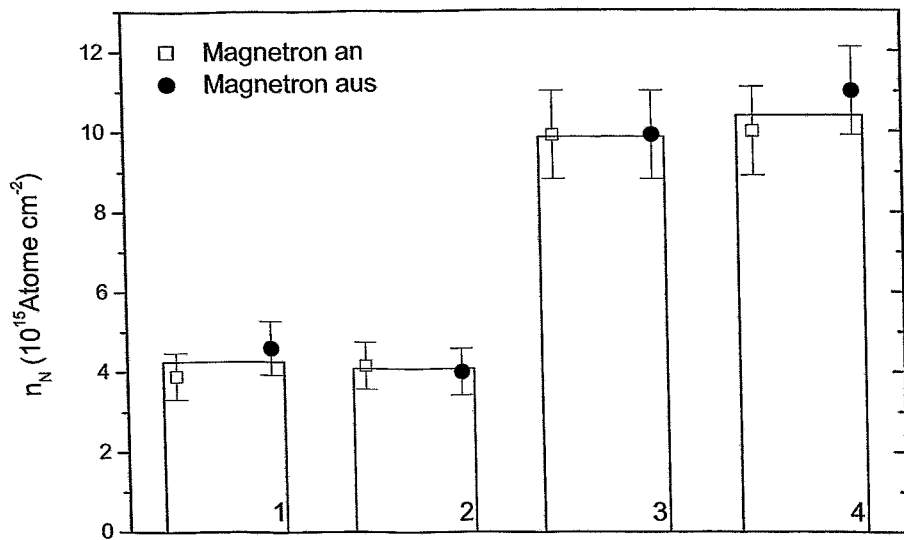


Abbildung 5.2: Vergleich der Stickstoffkonzentrationen bei laufendem bzw. abgeschaltetem Magnetron. Die Ziffern 1-4 bezeichnen die Messpunkte, die sich durch ihre Position auf dem Target unterscheiden.

5.3 Messung der Targetvergiftung bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken

5.3.1 Experiment

Die Targetvergiftung setzt, wie bereits gezeigt, mit Erreichen eines kritischen Stickstoffpartialdrucks ein. Der Vergiftungsprozess verstärkt sich von selbst und verläuft einmal gestartet nichtlinear, sehr rasant bis die Targetoberfläche vollständig nitriert ist. Bei weiterer Stickstoffzugabe steigt der N_2 - Partialdruck dann linear an. (siehe Abschnitt: 1.4)

Doch wie verhält sich der Stickstoffanteil im Titantarget nachdem die Targetvergiftung vollzogen ist? Dieser Frage soll im folgendem Experiment nachgegangen werden.

Das Titantarget wurde während des Magnetronbetriebes für jeweils 15 Minuten verschiedenen N_2 - Partialdrücken ausgesetzt. Der am Gasflussregler eingestellte Stickstofffluss wurde für jede Messung schrittweise von 0,6 – 2,0 *sccm* erhöht. Der Argonfluss wurde konstant bei 10,4 *sccm* gehalten. Im Anschluss an solch eine 15 minütige Targetverschmutzung erfolgte die NRA-Messung bei abgeschalteten Magnetron im Race-Track des Targets. Vor jeder neuen Messung mit geändertem Stickstofffluss wurde das Target in reiner Argonatmosphäre gesputtert, um den stickstofffreien Ausgangszustand wieder herzustellen. In Tabelle 5.3 sind die gewählten Parameter zusammengestellt.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der experimentellen Gegebenheiten

Targetverschmutzung	
Argonfluss	10,4 <i>sccm</i>
Stickstofffluss	0,6 – 2,0 <i>sccm</i>
Arbeitsdruck	$3,3 \cdot 10^{-3}$ <i>mbar</i>
Magnetronbetrieb (Verschmutzung)	15 min (bei 0,6 <i>sccm</i>)
Magnetronbetrieb (Säubern)	ca. 5 min
Targetstrom	300 <i>mA</i>
Detektor und Deuteriumstrahl	
Messpunkt auf Target	Racetrack
Deuterium Energie	1,8 MeV
Messzeit	ca. 40 min / Messung
Strahlstrom	30 <i>nA</i>
Gesamtteilchenzahl pro Messung	10^6 Impulse
Detektorspannung	7 V
Restgasdruck	$1 \cdot 10^{-7}$ <i>mbar</i>
Strahldurchmesser	$1,5 \times 2$ <i>mm</i> ²

In der Abbildung 5.3 ist das Ergebnis des Experiments dargestellt. Hier ist die Stickstoffflächendichte n_N (linke Skala) und das zu jedem Messpunkt gehörende N_2/Ar -Partialdruckverhältnis (rechte Skala), über dem Stickstofffluss Φ_N aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei

einem Stickstofffluss von ca. 0,6 – 0,65 *sccm* die Targetvergiftung beginnt. Bei Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes steigt n_N im Target weiter an. Ab einem Stickstofffluss von 1 *sccm* findet jedoch keine Veränderung der Stickstoffflächendichte mehr statt. Sie beträgt im Bereich der Sättigung circa $1 \cdot 10^{16}$ Atome cm^{-2}

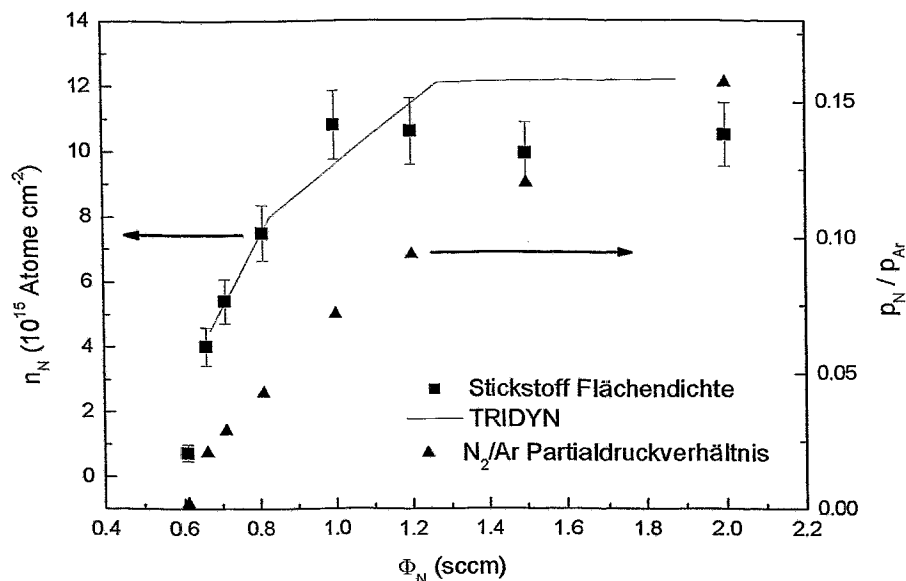


Abbildung 5.3: Vergleich der Stickstoffkonzentrationen nach dem Sputtern mit verschiedenen Stickstoffflüssen. Zusätzlich zu den Messwerten ist eine TRIDYN-Simulation (Linie) eingezeichnet, die die Implantation und Adsorption von Stickstoff berücksichtigt [40].

5.3.2 Diskussion

Die Messungen des Stickstoffgehaltes im Target ergaben Werte für n_N zwischen $(1...11) \cdot 10^{15}$ Atome/ cm^2 , in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck während des Magnetronsputterns.

TiN besitzt eine Dichte von $5,21 \text{ g/cm}^3$ und eine molare Masse von $61,91 \text{ g/mol}$. Daraus ergibt sich eine Teilchendichte von $5,07 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$. Die Schichtdicken für die gemessenen n_N liegen unter der Annahme der Bildung stöchiometrischen TiN zwischen 2 und 20 Å. Dies sind ca. 1 bis 10 Monolagen TiN.

Die Redeposition von Ti/TiN auf dem Target ist aufgrund des niedrigen Kammerdruckes und der Energie der gesputterten neutralen Titanatome von ca. 10 eV - 20 eV [8] unwahrscheinlich. Die Adsorption von N_2 -Molekülen in mehreren Atomlagen ist unter den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen ebenfalls unwahrscheinlich. Die gemessene Stickstoffflächendichte muss also im Zusammenhang mit der Implantation von Stickstoff stehen, wobei der Stickstoff im Oberflächenbereich innerhalb der Ionenreichweite gebunden

wird.

Betrachtet man zusätzlich die Tatsache, dass ab einem Φ_N von 1 sccm eine Sättigung in n_N eintritt, kann man schlussfolgernd die Bildung von stöchiometrischen TiN annehmen, ab der eine weitere Bindung von Stickstoff an den Titanatomen nicht mehr möglich ist. Die Schichtdicke TiN bei $n_N = 1 \cdot 10^{16}$ Atome \cdot cm $^{-2}$ beträgt dann ca. 2 nm. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis darauf, dass beim reaktiven Sputterprozess Ionenimplantation stattfindet. Denn bei den typischen Targetspannungen U_t von 350 V erhalten die N_2^+ - Ionen eine kinetische Energie $E_{kin} = eU_t/2 = 175$ eV/Atom und können bis zu 2,5 nm in das Titantarget eindringen. Ein simuliertes Implantationsprofil ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Es wurde mittels Computerprogramm SRIM errechnet [39].

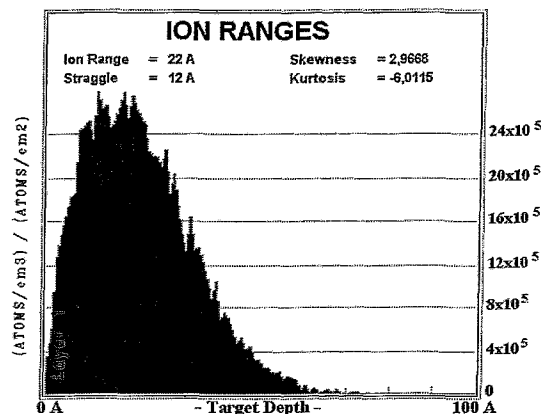


Abbildung 5.4: Implantationsprofil von Stickstoff in Titan, Für die SRIM-Simulation [39] wurde mit einer Ionenenergie $E(N^+) = \frac{eU_{Target}}{2} E = 175$ eV gerechnet.

Zur Interpretation der gemessenen Stickstoffflächendichten wurden Simulationsrechnungen mit TRIDYN [40] durchgeführt. Die durchgehende Linie in Abbildung 5.3 zeigt die berechneten Werte für n_N . Bei dieser dynamischen Simulation wurde die Implantation von N^+ -Ionen sowie die Adsorption von neutralem, thermischem Stickstoff berücksichtigt.

Aufgrund gleicher Elektronenstoß-Ionisierungsquerschnitte von Ar und N_2 ist das Verhältnis der Ar^+ - und N_2^+ -Ionen ungefähr gleich dem Verhältnis der Partialdrücke p_{Ar} und p_N [41]. Bei einem gemessenen Targetstrom von 300 mA und unter Berücksichtigung der erzeugten Sekundärelektronen ($\gamma \approx 0,1$ [4]) ergibt sich der totale Ionenstrom auf das Target von $1,7 \cdot 10^{18}$ Ionen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Im Bereich der Sättigung beträgt p_N/p_{Ar} ca. 0,15. Der N_2^+ -Ionenstrom auf das Target ist somit $2,5 \cdot 10^{17} N_2^+ \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Die Molekülbindung bricht beim Auftreffen auf das Target auf, so dass sich der doppelte Fluss N^+ , implantiert mit der Hälfte der Energie, ergibt (s.o.).

Der Fluss thermischen, neutralen Stickstoffs, der auf der Targetoberfläche adsorbiert, besteht aus N_2 -Molekülen und dissoziierten neutralen Atomen N^0 . Bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar und dem oben genannten N_2/Ar -Verhältnis beträgt der Fluss ca. $1,5 \cdot 10^{17} N_2 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. In der Simulation wurde ein N^0/N_2^+ -Verhältnis von 2 angenommen. Die simulierten Werte für n_N in diesem Fall in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten liegen.

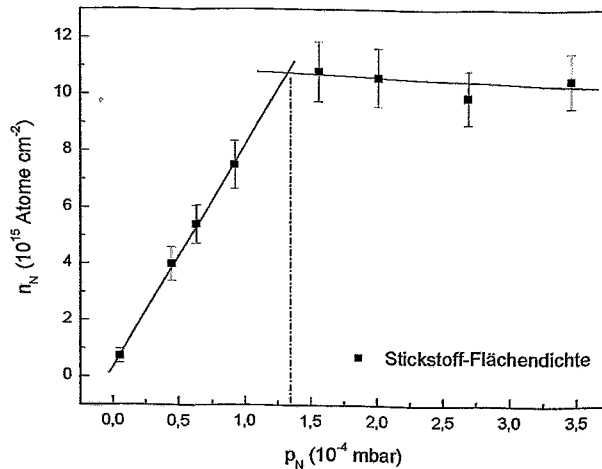


Abbildung 5.5: Zusammenhang zwischen Stickstoffpartialdruck p_N und Stickstoff-Flächendichte n_N . Die eingezeichneten Regressionsgeraden zeigen den linearen Zusammenhang zwischen n_N und p_N und verdeutlichen den Beginn der Stickstoffsättigung des Targets

Die Abbildung 5.5 zeigt, dass zwischen p_N und n_N bis zum Punkt der Sättigung bei ca. $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar ein linearer Zusammenhang besteht. Berechnet man die Anzahl der Stickstoffmoleküle in der Vakuumkammer mit dem Volumen von $0,05 m^3$ und die Anzahl der Stickstoffatome im Target zum Zeitpunkt der Sättigung erhält man das Verhältniss:

$$\frac{N_{Target}}{N_{Kammer}} = \frac{2,2 \cdot 10^{17}}{1,5 \cdot 10^{17}} = 1,5 \quad (5.1)$$

Dies zeigt, dass sich ein beträchtlicher Anteil des verfügbaren Stickstoffes im Target befindet.

Die Teilchendichte für TiN von $4,4 \cdot 10^{22} N cm^{-3}$ im Target, die sich rechnerisch aufgrund der gemessenen Flächendichte und einer Implantationstiefe von 2,5 nm ergibt, liegt in guter Übereinstimmung nahe dem Tabellenwert von $5,07 \cdot 10^{22} N cm^{-3}$.

Der Fluss der N_2^+ -Moleküle auf das Target beträgt bei einem Targetstrom von 300 mA ca. $2,5 \cdot 10^{16} N_2^+ cm^{-2} s^{-1}$. Die Fluss der N-Atome ist doppelt so groß. Da die im Target gemessene Stickstoffflächendichte bei Sättigung nur $n_N = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{16} N cm^{-2}$ beträgt, kann unter Berücksichtigung der Auflösung des Messverfahrens auf einen Diffusionsstrom aus dem Target heraus geschlussfolgert werden. Die neutralen N-Atome benötigen demnach im Mittel weniger als 0,02 s zum Herausdiffundieren aus der 2,5 nm dicken Schicht, so dass sich im Mittel weniger als $1 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ ungebundene N-Atome im Target befinden. Es wird angenommen, dass nur überstöchiometrischer Stickstoff aus dem Target heraus diffundiert.

5.4 Echtzeit-Messung des Stickstoffgehalts

Die im folgendem dargestellten Ergebnisse entstanden *während* der Sputterdeposition und zeigen das Verhalten von Targetvergiftung und Stickstoffpartialdruck bei Erhöhung und Verminderung des Reaktivgasflusses in die Vakuumkammer.

Das Magnetrontarget wurde vor der Analyse 15 Minuten in reiner Argon Umgebung sauber gesputtert. Der Argonfluss betrug $10,4 \text{ sccm}$. Dieser Wert wurde während des gesamten Experiments konstant gehalten. Der Ar-Partialdruck in der Kammer betrug $p_{Ar} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Der Verlauf der Targetspannung kann dazu genutzt werden diesen Prozess zu überwachen. Nach kurzer Zeit erreicht sie einen stabilen Wert von ca. 330 V. Dies ist Anzeige dafür, dass das Titantarget nun frei von Stickstoff Verunreinigungen ist. Der Spannungsverlauf bei diesem Sputtervorgang ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

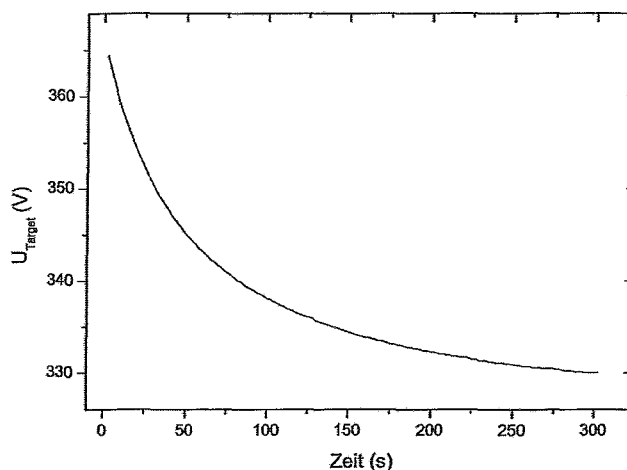


Abbildung 5.6: Gemessener Spannungsverlauf beim Sputtern in reiner Argon-Atmosphäre zum „Säubern“ des Targets

Jetzt wurde über den Gasflussregler zusätzlich ein Fluss von $0,41 \text{ sccm}$ Stickstoff in die Kammer eingelassen und die erste NRA-Messung gestartet. Diese dauerte 36 Minuten. Im Anschluss an diese Messung wurde der Stickstofffluss auf $0,5 \text{ sccm}$ erhöht und die nächste NRA-Messung folgte. Parallel wurden alle Druckverhältnisse in der Kammer protokolliert. Auf diese Art wurde ein N_2/Ar -Verhältnis von 0 bis 0,08 und wieder zurück durchlaufen. Tabelle 5.4 listet die bei der Messung gültigen Bedingungen auf.

Beide Diagramme zeigen den Übergang des Sputterregimes vom metallischen in den reaktiven Bereich. Erstmals konnte das Hystereseverhalten für den Stickstoffgehalt im Target nachgewiesen werden. Dadurch werden bereits bestehende Modelle bestätigt, welche das Hystereseverhalten anderer Größen (z.B. p_N , Depositionsrate) mit der Targetvergiftung bei Erhöhung des Stickstoffflusses und dem verzögerten wieder „Saubersputtern“ der Targetoberfläche bei Verminderung des Flusses begründen.

Tabelle 5.4: Bedingungen während der Bestimmung des Stickstoffgehaltes bei laufendem Sputterprozess

Deuterium Energie	1,8 MeV
Gesamtmesszeit	ca. 8h
Gesamtteilchenzahl pro Messung	$10 \cdot 10^6$ Impulse
Detektorspannung	7 V
Messpunkt auf dem Target	Erosionsgraben
Rezipientendruck	$3,1 - 3,3 \cdot 10^{-3}$ mbar
Targetspannung	335 - 355 V

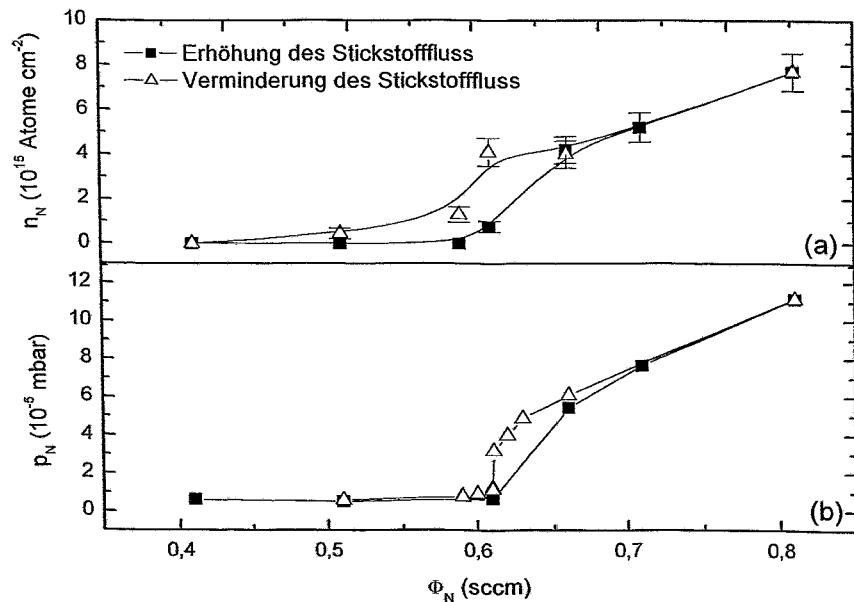


Abbildung 5.7: Echtzeit-Messung von Stickstoffgehalt und Partialdruck. Diagramm (a) zeigt die gemessene Stickstoffbelegung des Targets bei Erhöhung und anschließender Verminderung des Stickstoffflusses sowie das Hystereseverhalten. Diagramm (b) zeigt den gleichen Sachverhalt für den gemessenen Stickstoffpartialdruck.

5.5 Die radiale Verteilung des Stickstoffes auf dem Magnetrontarget

Wie bereits erwähnt, bildet sich beim Sputtern über dem Magnetronkopf ein Plasmatorus aus, was die Ursache des ungleichmäßigen Materialabtrags ist. Auf der Targetoberfläche entsteht ein ringförmiger Erosionsgraben.

Da die Ionenflüsse nicht homogen verteilt auf der Targetfläche auftreten, so dass Bereiche mit hoher und niedriger Sputterrate existieren, soll in diesem Abschnitt die radiale Verteilung des Stickstoffes auf dem Target untersucht werden.

5.5.1 Experiment

Zunächst seien wieder die Bedingungen der Messung in einer Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Messbedingungen zur Bestimmung der radialen Stickstoffverteilung

Targetverschmutzung	
Argonfluss	10,4 <i>sccm</i>
Stickstofffluss	0,6 <i>sccm</i>
Rezipientendruck	$3,3 \cdot 10^{-3}$ <i>mbar</i>
Magnetronbetrieb	15 min (bei 0,6 <i>sccm</i>)
Targetspannung	357 V
Targetstrom	300 mA
Detektor und Deuteriumstrahl	
Deuterium Energie	1,8 MeV
Strahlstrom	30 nA
Gesamtteilchenzahl pro Messung	10^6 Impulse
Detektorspannung	7 V
Rezipientendruck	$3 \cdot 10^{-7}$ <i>mbar</i>

Das Magnetrontarget wurde in reiner Argon Atmosphäre gesputtert um alle Verunreinigungen zu entfernen. Im Anschluss daran wurde Stickstoff in die Kammer eingelassen und bei einem N_2/Ar -Flussverhältnis von 0,06 das Titantarget in den vergifteten Zustand gebracht. Die NRA-Messung des Stickstoffgehaltes erfolgte bei abgeschaltetem Magnetron an 11 Messpunkten entlang des Durchmessers des Sputtertargets.

In der Abbildung 5.8 ist das Ergebnis der Messung dargestellt. Gezeigt wird die Stickstoffflächendichte im entsprechenden Abstand von der Targetmitte. Zur Illustration ist der vergrößerte Querschnitt des Titantargets richtig positioniert und maßstabsgetreu zur Abszisse unter dem Diagramm hinzugefügt. Es wird deutlich, dass die Stickstoffkonzentration im Targetzentrum und auch am Rand um den Faktor zwei höher ist als in der Zone erhöhter Erosion.

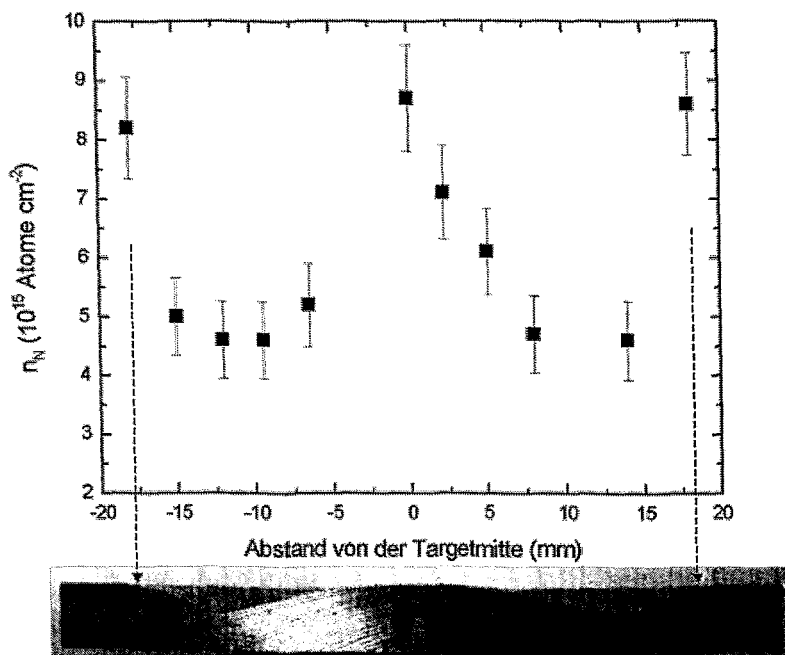


Abbildung 5.8: Radiale Verteilung des Stickstoffes oben und Querschnitt durch ein erodiertes Titantarget unten. Das Target wurde ca. 100 Stunden genutzt. Die gemessene radiale Stickstoffbelegung wurde maßstabsgetreu über dem Targetquerschnitt abgebildet. Dies wird durch die senkrechten Pfeile verdeutlicht.

5.5.2 Diskussion

Die Erzeugung von Ionen im Plasma findet verstärkt im Plasmatorus statt. Auf der Targetoberfläche direkt unter dem Plasmatorus kommt es zum verstärkten Sputtern. Die Sputterrate überwiegt hier gegenüber der Nitrierungsrate [12]. Dies führt zu einer geringeren Stickstoffkonzentration im Race Track. Außerhalb des Race Tracks kam es während der Sputterzeit von 15 Minuten nicht zu einer kontinuierlichen Deposition von Titannitrid, vielmehr übersteigen die Werte für n_N die in Abschnitt 5.3 gemessenen Werte bei Sättigung nicht.

Die Abbildung 5.9 zeigt ein Schema der sputterkontrollierten Implantationsprofile, ohne den nicht gebunden, wieder aus dem Titantarget herausdifundierten Stickstoff. Diese Profile entstehen im Gleichgewicht zwischen Sputtern und Implantation. $C(x)$ stellt die Konzentration an TiN im Target dar, die Indizes stehen hier für die Konzentration im Race Track C_{RT} und die Konzentration in der Targetmitte C_Z . Es gilt in etwa $C_{RT}T = 1/2C_Z$ und $x_{RT} = x_Z$ mit x der maximalen Implantationstiefe.

Ist die Sputterrate (Abtrag N/Zeit) größer als die Nitrierungsrate (Reaktionen (N+Ti)/Zeit), bildet sich im Fall höherer Sputterrate eine geringere Stickstoff-Konzentration aus.

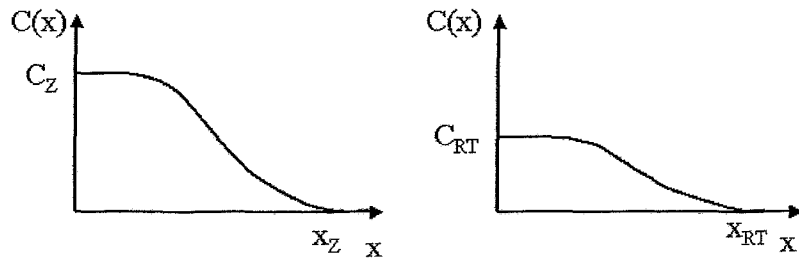


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des sputterkontrollierten Implantationsprofil, mit $C(x)$ der Konzentration an TiN im Target

Im stationären Zustand kann die Stickstoffbelegung n_N im Target mit folgender Bilanzgleichung beschrieben werden:

$$0 = \frac{dn_N}{dt} = j^N - j_i \cdot Y_c \cdot \frac{n_N}{n_N^0} \quad (5.2)$$

bzw.

$$n_N = \frac{j^N \cdot n_N^0}{j_i \cdot Y_c} \quad (5.3)$$

Hier sind j^N der Stickstoff-Fluss zum Target, j_i der gesamte Ionen-Fluss auf das Target, Y_c die Sputterausbeute für TiN und n_N^0 die Anzahl der Plätze die zur Stickstoffbindung zur Verfügung stehen.

Aus Gleichung 5.3 ist ersichtlich, dass n_N von j^N und j_i abhängt. j^N lässt sich in zwei Komponenten aufspalten:

- Ist für den Stickstoff-Fluss auf das Target ausschließlich Adsorption verantwortlich, ist j^N bei vorgegebenen Rezipientendruck konstant. Das Ergebnis ist eine variable laterale Stickstoffbelegung mit Minima in den Bereichen hoher Ionen-Flüsse.
- Wird jedoch der Fluss j^N durch die implantierten Stickstoffatome bestimmt, gilt $j^N \propto j_i$ und die laterale Stickstoffbelegung auf dem Target ist homogen.

Zur Erklärung der gemessenen laterale Stickstoffverteilung ist somit eine weitere Untersuchung von j^N erforderlich. Das Verhältnis von molekularem Stickstoff N_2 zu dissoziierten neutralen Atomen N^0 im Plasma spielt dabei ebenso wie die Recoilimplantation von Stickstoff eine wichtige Rolle.

5.6 Messungen im instabilen Gebiet (Hysteresebereich)

Eine dynamische Messung der Veränderung der Stickstoffflächendichte n_N während des Umschlages vom Metall- zum Nitridtarget ist bei dem gegebenen experimentellen Aufbau nicht realisierbar. Ohne die Methoden der Prozessstabilisierung (siehe Abschnitt 1.6, Seite 33) vollzieht sich der Übergang vom metallischen zum nitrierten Target innerhalb weniger Sekunden bis Minuten. Der niedrige Wirkungsquerschnitt für den Stickstoffnachweis bei der NRA-Messung stellt in diesem Fall eine Hürde für die Beschreibung der Prozessdynamik dar.

5.6.1 Experiment

Unter der Annahme (siehe Abschnitt 5.2, Seite 67), dass der Stickstoffgehalt im Target konstant bleibt, wenn das Magnetron abgeschaltet wird, kann die NRA-Analyse im Bereich der Hysterese dennoch durchgeführt werden.

Dazu wurde der Sputterprozess beginnend mit dem stickstofffreien Target, durch langsame Erhöhung des Stickstoffflusses Φ_N bis zum kritischen Punkt gebracht, an dem die Targetvergiftung einsetzt. Ein möglichst geringer Wert Φ_N ermöglicht einen relativ langsamen Übergang vom metallischen zum nitrierten Target.

Φ_N wurde nun nicht mehr geändert und der sich selbst verstärkende Vorgang führte innerhalb von 3 Minuten zur vollständigen Vergiftung des Targets. In diesen 3 Minuten wurde der Verlauf der Targetspannung U_T und der Stickstoffpartialdruck p_N im 10 Sekundentakt aufgenommen. Die Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse im zeitlichen Verlauf.

Der oben beschriebene Vorgang wurde für jede Stickstoffmessung wiederholt, jedoch der Vergiftungsprozess zu unterschiedlichen Zeitpunkten, nämlich stets bei Erreichen einer höheren Targetspannung, gestoppt. Die Reproduzierbarkeit der ursprünglich vollständig aufgenommenen Targetspannungskurve war dabei gegeben. Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse der Messung. Aufgetragen ist die Stickstoffflächendichte n_N über der Zeit. Es ist jedoch zu beachten, dass der Vergiftungsprozess für jeden Messpunkt erneut gestartet wurde.

5.6.2 Diskussion

Auf diese Weise konnten zu den verschiedenen Targetspannungen, welche den Grad der Vergiftung widerspiegeln, korrespondierende Stickstoffflächendichten im Titantarget gemessen werden. In Abbildung 5.11 ist zu sehen, dass auch der Vergiftungsgrad des Targets dem typischen Hystereseverlauf folgt. Stellt man n_N in Abhängigkeit von p_N dar, zeigt sich wieder der lineare Zusammenhang der beiden Größen. Dies wird in Abbildung 5.12 ersichtlich. Im Gegensatz zu Abschnitt 5.3 auf Seite 69 wird in Abbildung 5.12 jedoch nicht der Gleichgewichtszustand zwischen Targetvergiftung und p_N , wie er nach Einstellen eines bestimmten Stickstoffflusses vorliegt, gezeigt, sondern es wird die Dynamik des Vergiftungsprozesses dargestellt. Der Stickstofffluss in die Kammer ist konstant und die begonnene Targetvergiftung

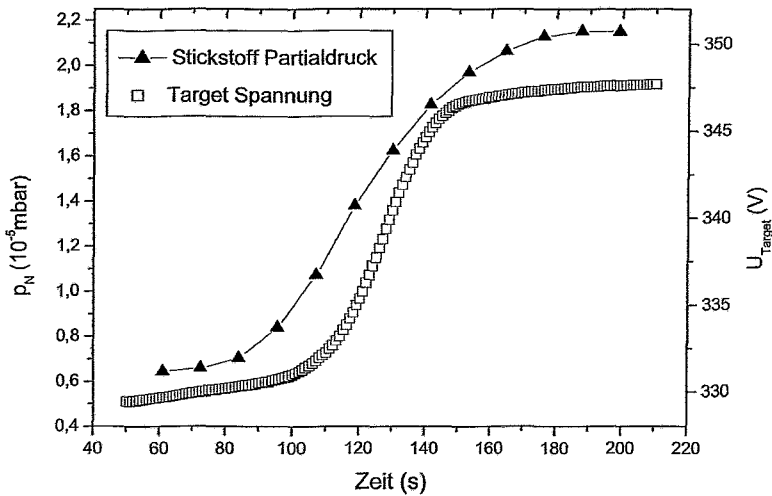


Abbildung 5.10: Verlauf von Targetspannung und Stickstoffpartialdruck während der Targetvergiftung. Der Verlauf der Spannungskurve wird im nächsten Experiment genutzt, um das Fortschreiten des Vergiftungsprozess gezielt zu unterbrechen. Um einen langsamen Übergang vom metallischen in den nitrierten Bereich zu erreichen, wird der Stickstofffluss möglichst klein gewählt. ($\Phi_N = \textit{konstant} = \Phi_{N\text{-kritisch}} = 0,6 \textit{sccm}$.)

verstärkt sich in der Art, dass aufgrund der Vergiftung p_N steigt, worauf in der Folge die Vergiftung weiter vorangetrieben wird usw. Der Anstieg der Geraden ist indirekt proportional zur Pumpgeschwindigkeit S_P und proportional zum Stickstofffluss q_0 in die Kammer und zu q_t dem Fluss auf das Target.

$$\frac{dn_N}{dp_N} \propto \frac{q_0 - q_t}{S_P} \quad (5.4)$$

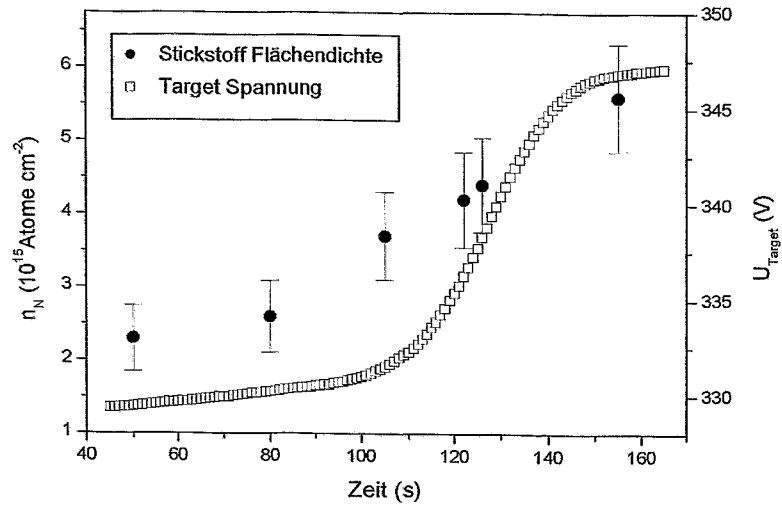


Abbildung 5.11: Gemessene Stickstoffflächendichte n_N zu verschiedenen Zeitpunkten der Targetvergiftung. Die Zeitskala gibt an, wann der Vergiftungsprozess unterbrochen wurde um die NRA-Messung zu starten. (zur Erläuterung siehe Text)

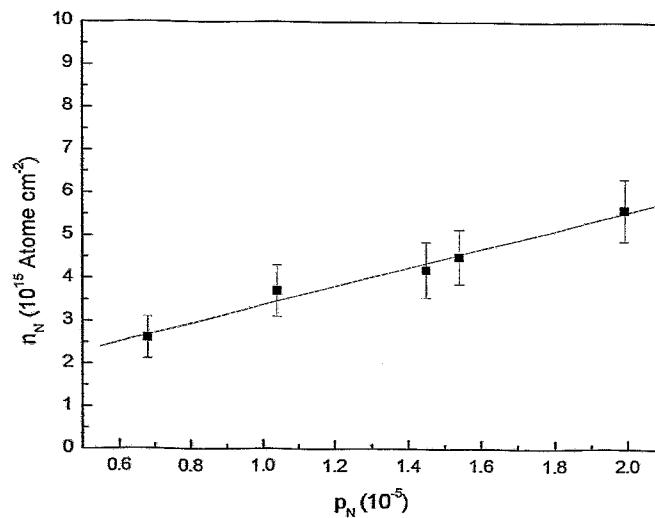


Abbildung 5.12: Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen Stickstoffbelegung des Targets und Stickstoffpartialdruck

5.7 Zusammenfassung

Magnetronspütern ist eine für viele Anwendungsgebiete bedeutende Methode zur Herstellung dünner Schichten. Beim reaktiven Magnetronspütern kommt es durch Reaktionen des Reaktivgases mit dem Sputtertarget (*Targetvergiftung*) zur Veränderung der Targetoberfläche, die in Abhängigkeit von den Prozessparametern zum Teil die Schichtwachstumsrate und die Schichteigenschaften stark beeinflussen können.

Aufgabe der Diplomarbeit war es, erstmalig die Oberfläche einer Magnetronkathode in situ, während der Sputterdeposition zu charakterisieren. Als Modellsystem wurde das Spütern von Titan in einer Argon/Stickstoff-Atmosphäre gewählt.

Zur Untersuchung der Targetoberfläche während des Magnetronbetriebes eignen sich besonders die Methoden der Ionenstrahlanalyse, denn die hohen kinetischen Energien der Projektile erlauben es, den Einfluss der Plasmaentladung, den damit verbundenen, vergleichsweise hohen Druck im Rezipienten und die vom Magnetron produzierten elektrischen und magnetischen Felder zu vernachlässigen.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine bestehende Vakuumapparatur so modifiziert, dass Sputterdeposition und Ionenstrahlanalyse des Magnetrontargets gleichzeitig ausgeführt werden konnten. Das Magnetron wurde in der Vakuumkammer gegenüber der Eintrittsöffnung des Ionenstrahls installiert. Da beim Magnetronspütern in der Vakuumkammer höhere Drücke vorherrschen als in der Ionenleitung, wurde zwischen beiden Vakuumkomponenten differentiell gepumpt. Der Teilchendetektor, der sich gegenüber dem Magnetron befindet, musste durch Schutzfolien vor den Einflüssen des Plasmas und vor dem gesputterten Material geschützt werden.

Der Nachweis des Stickstoffes im Magnetrontarget erfolgte mittels Kernreaktionsanalyse. Es wurde die Kernreaktion $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ genutzt. Beschießt man Stickstoff mit Deuteronen einer Energie von 1,8 MeV werden Kernreaktionen ausgelöst, bei denen Kohlenstoff und α -Teilchen entstehen. Die α -Teilchen dieser Reaktion, die in einem Halbleiterdetektor detektiert wurden, besitzen die kinetischen Energien $E_{kin}(\alpha_0) = 9,86 \text{ MeV}$ und $E_{kin}(\alpha_1) = 6,78 \text{ MeV}$ [37].

Das Magnetron wurde bei einem Druck von ca. $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ betrieben. Die Parameter des Sputterprozesses wie z.B. Reaktivgasfluss, Pumpgeschwindigkeit und Targetstrom konnten variiert werden, so dass es möglich war, die Targetvergiftung in Abhängigkeit dieser Parameter zu untersuchen. Neben der Stickstoffflächendichte n_N konnten weitere Größen messtechnisch erfasst werden. So wurde durch Messung der Targetspannung das zeitliche Einsetzen sowie die Dynamik der Targetvergiftung charakterisiert. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer wurde der Stickstoffpartialdruck und das Argon/Stickstoffverhältnis gemessen.

Ergebnisse

Für die gemessene Stickstoffflächendichte ergaben sich bei konstanten Argonfluss von 10 sccm je nach Reaktivgasfluss Werte zwischen $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{15} \text{ N/cm}^2$ und $(11,0 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ N/cm}^2$. Der Reaktivgasfluss wurde für die verschiedenen Messungen zwischen 0,4 und 2,0

sccm variiert. Ab einem Stickstofffluss von ca. 0,6 sccm setzt die Targetvergiftung ein, ab 1 sccm kommt es zur Sättigung und der Wert n_N erhöht sich nicht weiter. Sowohl die gemessene Stickstoffflächendichte als auch das Vorhandensein eines Sättigungswertes sind Beweis dafür, dass beim reaktiven Sputterprozess die Implantation von Reaktivgasatomen in die Targetoberfläche stattfindet. Denn die Flächendichte von $(11,0 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ N/cm}^2$ entspricht ca. 10 Monolagen Titannitrid und übersteigt damit den Wert der sich bei Chemisorption ausbilden würde, wo nur eine Monolage zu erwarten ist. Bei einer Targetspannung von 350 V würden Stickstoffatome ca. 2,5 nm in das Titantarget hinein implantiert werden. $n_N = 11,0 \cdot 10^{15} \text{ N/cm}^2$ bezogen auf diese Tiefe ergibt eine Teilchenzahldichte von $4,4 \cdot 10^{22} \text{ N cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt nahe dem Tabellenwert von $5,07 \cdot 10^{22} \text{ N cm}^{-3}$ für die Teilchendichte von TiN.

Das Auftreten einer Sättigung in der Stickstoffkonzentration konnte bei ex situ Messungen mittels XPS von L. Combadiere und J. Machet ebenfalls gezeigt werden [32]. Hier wird für die Sättigung ein N/Ti-Verhältnis von 1,5 angegeben. Dies übersteigt den in dieser Arbeit ermittelten Wert, was damit begründet werden kann, dass das Titantarget bei einer ex situ Messung der Atmosphäre ausgesetzt werden muss, wo sich zusätzlich Stickstoff auf der Oberfläche anlagern kann.

Messungen während der Sputterdeposition und Messungen im Anschluß, bei abgeschalteten Magnetron, ergaben keine Unterschiede in der Stickstoffflächendichte n_N . Bei einem weiteren Experiment wurde die α -Teilchen Zählrate bei abgeschalteten Magnetron ermittelt, hier ergab sich über den Messzeitraum von ca. einer Stunde ein konstanter Wert. Beide Experimente zeigen, dass auf dieser großen Zeitskala die Stickstoffkonzentration im Target konstant bleibt und lassen den Schluss zu, dass der Stickstoff im Titantarget fest gebunden wird. Dass während des reaktiven Sputterns dennoch Stickstoff aus dem Target heraus diffundiert, zeigt die Tatsache, dass für n_N ein Sättigungswert existiert. Diese Diffusion muss sich jedoch in Bruchteilen einer Sekunde vollziehen und konnte messtechnisch nicht erfasst werden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, die radiale Verteilung der Stickstoffkonzentration im Target zu messen. Hierfür konnte die Lage des Magnetrons über einen Schwenkmechanismus bezüglich der Strahlachse geändert werden. Bei der Messung entlang des Targetdurchmessers zeigte sich, dass die Stickstoffflächendichte in der Targetmitte und am Rand um den Faktor zwei höher ist als im Race Track. Das Gleichgewicht zwischen Stickstoffimplantation und Sputtern variiert also zwischen den Bereichen hoher und niedriger Erosion.

Das für das reaktive Sputtern in der Literatur [5, 12, 30] beschriebene Hystereseverhalten verschiedener Prozessgrößen konnte erstmalig auch für die Stickstoffkonzentration im Target nachgewiesen werden. Die während dieser Echtzeitmessung ermittelten Stickstoffflächendichten zeigen erneut, dass die Implantation der Stickstoffatome bei der Targetvergiftung eine Rolle spielt. Dies wird im erweiterten Model von Berg [17] bereits berücksichtigt, denn der Beginn der Targetvergiftung und auch die Ausprägung der Hysterese ändern sich aufgrund der Implantation.

Durch die Experimente ergaben sich neue Informationen, die zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Plasma und Target beim reaktiven Sputtern beitragen. Weitere Experimente mit anderen Methoden der Ionenstrahlanalyse können helfen, die Dynamik des Prozesses besser zu beschreiben. Der geringe Wirkungsquerschnitt der NRA war hier ein li-

mitierender Faktor. Des weiteren ist noch nicht bekannt, welche Prozesse und Teilchenflüsse bei der Targetvergiftung, unter den verschiedenen Sputterbedingungen dominierend sind. Weitere Experimente auf diesem Gebiet könnten Möglichkeiten eröffnen, die Targetvergiftung zu vermeiden, was von großem ökonomischen Nutzen wäre.

Tabellenverzeichnis

1.1	In der Modellrechnung verwendete Parameter	29
2.1	Auswahl einiger relevanten Kernreaktionen	41
4.1	Gewählte Arbeitsparameter beim Magnetronsputtern	52
4.2	Werte zur Energiekalibrierung des Detektors	62
4.3	Auflistung der Verstärkereinstellungen	62
4.4	Messbedingungen während der Messung am Kalibrierungstarget	64
4.5	Auswertung der Messung am Kalibrierungstarget	64
5.1	Auflistung der Messbedingungen während der Bestimmung der Teilchenrate	66
5.2	Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Stickstoffflächendichte während und nach dem Sputtern	67
5.3	Zusammenfassung der experimentellen Gegebenheiten	69
5.4	Bedingungen während der Bestimmung des Stickstoffgehaltes bei laufendem Sputterprozess	74
5.5	Messbedingungen zur Bestimmung der radialen Stickstoffverteilung	75

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	11
1.2	Sputterausbeuten für unterschiedliche Materialien unter Argonbombardement	13
1.3	Schematische Darstellung einer Sputter - Depositionsanlage	15
1.4	Ionisierungsquerschnittes durch Elektronenstöße für verschiedene Gase	16
1.5	Darstellung der Paschenkurve	17
1.6	Freie Weglängen für Argon und Stickstoff bei $T=273$ K	18
1.7	Bewegung der Elektronen unter dem Einfluss elektromagnetischer Felder	19
1.8	Schematische Darstellung eines Magnetrons	20
1.9	Querschnitt durch ein erodiertes Magnetrontarget	22
1.10	Hystereseverhalten beim reaktiven Sputterprozess	24
1.11	Komponenten des Reaktivgasflusses	26
1.12	Teilchenflüsse beim reaktiven Sputtern	27
1.13	Simulation des Stickstoffpartialdruckes in Abhängigkeit vom Stickstofffluss	29
1.14	Definition der Target- und Substratregionen bei der Sputterdeposition	30
2.1	Schematische Darstellung einer Kernreaktion	37
2.2	Resonanter Wirkungsquerschnitt $\sigma(N)$ relativ zum Rutherford-Querschnitt $\sigma_R(N)$	40
2.3	NRA Spektrum des Kalibrierungstargets mit Darstellung der Signale aus unterschiedlichen Kernreaktionen	42
3.1	Vakuummkammer und Komponenten	43
3.2	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (Seitenansicht)	44
3.3	Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe in Abhängigkeit von der Ventilöffnung	45
3.4	Prinzipskizze eines Halbleiterdetektors	46

3.5	Darstellung der Positionierung des Detektors zum Magnetrontarget	47
3.6	Blockschaltbild der Auswerteelektronik für die α -Spektroskopie	48
3.7	Kalibrierung des Massenspektrometers (Argon)	50
3.8	Kalibrierung des Massenspektrometers (Stickstoff)	50
4.1	Targetspannung in Abhängigkeit vom Druck im Rezipienten	52
4.2	Hystereseverlauf, Darstellung der Targetspannung	54
4.3	Hystereseverlauf, Darstellung des Kammerdrucks	55
4.4	Abbremsung von Protonen und α -Teilchen in Aluminium	57
4.5	Spektrum des Kalibrierungstargets bei Verwendung unterschiedlich dicker Absorberfolien	59
4.6	Spektrum des Kalibrierungstargets bei unterschiedlichen Detektorspannungen	60
4.7	Implantationsprofil von Stickstoff in Titan	61
4.8	NRA-Spektrum des Kalibrierungstargets	63
4.9	Ausschnitt aus dem NRA-Spektrum des Kalibrierungstargets	64
5.1	Abbildung der nach verschiedenen Zeitintervallen detektierten α -Teilchen . .	66
5.2	Vergleich der Stickstoffkonzentrationen bei laufendem bzw. abgeschaltetem Magnetron	68
5.3	Vergleich der Stickstoffkonzentrationen nach dem Sputtern mit verschiedenen Stickstoffflüssen	70
5.4	Implantationsprofil von Stickstoff in Titan bei $E_N = 175eV$	71
5.5	Zusammenhang zwischen Stickstoffpartialdruck p_N und Stickstoff-Flächendichte n_N	72
5.6	Gemessener Spannungsverlauf beim Sputtern in reiner Argon-Atmosphäre zum „Säubern“ des Targets	73
5.7	Echtzeit-Messung von Stickstoffgehalt und Partialdruck	74
5.8	Radiale Verteilung des Stickstoffes und Querschnitt durch ein erodiertes Ti- tantarget	76
5.9	Sputterkontrolliertes Implantationsprofil	77
5.10	Verlauf von Targetspannung und Stickstoffpartialdruck während der Target- vergiftung	79
5.11	Gemessene Stickstoffflächendichte n_N zu verschiedenen Zeitpunkten	80

5.12 Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen Stickstoffbelegung des Targets und Stickstoffpartialdruck	80
--	----

Literaturverzeichnis

- [1] R. Haefler, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I, Beschichtung von Oberflächen, Springer Verlag, Heidelberg, New York, 1987.
- [2] W. Grove, On the electro-chemical polarity of gases, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 142 (1852) 87–101.
- [3] G. Franz, Kalte Plasmen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990.
- [4] M. Lewis, D. Glockner, J. Jorne, Measurement of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminium and titanium nitride, J. Vac. Sci. Technol. A 7.
- [5] R. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noeyes Park Ridge, Park Ridge, New Jersey, USA, 1984.
- [6] W. Möller, Vorlesung: Fundamentals of Ion - Surface - Interaction (2004).
- [7] L. Feldman, J. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1986.
- [8] M. Nastasi, J. Mayer, J. Hirvone, Ion-solid interactions: fundamentals and application, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [9] M. Liebermann, A. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [10] H. Vogel, Gerthsen Physik, Springer-Verlag, 1997.
- [11] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg-Verlag, 1982.
- [12] I. Safi, Recent aspects concerning dc reactive magnetron sputtering of thin films: a review, Surf. Coat. Technol. 127 (127) (2000) 203–219.
- [13] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, C. Nender, Modelling of reactive sputtering of compound materials, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 202–207.
- [14] T. Larsson, H.-O. Blom, C. Nender, S. Berg, A physical model for eliminating instabilities in reactive sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1832–1836.
- [15] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 184.

- [16] D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse, Plasma sources, *Science and Technol.* 11 (91) (2002) 2002.
- [17] O. Kappertz, D. Rosen, T. Nyberg, I. Katardjiev, S. Berg, Intern. Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, ICMCTF, San Diego, California, 2004.
- [18] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 190.
- [19] A. Spencer, R. Howson, R. Lewin, Pressure stability in reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 158 (1988) 141–149.
- [20] S. Kadlec, J. Musil, H. Vyskocil, Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19 (1986) 187–190.
- [21] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, Reactive high rate D.C. sputtering: Deposition rate, stoichiometry and features of TiO_x and TiN_x films with respect to the target mode, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259–268.
- [22] S. Maniv, C. Miner, W. Westwood, Transparent conducting zinc oxide and indium-tin oxide films prepared by modified reactive planar magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1 (3) (1981) 1370–1375.
- [23] M. Scherer, P. Wirz, Reactive high rate d.c. sputtering of oxide, *Thin Solid Films* 119 (1984) 203–209.
- [24] G. Este, W. Westwood, Reactive Deposition of low loss Al₂O₃ optical waveguides by modified dc planar magnetron sputtering.
- [25] G. Este, W. Westwood, Stress control in reactively sputtered AlN and TiN films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4) (1987) 1892–1897.
- [26] S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld, J. Strümpfel, R. Voigt, R. Fendler, G. Teschner, On the investigation of d.c. plasmatron discharges by optical emission spectrometry, *Thin Solid Films* 96 (1982) 235–240.
- [27] H. Bubert, H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Dortmund, 2002.
- [28] K. Schuegraf, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, Noeyes Publ., W. Andrew Publ., LLC, Norwich, New York, 1988.
- [29] B. Stritzker, *Dünne Schichten und Schichtsysteme, Vorlesungsmanuskripte*, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, Jülich, 1986.
- [30] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition Processing*, Noeyes Park Ridge, Park Ridge, New Jersey, USA, 1988.
- [31] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: the prediction of the critical reactive gas mole fraction, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 196.

- [32] L. Combadiere, J. Machet, Study of both target-poisoning mechanisms and reactive phenomenon in reactive planar magnetron cathodic sputtering of TiN, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 145–157.
- [33] R. Mientus, K. Ellmer, Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N₂ mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1093–1101.
- [34] J. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995.
- [35] R. Jarjis, *Nuclear Cross-Section Data for Surface Analysis*, Vol. 2, University Manchester, Manchester, 1979.
- [36] K. Bethge, Ion beam analysis of nitrogen, *Nucl. Instr. and Meth.* B66 (1992) 146–157.
- [37] M. Mayer, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Simnra version 5.0 (2002).
- [38] G. Schatz, A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, B.G.Teubner, Stuttgart, 1992.
- [39] J. Ziegler, J. Biersack, www.srim.org, Srim version 2003.20 (2003).
- [40] W. Möller, W. Eckstein, *Tridyn*, *Nucl. Instrum. Method B* (2) (1984) 814.
- [41] Y. Itakawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura, T. Takayanagi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (1986) 985.

Danksagung

Hier möchte ich allen Personen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Diplomarbeit durch Diskussionen und durch ihre Hilfe in technischen Fragen unterstützten. Ein spezieller Dank an:

- Prof. Dr. W. Möller, der mir die Möglichkeit gab, die Diplomarbeit im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung Rossendorf anzufertigen und mir durch Diskussionen zur Seite stand.
- Dr. R. Grötzschel für die Betreuung der Diplomarbeit. Danke für die Hilfe beim Aufbau der Experimentieranordnung sowie für die Unterstützung bei den NRA-Messungen.
- B. Abendroth für die Betreuung der Diplomarbeit. Die zahlreichen Diskussionen, Denkanstöße und Erklärungen brachten mich in meiner Arbeit stets voran.
- Dr. M. Mäder für die Hilfe beim Aufbau der Experimentieranordnung sowie bei den NRA-Messungen. Die vielen Diskussionen halfen mir bei der Wahl der durchgeführten Experimente.
- Prof. D. Depla und Dr. A. Rogozin, die mir halfen, die Betriebsparameter für das Magnetronspütern richtig auszuwählen und erste Experimente zur Targetvergiftung mit mir gemeinsam durchführten.
- Dr. C. Neelmeijer für die hilfreichen Diskussionen sowie für die moralische Unterstützung.
- alle Mitarbeiter der Abteilung FWIB, die für die Bereitstellung des Deuteronen-Strahls verantwortlich waren und bei technischen Problemen stets zur Seite standen.
- allen Kollegen der Abteilung FWIA, die mir ein angenehmes Arbeitsumfeld boten und auf deren Unterstützung ich stets zählen konnte.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit zum Thema

Echtzeit-in-situ-Messung der Oberflächenbelegung einer Magnetron-Kathode bei der reaktiven Sputter-Abscheidung

ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Benutzung der in dieser Arbeit angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Dresden, 2. November 2004

Dominik Güttler