

# **Atomlagenabscheidung von Oxidschichten auf Edelmetalloberflächen und deren Haftung**

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von  
Sophia Huppmann  
aus Schweinfurt  
Würzburg 2018

Eingereicht am: 22.11.2018  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Gutachter: Prof. Dr. Bert Hecht
3. Gutachter: -  
der Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Ronny Thomale

1. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Prüfer: Prof. Dr. Bert Hecht
3. Prüfer: Prof. Dr. Werner Porod  
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 17.06.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Dünnschichttechnologie . . . . .	3
2.1.1	Anwendungen von Beschichtungen . . . . .	3
2.1.2	Abscheidung dünner Schichten . . . . .	4
2.1.3	Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	6
2.1.4	Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	8
2.1.5	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	8
2.1.6	Atomlagenabscheidung . . . . .	9
2.2	Adhäsion . . . . .	14
2.2.1	Definition des Begriffs Adhäsion . . . . .	14
2.2.2	Modelle zur Erklärung der Adhäsion . . . . .	15
2.2.3	Methoden zur Bestimmung von Haftung . . . . .	16
2.2.4	Interpretation von Haftungstests . . . . .	19
2.3	Analyseverfahren . . . . .	21
2.3.1	Ellipsometrie . . . . .	21
2.3.2	IR-Spektroskopie . . . . .	23
2.3.3	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	25
2.3.4	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	28
2.3.5	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Wachstumsuntersuchungen</b>	<b>31</b>
3.1	Wachstum von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ALD-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Silber . . . . .	31
3.1.1	Grundlegende Eigenschaften von Silber . . . . .	31
3.1.2	Beurteilung der Barriereigenschaften von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Silber . . . . .	33
3.1.3	Morphologische Untersuchungen von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Silber . . . . .	35
3.1.4	Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Silber . . . . .	41
3.1.5	Untersuchungen der ersten Wachstumszyklen von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Silber . . . . .	45
3.1.6	Vergleich von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit ALD-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf Silber . . . . .	58

3.2	Wachstum von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Gold . . . . .	60
3.2.1	Grundlegende Eigenschaften von Gold . . . . .	60
3.2.2	Beurteilung der Barriereigenschaften von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Gold . . . . .	60
3.2.3	Morphologische Untersuchungen von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Gold . . . . .	61
3.2.4	Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Gold . . . . .	64
3.3	Wachstum von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Platin . . . . .	66
3.3.1	Grundlegende Eigenschaften von Platin . . . . .	66
3.3.2	Morphologische Untersuchungen von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Platin . . . . .	66
3.3.3	Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Platin . . . . .	67
3.3.4	Untersuchungen des ersten Wachstumszyklus von ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Platin . . . . .	69
3.4	Vergleich des Wachstums auf den Metallen . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Haftungsuntersuchungen</b>	<b>77</b>
4.1	Tesatest . . . . .	77
4.2	Schertest . . . . .	78
4.3	Der Pneumatische Haftungstests . . . . .	84
4.3.1	Aufbau des Pneumatischen Haftungstests . . . . .	84
4.3.2	Entwicklung der Teststrukturen . . . . .	85
4.3.3	Aufbau des Messplatzes . . . . .	89
4.3.4	Simulationen zur Messmethode . . . . .	92
4.3.5	Evaluierung der Messmethode . . . . .	94
4.3.6	Anwendung der Messmethode . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Abstract</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>124</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>125</b>

# 1 Einleitung

In einer Vielzahl von Themengebieten wie Mikroelektronik, Optoelektronik, Medizin- oder Energietechnik werden unterschiedliche Beschichtungen eingesetzt. Durch das Aufbringen einer oder mehrerer Schichten ist es möglich, Oberflächen zu funktionalisieren, indem mechanische, thermische, optische, elektrische oder chemische Eigenschaften verbessert werden. [82] In optoelektronischen Bauteilen, die aus zahlreichen Einzelschichten bestehen, müssen all diese Faktoren gleichzeitig optimiert und aufeinander abgestimmt werden. Neben den eingesetzten Materialien selbst sind dabei auch deren Abscheideprozesse und die Kombinationen der verschiedenen Schichten entscheidend.

Eine Beschichtungsmethode, die sich durch besonders uniforme, defektfreie und gut überformende Schichten auszeichnet, ist die Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition: ALD) [131]. ALD-Beschichtungen werden seit über zwanzig Jahren industriell eingesetzt, verzeichnen aber vor allem während der letzten Jahre einen enormen Anstieg [100]. Dabei werden unterschiedliche Prozesse auf vielfältigen Substraten angewandt. Die gängigsten Anwendungen sind die Abscheidung dielektrischer Schichten in der Mikroelektronik auf Silizium [149] oder auf Verbindungshalbleiteroberflächen [150], [124]. Zur Integration von Graphen in elektronischen Bauteilen kann die Abscheidung sehr dünner dielektrischer Schichten mittels ALD als Gate-Dielektrikum oder Tunnelbarriere genutzt werden [110]. Auch auf organischen Materialien werden dünne anorganische ALD-Schichten abgeschieden, um ihre Gasdurchlässigkeit zu reduzieren. Dadurch werden organische Leuchtdioden (organic light emitting diode: OLED) [76] oder Lebensmittelverpackungen [45] stabiler.

Um die gewünschten Isolations- und Barriereigenschaften der ALD-Beschichtung zu gewährleisten, müssen die gewählten Prozesse und Prozessparameter sorgfältig auf das Substrat abgestimmt werden. Es muss berücksichtigt werden, dass das Substrat durch den Abscheidungsprozess verändert werden kann oder auf die ablaufende Reaktion einwirken und damit ein aktiver Bestandteil des Prozesses werden kann. Ein dafür besonders empfindliches Substrat ist Silber, das in optoelektronischen Bauteilen häufig wegen seiner hohen Reflektivität und seines geringen spezifischen Widerstands eingesetzt wird. Allerdings kommt es schnell zu einer Degradation dieser Eigenschaften in Anwesenheit von Feuchte oder Schadgasen. Daher besteht

---

eine interessante Fragestellung darin, wie auf eine Silberoberfläche eine ALD-Beschichtung aufgebracht werden kann, die einen zuverlässigen Schutz für das Silber bietet.

Neben dem Wachstum der Schicht spielt ihre Haftung auf dem Substrat eine entscheidende Rolle für ihre Anwendbarkeit. Da eine gute Haftung für die Stabilität von Bauteilen entscheidend ist, wird eine zuverlässige Methode benötigt, um sie zu quantifizieren. Gängige Haftungstestverfahren sind häufig in ihrer Anwendbarkeit vor allem im Bereich dünner Schichten begrenzt. Daher besteht der Bedarf nach der Entwicklung einer Messmethode zur Bestimmung von Haftung dünner Schichten, wofür das Grundprinzip eines Blistertests angepasst und weiterentwickelt werden kann.

In dieser Arbeit werden deshalb das Wachstum und die Haftung von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber untersucht und mit den Edelmetallen Gold und Platin verglichen. Dazu gliedert sich die Arbeit in 5 Kapitel. Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 Grundlagen von Dünnschichtwachstum, Haftung und der verwendeten Analysemethoden zusammengestellt. Anschließend folgen Analysen zum Wachstum von ALD-Schichten auf den polykristallinen Metallsubstraten Ag, Au und Pt. Dazu werden die Barriereigenschaften, die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der resultierenden Schichten untersucht. Dabei zeigt sich, dass ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur bei Wachstumstemperaturen bis  $140\text{ }^\circ\text{C}$  eine geschlossene Schicht auf Silber bietet. Bei höheren Temperaturen findet das Wachstum nur an Korngrenzen und Defekten statt. Um auch bei höheren Wachstumstemperaturen eine geschlossene Schicht zu erreichen, die die Ag-Oberfläche effektiv gegen äußere Einflüsse schützen kann, wird nach einem Vergleich verschiedener Vorbehandlung ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Schritt bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in der ALD-Prozesskammer vorgeschlagen. Auf Platin- und Gold-Oberflächen ergibt sich im Gegensatz zu Silber ohne zusätzliche Maßnahmen bei allen Abscheidetemperaturen eine gleichmäßige Bedeckung mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Mechanismus des ersten Wachstumszyklus auf Ag und Pt wird unterstützt durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) vorgestellt. (Kapitel 3) Mit der in Kapitel 4 vorgestellten Messmethode des pneumatischen Haftungstests wird die Haftung der Schichtsysteme ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber und ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt ausgewertet. Dabei zeigt sich, dass mit der vorgeschlagenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung auf Ag bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  eine gut haftende ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gewachsen werden kann. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Dünnschichttechnologie

Durch das Aufbringen einer oder mehrerer Schichten können physikalische und chemische Eigenschaften von Materialien oder Oberflächen optimiert werden [82]. Deshalb kommen Beschichtungen industriell vielfach zum Einsatz. Sie sind in Form von dicken oder dünnen Schichten möglich, wobei der Übergang zwischen beiden nicht fest definiert ist. In der Regel gilt eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von unter etwa 1  $\mu\text{m}$  als Dünnschicht. In der nachfolgenden Ausführung werden einige Anwendungen dünner Schichten und ihre in der Mikroelektronik gängigen Abscheidemethoden aufgezeigt.

#### 2.1.1 Anwendungen von Beschichtungen

Es gibt zahlreiche Einsatzmöglichkeiten von Beschichtungen, die in eine Vielzahl von Themengebieten wie Mikroelektronik, Optoelektronik, Medizin- oder Energietechnik hineinragen. [82] Je nach erstrebten Funktionen werden Schichten ausgewählt, um mechanische, thermische, optische, elektrische oder chemische Eigenschaften eines Materialsystems zu verbessern.

Eine erste Anwendungsmöglichkeit stellt die Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Materialien dar, die durch mechanische Verstärkung mit Dünnschichten erzielt werden, z.B. mittels tribologischer Schichten aus diamantähnlichem Kohlenstoff (diamond-like carbon: DLC) [39] oder Kohlenwasserstoffschichten [101]. Ebenso werden Dünnschichten eingesetzt, um als Haftvermittler zwischen zwei Materialien zu dienen. Durch gezieltes Einbringen gut haftender Zwischenschichten, wie beispielsweise Ti, Cr oder Al, die stark bindende Oxide ausbilden, können Schichten mit schwacher Haftung, wie Au zu  $\text{SiO}_2$ , miteinander verbunden werden [126].

Auch die optischen Eigenschaften von Beschichtungen können genutzt werden, um Spiegel oder optoelektronische Bauteile wie Solarzellen, Leuchtdioden (light emitting diode: LED)

oder Laser zu optimieren [9]. Dazu finden beispielsweise reflektierende Schichten Anwendung, die entweder aus einer metallischen Einzelschicht, wie Aluminium oder Silber, oder einem Mehrschichtsystem (Multilayer) mit bis zu einhundert Einzelschichten, einem sogenannten Bragg-Spiegel, bestehen können. Ebenso werden Antireflexschichten, Absorberschichten oder transparente, leitfähige Schichten (transparent conducting oxide: TCO) eingesetzt.

Bei der Verwendung in optoelektronischen Bauteilen müssen die Schichten zusätzlich gewisse elektrische Eigenschaften mitbringen. So werden in LEDs, Photodioden oder Halbleiterlasern Metalle als Elektroden eingebracht, die einen möglichst ohmschen Kontakt zum Halbleiter bilden sollen. Dazu werden auf der n-Seite Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, wie Ti oder Al verwendet, während auf der p-Seite Metalle mit hoher Austrittsarbeit, wie Au, Pt oder Pd eingesetzt werden [90]. Dielektrika, wie Siliziumnitrid oder Siliziumoxid, werden als Passivierungsschichten eingesetzt, um Kurzschlüsse oder Leckströme zu vermeiden [17].

Gleichzeitig kann durch ihre Anwendung ein Korrosionsschutz gegen Wasser oder reaktive Gase erzielt werden. Vor allem für die Zuverlässigkeit organischer Bauteile, wie OLEDs aber auch für LEDs ist ein solcher Schutz unerlässlich. Die entscheidende Kenngröße dafür ist die Permeabilität der Schichten für Wasserdampf oder Sauerstoff (water vapor transmission rate: WVTR bzw. oxygen transmission rate: OTR). Typische Werte der WVTR liegen für schwache Barrieren im Bereich von  $10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  [20], beispielsweise für eine 60 nm  $\text{SiO}_2$ -Schicht, während gute Barrieren, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mit einer Dicke ab 10 nm (abgeschieden mittels ALD) einen Wert von unter  $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  [15] erreichen.

### 2.1.2 Abscheidung dünner Schichten

Zur Abscheidung dünner Schichten haben sich in der Halbleiterindustrie verschiedene Verfahren etabliert. Einen guten Überblick über die Möglichkeiten bieten Übersichtswerke, wie [82, 126, 138].

Die gebräuchlichsten Methoden lassen sich in physikalische, chemische und hybride Abscheidungsverfahren unterteilen [108]. Für alle Abscheidungen können die folgenden drei Prozessschritte definiert werden. Der erste Schritt besteht in der Synthese oder Erzeugung des schichtbildenden Materials. Bei den physikalischen Verfahren wird ein Feststoff mittels Hitze oder Teilchenstrahlen verdampft, sodass er im gasförmigen Zustand vorliegt. Im Gegensatz dazu verwenden die chemischen Verfahren reaktive Gase als Präkursoren. Im zweiten Prozessschritt wird der Präkursor von der Quelle zum Substrat transportiert. Hierbei spielt der Prozessdruck eine signifikante Rolle, da er die Transportmechanismen bestimmt. Der letzte Schritt bezieht sich auf das Filmwachstum auf dem Substrat. Es wird nicht nur von Eigenschaften des Substrats wie Material, Rauigkeit, Verunreinigungen oder kristallographischen



Parametern beeinflusst, sondern hängt auch von der Menge an zur Verfügung stehenden Präkursoren und ihrer Reaktivität und der vorhandenen Energie ab. Dabei müssen zahlreiche Prozesse betrachtet werden, die Adsorption, Diffusion, chemische Reaktionen und Desorption umfassen. Zuerst müssen die Reaktanten aus der Gasphase auf der Substratoberfläche adsorbieren. Ein physisorbiertes Atom oder Molekül kann über die Oberfläche diffundieren, bevor entweder eine Reaktion stattfindet oder es wieder desorbiert. Hierbei können Oberflächendiffusion, Interdiffusion oder Korngrenzendiffusion eine Rolle spielen. Oft liegen unterschiedlich reaktive Bereiche auf dem Substrat vor, die als Nukleationszentren dienen können.

Der Grundstein für die Schichteigenschaften wird dabei bereits während der Nukleationsphase gelegt. Dabei lassen sich drei Wachstumsmodi unterscheiden, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind: das Frank-van-der-Merwe-Wachstum (FM), das Stranski-Krastanow-Wachstum (SK) und das Volmer-Weber-Wachstum (VW) [8].

Wachstumsmodus	$\Theta < 1$ Monolage	1 Monolage $< \Theta < 2$ Monolagen	$\Theta > 2$ Monolagen	Beispiele
Frank-van-der-Merwe-Wachstum				Si auf Si
Volmer-Weber-Wachstum				Ag auf SiO <sub>2</sub>
Stranski-Krastanow-Wachstum				Ge auf Si

**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Wachstumsmodi in Abhängigkeit der Bedeckung  $\Theta$ .

Das FM-Wachstum entspricht einem geschlossenen Schichtwachstum, bei dem Lage für Lage auf dem Substrat wächst. Thermodynamisch betrachtet tritt dies auf, wenn die Summe aus Oberflächenenergie des Schichtmaterials und Grenzflächenenergie geringer als die Oberflächenenergie des Substrats ist. Im umgekehrten Fall findet ein dreidimensionales Wachstum in Form von Inseln, das VM-Wachstum, statt. Das SK-Wachstum ist ein Zwischenmodus, bei dem die erste oder die ersten Monolagen eine geschlossene Schicht bilden, auf der jedoch ein

weiterer Materialzuwachs Inseln ausbildet. Dieses Verhalten kann durch eine Veränderung der Grenzflächenenergie bei dicker werdenden Schichten oder durch zunehmende Verspannung erklärt werden.

Interne Verspannung von Schichten kann sowohl aufgrund der Abscheidetemperatur als Konsequenz unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten oder aus prozessbedingten Ungleichgewichtseffekten resultieren. Dabei wird unterschieden zwischen Zugspannung (tensil) und Druckspannung (kompressiv).

### 2.1.3 Physikalische Gasphasenabscheidung

Zu den grundlegenden Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition: PVD) zählen Verdampfen, Sputtern und Ionenplattieren. Mit diesen ist es möglich, eine Vielzahl von Materialien in hoher Reinheit abzuscheiden, sowohl elementare Schichten, als auch Verbindungen und Legierungen. So vielfältig wie die abgeschiedenen Materialien sind auch die Prozessbedingungen, die verwendet werden. Die Prozesstemperaturen reichen von unter Null bis über 1000 °C, während Druckbereiche von  $10^{-7} - 10^{-5}$  mbar für Vakuumprozesse oder von  $10^{-4} - 10^{-1}$  mbar für beispielsweise plasmabasierte Prozesse genutzt werden. Auf diese Weise lassen sich Abscheideraten zwischen  $10^{-3}$  und 75  $\mu\text{m}$  pro Minute erreichen.

Das abzuschneidende Material wird im Fall des Verdampfens durch Zufuhr von thermischer Energie in den gasförmigen Zustand gebracht, sodass es auf dem Substrat abgeschieden werden kann. Dabei ergibt sich eine gerichtete Abscheidung, bei der neben dem Substrat auch das Vakuumsystem beschichtet wird. Um den Prozess effizienter und uniformer zu gestalten, werden die Proben daher oft auf beweglichen Haltern befestigt, üblicherweise einem rotierenden Planetengetriebe.

Zur Abscheidung von Materialien mit hohem Schmelzpunkt wird meist Elektronenstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen oder Laserstrahlverdampfen eingesetzt. Beim Sputterprozess wird das abzuschneidende Material aus dem sogenannten Target durch Impulsübertrag von gasförmigen Teilchen herausgelöst, die durch eine Ionenstrahlkanone oder ein Plasma erzeugt werden. [83]

Für diese Arbeit wurden die Übergangsmetalle Silber, Gold, Platin und Titan in Form von dünnen Schichten mittels PVD abgeschieden. Die Ag-Beschichtungen erfolgten an einer kommerziellen Hochvakuumanlage zur Elektronenstrahlverdampfung. Die übrigen Proben wurden an einer kommerziellen Gleichstrom-Sputteranlage unter Hochvakuum beschichtet.

Die kristalline Struktur von Ag, Au und Pt ist ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter mit einer Volumengitterkonstanten von 4,086, 4,078 bzw. 3,924 Å. Ti kristallisiert in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) mit einer Gitterkonstanten von  $a = 2,951$  und  $c = 5,686$  Å [135]. An Kristalloberflächen kommt es zu einem Symmetriebruch, da die Atome der obersten Lage und die im Inneren des Festkörpers nicht die gleiche Anzahl an Bindungspartnern haben. Es stellt sich daher eine neue Gleichgewichtslage ein, die eine Oberflächenrekonstruktion zur Folge haben kann. Eine saubere Ag (111)- oder Ag (110)-Oberfläche weist die gleiche Struktur wie im Volumen auf, während es bei Au(110) zu einer  $(1 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion kommt. Auch Adsorbate, wie z.B. Sauerstoff, können eine Änderung des Gitters an der Oberfläche nach sich ziehen, was beispielsweise in [7] für Ag (111) bei hohen Temperaturen ( $> 500$  °C) gezeigt wurde.

Bedingt durch die Verwendung von Elektronstrahlverdampfen bzw. Sputtern als Abscheidemethoden liegen die betrachteten Metalle in polykristalliner Form vor. Ag-Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung oder thermischer Verdampfung abgeschieden wurde, sind einander sehr ähnlich. Anhand der letzteren wird exemplarisch die Entwicklung der Morphologie beschrieben, wie in [1] dargestellt. Das Ergebnis ist eine polykristalline Ag-Schicht, mit (111)-Vorzugsorientierung. Diese ist typisch für fcc-Metalle, da die {111}-Ebene als dichtest gepackte Ebene thermodynamisch am günstigsten ist [60]. Zusätzlich beeinflussen weitere Faktoren während der Nukleation die Orientierung, weshalb keine reine (111)-Orientierung vorliegt. Wird ein Isolator als Substrat herangezogen, kommt es zum VW-Wachstumsmodus in Form von einkristallinen Inseln, die anfangs eine zufällig verteilte Orientierung besitzen. Bis zu einer Dicke von 10 nm koaleszieren diese Inseln während des Wachstums. Erst darüber hinaus kann das Filmwachstum als kontinuierlich betrachtet werden [107] und es bildet sich eine geschlossenen Schicht mit großen Facetten, die vorwiegend (111)-orientiert sind. Das Wachstum der (111)-orientierten Körner auf Kosten derer mit anderer Orientierung lässt auf ein abnormales Kornwachstum schließen [1].

Beim Sputterprozess können Textur und Eigenschaften darüber hinaus mittels der Prozessparameter Druck, Leistung und Substrattemperatur beeinflusst werden [60].

Eine Temperaturbehandlung nach der Abscheidung kann ebenfalls die Morphologie, sowie die Eigenschaften der Schicht ändern. Dabei können auch Unterschiede bei verschiedenen Gasatmosphären z.B eine oxidierende Atmosphäre gegenüber einer Inertgasatmosphäre auftreten.

### 2.1.4 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition: CVD) zeichnet sich im Besonderen durch konforme und uniforme Schichten aus, die mit hohem Durchsatz abgeschieden werden können. In einem Reaktor werden während des thermisch aktivierten Prozesses meist bei Temperaturen zwischen 600 und 1500 °C flüchtige Gase auf, beziehungsweise nahe einer Oberfläche zu einer chemischen Reaktion gebracht. Dadurch entsteht der gewünschte Film, dessen Eigenschaften sich durch geeignete Wahl von Präkursoren und Prozessparametern, wie Druck, Temperatur und Gasflüsse beeinflussen lassen [106]. Im Gegensatz zu PVD kann auf diese Weise eine bessere Überformung der Substratstrukturen erzielt werden [28].

Neben der thermischen Aktivierung gibt es die Möglichkeiten, die zur Reaktion nötige Energie durch eine Anregung mit Photonen oder mit Plasma zur Verfügung zu stellen.

### 2.1.5 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Im Vergleich zu thermisch aktivierter CVD kann mit plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced chemical vapour deposition: PECVD) eine höhere Depositionsrates bei niedrigerer Temperatur bis ca. 350 °C erreicht werden. Dabei wird ein Niederdruckplasma in einem Druckbereich von zwischen  $10^{-2}$  und 1 mbar genutzt, um die Moleküle der Präkursoren anzuregen [28].

Realisiert wird PECVD meist in einer kapazitiv gekoppelten Radiofrequenz (RF)-Glimmentladung, bei der das Substrat auf einer geheizten Elektrode liegt, um chemische Reaktionen zu fördern. Im Plasma werden über das elektrische Feld hochenergetische Elektronen erzeugt, die durch Stöße mit Molekülen vor allem angeregte, neutrale Radikale erzeugen. Diese werden von der Probenoberfläche adsorbiert, wobei es zur chemischen Reaktion und Neuordnung der adsorbierten Atome kommt. Gleichzeitig werden die Ionen des Plasmas zur Probe hin beschleunigt und wirken dort als physikalische Komponente, wodurch die chemische Reaktion beschleunigt werden kann. So entsteht auf atomarer Ebene eine modifizierte Probenoberfläche, bei welcher der Reaktant mit dem Gitter vermischt ist. Die Tiefe dieser Schicht hängt dabei von der Ionenenergie ab. Außerdem hat die Energie Auswirkungen auf die Eigenschaften des abgelagerten Films. Neben kapazitiv gekoppelten Plasmen werden auch induktiv gekoppelte oder Mikrowellenplasmen eingesetzt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Dielektrikum  $\text{SiO}_2$ , das an einer kommerziellen PECVD-Anlage abgeschieden wird. Die Beschichtung erfolgt in einem Parallel-Platten-Reaktor unter Verwendung eines 13,56 MHz RF-Plasma-Generators bei einer Temperatur von 300 °C.

Die Struktur von  $\text{SiO}_2$  ist tetraederförmig, mit einem Bindungswinkel O-Si-O von  $109^\circ$  und Si-O-Si von  $145^\circ$ , der aufgrund der flexiblen O-Brückenbindungen variieren kann.

Eine typische Abscheidung erfolgt über PECVD mittels  $\text{SiH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  als Oxidationsmittel, bei Temperaturen von  $200 - 400^\circ\text{C}$  und einem hohen Verhältnis von Oxidationsmittel zu Silan. Die Eigenschaften einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die auf diese Weise abgeschieden wurde, sind sehr ähnlich einer mittels CVD abgeschieden. Sie zeichnen sich durch mäßige Überformung und eine amorphe Struktur aus. Der Stress ist über die Prozessparameter, vor allem durch den Ionenbeschuss, variierbar.

### 2.1.6 Atomlagenabscheidung

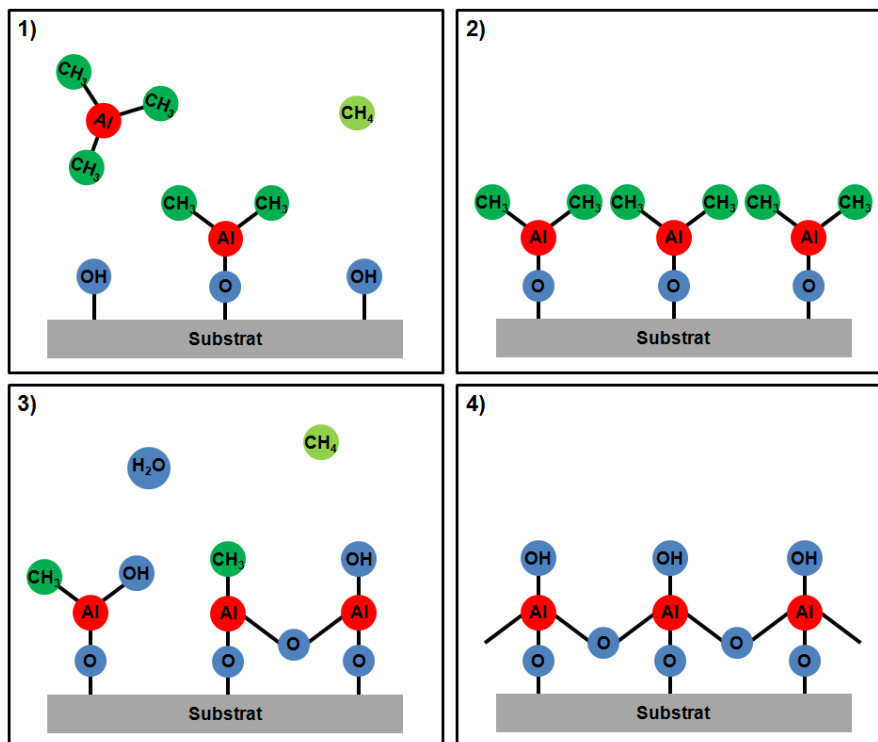
Die heute unter dem Begriff Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition: ALD) bekannte Beschichtungstechnik wurde erstmals in den 1970ern als Atomlagenepitaxie (engl.: atomic layer epitaxy, ALE) veröffentlicht [132]. Suntola und Antson stellten ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten vor, das besonders für eine großflächige Anwendung bei der Herstellung von Elektrolumineszenz (engl.: thin-film electroluminescent, TFEL)-Flachbildschirmen geeignet war.

Anzumerken sind davon unabhängige Untersuchungen ab den 1960ern, die in der sowjetischen Republik von der Arbeitsgruppe um Professor Aleskovskii [120] durchgeführt wurden. Sie werden in [109, 100] unter der englischen Bezeichnung „molecular layering“ als alternativer Ursprung von ALD aufgeführt.

Trotz zahlreicher Erfolge Silizium [95], II-VI [3, 104] und III-V [94] Verbindungshalbleiter epitaktisch mittels ALD zu wachsen, war die Anwendung der neuen Methode aufgrund der diffizilen Oberflächenchemie anfangs begrenzt [75]. Erst ab den 1990ern gewann das Verfahren an Bedeutung, da die damit erreichten einzigartigen Schichteigenschaften gezielt in der Halbleiterindustrie eingesetzt wurde, um die Skalierung mikroelektronischer Bauteile zu realisieren. Zu den ersten Anwendungen zählen isolierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten in DRAM (Dynamic Random Access Memory)-Speichern und Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante (high-k) für Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren. Einen tieferen Einblick in die geschichtliche Entwicklung von ALD bieten zahlreiche Übersichtsveröffentlichungen, wie in [40, 93, 104, 109, 131]

ALD lässt sich verfahrenstechnisch der chemischen Gasphasenabscheidung zuordnen. Im Gegensatz zum thermischen CVD-Prozess kommen die entsprechenden Reaktionsgase nicht in der Gasphase in Kontakt, sondern erst durch eine abwechselnde Präkursorabfolge wird die

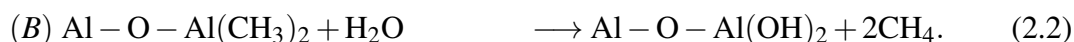
Reaktion gewährleistet. Durch einen Spülschritt werden die einzelnen Reaktionsschritte voneinander getrennt, sodass ein sequentielles Schichtwachstum erreicht wird. Innerhalb des sogenannten ALD-Fensters liegt dabei ein selbstlimitierender Prozess vor, durch den sich das ALD-Verfahren auszeichnet. Die Beschichtung erfolgt durch eine Wiederholung der folgenden Einzelprozessschritte, die in Abbildung 2.2 am Beispiel von Aluminiumoxid dargestellt sind. Der vielfach untersuchte Prozess zur Abscheidung von Aluminiumoxid mit den Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und Wasser gilt als Modellsystem für das ALD-Wachstum.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Reaktionsschritte des ALD Prozesses von TMA mit H<sub>2</sub>O zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Im ersten Schritt reagiert der Präkursor A (TMA) selbstlimitierend mit der Oberfläche. Dies geschieht solange bis entweder keine reaktiven Stellen an der Oberfläche („surface sites“) mehr zur Reaktion zur Verfügung stehen oder ein weiterer Materialzuwachs aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist. Das TMA, das im ersten Schritt nicht abreagiert wurde, sowie flüchtige Reaktionsprodukte (Methan) werden im zweiten Teilschritt durch ein inertes Spülgas, wie z.B. N<sub>2</sub> oder Ar, entfernt. Im dritten Schritt wird der Präkursor B (H<sub>2</sub>O) eingeleitet, der mit den im vorherigen Schritt entstandenen Reaktanten zur gewünschten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindung reagieren kann. Durch diesen Schritt wird die Oberfläche außerdem in einen Zustand gebracht, in dem sie wieder reaktiv für den Präkursor A ist. Überschüssiges Prozessgas und flüchtige Reaktionsprodukte werden in einem letzten Spülschritt mit Inertgas abtransportiert.

tiert. Die Reaktionsgleichung kann daher in die folgenden beiden Halbreaktionen unterteilt werden [27]:



Diese Abfolge wird als ALD-Zyklus bezeichnet und solange durchgeführt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die Wachstumsrate der Schicht ergibt sich demzufolge aus der Schichtdicke geteilt durch die Anzahl der Zyklen (growth per cycle: GPC). Durch diese oberflächenkontrollierte Reaktion können gezielt auch sehr dünne Schichten bis hin zum Subnanometerbereich abgeschieden werden. Sie zeichnen sich darüber hinaus durch ihre hohe Konformität, Uniformität und Defektarmut („pinhole-free“) aus [109]. Die Anzahl an Materialien, die mittels ALD abgeschieden werden können, und die Auswahl an Präkursoren wächst stetig. Eine Übersicht bis Ende 2010 ist in [87] zu finden und weist bereits über 150 Materialien auf, angefangen von elementaren Schichten, über binäre hin zu ternären und quaternären Verbindungen. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Vielfalt der Elemente, die nach derzeitigem Stand (Dez. 2016) mittels ALD abgeschieden werden können.

In dieser Arbeit werden die Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  betrachtet, die an einem PICOSUN<sup>TM</sup> P300 ALD-Reaktor bei einem Basisdruck von 1 mbar abgeschieden wurden. Nach der Abscheidung liegen alle Schichten in amorpher Form vor. Sie zeichnen sich durch ihre Transparenz sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  zusätzlich durch ihre chemischen Stabilität aus.

Die Eigenschaften der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hängen von den verwendeten Prozessparametern ab. Zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird der im vorigen Abschnitt beschriebene Prozess mit den Präkursoren TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen zwischen 100 und 300 °C verwendet. Daneben kommt auch eine Prozessvariante mit Ozon als Oxidationsmittel zum Einsatz.  $\text{O}_3$  wird bei ALD aufgrund seiner im Vergleich zu Wasser höheren Reaktivität eingesetzt. Dadurch ergeben sich allgemeine Vorteile, wie den möglichen Einsatz stabilerer Metallpräkursoren und eine gesteigerte Effektivität des Spülschritts [32]. Außerdem kann von einer erhöhten Filmqualität der abgeschiedenen Schicht ausgegangen werden. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde gezeigt, dass vor allem die Hydroxid- [62] und die Kohlenstoffkonzentration im Film [59] durch die Verwendung von  $\text{O}_3$  vermindert werden kann. Die Wachstumsrate des Ozonprozesses liegt tendenziell etwas unter der des Wasserprozesses [32].

Auch die Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Substrattemperatur ist zu beachten. Bei der Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}$  als Präkursor in einem niedrigen Temperaturbereich von 33 bis 125 °C steigt die Wachstumsrate [45] mit der Temperatur, da die Reaktion thermisch aktiviert wird. Zwischen 150 und 300 °C hingegen sinkt die Wachstumsrate mit steigender Temperatur [109], was durch die Verringerung der OH-Konzentration an der Oberfläche erklärt werden

kann. Auch die Schichteigenschaften variieren mit der Abscheidetemperatur. So steigt die Dichte der Schicht mit zunehmender Temperatur zwischen 33 und 177 °C [45]. Des Weiteren wurde eine höhere Wasserstoffkonzentration bei geringeren Abscheidetemperaturen zwischen 125 - 350 °C [44] gemessen. Diese H-Verunreinigungen bilden mit dem Sauerstoff in der Schicht Hydroxylgruppen, die die Feuchtepermeabilität der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht begünstigen [16], womit Niedertemperaturschichten für einen Einsatz als Barriere weniger geeignet sind.

Darüber hinaus wurde SiO<sub>2</sub> mittels Bis(Diethylamino)Silan (BDEAS) und O<sub>3</sub> bei 350 °C abgeschieden. Eine weitere Passivierung ist Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das mittels (tert-Butylimido-tris(ethylmethylamido)-tantal) (TBTEMT) und H<sub>2</sub>O bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C abgeschieden wurde.



H																	He
<sup>o</sup> <b>Li</b>	<sup>o</sup> <b>Be</b>											<sup>O, N, D</sup> <b>B</b>	<sup>Dia-</sup> <b>C</b>	<sup>Anion</sup> <b>N</b>	<sup>Anion</sup> <b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Na</b>	<sup>o, w</sup> <b>Mg</b>											<sup>O, N, M</sup> <b>Al</b>	<sup>O, N, M</sup> <b>Si</b>	<sup>o</sup> <b>P</b>	<sup>Anion</sup> <b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>K</b>	<sup>o, w</sup> <b>Ca</b>	<sup>o</sup> <b>Sc</b>	<sup>O, N, M, W</sup> <b>Ti</b>	<sup>o, m</sup> <b>V</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Cr</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Mn</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Fe</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Co</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Ni</b>	<sup>o, n, m, w</sup> <b>Cu</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Zn</b>	<sup>O, N, M, W</sup> <b>Ga</b>	<sup>O, M, W</sup> <b>Ge</b>	<sup>Anion</sup> <b>As</b>	<sup>Anion</sup> <b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>Rb</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Sr</b>	<sup>o, w</sup> <b>Y</b>	<sup>o, n</sup> <b>Zr</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Nb</b>	<sup>o, n, m, w</sup> <b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<sup>o, m</sup> <b>Ru</b>	<sup>o, m</sup> <b>Rh</b>	<sup>o, m</sup> <b>Pd</b>	<sup>o, m</sup> <b>Ag</b>	<sup>o, d</sup> <b>Cd</b>	<sup>O, N, W</sup> <b>In</b>	<sup>o, w</sup> <b>Sn</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Sb</b>	<sup>Anion</sup> <b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>Cs</b>	<sup>o, w</sup> <b>Ba</b>	<sup>o, n, w</sup> <b>La-Lu</b>	<sup>o, n, w</sup> <b>Hf</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>Ta</b>	<sup>o, n, m</sup> <b>W</b>	<sup>o, m</sup> <b>Re</b>	<sup>o, m</sup> <b>Os</b>	<sup>o, m</sup> <b>Ir</b>	<sup>o, m</sup> <b>Pt</b>	<b>Au</b>	<sup>w</sup> <b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Pb</b>	<sup>o, m, w</sup> <b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac-Lr</b>	<b>Rf</b>	<b>Db</b>	<b>Sg</b>	<b>Bh</b>	<b>Hs</b>	<b>Mt</b>	<b>Ds</b>	<b>Rg</b>	<b>Cn</b>	<b>Uut</b>	<b>Fl</b>	<b>Uup</b>	<b>Lv</b>	<b>Uus</b>	<b>Uuo</b>
			<sup>o, w</sup> <b>La</b>	<sup>o, w</sup> <b>Ce</b>	<sup>o</sup> <b>Pr</b>	<sup>o</sup> <b>Nd</b>	<sup>o</sup> <b>Pm</b>	<sup>o</sup> <b>Sm</b>	<sup>o, d</sup> <b>Eu</b>	<sup>o, m</sup> <b>Gd</b>	<sup>o, w</sup> <b>Tb</b>	<sup>o, m</sup> <b>Dy</b>	<sup>o</sup> <b>Ho</b>	<sup>o, m</sup> <b>Er</b>	<sup>o, w</sup> <b>Tm</b>	<sup>o</sup> <b>Yb</b>	<sup>o</sup> <b>Lu</b>
			<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>

**Tabelle 2.1:** Darstellung der Elemente und Elementverbindungen, die mittels ALD abgeschieden werden können. Grün hinterlegt sind dabei die Elemente, deren Abscheidung in folgender Form möglich ist: O: Oxid, N: Nitrid, M: Metall oder W: in Form von weiteren Verbindungen oder als Dotierelement einsetzbar.

## 2.2 Adhäsion

Das Zusammenwirken zwischen einem Substrat und einer darauf abgeschiedenen dünnen Schicht ist von grundlegender Bedeutung für die Anwendungsmöglichkeiten der beiden Materialien. Ein entscheidender Faktor ist dabei die Haftung der dünnen Schicht auf dem Substrat, weshalb eine nähere Betrachtung derselben im Folgenden dargestellt wird.

### 2.2.1 Definition des Begriffs Adhäsion

Haftung ist ein Grenzflächenphänomen, dessen Definition sehr komplex ist. Selbst in der Fachliteratur wird der Begriff nicht eindeutig verwendet. Im Grunde kann der Begriff Haftung ausdrücken, wie gut zwei Materialien aneinander gebunden sind [88]. Diese rein qualitative Aussage ist für eine physikalische Betrachtung des Problems jedoch unzureichend. Bischof [13] gibt eine quantitative Beschreibung der Haftfestigkeit  $\sigma_H$  gemäß:

$$\vec{\sigma}_H = \frac{\vec{F}_i}{A_w} \quad (2.3)$$

mit der inneren Kraft  $F_i$ , die nötig ist, um einen Kontakt zweier kondensierter Phasen zu trennen und der wahren Oberfläche  $A_w$ , die bei der Trennung entsteht. In der Praxis ist jedoch weder die innere Kraft, noch die wahre Oberfläche, in die Rauigkeiten und mikroskopischen Unebenheiten eingehen, experimentell zugänglich. Bis in die 1980er Jahre wurden Erkenntnisse über Haftung überwiegend empirisch aus Haftungstests gewonnen [13]. Um experimentelle Ergebnisse mit der Haftfestigkeit in Verbindung bringen zu können, definiert Mittal [88] drei verschiedenen Arten der Adhäsion folgendermaßen:

- 1) Basisadhäsion (engl.: „Fundamental Adhesion“)
- 2) Thermodynamische Adhäsion (engl.: „Thermodynamic Adhesion“)
- 3) Praktische Adhäsion (engl.: „Practical Adhesion“).

Die Basisadhäsion bezieht sich auf die atomaren und molekularen Bindungen zwischen den in Kontakt befindlichen Materialien. Sie lässt sich auf zwei Weisen zugänglich machen, die jedoch nicht zwingend das gleiche Resultat zur Folge haben. Zum einen kann sie durch Aufsummierung aller intermolekularen Wechselwirkungen, die an der Grenzfläche auftreten, errechnet werden. Damit ergibt sich diese Definition aus der Entstehung des Kontaktes der beiden Materialien. Zum anderen ist die Basisadhäsion definiert als die Energie, die nötig ist, um die Bindung zwischen den beiden Materialien zu lösen. Da die Grenzfläche versagt, sobald die schwächste Stelle des Kontaktes gelöst wird, kann die so bestimmte Adhäsion einen anderen

als den mittels der ersten Definition errechneten Wert haben. Dieser Wert liegt zwar näher an experimentell bestimmten Daten, kann mit ihnen jedoch nicht direkt bestimmt werden. Eine thermodynamische Betrachtung der Adhäsion erfolgt über die Grenzflächenenergien des Systems. Die reversible Adhäsionsarbeit lässt sich nach der Dupre-Gleichung [30] errechnen mittels der freien Energien der Oberfläche der beiden Materialien 1 und 2 und der der entstehenden Grenzfläche:

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}. \quad (2.4)$$

Sie entspricht dem Negativen der Änderung der gibbsschen freien Energie. Für ein System mit dünnen Schichten ist sie jedoch aufgrund zahlreicher Unbekannter nicht bestimmbar. Es bleibt daher die praktische Adhäsion als die Größe, die bei einem Haftungstest ermittelt werden kann. Sie ist sowohl eine Funktion der Basisadhäsion, aber auch zahlreicher weiterer Faktoren, wie den physikalischen oder mechanischen Eigenschaften des Substrates und der Schicht.

$$\text{Praktische Adhäsion} = f(\text{Basisadhäsion}, \text{weitere Faktoren})$$

Die praktische Adhäsion darf daher nicht ohne weiteres mit der Basisadhäsion gleichgesetzt werden. Es spielt die Art und Weise, wie die Grenzfläche getrennt wird, eine entscheidende Rolle für das Ergebnis. Für das identische Materialsystem können mit unterschiedlichen Methoden oder bei unterschiedlichen Randbedingungen derselben Testmethode nicht übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden [55]. Diese Tatsachen müssen bei der Diskussion von Haftungsphänomenen hervorgehoben werden. Neben der Basis- und praktischen Adhäsion sind auch die Begriffe „intrinsische“ und „extrinsische“ Adhäsion gebräuchlich, die als „chemische“ und „mechanische“ Komponenten des Versagens definiert sind.

### 2.2.2 Modelle zur Erklärung der Adhäsion

Um Adhäsion zu beschreiben, wurden im Laufe der Zeit verschieden Theorien entwickelt. Für ein umfassendes Bild müssen diese Erklärungsmodelle alle zusammen betrachtet werden, da keines alleine die Gesamtzusammenhänge ausreichend umfasst [13].

Die erste und einfachste Theorie über Adhäsion folgt aus Experimenten mit Klebungen und wird als mechanisches Adhäsionsmodell bezeichnet. Es beschreibt die Bindung zwischen einem Substrat und einem Adhäsiv rein mechanisch, durch eine Verankerung des Adhäsivs in aufgerauten Oberflächenporen des Substrates [85]. Diese Model liefert nur eine Erklärung für die Haftung auf rauen Substratoberflächen.

Im Gegensatz dazu beschreiben die spezifischen Adhäsionsmodelle Bindungen für idealisierte, glatte Oberflächen. Darin wird die Adhäsion entweder über molekularphysikalische Wechselwirkungen oder chemische Bindungen an der Grenzfläche interpretiert.

Zu den molekularphysikalischen Theorien gehört die Polarisierungstheorie nach De Bruyne [23], die von induzierten Dipolen an der Grenzfläche ausgeht. Zu den möglichen Kräften zählen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen, Dispersionskräfte, sowie Wasserstoffbrückenbindungen mit Energien von 2 - 50 kJ/mol. Im Zusammenhang mit den molekularphysikalischen Adhäsionsmodellen ist auch die elektrostatische Theorie nach Derjagin [25] anzuführen. Sie beschreibt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche, die durch Ladungsträgerdiffusion hervorgerufen wird. Ein dritter Ansatz der molekularphysikalischen Adhäsionsmodelle ist die Diffusionstheorie nach Voyutskii [139]. Darin wird die Diffusion von Molekülen zweier, unter Umständen identischer Polymere an der Grenzfläche als Grund der Adhäsion aufgeführt. Sie findet jedoch nur für Kunststoffe Anwendung.

Die Grundlage der chemischen Adhäsionstheorie ist die Chemisorption. Die Haftung wird durch eine chemische Bindung zwischen dem Adhäsiv und dem Substrat erklärt. Zu den möglichen chemischen Bindungen zählen die Ionenbindung, die kovalente Bindung und die metallische Bindung, die in einen Bindungsenergiebereich von 60 – 1000 kJ/mol liegen. Damit liefern chemische Bindungen die stärkste Wechselwirkungskraft.

### 2.2.3 Methoden zur Bestimmung von Haftung

Es gibt zahlreiche unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von Haftung. Diese unterscheiden sich stark bezüglich des Aufwands zur Probenpräparation und der Auswertung der gewonnenen Daten. Die ASTM (engl.: American Society for Testing and Materials) stellt knapp 300 Normtestverfahren zur Bestimmung von Haftung unterschiedlicher Systeme zur Verfügung. Diese reichen von Tests, die sowohl in der Durchführung, wie auch in der Auswertung sehr einfach sind und nur qualitative Ergebnisse liefern, bis hin zu quantitativen Tests für bestimmte Materialsysteme. Darüber hinaus gibt es stets weitere Veröffentlichungen neuer Prüfverfahren. Viele dieser Methoden eignen sich nur für die Untersuchung bestimmter Grenzflächen, beispielsweise nur für dünne oder für dicke Schichten. Vor der Durchführung eines Haftungstests muss daher definiert werden, welche Aussage damit erzielt werden soll. Für eine qualitative Einschätzung einer Grenzfläche eignen sich nahezu alle Verfahren [88]. Einen quantitativen Haftungstest, der alle vorstellbaren Anwendungen abdeckt, gibt es jedoch nicht. Bei der Wahl des geeigneten Tests ist daher das zu betrachtende Materialsystem mit einzubeziehen. Eine

kurze Übersicht soll im Folgenden die Vorteile und Probleme einiger gängiger Tests für den Fall von einer Schicht auf einem Substrat vorstellen.

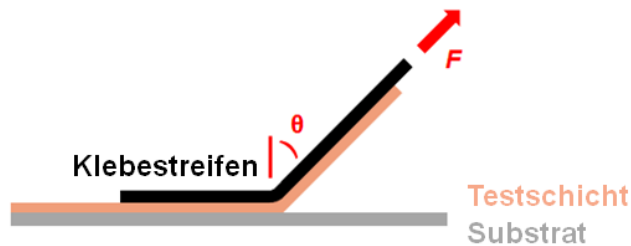
Gemessen wird bei einem Haftungstest entweder die Adhäsionskraft, die Adhäsionsenergie, oder die Adhäsionsspannung, die jedoch nur bedingt ineinander überzuführen sind [64].

Dementsprechend lassen sich die Messmethoden klassifizieren als:

- 1) Kraft-Methode, bei der die gemessene Größe eine Kraft in N oder J/m ist, z.B. Kratztest.
- 2) Energie-Methode, deren Resultat eine Energie pro Fläche in N/m oder J/m<sup>2</sup> ist, z.B. Schältest
- 3) Spannungs-Methode, die als Maß eine Kraft pro Fläche in N/m<sup>2</sup> oder J/m<sup>3</sup> hat, z.B. Stirnabreißversuch.

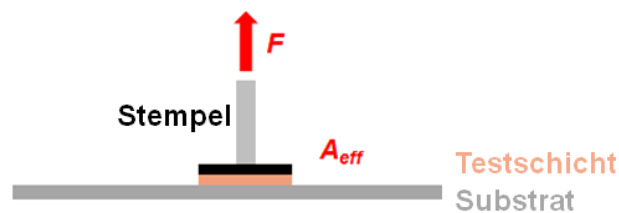
Als Beispiel einer qualitativen Methode ist der Tesatest (ASTM D3359-09e2 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test; ASTM B905-00(2010)) [130] zu nennen. Dabei wird ein Klebestreifen auf die Testschicht aufgeklebt und möglichst schnell und gleichmäßig wieder abgezogen. Dadurch kann die Schicht entweder teilweise oder vollständig zusammen mit dem Klebestreifen vom Substrat abgelöst werden, oder unverändert auf dem Substrat haften bleiben. Dies führt zu der Aussage, ob die Haftung der Schicht zum Substrat stärker oder schwächer als die des Klebefilms zur Schicht ist. Es können Filme mit einer Haftung von bis zu ca.  $5 \cdot 10^5$  Pa getestet werden, was die Anwendbarkeit auf schwache Grenzflächen einschränkt [10]. Ein weiterer kritischer Aspekt ist die Reproduzierbarkeit des Klebeverhaltens des Streifens und des Abreißens. Aufgrund ihrer Einfachheit eignet sich diese Methode daher nur für eine schnelle, vergleichende Abschätzung von unterschiedlichen Substraten und dünnen Schichten. Eine quantitative Variante des Tesatests ist der Schältest, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Die Schicht wird unter dem Winkel  $\theta$ , der zwischen 0 und 180 ° betragen kann, mit der Kraft  $F$  vom Substrat abgeschält. Zusammen mit der Basisadhäsion trägt zusätzlich die Energie, die zur inelastischen Verformung des Films führt, bei dieser Methode zum Messwert bei. Des Weiteren ist das Ergebnis vom Abziehwinkel und der Abziehgeschwindigkeit und Testparametern wie der Temperatur abhängig, sodass die Auswertung sehr komplex ist. Eine Einschränkung der Anwendbarkeit des Schältests folgt zusätzlich aus der Notwendigkeit von flexiblen Schichten.

Die Adhäsionsspannung kann mit dem Stirnabreißversuch bestimmt werden, bei dem eine zunehmende, senkrechte Kraft auf die Schicht wirkt. Realisiert wird dies, indem ein Element an der Schicht fixiert wird, über das die Kraft auf die Schicht ausgeübt werden kann. Wie beispielsweise in Abbildung 2.4 dargestellt, wird ein Prüfstempel mit einem Kleber auf die Schicht geklebt. Diese Methode eignet sich für eine Vielzahl an Substraten und sowohl für



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines Schältests.

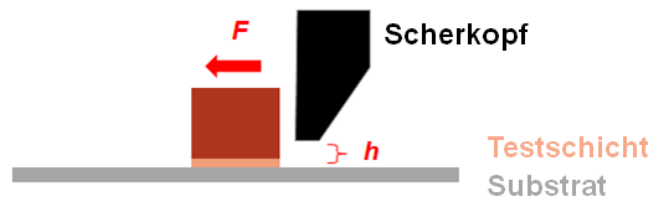
flexible als auch steife Schichten. Problematisch ist bei dieser Methode, dass meist ein unbekannter Anteil an Scherkräften wirkt. Das Zugelement muss so aufgebracht werden, dass die Kraft auf die Schicht gleichmäßig verteilt wird und senkrecht zur Grenzfläche wirkt, was eine perfekte Justage unumgänglich macht. Durch das Aufbringen des Stempels kann die Schicht selbst verändert werden und ein möglicherweise in der Schicht induzierter Stress muss zusätzlich bei der Auswertung berücksichtigt werden. Mit einem optimierten Stirnabreißtest lässt sich eine Reproduzierbarkeit von bis zu  $\pm 10\%$  erreichen [11].



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung eines Stirnabreißtests.

Bei einem Zugschertest, wie in Abbildung 2.5 skizziert, wird die tangentielle Komponente der Kraft betrachtet, während die Kraft senkrecht zur Grenzfläche minimiert wird. Analog zum Stirnabreißtest wird dabei die Schicht mit einem Element verbunden, an das die Kraft angreifen kann. Durch Fixierung, unter Zuhilfenahme einer zusätzlichen Normalkraft, wird ein Ausreißen der Probe verhindert, während eine zunehmende Kraft parallel zur Schicht wirkt. Die Scherspannung lässt sich über die aufgebrachte Kraft  $F_a$  geteilt durch die abgescherte Fläche  $A_g$  berechnen. Diese Prüfmethode eignet sich ausschließlich für Substrate mit hoher Biegefestigkeit und eine Streuung der Ergebnisse von 25 - 30 % muss für dünne Schichten in Kauf genommen werden. Ein Vergleich von Messwerten aus Zug- und Scherspannungsversuchen ergibt (für dünne metallische Schichten auf Glas) anstelle des theoretischen Verhältnisses von 1 : 4 ein Verhältnis von 1 : 100 [79].

Der Blistertest (dt.: Aufblasverfahren) wurde ursprünglich von Dannenberg zur Bestimmung



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung eines Schertests.

der Haftung von organischen Beschichtungen entwickelt [22]. Die Adhäsionsspannung wird rückseitig, vom Substrat ausgehend auf die Schicht erzeugt, was schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Ein zunehmender Druck, der mittels eines Gases [52] oder einer Flüssigkeit [22] durch das perforierte Substrat hindurch zur Grenzfläche geleitet wird, bewirkt eine Aufwölbung (Blase, engl.: blister) und das Ablösen der Schicht. Der erreichte Maximaldruck vor dem beginnenden Ablösen der Schicht und das Volumen der Blase dienen als Maß der Haftung. Dabei wird eine vergleichsweise geringe Scherspannung auf die Schicht übertragen, sodass eine definierte Spannung an der Grenzfläche vorliegt. Aufgrund der Gefahr des Reißens der Schicht vor dem Ablösen wurden verschiedene Varianten des Blistertests entwickelt, wie der eingeschränkte Blistertest oder der Insel-Blistertest. Die Nachteile dieser Methode sind die Beschränkung auf flexible Schichten, der hohe erforderliche Aufwand zur Probenpräparation und der komplexe experimentelle Aufbau. Dieser Aufwand muss jedoch für eine zuverlässige Quantifizierung der Adhäsion in Kauf genommen werden.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung eines Blistertests.

## 2.2.4 Interpretation von Haftungstests

Bei der Auswertung von Haftungstests ist die genaue Analyse der Bruchstelle hilfreich. Neben der Sollbruchstelle, der Grenzfläche, kann auch kohäsives Versagen im Festkörper („bulk“) oder Versagen in einem Bereich um die Grenzfläche, in einer Zwischenphase, auftreten. Die genaue Stelle des Versagens der Verbindung ist daher zuerst zu finden. Der Grund für die Entstehung von Brüchen an einer Grenzfläche kann, anders als bei Schichtversagen, durch unterschiedliche Elastizitätsmodule und verschiedene Anteile der Bruchmodi (Bruchbeanspruchungsarten) im jeweiligen Material verursacht werden [56]. Diese Faktoren können durch

die Wahl des geeigneten Testverfahrens beeinflusst werden. In [33] wurden die Ergebnisse von Adhäsionsenergien aus unterschiedlichen Prüfverfahren für verschiedene dünne Schichten auf verschiedenen Substraten vergleichend zusammengestellt. Die Ergebnisse liegen alle in einem relativ kleinen Energiebereich von  $2\text{-}20\text{ Jm}^{-2}$ , was durch folgende Tatsachen erklärt wird. Zum einen ist die mögliche plastische Verformung durch die geringe Dicke der Schichten begrenzt. Zum anderen befinden sich die Schichtsysteme oft noch nicht im thermischen Gleichgewicht, da z. B. eine geringe Abscheidetemperatur bei der Beschichtung verwendet wird. Schließlich verhindern Verunreinigungen an der Substratoberfläche die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen dem Substrat und dem Adhärens. Die Analyse der Substratoberfläche und der vorliegenden Bindungen an der Grenzfläche kann der Bewertung der Adhäsion dienen. Während Van der Waals-Wechselwirkungen bei jedem Kontakt auftreten, ist ein Nachweis chemischer Bindungen mit verschiedenen Analysemethoden, wie elektronenspektroskopischen oder infrarotspektroskopischen Methoden, möglich. So wird in [72] die Grenzfläche zwischen Silizium- bzw. Metalloxiden und Polymethylmethacrylat mittels XPS untersucht, wodurch Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen nachgewiesen werden können.

Derartige Analysen sind notwendig, um die schwächste Stelle der Verbindung zu identifizieren und schließlich zu stärken.



## 2.3 Analyseverfahren

Für die Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten haben sich zahlreiche Analysemethoden etabliert. Im Allgemeinen werden dazu Elektronen, Ionen, Neutronen, Photonen, Hitze oder Felder verwendet und ihre Wechselwirkung mit der Probe untersucht. Zu den gängigsten Verfahren zählen optische Methoden, Röntgenmethoden, Rastersondenmethoden, Elektronensondenmethoden und Ionensondenmethoden. Die wichtigsten Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren wird in diesem Kapitel kurz vorgestellt. Ein Überblick zur Einordnung ist in Tabelle 2.2 veranschaulicht. Dabei wurden bevorzugt zerstörungsfreie Techniken eingesetzt, um die empfindlichen Dünnschichtsysteme nicht durch das Analyseverfahren zu verändern.

Methode	Analyseverfahren	Eigenschaften	
		Informationstiefe	Mögliche laterale Auflösung
Optische Methoden	Ellipsometrie	100 nm - (Metalle) 100 µm (transparente Schichten)	10 µm 10 µm
	FTIR-Spektroskopie	1-5 µm	
Röntgenmethoden	XPS	< 3 nm	5 µm
Rastersondenmethoden	AFM	-	atomar
Elektronensondenmethoden	REM	< 20 nm	1 nm
	EDX	< 15 µm	1 µm

**Tabelle 2.2:** Übersicht und Einordnung der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden.

### 2.3.1 Ellipsometrie

Im Rahmen der Prozesskontrolle dünner Schichten wird in der Mikroelektronik standardmäßig spektroskopische Ellipsometrie eingesetzt. Mit dieser Methode ist es möglich, Aussagen über Dicke und optische Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten, des Substrates und möglicher Grenzschichten zu treffen [57].

Das Verfahren verwendet linear polarisiertes Licht, das mit bekannter Polarisation unter einem bestimmten Winkel  $\theta$  auf die Probe trifft [6]. Dort kommt es zu einer Wechselwirkung,

wodurch sich der Polarisationszustand des Lichts ändert. Diese Änderung wird als Messgröße  $\rho$  des Ellipsometers definiert, gemäß:

$$\rho = \tan \Psi \exp (i\Delta) = \frac{R_p}{R_s}. \quad (2.5)$$

Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  beschreiben dabei die Änderung der Amplitude und der Phase nach der Reflexion gemäß:

$$\tan \Psi = \frac{|E_{0p}^R|/|E_{0p}^E|}{|E_{0s}^R|/|E_{0s}^E|}. \quad (2.6)$$

$$\Delta = (\delta_p^R - \delta_s^R) - (\delta_p^E - \delta_s^E). \quad (2.7)$$

mit der Amplitude  $E_{0p}$  bzw.  $E_{0s}$  und der Phase  $\delta_p$  bzw.  $\delta_s$  der p- und s-polarisierten Komponente der einfallenden (E) und reflektierten (R) Welle.  $R_p$  und  $R_s$  sind die komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten für eine parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene linear polarisierten Welle:

$$R_p = \frac{|E_{0p}^R|}{|E_{0p}^E|} \exp (i(\delta_p^R - \delta_p^E)). \quad (2.8)$$

$$R_s = \frac{|E_{0s}^R|}{|E_{0s}^E|} \exp (i(\delta_s^R - \delta_s^E)). \quad (2.9)$$

Anhand von  $\rho$  kann unter Berücksichtigung von  $\theta$  direkt die dielektrische Antwortfunktion  $\varepsilon$  ermittelt werden:

$$\varepsilon = \sin^2 \theta + \sin^2 \theta \tan^2 \theta \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2. \quad (2.10)$$

Zur Auswertung wird ein Modell der Probe aufgestellt, in das die Dicken und Brechungsindizes der einzelnen Schichten sowie das Umgebungsmedium und das Substrat eingehen. Dieses wird anhand seiner optischen Antwort iterativ an die Messwerte des Ellipsometers angepasst. Auf diese Weise ist es möglich, ohne Referenzmessungen zuverlässige Aussagen über die Probe zu erhalten. Für die Bestimmung des Brechungsindex transparenter Materialien eignet sich

besonders das Cauchy-Modell mit den empirischen Konstanten A, B und C [127]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (2.11)$$

Um diffizile Systeme, wie z.B. sehr dünne Schichten, Stapel aus mehreren verschiedenen Schichten oder inhomogene Proben auswerten zu können, kann eine Erweiterung nötig sein. Dazu wird spektroskopische Ellipsometrie unter verschiedenen Einfallswinkeln (variable angle spectroscopic ellipsometry: VASE) angewandt, die durch die Variation von  $\varphi$  zusätzliche Messwerte liefert.

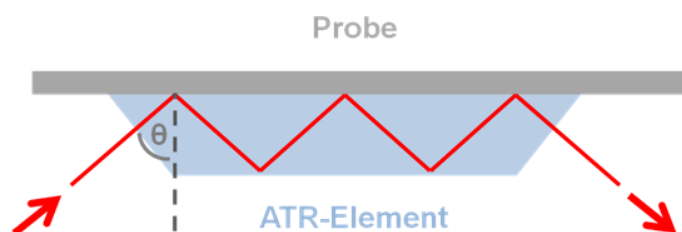
Für diese Arbeit wurde ein spektrales Ellipsometer der Firma SENTECH Instruments GmbH verwendet, das, soweit nicht anders angegeben, einen Wellenlängenbereich von 320 – 850 nm unter einem Winkel von 68 ° aufnehmen kann.

### 2.3.2 IR-Spektroskopie

Für IR-Spektroskopie wird in der Regel Licht in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, das Vibrations- und Rotationszustände von Molekülen anregen kann. Diese sind materialspezifisch, sodass vom Spektrum auf die Moleküle in der Probe rückgeschlossen werden kann [46].

In modernen IR-Spektrometern wird meist ein Michelson Interferometer eingesetzt, um eine Fouriertransformation des Signals zu erhalten, wodurch eine schnellere Datenaufnahme ermöglicht wird (Fourier transform infrared spectroscopy: FTIR).

Durch Veränderung der Geometrie kann das Verfahren für oberflächensensitive Analysen herangezogen werden, indem Totalreflexion ausgenutzt wird (attenuated total reflection: ATR-FTIR) [35]. Dazu wird der IR-Strahl über ein ATR-Element zur Probe geleitet, wie in Abbildung 2.7 gezeigt.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Strahlengangs bei einer ATR-FTIR-Messung.

Als ATR-Element werden IR-transparente Kristalle mit hohem Brechungsindex wie Germanium mit Brechungsindex  $n = 4,01$ , Silizium mit  $n = 3,42$  oder Diamant mit  $n = 2,40$  eingesetzt. Beim Übergang von ATR-Kristall mit Brechungsindex  $n_1$  zum Medium mit geringerem Brechungsindex  $n_2$  kommt es unter dem Einfallswinkel  $\theta$ , der größer dem kritischen Winkel ist, zu Totalreflexion. Dabei ist zu beachten, dass sich der kritische Winkel durch den Kontakt des Kristalls mit Luft und nicht mit der dünnen Schicht ergibt [48] und damit  $n_2$  gleich eins gesetzt werden kann. Dadurch entsteht in der Probe eine evaneszente Welle, die die Eindringtiefe  $d_p$  in die Probe besitzt, bis zu der die Amplitude auf  $1/e$  gedämpft wird:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi (n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}}. \quad (2.12)$$

Daraus folgt eine höhere Eindringtiefe bei höheren Wellenlängen  $\lambda$  von typischerweise ca. 0,5 bis 3  $\mu\text{m}$ .

Um die Empfindlichkeit zu verbessern, werden Mehrfachreflexionen verwendet, deren Anzahl sich anhand der Länge  $l$  und der Dicke  $d$  des ATR-Kristalls berechnen lässt:

$$N = \frac{1}{d \cot \theta}. \quad (2.13)$$

Wichtig ist bei der Messung auf einen guten Kontakt zwischen Probe und dem ATR-Kristall zu achten, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zur Auswertung muss stets eine Referenzmessung erfolgen.

In dieser Arbeit wurde mit einem FTIR *Spectrum 100* der Firma Perkin Elmer gearbeitet. Es wurde zusammen mit dem ATR-Aufbau *GladiATR* des Herstellers Pike technologies unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  verwendet, das mit einem Diamant der Größe  $2,2 \times 3,0 \text{ mm}$  als ATR-Element ausgestattet ist. Damit ist es für einen Messbereich von  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  geeignet und sowohl transversal (TO) als auch longitudinal optische (LO) Moden können angeregt werden.

Die Spektren werden über einen Wellenzahlbereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Da die Messungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, treten Artefakte im Spektrum auf. Diese sind als Absorptionsbanden im Bereich von über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $1400$  und  $1700 \text{ cm}^{-1}$  zu finden und können  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet werden. Außerdem liegt eine Absorptionsbande von  $\text{CO}_2$  im Bereich von  $2350 \text{ cm}^{-1}$  vor [125]. Sie werden in jeder Messung durch eine zuvor aufgenommene Referenzmessung korrigiert. Ein Rauschen des Signals im Wellenzahlbereich zwischen  $2000$  und  $2200 \text{ cm}^{-1}$  kann dem verwendeten ATR-Element zugeschrieben werden, da der eingesetzte Diamant in diesem

Bereich absorbiert. Zur Analyse werden die gemessenen Spektren jeweils um eine Basislinie korrigiert.

### 2.3.3 Photoelektronenspektroskopie

Den Grundstein für die moderne Photoelektronenspektroskopie legt der photoelektrische Effekt [50]. Im PES-Experiment wird die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen gemessen, die entsprechend des photoelektrischen Effekts durch Photonen aus einer Probe herausgelöst werden. Bei Kenntnis der Photonenenergie  $\hbar\omega$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$  der Probe kann die Bindungsenergie der Elektronen  $E_B$  gemäß Gleichung 2.14 [54] ermittelt werden:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - |E_B|. \quad (2.14)$$

Als Photonenquelle kann entweder eine Gasentladungslampe, eine Röntgenröhre oder ein Synchrotron verwendet werden. Je nach Strahlungsart wird unterschieden zwischen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS / Electron spectroscopy for chemical analysis: ESCA) mit einer Photonenenergie von 300 - 1500 eV und UV-Photoelektronenspektroskopie (ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS) mit Photonenenergien in einem Bereich von 5 - 100 eV [54]. Aufgrund der höheren Photonenenergie können mittels XPS Rumpfniveaus untersucht werden, wodurch Aussagen über die chemische Zusammensetzung einer Probe möglich sind. Neben der Bestimmung des Elements und des Orbitals, können auch unterschiedliche Oxidationszustände, sowie verschiedene molekulare Umgebungen oder Gitterplätze unterschieden werden. Die kinetische Energie der Elektronen entscheidet über ihre mittlere freie Weglänge. Grafisch wird diese Abhängigkeit in der universellen Kurve [118] dargestellt. Für den Energiebereich zwischen 100 und 1000 eV ergibt diese Werte zwischen 1 - 3 nm [118] ergibt, sodass die Atome an der Oberfläche untersucht werden.

Ex-situ XPS-Messungen wurden an einer *ESCALAB 250Xi* Anlage des Herstellers Thermo Fisher Scientific Inc mit monochromatischer Al  $K_{\alpha}$  Strahlung (1486,6 eV) durchgeführt. Sie ist mit einem Halbkugelanalysator ausgestattet, der entlang der Probennormalen ausgerichtet ist. Die Messung erfolgte in Normalemission mit einer Passenergie von 50 eV.

Am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Dresden wurden in-vacuo XPS-Messungen zum ALD-Wachstum auf Silber an einer Cluster-ALD-Beschichtungsanlage der Firma FHR Anlagenbau GmbH [116] durchgeführt. Diese bietet zwei unabhängige ALD Cross-Flow Kammern, die über eine separate Vakuumkammer mit Schleuse bestückt werden können. Für die Beschichtung ohne Vakuumbruch ist über eine Transferkammer mit einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar die Analysekommer zugänglich. Dort befindet sich ein *MULTIPROBE*-System der Firma Omicron Nanotechnology GmbH.

Es arbeitet bei einem Basisdruck von  $8 \cdot 10^{-10}$  mbar und sowohl die Möglichkeit für Photoelektronenspektroskopie (XPS / UPS) als auch für Rastersondenmikroskopie (AFM / STM) ist dort vorhanden. Für XPS-Messungen wurden die nicht-monochromatische Al  $K_{\alpha}$  Linie (1486,6 eV) verwendet. Ein Channeltron detektiert die Photoelektronen, nachdem sie den Halbkugelanalysator bei einer Passenergie von 30 eV und unter einem Abnahmewinkel von  $45^{\circ}$  passiert haben.

Zur Auswertung der XPS-Spektren wurden die gemessenen Intensitäten auf den signaturlosen Bereich niedriger Bindungsenergie normiert, um Schwankungen im Photonenfluss auszugleichen. Anschließend wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen [121], der das Spektrum um inelastische Streuungen der Photoelektronen bereinigt.

Mit dem Programm XPS Peak Version 4. 1 [68] wurden die Positionen und Intensitäten der Signale durch Anpassung mit Gauss-Lorentz-Summenfunktionen bestimmt. Ebenso wurden Entfaltungen der Kurven mit diesem Programm durchgeführt, deren Details an der jeweiligen Stelle im Text genannt werden.

XPS-Spektren können zu einer quantitativen Auswertung der Stöchiometrie der Probe herangezogen werden [54]. Dazu werden die Intensitäten der Signale verwendet, die über die Flächen der betrachteten Linien bestimmt werden. Die Intensität des Photoelektronenstroms ist abhängig von der Konzentration  $c(X)$  des Elements X, apparativen Faktoren des verwendeten Messsystems B, des Photoionisationswirkungsquerschnitts  $\sigma$  sowie der mittleren freien Weglänge  $\lambda(E_{kin})$ :

$$I \propto c(X) \cdot B \cdot \sigma(\hbar\omega) \cdot \lambda(E_{kin}). \quad (2.15)$$

In B fließen Kenngrößen wie der Röntgenphotonenfluss zur Probe, der Akzeptanzwinkel und die Transmissionsfunktion des Analysators ein. Der Photoionisationswirkungsquerschnitt beschreibt das Betragsquadrat des Matrixelements in Gleichung 2.16. In der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung folgt für die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Anfangszustand  $|\phi_i\rangle$  in den Endzustand  $|\phi_f\rangle$  gemäß Fermis goldener Regel [54]:

$$W_{i \rightarrow f} \propto |\langle \phi_f | \hat{H}_S | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.16)$$

Dabei ergibt sich das Matrixelement aus dem Übergang von Anfangszustand  $|\phi_i\rangle$  mit der Energie  $E_i$  in den Endzustand  $|\phi_f\rangle$  mit der Energie  $E_f$ .  $\hat{H}_S$  beschreibt den Störungsoperator, während die Deltafunktion die Energieerhaltung sicherstellt.

Die Parameter B,  $\sigma$  und  $\lambda(E_{kin})$  können unter den Empfindlichkeitsfaktoren RSF (relative sensitivity factors) zusammengefasst werden, die für kommerzielle Messsysteme tabelliert sind.

Für eine Probe mit einer homogenen Verteilung der Elemente und einer atomar glatten Oberfläche können damit die Konzentrationen nach Division der Intensitäten durch die jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt werden:

$$\frac{c(1)}{c(2)} = \frac{I_1/RSF_1}{I_2/RSF_2}. \quad (2.17)$$

Um die Dicke von Schichten auf einem Substrat auszuwerten, kann die sogenannte *overlayer*-Methode verwendet werden [122]. Eine gleichmäßige, zunehmende Bedeckung des Substrates mit einer dünnen Schicht hat eine Dämpfung der Substratintensität  $I_S(d)$  zur Folge:

$$I_S(d) = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E_{kin,S})\cos\theta}\right). \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet  $d$  die Dicke der Adsorbatschicht,  $I_S^\infty$  die ungedämpfte Substratintensität,  $\lambda(E_{kin,S})$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in der Adsorbatschicht und  $\theta$  den Abnahmewinkel relativ zur Oberflächennormalen.

Ebenso lässt sich die Intensität der Schicht  $I_F(d)$  über die Intensität eines unendlich ausgedehnten Substrats des Schichtmaterials  $I_F^\infty$  berechnen:

$$I_F(d) = I_F^\infty [1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E_{kin,F})\cos\theta}\right)]. \quad (2.19)$$

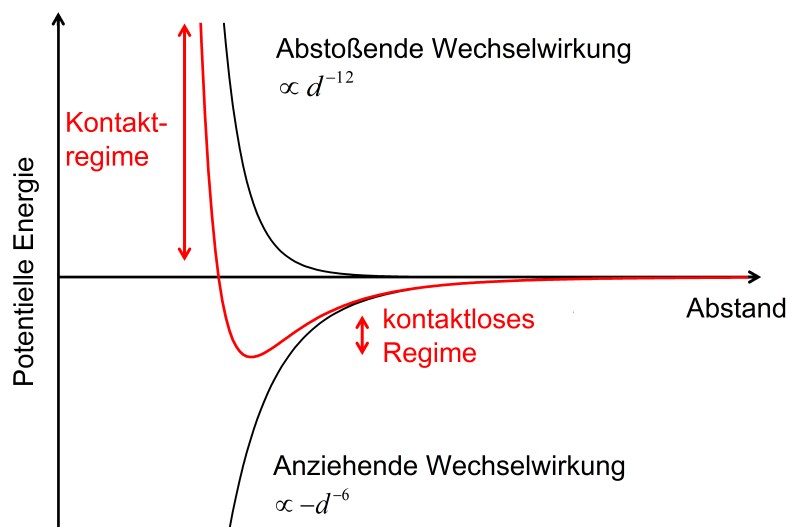
Indem die Substrat- und Schichtintensitäten ins Verhältnis zueinander gesetzt werden, lässt sich die Dicke der Schicht berechnen. Die Intensitäten der unendlich ausgedehnten Substrate können dabei durch ihrer Empfindlichkeitsfaktoren ersetzt werden [34].

$$\frac{I_F}{I_S} \cdot \frac{RFS_S}{RFS_F} = \left[\exp\left(\frac{1}{\lambda(E_{kin,S})\cos\theta}\right)\right]^d - \left[\exp\left(\frac{1}{\lambda(E_{kin,S})\cos\theta} - \frac{1}{\lambda(E_{kin,F})\cos\theta}\right)\right]^d. \quad (2.20)$$

Die Auswertung von Konzentrationen und Schichtdicken ist auf die beschriebene Weise nur für homogene Materialsysteme gültig. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben weisen jedoch Inhomogenitäten sowie Kontaminationen auf, die Fehlerquellen bei der Analyse darstellen. Die Ergebnisse können daher nur als Anhaltspunkte für eine vergleichende Interpretation dienen.

### 2.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic force microscopy: AFM) [12] lässt sich die Topografie einer Oberfläche sichtbar machen. Dazu wird eine Spitze an einem Hebelarm (Cantilever) in nahen Kontakt zur Probe gebracht und die Kraft analysiert, die dabei auf sie wirkt. Die Kraft kommt durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe in Form von Pauli-Abstoßung oder Van-der-Waals-Anziehung zustande. Die wirkenden Kräfte sind abhängig vom Abstand der Spitze zur Probe, wie in Graphik 2.8 verdeutlicht ist und liegen im Bereich von einigen nN.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der potentiellen Energie als Funktion des Abstands  $d$  von Spitze zu Probe gemäß dem Lennard-Jones Potential.

Zu den gebräuchlichen Messverfahren zählen das Kontaktregime und das kontaktlose Regime. Die erste Variante ist ein statisches Verfahren, bei dem die Spitze soweit an die Probe angehängt wird, dass sie sich im repulsiven Bereich der Kraft-Abstandskurve befindet. Auf diese Weise kann entweder im Konstante-Höhe- oder Konstante-Kraft-Modus die Topografie der Probe untersucht werden.

Im kontaktlosen Regime wird die Spitze in Resonanzfrequenz in Schwingung gebracht. Sie schwingt dabei nahe der Probe, bis in den anziehenden Wechselwirkungsbereich. Durch das zusätzliche Potential nahe der Oberfläche wird die Resonanzfrequenz geändert.

Als Kompromiss zwischen den beiden Regimen gilt der intermittierende Modus, der dem kontaktlosen Modus ähnlich ist. Der Unterschied besteht in der größeren Schwingungsamplitude, wodurch die Spitze kurzzeitig in direkten Kontakt mit der Probenoberfläche kommt. Zu diesem Modus zählt auch der sogenannte *PeakForce Tapping<sup>TM</sup>* Modus, bei dem der Cantilever

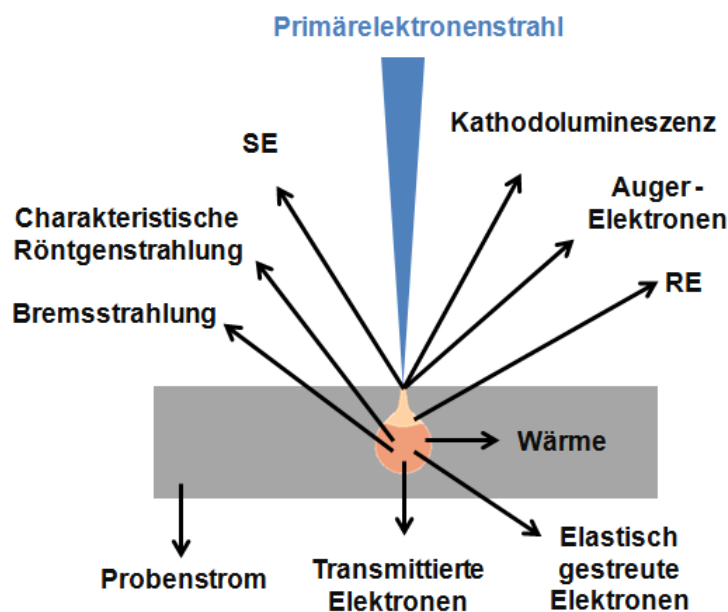


unterhalb der Resonanzfrequenz oszilliert und der Kraftumkehrpunkt konstant gehalten wird. Auf diese Weise wird die gesamte Probe abgetastet, um ein vollständiges Bild der Oberfläche zu erhalten.

In diesem Modus wurden die AFM-Bilder dieser Arbeit unter Umgebungsbedingungen mit einem *Dimension Icon Scanning Probe Microscope* der Bruker Corporation mit einer Scanrate von 1 Hz aufgenommen.

### 2.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning electron microscopy: SEM/REM) [65] rastert ein fokussierter Elektronenstrahl, der über ein elektronenoptisches System gebündelt und geführt wird, im Hochvakuum über die Probe. Der Primärelektronenstrahl löst in der Probe verschiedene Wechselwirkungen aus, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind. Zur REM-Analyse werden mittels unterschiedlicher Detektoren hauptsächlich Sekundärelektronen (SE) oder Rückstreuielektronen (RE) detektiert, während die energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy dispersive analysis of X-rays: EDX) die charakteristische Röntgenstrahlung untersucht.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Prozesse, die durch den Primärelektronenstrahl ausgelöst werden.

Als Rückstreuelektronen werden alle Elektronen bezeichnet, die nach elastischer oder inelastischer Streuung mit einer Energie  $> 50$  eV detektiert werden.

Durch inelastische Streuung der Primärelektronen, teilweise auch von RE, an Atomen der Probe werden Elektronen der äußeren Atomschalen herausgelöst und verlassen die Probe als Sekundärelektronen. Aufgrund ihrer geringen Energie von  $< 50$  eV können sie effizient mittels einer positiven Saugspannung in einen Detektor, üblicherweise den Everhart-Thornley Detektor, geleitet werden. Ihre Austrittstiefe liegt dabei in einem Bereich von bis zu 0,5 - 1,5 nm im Fall von Metallen und 10 - 20 nm für Isolatoren [111]. Die Auflösungsgrenze wird neben dem PE-Strahldurchmesser und dem Wechselwirkungsvolumen, aus dem die SE stammen, durch Linsenfehler beeinflusst und liegt im Bereich von 1 nm [49]. Daher werden SE verwendet, um die Probenmorphologie in hoher Auflösung bei gleichzeitig großer Tiefenschärfe darzustellen.

Die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung mit einem Halbleiterdetektor ermöglicht die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe. Angeregte Atome relaxieren durch strahlungslose Übergänge oder unter Emission eines Röntgenquants, dessen Energie gemäß dem Moseleyschen Gesetz durch die Ordnungszahl des Elements gegeben ist. Das gemessene Linienspektrum beinhaltet Beiträge aller im Probenvolumen vorhandener Elemente, eine genügend hohe Anregungsenergie vorausgesetzt.

Die Messungen dieser Arbeit erfolgen an einem hochauflösenden REM-System *Leo Gemini 1530* der Firma Zeiss GmbH. Es ist mit einem Everhart-Thornley Detektor und einem Silizium-Drift-detektor der Firma EDAX für EDX-Messungen ausgestattet. Zur Auswertung werden die Software *SmartSEM* von Zeiss für REM-Analysen und die EDX-Analyse Software *TEAM* von EDAX verwendet.

## 3 Wachstumsuntersuchungen

Wie im Kapitel 2.1.2 beschrieben, wird Schichtwachstum stark vom jeweiligen Substrat beeinflusst. Dennoch möchte man sich die positiven Eigenschaften der Beschichtungen, z.B. hinsichtlich Barriereigenschaften gegen Feuchte und Schadgasen, auf unterschiedlichen Substraten zu Nutze machen. Daher werden im Folgenden Untersuchungen zum Wachstum von ALD-Passivierungsschichten auf den Metallen Silber, Pt und Au vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird dazu die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels ALD auf Silber näher beleuchtet und anschließend mit  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  verglichen. Der zweite Abschnitt umfasst das Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Gold. Im dritten Abschnitt des Kapitels wird das ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum auf Platin untersucht, bevor abschließend das Wachstum auf den drei Metallen miteinander verglichen wird.

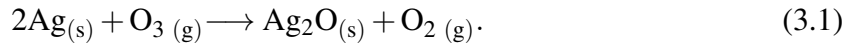
### 3.1 Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ auf Silber

#### 3.1.1 Grundlegende Eigenschaften von Silber

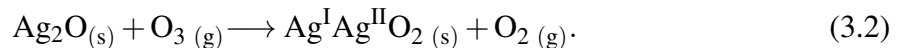
Industriell wird Silber aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfältig angewandt. Da es eine hohe Reflektivität im Sichtbaren aufweist, werden Silberschichten häufig als Spiegel eingesetzt. Dank des geringen spezifischen Widerstands von  $1,59 \mu\Omega \text{ cm}$  [91] bietet Silber eine Alternative zu bisher genutzten Metallkontakten [2]. In der Anwendung von Ag zeigen sich jedoch auch Nachteile, die hauptsächlich in der Degradation an Umgebungsluft begründet sind.

In der Anwesenheit von geringen Mengen an Schwefel- oder Chlorverbindungen bildet sich  $\text{Ag}_2\text{S}$  bzw.  $\text{AgCl}$ , das in Form einer schwarzen bzw. weißen Verfärbung auftritt [43]. Durch  $\text{O}_2$  hingegen wird Ag bei Raumtemperatur nicht oxidiert, sondern der Sauerstoff chemisorbiert in molekularer oder atomarer Form auf der Oberfläche. Dabei können drei Sauerstoffvarianten unterschieden werden, nämlich der an der Oberfläche atomar und schwach chemisorbierte  $\text{O}_\alpha$ , der an der Oberfläche atomar und stark chemisorbierte  $\text{O}_\beta$ , und schließlich  $\text{O}_\gamma$ , der sich unterhalb der Oberfläche löst ( „subsurface“ ) [142]. Erst durch die Anwendung von Ozon

wird Silber zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  oxidiert. Die Reaktion mit  $\text{O}_3$  erfolgt teilweise direkt durch Oxidation und teilweise durch dissoziative Adsorption [140, 147].



Nach längerer  $\text{O}_3$ -Behandlung geht  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu  $\text{AgO}$  über



Ein weiterer Aspekt ist die Migration von Silber unter einem elektrischen Potentials in Anwesenheit von Feuchte [66]. Silber, das in Kontakt mit einem isolierenden Material ist, wird durch Feuchte ionisiert und migriert in Form von Silberionen im Feld. Dies führt beispielsweise dazu, dass ein Silberkontakt, der auf einer isolierenden Substratschicht abgeschieden wurde, einen Kurzschluss auslösen kann. Besonders für optoelektrische Bauteile ist diese Degradation eine große Herausforderung.

Aus diesen Gründen wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um Silber gegenüber äußeren Einflüssen zu schützen [2]. Die Abscheidung verschiedener Barrierschichten aus Metallen, Metalloxiden oder Halbleiteroxiden auf Silber wurden zu diesem Zweck in der Literatur vorgestellt. Diese wurden großteils mittels PVD [123] oder Sol-Gel Methoden abgeschieden [89]. Eine geeignetere Alternative stellen ALD-Schichten dar, da sie sehr dünn, konform und defektfrei abgeschieden werden können. Sie eignen sich im Besonderen dazu, einen transparenten Schutz zu realisieren [81].

Anhand von Aluminiumoxid, das bei Temperaturen zwischen 50 und 120 °C abgeschieden wurde, konnte die Effektivität dieser Methode bereits gezeigt werden [36, 38, 103]. Eine erste Untersuchung des Wachstumsmechanismus bei einer Abscheidetemperatur von 50 °C wurde in [146] vorgestellt. Dort wurde die Schichtdickenzunahme während der ersten 425 Zyklen mittels VASE untersucht, wobei eine erhöhte Wachstumsrate von 1,65 Å für die ersten 20 Zyklen nachgewiesen wurde. Diese wurde von den Autoren durch das Herausnehmen der Probe aus der Prozesskammer nach jedem Zyklus begründet. Dabei wurde die Probe der Umgebungsluft und damit einer zusätzlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Quelle ausgesetzt, was zu einer erhöhten Wachstumsrate führen kann. Dieses Verhalten wurde also nicht durch das Substrat, sondern durch die Messbedingungen erklärt. Im Gegensatz dazu, würde man auf Edelmetalloberflächen eher ein verzögertes Anwachsen erwarten [44]. Da dort keine Hydroxylgruppen vorliegen, die zu einer Reaktion des Präkursors im ersten ALD-Schritt führen, wird ein verzögertes Anwachsen vermutet. Dies konnte jedoch mit Messungen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage nicht nachgewiesen werden. Es liegt vielmehr ein lineares Wachstum in diesem Temperaturbereich vor. Als Erklärung für das Anwachsen auf Ag werden daher zwei mögliche Mechanismen vorgeschlagen: entweder reagiert TMA mit OH-Verunreinigungen der Ag-Oberfläche oder es

kommt zu einer direkten Reaktion von TMA mit Ag [146].

Wie in Kapitel 2.1.6 gezeigt, variieren die Schichteigenschaften mit der Abscheidetemperatur. Eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die bei höheren Temperaturen, um 200 °C, abgeschieden wird, sollte deutlich bessere Barriereigenschaften mit sich bringen. Sie weist eine höhere Dichte auf und enthält weniger OH-Gruppen, wodurch sie weniger durchlässig für Feuchte wird.

Daher wird in diesem Kapitel das Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schichten auf polykristallinem Ag bei verschiedenen Temperaturen verglichen.

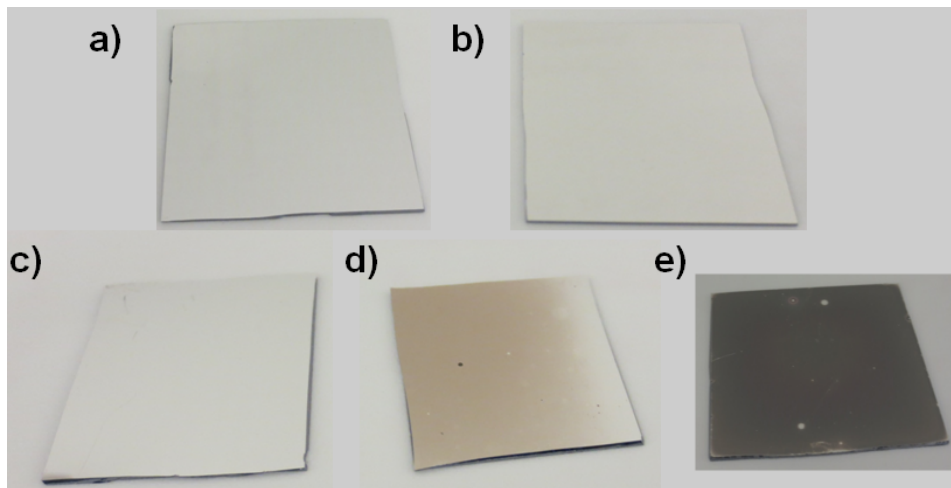
### 3.1.2 Beurteilung der Barriereigenschaften von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Silber

Silber reagiert mit Ozon zu Silberoxid und verfärbt sich dabei schwarz [133]. Dadurch lässt sich eine mögliche Reaktion von  $\text{O}_3$  mit Silber leicht mit bloßem Auge erkennen. Durch Aufbringen einer geeigneten Barrierschicht kann ein Kontakt der Ag-Oberfläche mit reaktiven Gasen der Umgebung und damit eine Degradation verhindert werden. Um die Barriereigenschaften einer Schicht zu beurteilen, wurde daher die beschichtete Ag-Probe einer Ozonumgebung ausgesetzt. Dies erfolgte in der ALD-Beschichtungskammer, in die eine Ozonkonzentration von 18,5 % über  $\text{N}_2$ -Trägergas eingeleitet wurde, bei einem Druck von 1 mbar und einer Temperatur von 250 °C. Bei dieser Temperatur wurde eine Oxidation der Silberprobe ausschließlich in Form von  $\text{Ag}_2\text{O}$  erwartet [133]. Anhand der Verfärbung des Silbers konnte somit auf die Qualität der Barriere geschlossen werden.

Dazu wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei Abscheidetemperaturen von 100 °C und 200 °C miteinander verglichen. Ausgangspunkt dafür waren Ag-Schichten mit einer Dicke von 140 nm auf ca. 2 x 2 cm großen Si-Waferstücken direkt nach der Abscheidung. Diese Silberproben wurden jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels der Präkursoren TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  beschichtet. Daraus resultierte eine Schichtdicke von 11 nm bei hoher Abscheidetemperatur bis hin zu 13 nm bei niedriger Temperatur, die anhand von Ellipsometrie auf Si-Testwafern bestimmt wurde. Zur Auswertung der ALD-Schicht war ein Cauchy-Modell ausreichend. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung auf dem Ag-Substrat mit dem gleichen Modell weichen davon ab: für den 100 °C-Prozess ergab sich eine Schichtdicke von 12 nm, während sie für den 200 °C-Prozess nicht auswertbar war. Der Grund hierfür ist ein inhomogenes Wachstum der ALD-Schicht, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

In Abbildung 3.1 sind verschiedene Ag-Proben vor bzw. nach einer Ozonbehandlung dargestellt. Teil a) zeigt den Ausgangszustand, ein Si-Waferstück, das nur mit Ag beschichtet wurde und keine weitere Behandlung erfahren hat. Die Ag-Probe in Teilbild b) wurde mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 100 °C beschichtet. Optisch sind keine Unterschiede zwischen den Proben

nach der ALD-Beschichtung für unterschiedliche Abscheidetemperaturen zu erkennen. In der unteren Bildhälfte sind Ag-Proben, die bei 100 °C c), 160 °C d) bzw. 200 °C e) mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet wurden, nach der Ozonbehandlung dargestellt. Das Silber, das mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 100 °C beschichtet wurde, weist keine sichtbare Reaktion mit Ozon auf. Wie Abbildung 3.1 b) und c) zeigt, kann optisch kein Unterschied zur unbehandelten Probe festgestellt werden. Auch unter einem Lichtmikroskop können keine oxidierten Bereiche gefunden werden. Ab einer Beschichtungstemperatur von 160 °C hingegen zeigen die Proben eine beginnende Reaktion von Ag mit  $\text{O}_3$  in Form von punktuellen Defekten oder wie in Abbildung 3.1 d) dargestellt, einer bräunlichen Verfärbung. Proben mit einer Beschichtung bei 180 °C sowie höheren Abscheidetemperaturen weisen eine deutliche Reaktion von Ag mit  $\text{O}_3$  auf. Das wird in Abbildung 3.1 (e) anhand der Verfärbungen einer Probe mit 200 °C-Beschichtung deutlich.



**Abbildung 3.1:** Optische Erscheinung einer 2 x 2 cm Ag-Probe (a) direkt nach der Abscheidung und (b) mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nach einer Ozonbehandlung zeigt die Probe (c) mit der bei 100 °C abgeschiedenen ALD-Schicht keine Veränderung, während die Probe (d) mit der 160 °C-ALD-Schicht leichte Verfärbungen und die Probe (e) mit der 200 °C-ALD-Schicht deutliche Verfärbungen aufweist.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Schichtdicke auf die Barriereigenschaften des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht. Es zeigte sich, dass bereits 10 Zyklen, abgeschieden bei 100 °C, das Silber effektiv schützen können. Im Gegensatz dazu können selbst 400 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 250 °C keinen Schutz für das darunterliegende Silber bieten.

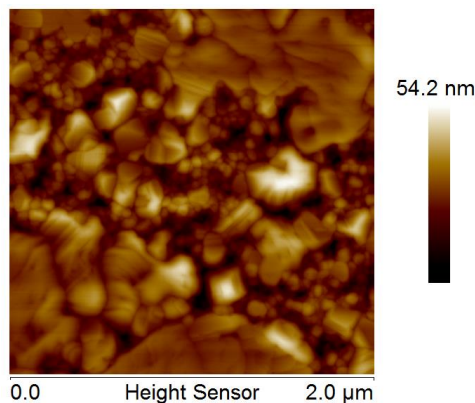
Dieses Experiment zeigte, dass die Barrierequalität der ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen auf Silber stark von der Abscheidetemperatur abhängt. Jedoch ist diese Abhängigkeit entgegengesetzt der im vorigen Abschnitt dargestellten Vermutung, dass die Barrierewirkung der Schicht mit steigender Abscheidetemperatur zunehmen müsste. Erklärt wird diese Tatsache im folgen-

den Kapitel durch eine Temperaturabhängigkeit der vollständigen Bedeckung der Silberoberfläche mit einer ALD-Schicht.

### 3.1.3 Morphologische Untersuchungen von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Silber

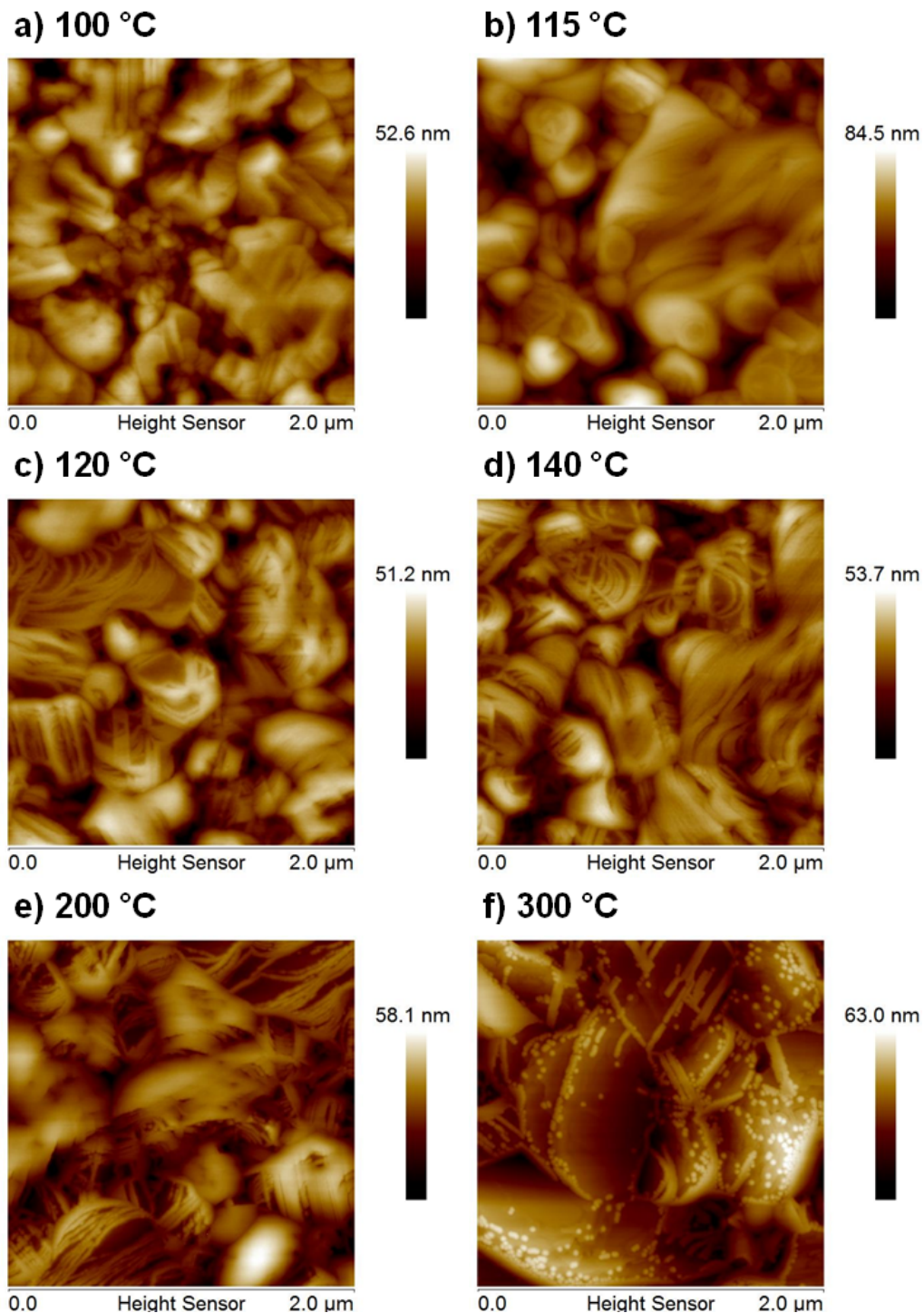
Um den zugrundeliegenden Mechanismus des im vorigen Abschnitt vorgestellten Phänomens einer Temperaturabhängigkeit der Barrierewirkung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Silber zu verstehen, wurde mittels AFM die Morphologie der Proben untersucht.

Die Oberflächenstruktur der Ag-Schicht direkt nach der Abscheidung ist in Abbildung 3.2 durch ein AFM-Bild der Größe  $2 \times 2 \mu\text{m}$  dargestellt. Man erkennt eine sehr raue Oberfläche. Die Auswertung der AFM-Bilder ergibt, dass die gezeigte Silberschicht eine quadratische Rauheit (root mean square: RMS) von 7 nm besaß, was von Probe zu Probe zwischen 6 und 11 nm variierte. Die Schicht weist unterschiedlich große Körner mit einer Ausdehnung von einigen 10 bis einigen 100 nm auf. Wie in Kapitel 2.1.3 erläutert, ist der Großteil der Körner (111)-orientiert.



**Abbildung 3.2:** AFM-Bild einer Ag-Probe direkt nach der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfens.

Zuerst wurden Ag-Proben ohne vorherige Temperaturbehandlung untersucht. Dazu wurden sie jeweils mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen zwischen 50 und 300 °C beschichtet und anschließend AFM-Bilder der Oberfläche aufgenommen. Abbildung 3.3 zeigt repräsentativ die Topografie der Proben nach der ALD-Beschichtung bei unterschiedlichen Temperaturen. Im ersten Teil, in Abbildung 3.3 a), ist Ag nach dem 100 °C-Prozess zu sehen. Es wird deutlich, dass dabei keine Änderungen an der Struktur oder zusätzliche Signaturen im Vergleich zur unbeschichteten Oberfläche auftreten. Dies stimmt gut mit der Beobachtung aus den Ozonversuchen überein, dass bei 100 °C eine geschlossene, defektfreie Barriere abgeschieden werden kann.



**Abbildung 3.3:** AFM-Bild einer Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden bei unterschiedlichen Temperaturen. (a) Nach der Beschichtung bei 100 °C zeigte sich eine geschlossene Schicht. (b) Eine Abscheidetemperatur von 115 °C führte zu ausgeprägten Strukturen an Korngrenzen. (c)-(e) Mit zunehmender Temperatur von 140 über 200 hin zu 250 °C nimmt der Anteil der Strukturen ab. (f) Bei 300 °C ergeben sich kleine Inseln an Korngrenzen, Stufenkanten und Defekten im Ag.



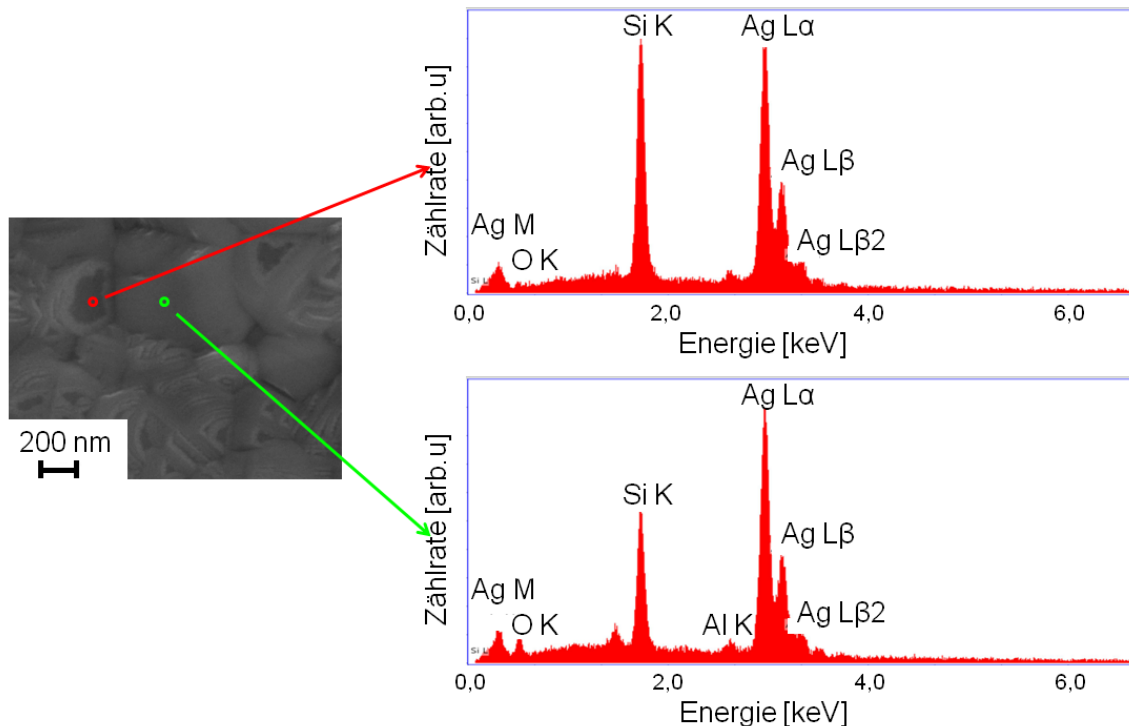
Ein vergleichbares Bild lässt sich für Abscheidetemperaturen von 50 bis 110 °C nachweisen. Daher kann von einem ALD-Wachstum mit gleichmäßiger Bedeckung bei Abscheidetemperaturen unter 110 °C ausgegangen werden.

Bei einem Vergleich von Abbildung 3.3 a) mit b) – f) werden deutliche Unterschiede im Wachstum bei höheren Temperaturen sichtbar. Ab einer Beschichtungstemperatur von 115 °C wird eine strukturelle Veränderung sichtbar. Die einkristallinen Facetten blieben nahezu unverändert, während an Korngrenzen, Stufenkanten und Defekten zusätzliche Strukturen erscheinen. Eine Auswertung der prozentualen Oberflächenbedeckung durch die beschriebenen Strukturen ist durch die Rauigkeit der Silberprobe erschwert. Eine grobe Abschätzung mit einer Bildanalyse-Software ergibt eine Abnahme mit steigender Temperatur. Während die 120 °C-Probe eine Bedeckung von ca. 85 % aufweist, liegt sie bei 300 °C nur noch bei ca. 20 %. Eine Abscheidetemperatur von 300 °C führt zum Auftreten von kleinen inselförmigen Strukturen mit einem Durchmesser von 20 - 40 nm. Die Strukturen besitzen eine Höhe von 8 bis 12 nm, was in etwa der erwarteten Dicke der abgeschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht entspricht. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Strukturen um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln handelt.

Um dies zu verifizieren, wurde die elementare Zusammensetzung einer Probe, die bei 250 °C beschichtet wurde, mittels EDX untersucht. Das REM-Bild sowie die EDX-Auswertung sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Als erster Bereich ist eine Facette von Ag ausgewählt, auf der kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermutet wurde. Dies konnte anhand des EDX-Spektrums bestätigt werden, das kein signifikantes Al-Signal bei einer Energie von 1,49 keV aufweist. Deutlich festzustellen sind hingegen Signale der Silber-Schicht und des darunterliegenden Si-Substrats. Ein mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedeckter Bereich wird als zweiter Messpunkt angesetzt. Dessen Spektrum zeigt zusätzlich ein klares Al-Signal, sowie ein Signal von Sauerstoff. Mit Hilfe dieser Messung können somit die Strukturen auf der Oberfläche als unvollständige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht identifiziert werden.

Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Resultat aus Abschnitt 3.1.2. Bei hohen Temperaturen gewachsene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten können keine schützende Barriere ausbilden, da auf einkristallinen Facetten von Silber kein ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum stattfand und damit kein geschlossener Film vorliegt. Die offenliegende Ag-Flächen werden von  $\text{O}_3$  angegriffen.

Während der ALD-Beschichtung wird die Ag-Probe der jeweiligen Abscheidetemperatur ausgesetzt. Daher müssen auch mögliche Temperatureinflüsse auf Silber bei der Untersuchung in Betracht gezogen werden. Wird die Ag-Schicht für 30 Minuten einer Temperatur von 100 °C unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt, führt dies zu keiner Änderung in der Morphologie. Abbildung 3.5 zeigt das AFM-Bild der Silberoberfläche nach einer Temperaturbehandlung von 30 Minuten bei 250 °C unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Dabei werden Veränderungen in Form

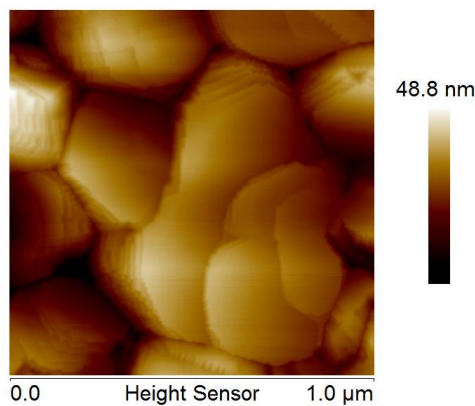


**Abbildung 3.4:** REM-Aufnahme einer Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 250 °C und EDX-Auswertung der elementaren Zusammensetzung zweier Messpunkte. Nur einer der beiden Bereiche weist ein signifikantes Signal von Aluminium und Sauerstoff auf.

von größeren Körnern mit einer gleichmäßigeren Größenverteilung deutlich. Die Facetten sind glatter und die Stufenkanten deutlich ausgeprägt. Dieses Erscheinungsbild ist in Übereinstimmung zu bisherigen Veröffentlichungen bezüglich der Morphologie von Silber [80]. Anhand einer Detailaufnahme von 1 x 1  $\mu\text{m}$  der getemperten Ag-Probe sind die Stufenkanten im Silber deutlich zu erkennen.

Um den möglichen Einfluss der Änderung in der Kristallinität des Silbers durch die Temperatur auszuschließen, wurden die Beschichtungen auf einer zuvor ausgeheizten Probe wiederholt. Dazu wurde die Ag-Probe nach dem Temperaturschritt mit 100 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD bei 100 bzw. 200 °C beschichtet. Abbildung 3.6 zeigt eine Detailansicht der beschichteten Proben von 1 x 1  $\mu\text{m}$ . Daran ist zu erkennen, dass das Wachstum der ALD-Schicht analog zu dem bisher gezeigten verläuft und eine vorausgehende Temperaturvorbehandlung keinen Einfluss darauf hat. Besonders deutlich wird hier das Wachstum der ALD-Schicht bei 200 °C entlang der Stufenkanten und Korngrenzen.

Eine Möglichkeit, dennoch bei hohen Temperaturen auf Silber eine geschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu erreichen, besteht in einem lateralen Wachstum. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln, die an den ener-

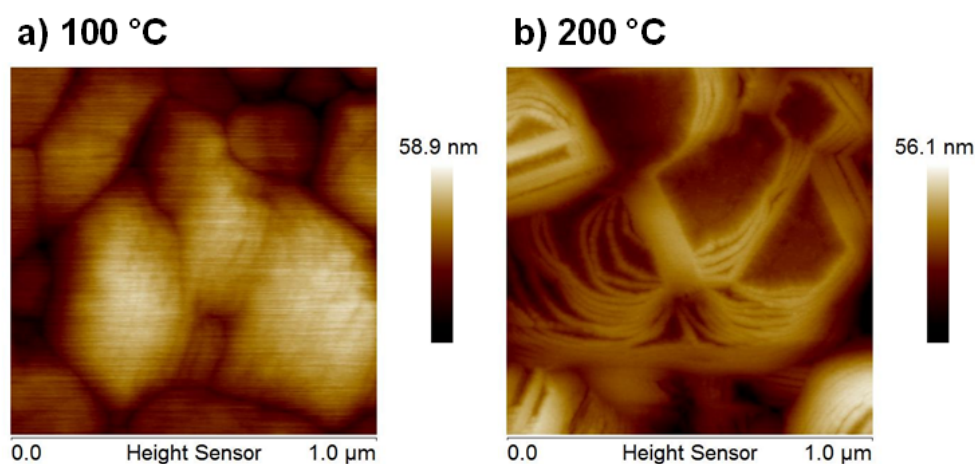


**Abbildung 3.5:** AFM-Bild einer Ag-Probe nach einer Temperaturbehandlung bei 250 °C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre für 30 Minuten.

getisch günstigen Stellen, wie Korngrenzen, Stufenkanten und Defekten, anwachsen können, dienen dabei selbst als Nukleationszentren. Dies führt bei einer Abscheidung mit zunehmender Zyklusanzahl zu einem Wachstum nicht nur in vertikaler, sondern auch in lateraler Richtung. Aufgrund der großen Facetten im Ag ist jedoch auch eine dickere Schicht von beispielsweise 400 ALD-Zyklen nicht ausreichend, um alle unbedeckten Stellen zu schließen, wie Abbildung 3.7 zeigt. Da die Beschichtungsdauer mit zunehmender Zyklusanzahl zunimmt, stellt dieser Ansatz keine wirtschaftlich sinnvolle Möglichkeit dar.

Eine weitere Alternative besteht in der Abscheidung zweier Einzelschichten. Die erste wird bei einer Temperatur von 100 °C angewachsen und erzielt eine geschlossene Schicht. Anschließend kann bei einer Prozesstemperatur von 250 °C eine weitere Schicht bis zur gewünschten Zieldicke abgeschieden werden. Es zeigt sich, dass bereits ein einziger Zyklus bei 100 °C ausreichend ist, um die Oberfläche für die weitere Beschichtung bei höheren Temperaturen, hier bei 250 °C, vorzubereiten. Der Nachteil diese Methode liegt jedoch darin, dass die ALD-Beschichtung bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden muss. Dies lässt sich grundsätzlich einerseits durch Abkühlen und Heizen einer einzelnen Prozesskammer realisieren. Dadurch steigt jedoch die gesamte Bearbeitungszeit in unverhältnismäßigem Umfang an und die Gefahr einer Kontamination der Probe durch Partikel von der Kammerwand nimmt durch diese Temperaturzyklen zu. Andererseits kann der Prozess in zwei verschiedenen ALD-Kammern bei der jeweiligen Temperatur durchgeführt werden, was wiederum einen hohen apparativen Aufwand verursacht.

Deshalb wurde versucht, die Silberoberfläche mittels verschiedener Vorbehandlungen zu modifizieren. Dazu wurden unterschiedliche Verfahren in Betracht gezogen und die Ergebnisse mittels AFM ausgewertet. Ein Ansatz war die Verwendung von einer basischen Vorbehandlung, nämlich in einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid, um OH-Gruppen an der Ag-

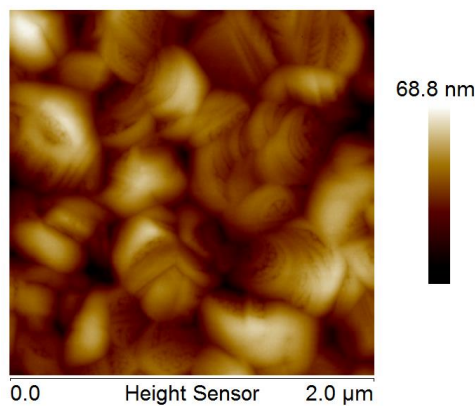


**Abbildung 3.6:** AFM-Bild einer ausgeheizten Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei (a) 100 bzw. (b) 200 °C.

Oberfläche zu generieren. Auf der anderen Seite wurde versucht mit einer Säure, einer gepufferten Fluorwasserstofflösung (buffered oxide etch: BOE), vorhandene Verunreinigungen zu lösen. Als weitere Maßnahme wurde eine Aufrauung der einkristallinen Facetten im Silber in Betracht gezogen, um zusätzliche Keimstellen für das ALD-Wachstum zu schaffen. Dazu wurde eine ein- bzw. zweiminütige Ar-Plasmabehandlung in einer Plasmaanlage angewandt. Die erwünschte Aufrauung der Oberfläche konnte jedoch mittels AFM nicht nachgewiesen werden. Auf das ALD-Wachstum zeigten alle diese Ansätze keine Auswirkungen.

Schließlich wurde der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  in flüssiger und gasförmiger Form untersucht. Während eine Lagerung der Ag-Probe für bis zu 10 Minuten in flüssigem Wasser keinen Einfluss auf das Anwachsverhalten zeigte, wirkte sich eine gasförmige  $\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung positiv darauf aus. Dazu wurde in der ALD-Beschichtungskammer ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Puls mit einer Dauer von 0,2 Sekunden bei 100 °C durchgeführt. Dieser war ausreichend, um genügend Hydroxylgruppen auf der Ag-Oberfläche zu erzeugen, sodass eine anschließende Beschichtung bei 250 °C flächig anwachsen kann. Dies wurde zusätzlich zu AFM-Auswertungen, vgl. 4.26, anhand von FTIR-Messung, wie im folgenden Kapitel dargestellt, belegt.

Dieses Wachstum kann mit früheren Ergebnissen zur ALD-Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) verglichen werden. Da an der HOPG-Oberfläche keine freien Bindungen zur Verfügung stehen, kann TMA nicht direkt mit dieser reagieren [129, 73, 152]. Um dennoch eine geschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht darauf abscheiden zu können, müssen Vorbehandlungen, wie ein Ozonschritt [73] durchgeführt werden, die jedoch die Oberflächenschicht verändern. Daher werden dünne Keimschichten eingesetzt, auf denen ein weiteres Wachstum flächig erfolgen kann. Dazu können



**Abbildung 3.7:** AFM-Bild einer Ag-Probe mit 400 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 250 °C. Die Schicht weist auf den Ag-Facetten unbedeckte Stellen auf.

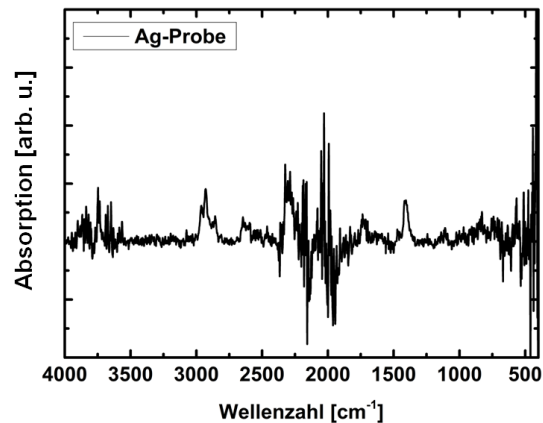
physisorbierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten entweder mittels PVD-Verfahren oder mittels ALD bei Temperaturen unter 100 °C abgeschieden werden [110]. Die Abscheidung bei niedrigen Prozesstemperaturen ist möglich, da auf diese Weise das TMA mit einer Lage von physisorbiertem Wasser auf dem HOPG reagieren kann [152].

### 3.1.4 Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Silber

Das Infrarotspektrum der Proben wurde untersucht, um vorhandene Verbindungen zu identifizieren. Dabei wurde im Speziellen auf Hydroxylgruppen oder Kohlenstoffverunreinigungen geachtet.

Abbildung 3.8 zeigt das IR-Absorptions-Spektrum einer Silber-Probe, die für 10 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde.

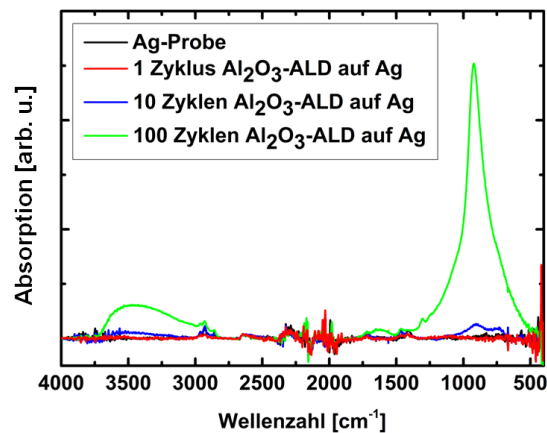
Es weist so gut wie keine Absorptionsbanden auf. Neben den ATR-Diamant-Artefakten zwischen 2000 und 2200  $\text{cm}^{-1}$  kann eine minimale Absorption in einem Bereich von 1410  $\text{cm}^{-1}$  und 2930 - 2960  $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden. Diese wird einer Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet. Adsorbierte OH-Gruppen können nicht nachgewiesen werden. Sie würden in einem Bereich von 2700 - 3800  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Ebenso wenig lässt sich eine Oxidation der Probe in Form von  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Absorptionsbanden zeigen.  $\text{Ag}_2\text{O}$  besitzt zwei IR-aktive Moden: eine asymmetrische Ag-O Streckschwingung bei 525 - 540  $\text{cm}^{-1}$  und eine asymmetrische O-Ag-O Biegeschwingung bei 85  $\text{cm}^{-1}$ , die außerhalb des hier verwendeten Messbereichs liegt [141].



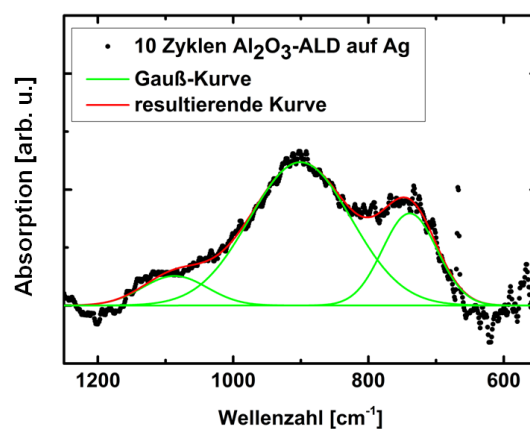
**Abbildung 3.8:** IR-Absorptions-Spektrum einer Ag-Probe, die 10 Tage unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde. Es tritt nur eine geringfügige Absorption durch Kohlenwasserstoffverbindungen auf.

Bei einer Prozesstemperatur von 100 °C wurden auf verschiedene Ag-Proben jeweils 1, 10 und 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden. Das IR-Spektrum dieser Proben ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Die deutlich ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$  kann Al-O-Bindungen zugeordnet werden. Wie in der Literatur [21, 42] beschrieben, tritt eine Abhängigkeit der Absorption von der Zyklenanzahl auf.

Der erste Zyklus liegt unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Messgeräts. Der Verlauf des Spektrums der Probe mit 10 ALD-Zyklen lässt sich in diesem Bereich durch drei Gauß-Kurven anpassen, wie in Abbildung 3.10 gezeigt. Die Zentren der Funktionen liegen bei  $1086$ ,  $901$  und  $739\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden niederfrequenten Werte stimmen gut mit Literaturangaben für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überein. Die Absorption in einem Bereich von  $920\text{-}940\text{ cm}^{-1}$  kann als longitudinal optische (LO)-Mode und diejenige um  $750\text{ cm}^{-1}$  als transversal optische (TO)-Mode der Al-O-Bindungen identifiziert werden [21]. Das Signal bei  $1089\text{ cm}^{-1}$  kann als Al-OH-Mode gedeutet werden [29]. Zusätzlich lassen sich OH-Bindungen über einen weiten Bereich von  $2700$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Aufgrund des amorphen Zustands der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht liegen zahlreiche unterschiedliche Al-O-Bindungen vor. Ihre Absorptionsbanden sind zueinander verschoben und können überlappen, sodass eine eindeutige Analyse sehr schwierig ist. Dies wird bei zunehmender Schichtdicke in Form von einer einzigen verbreiterten Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $922\text{ cm}^{-1}$  deutlich. Im Spektrum der Probe mit 100 Zyklen kann eine zusätzliche Bande im Bereich von  $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  festgestellt und als H-O-H Biegeschwingung von molekularem  $\text{H}_2\text{O}$  identifiziert werden [27, 37].



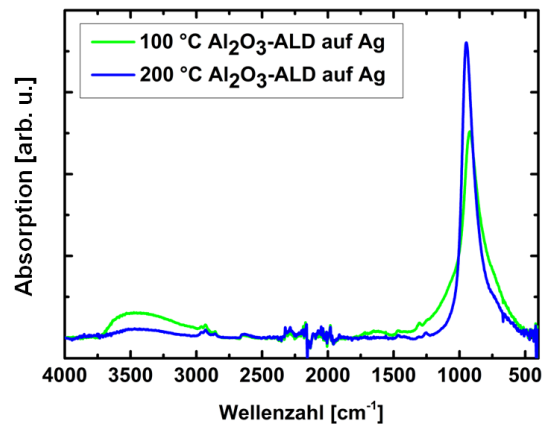
**Abbildung 3.9:** IR-Absorptions-Spektrum einer Ag-Probe mit 1, 10 bzw. 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 °C. Al-O Bindungen zeigen sich in einem breiten Bereich unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$ , OH-Bindungen zwischen  $2700$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3.10:** Anpassung der Al-O-Absorptionsbande einer Ag-Probe mit 10 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 °C, durch drei Gauß-Kurven.

Der Einfluss der unterschiedlichen Beschichtungstemperaturen wird jeweils anhand einer Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei einer Prozesstemperatur von 100 und 200 °C untersucht. Das Spektrum ist in [Abbildung 3.11](#) dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede im niederfrequenten Bereich unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich zwischen  $2700$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Daraus lässt sich folgern, dass die OH-Konzentration in der Schicht durch die Er-

höhung der Prozesstemperatur reduziert wird. Dies wird einerseits anhand der Abnahme der Absorption im Bereich von  $2700$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$  um einen Faktor (der Fläche) von  $2,5$  sichtbar. Andererseits reduziert sich die Schulter der Al-O-Absorption im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Temperatur. Dies stimmt gut mit der Hypothese überein, dass sie von Al-OH-Bindungen ausgelöst wird. Darüber hinaus ändern sich die Breite der Bande sowie die Lage des Maximums. Die Verschiebung des Maximums zu höherer Wellenzahl kann dadurch erklärt werden, dass das Material bei höherer Abscheidetemperatur in einem organisierteren Zustand vorliegt [21]. Im Gegensatz zur  $100\text{ °C}$ -Beschichtung weist die  $200\text{ °C}$ -Beschichtung kein molekulares  $\text{H}_2\text{O}$  in Form einer Absorption um  $1650\text{ cm}^{-1}$  auf.



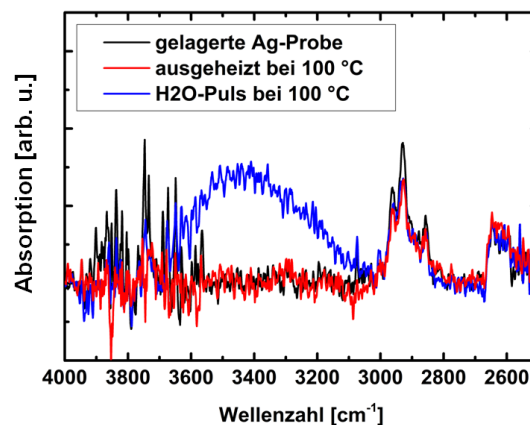
**Abbildung 3.11:** IR-Absorptions-Spektrum einer Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei  $100$  bzw.  $200\text{ °C}$ . Al-O-Bindungen zeigen sich in einem breiten Bereich unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$ , OH-Bindungen zwischen  $2700$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Dies verdeutlicht, dass die Konzentration von Hydroxylgruppen und eingelagertem Wasser in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit steigender Abscheidetemperatur deutlich reduziert werden kann. Eine genauere Betrachtung des Einflusses der Abscheidetemperatur auf die Schicht folgt in Kapitel 3.2.4 auf einem Au-Substrat.

Zunächst soll die Auswirkung einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung bei  $100\text{ °C}$  auf die Ag-Probe betrachtet werden. Dazu wurden drei Ag-Proben vorbereitet: Eine gelagerte Ag-Probe, die zwischen Abscheidung und Messung 10 Tage unter Umgebungsbedingungen aufbewahrt wurde, eine weitere Probe, die nach Abscheidung bei  $100\text{ °C}$  für 10 Min unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgeheizt wurde und eine dritte Probe, die der  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung bei  $100\text{ °C}$  ausgesetzt wurde. In Abbildung 3.12 sind ihre Absorptionsspektren dargestellt. Sowohl die gelagerte, als auch die ausgeheizte Probe weisen keine messbaren OH-Bindungen auf. Hingegen zeigt die Probe, die



der  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung für 0,2 Sekunden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde, eine OH-Absorption im Bereich von  $2900\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ . Eine Verlängerung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Schrittes hat keine nachweisbare Zunahme der OH-Konzentration auf der Probe zur Folge. Ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Puls von 0,2 Sekunden ist damit ausreichend um die Silber-Oberfläche mit Hydroxylgruppen zu sättigen. Damit lässt sich das gleichmäßige ALD-Wachstum bei Temperaturen bis zu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erklären.



**Abbildung 3.12:** IR-Spektrum unterschiedlich behandelter Ag-Proben. Die Probe mit einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung von 0,2 Sekunden bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  weist OH-Bindungen zwischen  $2700\text{ und }3700\text{ cm}^{-1}$  auf.

#### 3.1.5 Untersuchungen der ersten Wachstumszyklen von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Silber

Um die vorhandenen Verbindungen zu identifizieren, die beim Wachstum involviert sind, wurden in-vacuo XPS-Messungen nach jedem Prozessschritt der ALD-Beschichtung bei  $100$  bzw.  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Dazu wurden Ag-Proben verwendet, von denen ein Teil nach der Abscheidung bei  $250\text{ }^\circ\text{C}$  für 30 Minuten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgeheizt wurde. Die Proben wurden direkt nach der Abscheidung bzw. nach der Temperatur-Behandlung unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eingeschweißt und an das IHM der TU Dresden versandt. Dort wurden sie in die in Kapitel 2.3.3 beschriebene in-vacuo XPS-Anlage eingeschleust. In der XPS-Analysekammer wurden zuerst Vormessungen der Proben durchgeführt, um die chemischen Verbindungen an der Oberfläche vor der Beschichtung zu dokumentieren. Anschließend wurden die Proben in die ALD-Prozesskammer

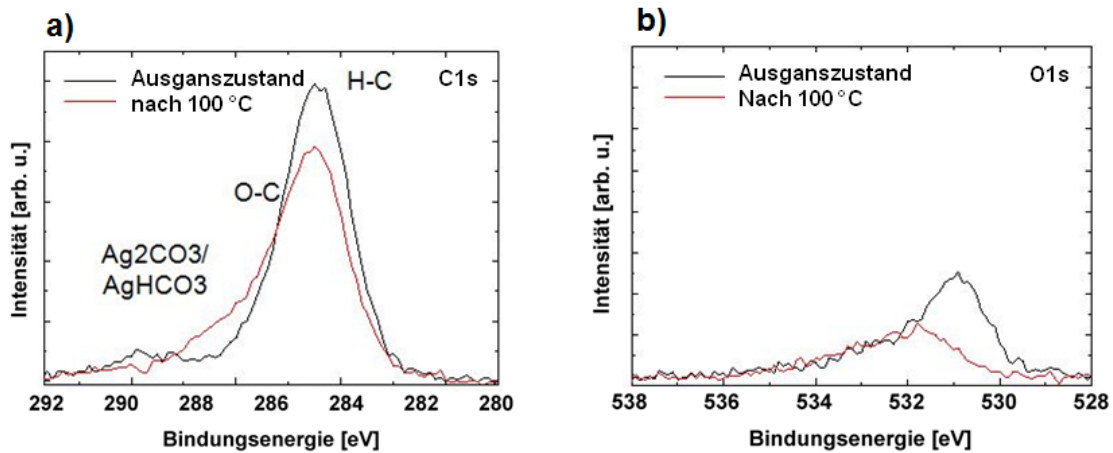
gebracht und dort für 10 Minuten gelagert, um sie auf die jeweilige Beschichtungstemperatur von 100 bzw. 200 °C zu bringen. Dies entsprach dem Temperaturstabilisierungsschritt, der vor jeder Beschichtung durchgeführt wurde und repräsentiert daher den Ausgangszustand des Substrats vor der Beschichtung. Für dessen XPS-Messungen wurden die Proben wiederum in die Analysekommer transferiert.

Darauf folgte die Untersuchung der ALD-Beschichtung bei 100 und 200 °C anhand der folgenden Schritte: Nach der Auswertung des Ausgangszustands wurden Spektren nach dem ersten TMA-Puls aufgenommen, für den eine Pulsdauer von 10 s verwendet wurde. Messungen des darauf folgenden  $H_2O$ -Pulses, dessen Pulsdauer ebenfalls 10 s betrug, komplettierten den ersten ALD-Zyklus. Schließlich wurden weitere Spektren nach dem 2., 5., 10. und 20. Zyklus gemessen. Zusätzlich wurde das Experiment bei 200 °C auf einer Silizium-Probe, die aus einem Si-Waferstück mit nativer Oxidschicht bestand, durchgeführt.

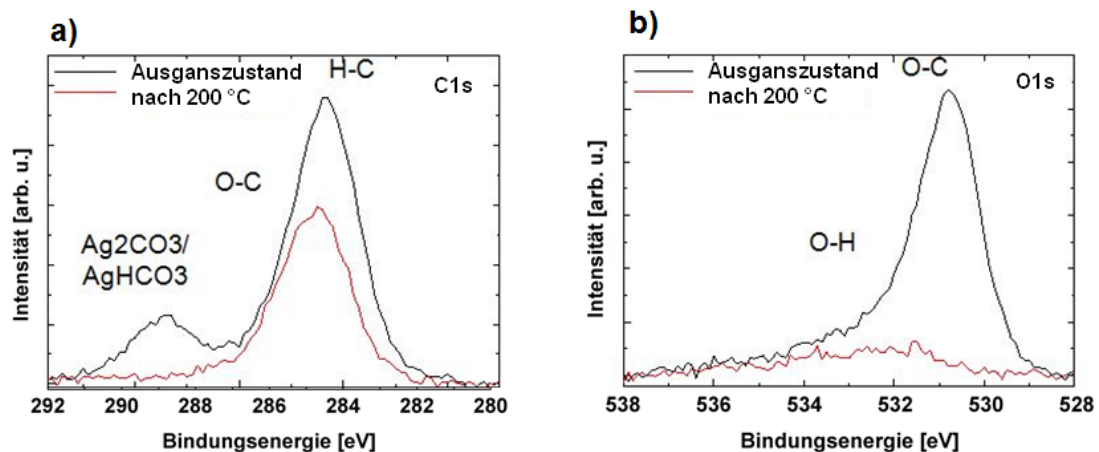
Es wurden jeweils die Ag 3d-, O 1s- und C 1s- sowie ab dem ersten TMA-Puls die Al 2p und für die Si-Probe die Si 2p-Rumpfniveauspektren aufgenommen. Verschiedene Bindungszustände an der Silberoberfläche sind anhand des Ag 3d-Niveaus nur schwer zu identifizieren. Silberatome in verschiedenen Oxidverbindungen führen zu einer Verschiebung des Ag 3d-Signals von maximal 1 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien. In dieser Untersuchung kann keine derartige Verschiebung nachgewiesen werden. Die Position des Ag  $3d_{5/2}$ -Niveaus liegt konstant bei  $(368,3 \pm 0,1)$  eV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $(1,2 \pm 0,1)$  eV, was Literaturwerten für metallisches Ag entspricht [53, 117, 144]. Die Rumpfniveauspektren O 1s und C 1s können jedoch Aufschluss über die Verbindungen an der Silberoberfläche geben.

Die Spektren zweier Ag-Proben direkt nach der Abscheidung sind in Abbildung 3.13 und 3.14 dargestellt. Es zeigen sich für Silber typische, unterschiedlich stark ausgeprägte O 1s- und C 1s-Signale, die, wie folgt, zugeordnet werden können.

Das O 1s-Signal tritt in Form einer breiten, asymmetrischen Intensität um 531 eV auf und wird durch unterschiedliche Sauerstoffverunreinigungen ausgelöst. Diese können Silberkarbonaten, Verbindungen aus Sauerstoff und Kohlenstoff (530 - 531,5 eV), Hydroxylgruppen, sowie auf der Oberfläche adsorbiertem Wasser (oberhalb von 532 eV) zugeordnet werden. Ein Teil des Signals könnte von Sauerstoff stammen, der innerhalb der Ag-Schicht gelöst ist und sich sowohl im Gitter als auch an Korngrenzen befinden kann (subsurface dissolved O) (bei 531 eV). Silberoxid, das als Intensität im Bereich von 528,5 - 529,2 eV auftreten würde, kann nicht nachgewiesen werden [53, 92, 117, 140, 144, 145]. Eine Auswertung der Sauerstoffkonzentration für das untersuchte Probenvolumen ergibt von Probe zu Probe Werte zwischen 7 und 13 at.%.



**Abbildung 3.13:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ ) Spektren der Rumpfniveaus O 1s (a), C 1s (b) einer Silber-Probe vor und nach einem Temperaturschritt bei 100 °C. Durch die Temperaturbehandlung zeigt sich ein geringfügiger Reinigungseffekt.



**Abbildung 3.14:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ ) Spektren der Rumpfniveaus O 1s (a), C 1s (b) einer Silber-Probe vor und nach einem Temperaturschritt bei 200 °C. Durch die Temperaturbehandlung zeigt sich ein deutlicher Reinigungseffekt.

Die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen können als Kohlenwasserstoffe (um 284,7 eV), sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen (286 - 287 eV) und Karbonate (288 - 289 eV) identifiziert werden [144, 145]. Dies stimmt gut mit der Interpretation der Sauerstoffsignale überein. Es liegt eine Konzentration an Kohlenstoffverunreinigungen von 26 - 30 at.% auf den Proben vor.

Der Temperaturschritt bei 100 bzw. 200 °C in der Beschichtungskammer bewirkt eine Rei-

nigung der Oberfläche, wie in Abbildung 3.13 und 3.14 dargestellt. Bei 100 °C wird vorwiegend das O 1s-Signal vermindert. Die Sauerstoffkonzentration wird auf 4 at.% nahezu halbiert, während die Kohlenstoffkonzentration bei 30 at.% annähernd konstant bleibt. Dieser Reinigungseffekt wird bei 200 °C verstärkt, sodass die Sauerstoffkonzentration auf 2 at.% und die Kohlenstoffkonzentration auf 16 at.% reduziert wird. Vor allem Karbonate und O-C-Verbindungen werden dabei entfernt.

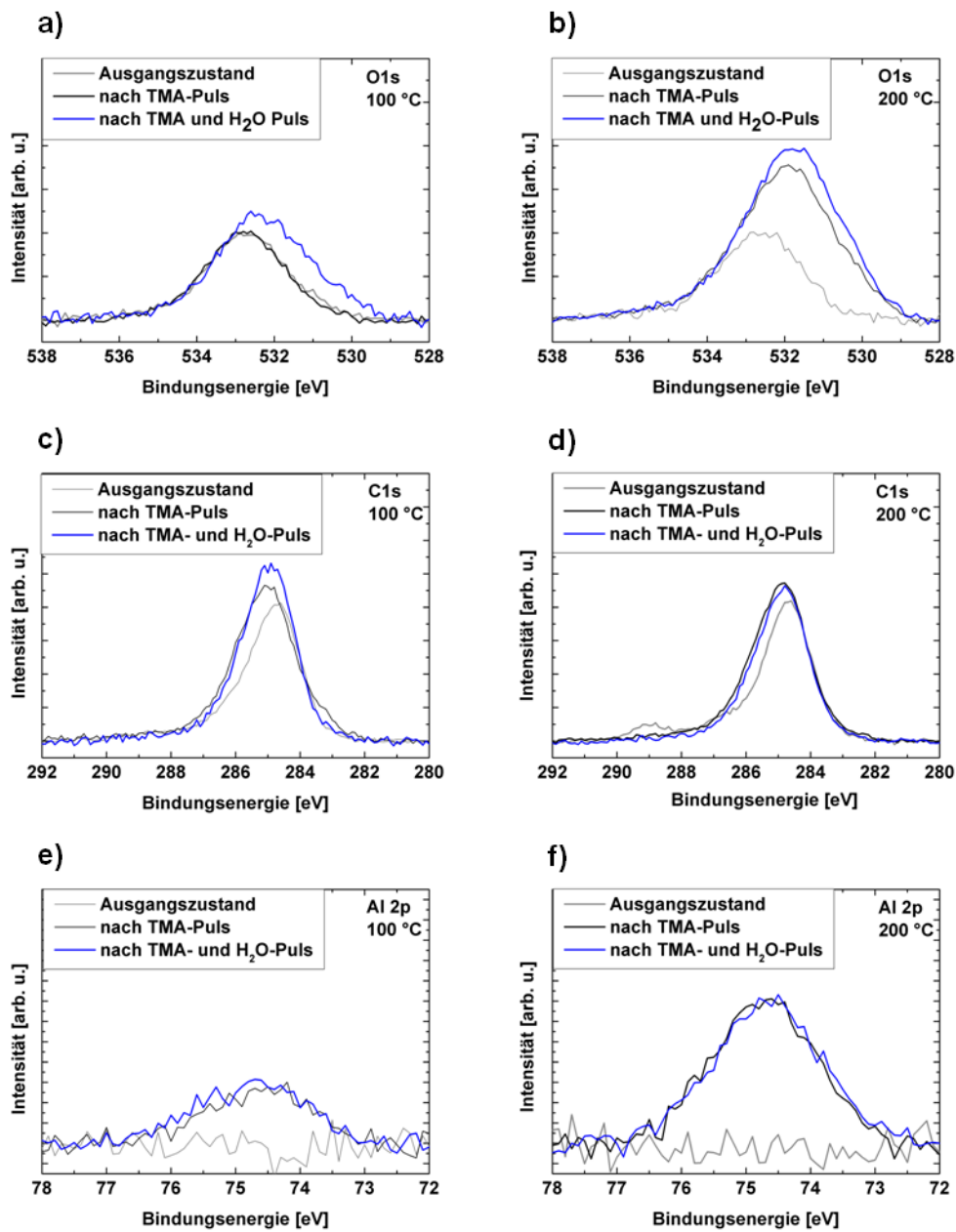
Im Folgenden werden Ag-Proben betrachtet, die nach der Abscheidung im RTA-Ausheizofen ausgeheizt wurden. Dadurch liegt ein definierter Ausgangszustand für alle Proben mit einer geringeren Streuung der Konzentrationen an Verunreinigungen vor. Des Weiteren kann eine Morphologieänderung der Ag-Schicht während der Beschichtung bei unterschiedlichen Temperaturen, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, ausgeschlossen werden.

Die zuvor ausgeheizten Proben weisen einen vergleichsweise hohen Anteil an Sauerstoff- und Kohlenstoff-Signaturen auf, die vermutlich auf Verunreinigungen durch die Ausheizkammer zurückzuführen sind. Auch nach dem Temperaturschritt in der ALD-Beschichtungskammer können sie nur geringfügig vermindert werden. Die Spektren des Ausgangszustands sind in Abbildung 3.15 zu sehen. Das O 1s-Signal bei 532,7 eV entsteht durch unterschiedliche Sauerstoffverunreinigungen, vor allem durch O-H- und H<sub>2</sub>O-Adsorbate. Eine Sauerstoffkonzentration von 13 at.% kann für beide Proben ermittelt werden. Die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen können vorwiegend als Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, während wenig sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen und Karbonaten erkennbar sind. Es bleibt eine Konzentration an Kohlenstoffverunreinigungen von 25 at.% auf beiden Proben.

Eine Ag-Probe wurde mit einem Ionenbeschuss (Sputtern) mit 0,6 kV für 2 Minuten von Oberflächenkontaminationen gereinigt. Diese weist dennoch eine geringe Menge an Kohlenstoff von 1 at.% und 4 at.% Sauerstoff auf. Auch nach wiederholten Reinigungsschritten konnten diese Signale noch beobachtet werden, was auf Restkontaminationen in der Schicht zurückgeführt werden kann.

Anhand dieser Probe wird über die Dämpfung der Ag 3d-Niveaus, entsprechend Gleichung 2.19, die Bedeckung durch Kontaminationen abgeschätzt. Da die genaue Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen nicht bekannt ist, wird, wie in [128] beschrieben, eine empirische Formel für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge verwendet. Diese wird durch Interpolation von berechneten mittleren freien Weglänge für verschiedene organische Moleküle ermittelt:

$$\lambda_{kontam} = 0,016 \cdot E_{kin}^{0,7608} [nm]. \quad (3.3)$$



**Abbildung 3.15:** XPS ( $\text{Al } K_{\alpha}$ ) Spektren der Rumpfniveaus O 1s, C 1s und Al 2p des ersten ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklus auf Silber, abgeschlossen bei 100 (a), c) bzw. e) und 200 °C (b), d) bzw. f).

Sie hängt von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen ab und ist für einen Bereich von 400 - 1500 eV für Al K<sub>α</sub> gültig. Für die Photoelektronen der Ag 3d-Linie ergibt dies eine mittlere freie Weglänge von 3,3 nm. Gemäß dieser Abschätzung existiert eine Bedeckung der Ag-Oberfläche von 0,7 nm an Verunreinigungen.

Nach der Charakterisierung des Ausgangszustandes folgt die Analyse der Proben nach dem ersten ALD-Zyklus. Die O 1s, C 1s und Al 2p Rumpfniveauspektren bei 100 bzw. 200°C Prozesstemperatur sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

Nach dem ersten TMA-Puls bei 100 °C erscheinen im Bereich des C 1s- und Al 2p-Niveaus zusätzliche Signaturen. Das C 1s-Niveau nimmt an Intensität zu, ausgelöst durch Kohlenstoff in unterschiedlichen Verbindungen. Neben den vorhandenen Signalen durch Kohlenstoffverunreinigungen tritt im Bereich niedrigerer Bindungsenergie eine zusätzliche Schulter auf, die Al-CH<sub>x</sub>-Bindungen zugeordnet werden kann [24]. Das O 1s-Spektrum bleibt gemäß der Erwartung nach dem TMA-Puls unverändert. Das Maximum des Al 2p-Niveaus tritt bei 74,7 eV auf und entspricht damit oxidiertem Aluminium. Die genaue Zuordnung der chemischen Verbindung ist anhand des Al 2p-Signals jedoch nicht möglich. [26, 78, 63].

Durch den nachfolgenden H<sub>2</sub>O-Puls werden die Liganden von der Oberfläche entfernt. Dies wird daran deutlich, dass die Al-CH<sub>x</sub>-Schulter im C 1s-Spektrum bei niedriger Bindungsenergie verschwindet. Weiterhin vorhanden bleiben nur CH<sub>x</sub>-Beiträge. Das O 1s-Niveau nimmt an Intensität zu und verschiebt sich hin zu einer Bindungsenergie von 532,3 eV. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Veröffentlichungen von ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abgeschieden bei tiefen Temperaturen, das Al-OH-Bindungen enthält [63]. Im Al 2p-Niveau ist nur eine minimale Änderung zu erkennen. Dies entspricht einem vollständigen, ersten ALD-Zyklus. Metallisches Al, wie in [62] bei 72,8 eV oder mögliche Ag-Al-Bindungen, die entweder in Form einer verbreiterten Ag 3d-Signatur durch eine Verschiebung hin zu höherer Bindungsenergie oder durch eine Verschiebung des Al 2p-Signals auftreten würden, können an keiner Stelle identifiziert werden.

Die Spektren der 200 °C-Beschichtung weisen eindeutige Unterschiede im Vergleich zur 100 °C-Beschichtung auf. Nach dem TMA-Puls können im C 1s Niveau keine Al-CH<sub>x</sub>-Bindungen nachgewiesen werden. Das O 1s-Signal nimmt entgegen der Erwartung deutlich an Intensität zu, obwohl von außen kein Sauerstoff zugegeben wird. Eine Oxidation aufgrund von Kammerverunreinigungen kann mit Hilfe einer Vergleichsmessung ausgeschlossen werden. Das Ergebnis ist reproduzierbar und eine gleichzeitige Beschichtung und Auswertung der Si-Probe weist keine derartige Oxidation auf. Der nachfolgende H<sub>2</sub>O-Puls resultiert in keiner signifikanten Veränderung der Spektren. Das TMA ist daher schon vor dem H<sub>2</sub>O-Puls nahezu vollständig oxidiert. Mit einer Lage bei 531,8 eV kann das O 1s-Niveau oxidiertem Aluminium zugeordnet werden, das einen geringeren Anteil an Al-OH-Verbindungen enthält [63].

Das Al 2p-Niveau tritt bei 74,7 eV auf und zeigt eine sehr hohe Intensität. Im Vergleich zum 100 °C-Prozess besitzt es eine um einen Faktor von 1,8 erhöhte Intensität. Eine Korrelation der Al-Menge nach dem ersten Zyklus mit der Kohlenstoff- und/oder Sauerstoffverunreinigung der Probenoberfläche vor der Beschichtung kann nicht nachgewiesen werden.

Bei den untersuchten Ag-Proben liegt demnach für den ersten Zyklus für beide Prozesstemperaturen kein modellhaftes ALD-Wachstum vor. Die Reaktion von TMA mit der Ag-Oberfläche ist nicht auf vorhandene OH-Gruppen angewiesen, das TMA-Molekül kann sich auf der Oberfläche direkt zersetzen. Dort reagiert es mit den verbliebenen Adsorbaten. Des Weiteren erfolgt bei 200 °C die Oxidation des Metallpräkursors bereits vor dem zweiten Prozessschritt und eine Sättigung während der verwendeten Prozesszeit tritt nicht in gleichem Maße auf, wie im 100 °C-Prozess. Letzteres muss auf eine zusätzliche Sauerstoffzufuhr zurückzuführen sein, weil beide Proben vor der Messung eine vergleichbare Menge an Oberflächenverunreinigungen mitbringen und eine Verunreinigung von außen ausgeschlossen werden kann. Daher wird davon ausgegangen, dass der Sauerstoff aus dem Substrat kommt. Die Diffusion von Sauerstoff, der in Form von Verunreinigungen in der Ag-Schicht vorliegt, wird als Ursache für das erhöhte Wachstum bei 200 °C angenommen.

Ein verstärktes Wachstum von ALD-Schichten auf Metallsubstraten im Vergleich zu Siliziumsubstraten während der ersten Zyklen wurde zuvor auf Platin und Ruthenium beobachtet [148]. Ein Faktor der dazu beiträgt, ist der Metallcharakter des Substrats und der damit verbundene niedrige spezifische Widerstand. Es kommt zu einem Transfer der Elektronen des Metalls zu den chemisch adsorbierten Präkursormolekülen [148, 19]. Dadurch werden die Liganden des Moleküls entfernt, sodass die sterische Hinderung minimiert wird und weitere Präkursormoleküle auf der Oberfläche adsorbieren können.

Beim ALD-Wachstum von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ru beobachtet man eine höhere Wachstumsrate als beim Wachstum auf Pt, was auf eine zusätzliche Sauerstoffquelle zurückgeführt wird. Dabei diffundieren im Substrat eingebaute Sauerstoffatome an die Oberfläche. Im Vergleich zu anderen 4d Übergangsmetallen, vor allem zu Ru, weist Ag eine höhere Tendenz auf, Sauerstoff in der Schicht einzulagern [136]. Während in Ru erst ab einer Bedeckung der Oberfläche mit chemisorbierten Sauerstoff von über einer Monolage dessen Einbau auch in tieferliegenden Schichten (subsurface sites) thermodynamisch günstig wird, tritt dies für Ag schon bei einer Viertel Monolage auf. Die Bindungsenergie der eingelagerten Sauerstoffatome und damit ihre Stabilität sind in beiden Metallen vergleichbar. [136]. Daher kann von einem analogen Wachstumsmechanismus von ALD-Schichten auf Ag ausgegangen werden.

Nach [4] ist bei 200 °C die Sauerstoffdiffusion durch einkristalline Ag-Körner vernachlässigbar. Stattdessen dominiert bei niedrigen Temperaturen durch die geringere Aktivierungsenergie die Diffusion entlang Korngrenzen und entlang der Oberfläche den Transportprozess

[92]. Dies wird vor allem im Fall dünner, polykristalliner Schichten mit einem hohen, relativen Anteil an Korngrenzen relevant, wie sie hier vorliegen. Die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion entlang Korngrenzen liegt in etwa bei 40 – 60 % der nötigen Energie für Gitterdiffusion [102]. Diese tritt typischerweise oberhalb der Tammann Temperatur auf, die der Hälfte der Schmelztemperatur in Kelvin entspricht [143]. Für Silber, mit einer Schmelztemperatur von  $T_S = 961,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , liegt sie bei  $T_T = 368,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Damit ist für den hier betrachteten Temperaturbereich die Korngrenzendiffusion der dominierende Transportprozess in Ag.

Da ein Sauerstoffatom eine geringere Größe als ein Silberatom besitzt, ist bei Sauerstoffdiffusion durch Ag bei niedrigen Temperaturen von einem vergleichbaren Mechanismus auszugehen. Für Temperaturen unter  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Sauerstoffdiffusion entlang Pfaden geringen Widerstands vorherrschend [98]. Daher wird die Sauerstoffdiffusion entlang Korngrenzen als Sauerstoffquelle während der Adsorption von TMA auf Ag angenommen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der AFM-Messung aus Abschnitt 3.1.3 wird daher folgender Wachstumsmechanismus vorgeschlagen, wie in Abbildung 3.16 veranschaulicht. TMA kann auf der Ag-Oberfläche zu Methylaluminium und Methylresten dissoziieren. Diese Reaktion konnte bereits für andere katalytisch aktive Metalle wie Pt und Pd nachgewiesen werden [26, 41]. Die adsorbierten Methylaluminiumgruppen diffundieren entlang der Oberfläche [41] und können an Adsorbaten abreagieren. Das führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der Präkursormoleküle auf der Oberfläche bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

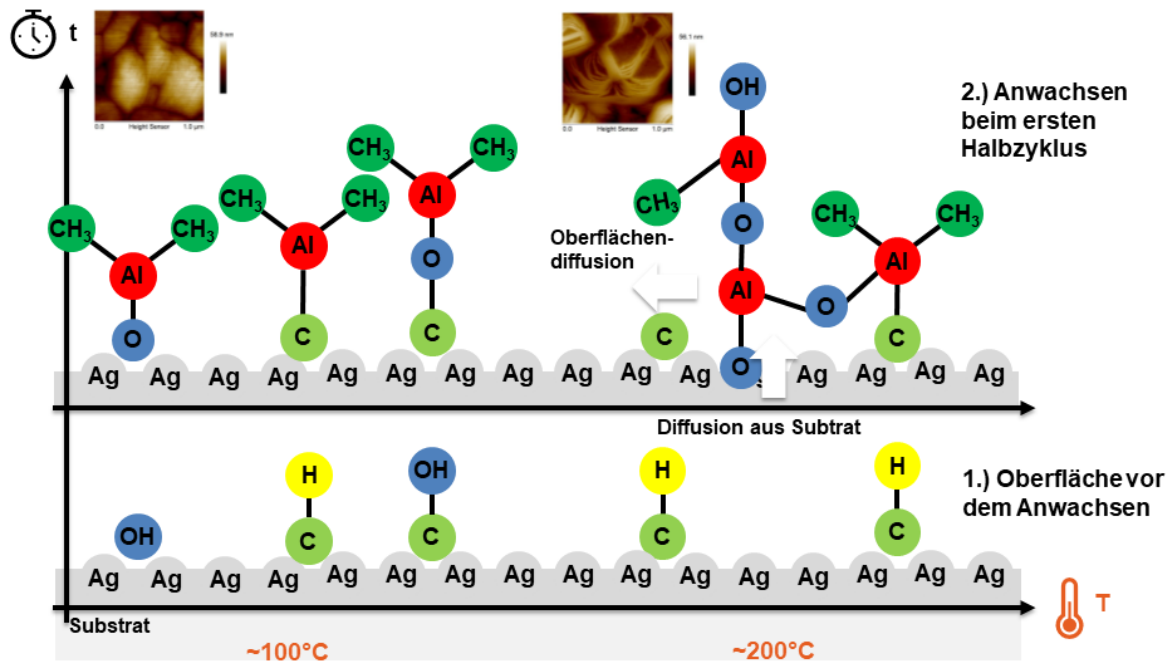
Mit steigenden Temperaturen nimmt die Sauerstoffdiffusion entlang von Korngrenzen zu, so dass dort die Methylaluminiumgruppen mit dem zusätzlich vorhandenen Sauerstoff reagieren können. An diesen Stellen findet damit das Schichtwachstum statt. Dies hat zu Folge, dass weitere Präkursormoleküle adsorbieren können und die Wachstumsrate steigt. Demzufolge wird vermutet, dass TMA auf den Facetten des Silbers bei hohen Temperaturen nicht stabil adsorbieren kann, was das beobachtete inselförmiges Wachstum zur Folge hat.

Ist die Oberfläche, wie in Abschnitt 3.1.4 gezeigt, durch eine zusätzliche Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  hingegen mit einer höheren Konzentration an OH-Gruppen bedeckt, können die TMA-Moleküle dort anbinden. In diesem Fall zeigt sich ein flächiges ALD-Wachstum auf der Oberfläche.

Das Ergebnis soll mit dem ALD-Wachstum auf einem nicht metallischen Substrat verglichen werden. Dazu erfolgt die Auswertung der XPS-Spektren des ersten Zyklus auf einer Si-Probe mit nativem  $\text{SiO}_2$  analog zu den bisherigen Betrachtungen. Das Si 2p-Rumpfniveauspektrum der Probe vor der Beschichtung ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

Das Si 2p-Niveau kann nach Abzug eines Shirley-Untergrunds mittels sechs Gauss-Lorentz-Summenfunktionen angepasst werden [119]. Die ersten beiden berücksichtigen die Spin-Bahn-



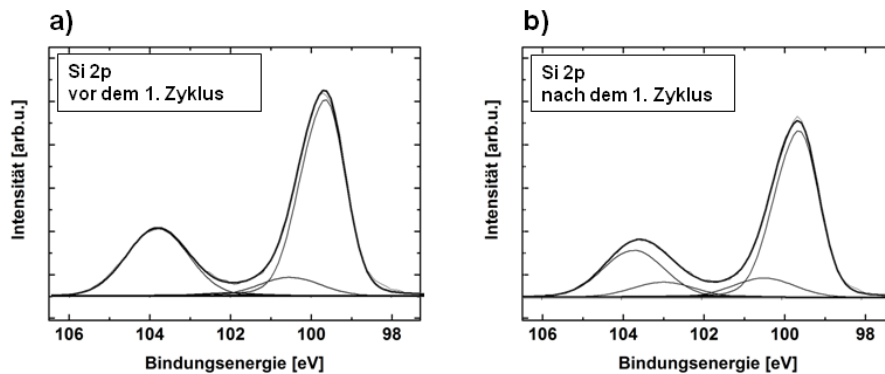


**Abbildung 3.16:** Vorgeschlagenes Wachstumsmodell von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Silber in Abhängigkeit der Temperatur.

Aufspaltung des metallischen  $\text{Si}^0$ -Signals, die aufgrund der geringen Bindungsenergie-differenz von 0,63 eV hier in Form einer einzigen asymmetrischen Linie bei 99,5 eV auftreten. Des Weiteren können generell drei Suboxide, nämlich  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $\text{Si}^+$ ),  $\text{SiO}$  ( $\text{Si}^{+2}$ ) sowie  $\text{Si}_2\text{O}_3$  ( $\text{Si}^{+3}$ ) und  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}^{+4}$ ) unterschieden werden. Das Spektrum weist vorwiegend  $\text{SiO}_2$  bei einer Bindungsenergie von 103,8 eV und einen kleinen Anteil an  $\text{Si}_2\text{O}$  um 100,5 eV auf. Andere Suboxide können nicht sicher nachgewiesen werden.

Der Ausgangszustand der Rumpfniveaus O 1s, C 1s, Al 2p und Si 2p sowie die die beiden Schritte des ersten Zyklus sind in Abbildung 3.18 abgebildet. Das Sauerstoffsignal tritt in Form eines breiten, symmetrischen Signals bei 533,3 eV auf, das sowohl durch Siliziumoxide als auch durch sauerstoffhaltige Kohlenstoffverunreinigungen ausgelöst wird. Daher weist das stark ausgeprägte, asymmetrische C 1s-Signal um 285,7 eV neben C-H auch C-O-Verbindungen auf. Die Sauerstoffkonzentration des Probenvolumens beträgt 41 at.%, die Kohlenstoffkonzentration 27 at.%

Nach dem ersten TMA-Puls wird das Si 2p-Signal durch die Bedeckung mit adsorbierten-Präkursor-molekülen gedämpft. Dafür tritt eine neue Signatur im Bereich von 103,0 eV auf, die als Aluminiumsilikat interpretiert werden kann [61]. Das O 1s-Niveau wird aufgrund der Bedeckung gedämpft und verschiebt sich hin zu niedrigerer Bindungsenergie, was die Bil-



**Abbildung 3.17:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ ) Spektren der Rumpfniveaus Si 2p einer Si-Probe (a) vor der Abscheidung und (b) nach dem ersten ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklus, abgeschieden bei 200 °C. Die Anpassung der Signale erfolgte mit Gauss-Lorentz-Summenfunktionen.

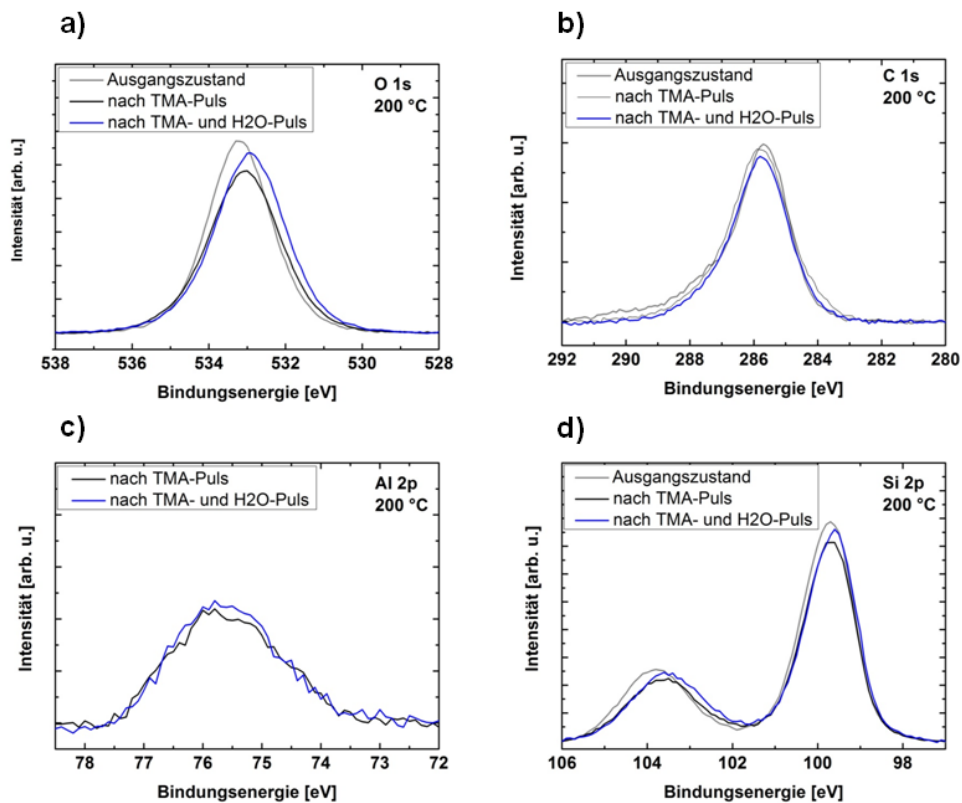
derung von Aluminiumsilikaten bestätigt. Das Spektrum des C 1s-Niveaus zeigt, wie auch das Spektrum des TMA-Pulses bei 100 °C auf Ag, eine leicht Schulter bei niedriger Bindungsenergie, die  $\text{Al-CH}_x$ -Bindungen zugeordnet werden kann. Das Al 2p-Niveau liegt bei 75,6 eV und damit bei einer um 0,9 eV höheren Bindungsenergie als auf Ag. Dies kann ebenfalls auf das Auftreten von Aluminiumsilikaten zurückgeführt werden.

Durch den darauffolgenden  $\text{H}_2\text{-O}$ -Puls wird das O 1s Niveau verstärkt und um 0,1 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Die Schulter bei niedriger Bindungsenergie im C 1s-Niveau verschwindet, während die Si 2p- und die Al 2p-Signatur nahezu unverändert bleiben. Die genauere Bestimmung der Aluminiumoxidverbindungen ist jedoch nicht möglich.

Nach der Auswertung des ersten Zyklus erfolgt die Charakterisierung weiterer 20 Zyklen auf der Silberoberfläche, wie in Abbildung 3.19 dargestellt.

Die hierfür verwendete 200 °C-Probe weist eine ungewöhnlich hohe Kohlenstoffkonzentration nach dem Temperaturstabilisierungsschritt auf. Diese gleicht sich bereits nach dem ersten Zyklus dem Wert der bisher untersuchten 200 °C-Probe an. Daher wird vermutet, dass es sich um Kohlenstoffverunreinigungen durch das Aufheizen der Prozesskammer handelt, die sich vor dem ersten TMA-Puls wieder gelöst haben. Nach 20 Zyklen liegt ein nahezu symmetrisches C 1s-Niveau im Bereich von 285,2 eV vor.

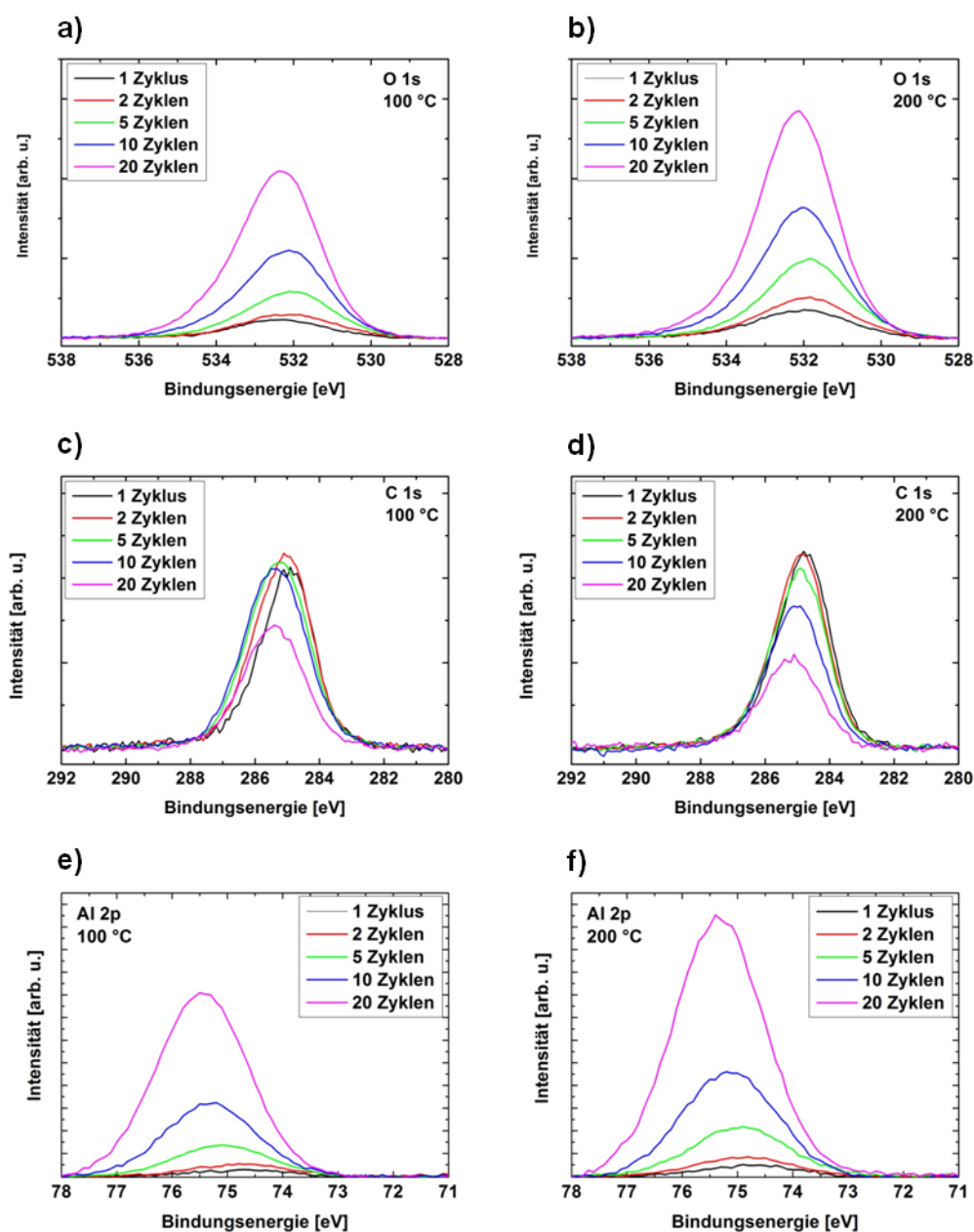
Das Kohlenstoffsignal wird beim 100 °C-Prozess nur langsam gedämpft, was auf einen verstärkten Einbau von Kohlenstoffverbindungen in der Schicht schließen lässt, wie für niedrige Temperaturen erwartet. Nach 20 Zyklen liegt es bei 285,4 eV und ist um einen Faktor von 1,6 ausgeprägter als das Signal beim 200 °C-Prozess.



**Abbildung 3.18:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ ) Spektren der Rumpfniveaus O 1s (a), C 1s (b), Al 2p (c) und Si 2p (d) einer Si-Probe des ersten ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklus, abgeschieden bei 200 °C.

Das Sauerstoffsignal liegt nach 20 Zyklen bei beiden Abscheidetemperaturen bei 532,2 eV, das Al 2p-Niveau bei 75,4 eV (200 °C) bzw. 75,5 eV (100 °C). Die Position der Ag 3d-Linie bleibt dabei unverändert, sie wird lediglich gedämpft. Alle Signale mit Ausnahme des Ag 3d-Niveau verschieben sich demnach mit zunehmender Schichtdicke in Richtung höherer Bindungsenergie, was auf eine Aufladung der Probe zurückgeführt werden kann.

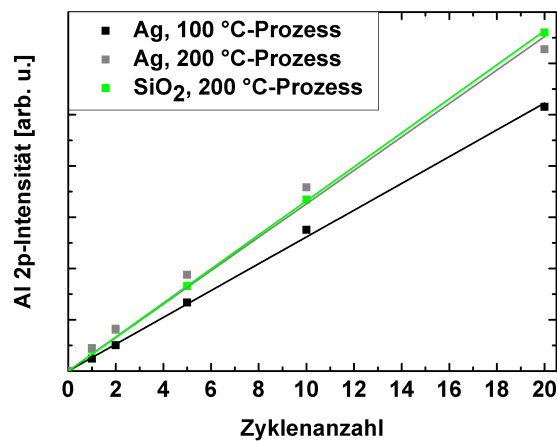
In Abbildung 3.20 ist die Al 2p-Intensität der ersten 20 Zyklen für die beiden Prozesstemperaturen auf Ag und für 200 °C auf Si aufgetragen. Der 100 °C-Prozess auf Ag zeigt ein nahezu lineares Ansteigen mit der Zyklenanzahl. Eine Verstärkung oder Verzögerung während der ersten Zyklen ist nicht zu erkennen. Hingegen weist der 200 °C-Prozess auf Ag eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten auf, wie anhand der Geraden zu erkennen ist. Innerhalb der ersten 5 Zyklen ist das Wachstum im Vergleich zum 100 °C-Prozess deutlich verstärkt. Nach weiteren Zyklen lässt dieser Effekt jedoch nach. Während die Intensität des ersten Zyklus bei 200 °C dem 1,8-fachen der 100 °C-Intensität entspricht, geht dieser Fak-



**Abbildung 3.19:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ ) Spektren der Rumpfniveaus O 1s, C 1s und Al 2p einer Ag-Probe der ersten 20 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklen, abgeschieden bei 100 bzw. 200 °C.

tor nach weiteren Zyklen zurück. Dies stützt die Hypothese, dass das verstärkte Wachstum des 200 °C-Prozesses vom Ag-Substrat ausgelöst wird, da der Effekt mit zunehmender ALD-Schichtdicke und damit dem abnehmenden Einfluss des Silbers abnimmt. Nach 10 Zyklen liegt eine nahezu identische Wachstumsrate für beide Prozesstemperaturen vor.

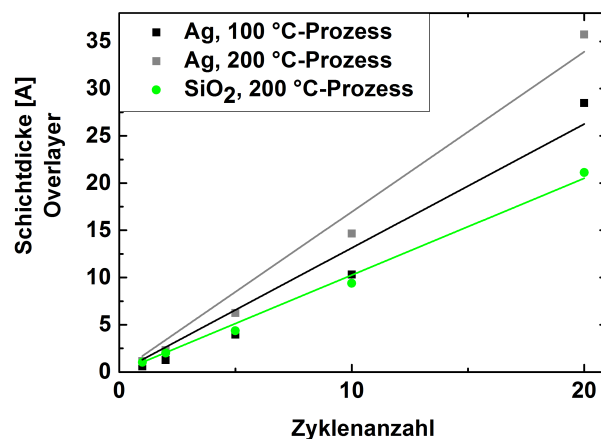
Auf der Si-Probe liegt ein lineares Wachstum des ALD-Prozesses bei 200 °C vor. Die Intensität des Al 2p-Signals liegt beim ersten Zyklus etwas unterhalb der des 200 °C-Prozesses auf Ag, jedoch deutlich über dem des 100 °C-Prozesses auf Ag. Die weitere Zunahme erfolgt linear, sodass nach 20 Zyklen eine höhere Intensität gegenüber Ag auftritt. Die Zersetzungsreaktion der TMA-Moleküle auf der Ag-Oberfläche führt daher zu einer geringeren Wachstumsrate als die ALD-Reaktion auf Si.



**Abbildung 3.20:** Al 2p-Intensität (XPS) der ersten 20 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklen auf Silber, abgeschlossen bei 100 und 200 °C und auf Silizium bei 200 °C.

Zusätzlich erfolgt die Auswertung der Wachstumsrate anhand der *overlayer*-Methode über die Zunahme des Al 2p-Signals und die gleichzeitige Dämpfung des Ag 3d-Signals. Darüber lässt sich die Schichtdicke der Bedeckung gemäß Gleichung 2.20 ermitteln. Die Gleichung gilt jedoch nur für eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit einem homogenen Material. Hier liegen jedoch zusätzliche kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Verunreinigungen, sowie eine ungleichmäßige Bedeckung der 200 °C-Probe vor. Die Werte können daher nur für eine grobe Abschätzung herangezogen werden. Für die Rechnung wird eine mittlere freie Weglänge der Photoelektronen des Al 2p und Si 2p-Niveaus von 23,6 Å sowie des Ag 3d-Niveaus von 27,0 Å in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angenommen, die mittels des Programms QUASES-IMFP-TPP2M bestimmt werden kann [137]. Diese Auswertung ergibt die in Abbildung 3.21 dargestellte Schichtdicke. Für den ersten Zyklus folgt daraus auf Ag eine Schichtdicke von 0,6 Å bei 100 °C bzw. von 1,2 Å bei 200 °C sowie auf Si von 1,0 Å bei 200 °C. In das Resultat geht das Verhält-

nis von Schicht- zu Substratintensität direkt ein. Daher nimmt die Dicke der Schicht beim 200 °C-Prozess auf Ag stärker mit der Zyklenanzahl zu, da nicht nur die Al-Intensität zunimmt, sondern auch gleichzeitig die Substratintensität aufgrund der unvollständigen Bedeckung weniger gedämpft wird. Auf der Si-Probe ergibt sich ein lineares Wachstum mit einer Schichtdickenzunahme von  $1,0 \text{ \AA} / \text{Zyklus}$ . Für diese Messung ist das Modell besonders zuverlässig, da die Annahme einer vergleichbaren mittleren freien Weglängen für die Si 2p- und Al 2p-Photoelektronen gut zutrifft.

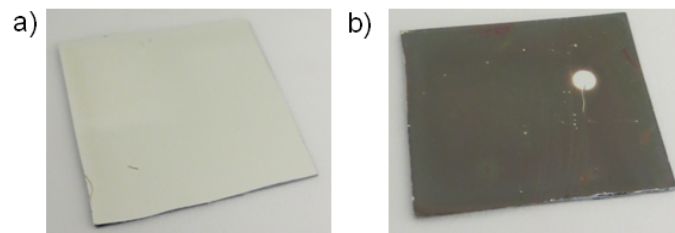


**Abbildung 3.21:** Schichtdicke der ersten 20 ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zyklen auf Silber, abgeschieden bei 100 und 200 °C und auf Silizium bei 200 °C, ausgewertet über die Ag 3d- und Al 2p-Intensität (XPS).

### 3.1.6 Vergleich von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ auf Silber

Nach den bisher gezeigten Erkenntnissen über das Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Silber stellt sich die Frage, wie ein anderer ALD-Präkursor auf Ag reagiert. Dazu wurde  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mittels TBTEMT und  $\text{H}_2\text{O}$  auf Ag-Proben bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 100 und 250 °C abgeschieden. Die Wachstumsrate des ALD-Prozesses mit TBTEMT hängt von der Prozessstemperatur ab. 100 ALD-Zyklen auf Si-Testwafern resultieren in einer Schichtdicke von 11 nm bei niedriger Abscheidetemperatur bzw. 7 nm bei hoher Abscheidetemperatur.

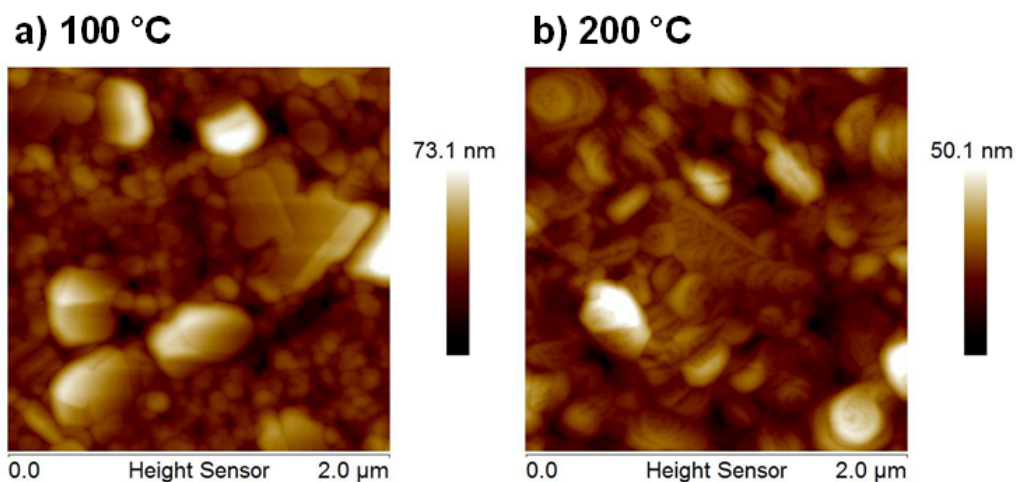
Analog zu Abschnitt 3.1.2 wurden die Beschichtungen zum Test auf ihre schützende Wirkung einer Ozonbehandlung unterzogen. Hierfür wurden Ag-Proben mit einer Größe von ca.  $1 \times 1 \text{ cm}$  mit jeweils 100 Zyklen ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  beschichtet. Abbildung 3.22 zeigt das Ergebnis für zwei Temperaturen nach dem Ozontest. Die Probe in Teil a) mit einer 110 °C-Beschichtung



**Abbildung 3.22:** Optische Erscheinung einer 1 x 1 cm Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (a) bei 100 °C abgeschieden und (b) bei 200 °C nach einer Ozonbehandlung. Die Probe mit der Niedertemperatur-ALD-Schicht zeigt keine Oxidation, während die Probe mit der 200 °C-ALD-Schicht deutliche Verfärbungen aufweist.

weist keine Oxidation auf. Hingegen zeigt die Probe in Teil b), die eine bei 200 °C abgeschiedene Barrierschicht besitzt, eine deutliche Verfärbung. In dieser Hinsicht zeigt sich kein Unterschied zwischen den beiden ALD-Präkursoren TMA und TBTEMT.

Auch die Morphologie der nach der Beschichtung resultierenden Proben wurde mittels AFM untersucht. Das AFM-Bild in Abbildung 3.23 zeigt die Oberflächenstruktur von Ag-Proben mit 100 Zyklen ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bei unterschiedlichen Temperaturen. In Bildbereich a) ist eine 110 °C Beschichtung gezeigt, die nur die Struktur der Ag-Oberfläche erkennen lässt. Im Gegensatz dazu weist Teilbild b) mit einer 200 °C-Beschichtung deutliche Strukturen an Korngrenzen und Defekten auf. Für Temperaturen von 140 bis 250 °C kann für TBTEMT ein gleichartiges Wachstum wie für TMA belegt werden.



**Abbildung 3.23:** AFM-Bild einer Ag-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , abgeschieden bei (a) 100 (a) bzw. (b) 200 °C.

## 3.2 Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Gold

### 3.2.1 Grundlegende Eigenschaften von Gold

Gold weist, als edelstes aller Metalle, eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion auf [47]. Darüber hinaus kann es aufgrund seines geringen spezifischen Widerstands von  $2,35 \mu\Omega \text{ cm}$  [91] als Kontakt- und Stromtragschicht eingesetzt werden.

Bei einer Beschichtung von Goldoberflächen erweist sich die geringe chemische Aktivität jedoch als nachteilig. Es kann zu einem verzögertem Anwachsen oder einer schlechten Haftung der Schicht auf dem Metall kommen. Um Au in einen hydrophilen Zustand zu versetzen, kann Ozon [113, 99] oder ein Sauerstoffplasma [84, 67] eingesetzt werden. Eine Ozonumgebung bei Raumtemperatur führt zur Adsorption von atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche [113]. Die Anwendung eines RF- $\text{O}_2$ -Plasmas bewirkt die Ausbildung einer  $\text{Au}_2\text{O}_3$ -Schicht und eine Änderung der Morphologie. Anstelle der vorwiegend (111)-orientierten Facetten einer Goldschicht treten ungeordnete Strukturen auf [67].

Im Folgenden wird daher eine ALD-Beschichtung mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln untersucht.

### 3.2.2 Beurteilung der Barriereigenschaften von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Gold

Die Beurteilung der Barriereigenschaften der ALD-Schicht auf Gold gegenüber Ozon ist nicht analog zur Ozonbehandlung auf Ag in Abschnitt 3.2.2 möglich, da diese keine sichtbare Reaktion zu Folge hat. Au bietet allerdings aufgrund seines modellhaften Anwachsverhaltens der ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, das im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ein optimales System um die Stabilität gegenüber Feuchte zu testen. Dies lässt sich mittels einer nasschemischen Reaktion simulieren.

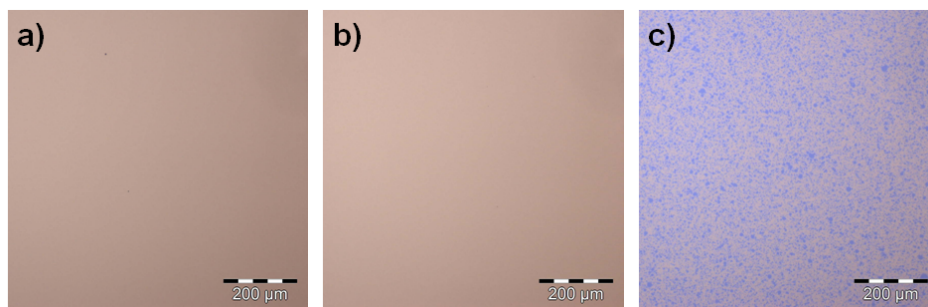
Als Proben wurden 100 nm Au-Schichten mit einer 10 nm Ti-Schicht zur Haftvermittlung auf Si-Wafern abgeschieden, um die schwach Haftung von Au auf der nativen Oxidschicht eines Si-Wafers zu kompensieren. Die Proben wurden mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100 bzw. 250 °C sowie mit  $\text{O}_3$  bei 250 °C beschichtet. Eine Bestimmung der Schichtdicke auf dem Metallsubstrat mittels Ellipsometrie ergab für den 250 °C- $\text{H}_2\text{O}$ - sowie den  $\text{O}_3$ -Prozess 10 nm und für den 100 °C- $\text{H}_2\text{O}$ -Prozess 11 nm.

Eine Reaktion von Au wurde mittels einer cyanidischen Ätze für Gold hervorgerufen. Die leicht basische Lösung neigt dazu, in kleinste Defekte zu kriechen und eignet sich damit um



die Effektivität einer Barrierschicht zu testen. Einer Reaktion dieser mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird nicht erwartet.

Ein möglicher Angriff der beschichteten Au-Proben nach einer Minute in der Ätzlösung kann mit Lichtmikroskopaufnahmen ausgewertet werden, wie in Abbildung 3.24 dargestellt. Die Probe in Bild 3.24 a) wurde bei 250 °C mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Prozess beschichtet und weist keine Schädigung der Oberfläche auf. Ebenso zeigt die Probe in 3.24 b) mit der 250 °C  $\text{O}_3$ -Beschichtung keine Reaktion. Hingegen ist in 3.24 c), der bei 100 °C mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Prozess beschichteten Probe, eine deutlicher Angriff der Au-Schicht zu sehen. Die Oberfläche zeigt punktförmige Defekte auf. Diese können dadurch entstehen, dass die Ätzlösung entlang von Poren und Defekten in der Schicht kriecht und diese dabei vergrößert. Auch die geringere Dichte sowie der höhere Anteil an OH-Gruppen in der Schicht, die bei niedrigerer Temperatur abgeschieden wurde, trägt dazu bei. Demnach weist die Temperaturabhängigkeit die erwartete Tendenz auf, dass ALD-Beschichtungen mit niedrigen Abscheidetemperaturen eine schlechtere Barriere Wirkung aufweisen. Bei einer Beschichtungstemperatur von 250 °C liegt eine perfekte Barrierschicht vor.

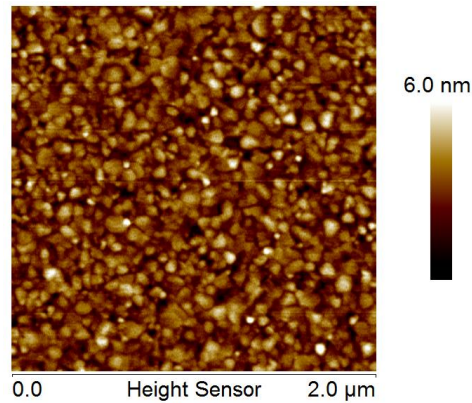


**Abbildung 3.24:** Lichtmikroskopaufnahmen einer 1 x 1 cm Au-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach 1 Minute in einer cyanidischen Goldätze. ALD-Schichten mit einer Abscheidetemperatur von 250 °C und  $\text{H}_2\text{O}$  (a) bzw.  $\text{O}_3$  (b) als Oxidationsmittel können die Au-Schicht gegen die Ätzlösung kapseln. Wurde die Schicht (c) mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100 °C abgeschiedenen zeigt die Probe eine deutliche Schädigung auf.

### 3.2.3 Morphologische Untersuchungen von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Gold

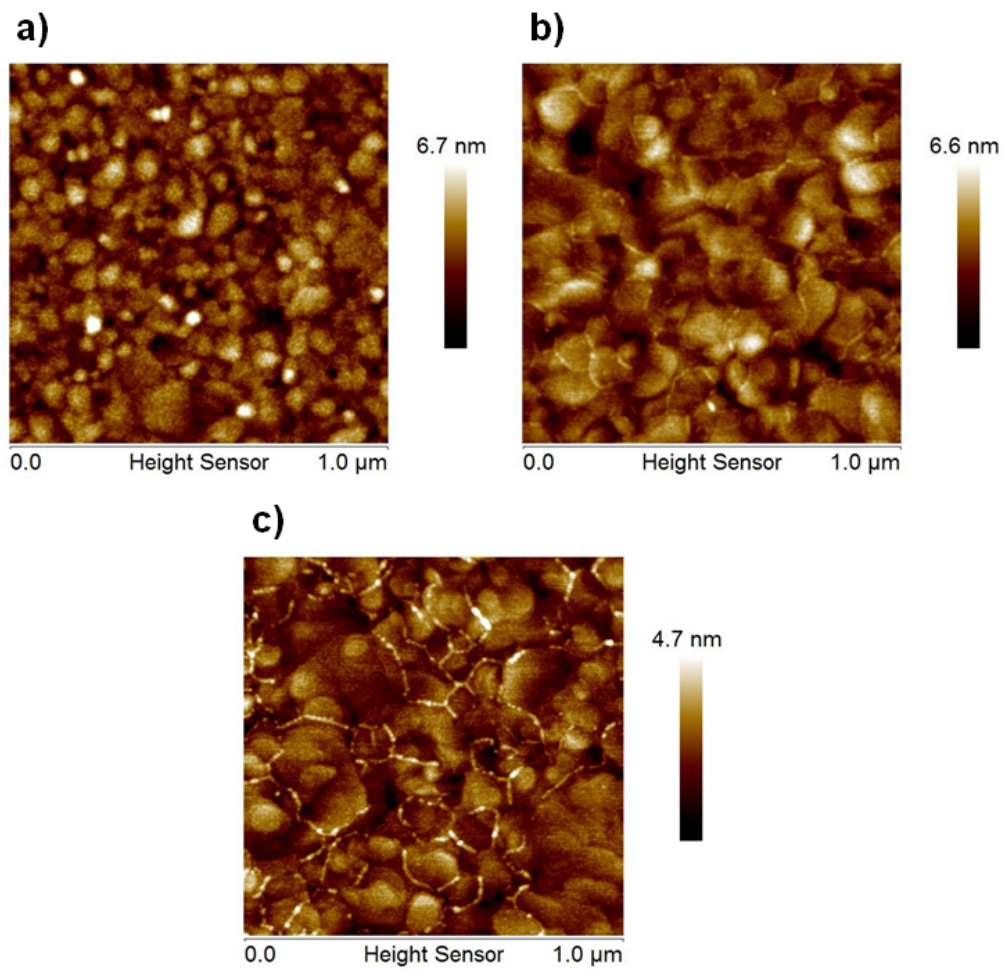
Die Morphologie einer Goldschicht mit einer Dicke von 100 nm, abgeschieden mittels Elektronenstrahlverdampfens, ist in Form eines 2 x 2  $\mu\text{m}$  AFM-Bilds in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Auswertung der Rauigkeit in diesem Bereich ergibt eine RMS-Rauigkeit von 0,9 nm. Es fällt eine regelmäßige Verteilung der Korngrößen auf, die im Bereich von 50 - 100 nm liegen. Eine Temperaturbehandlung bei 250 °C für 30 Minuten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre führt zu

einer RMS-Rauigkeit von 0,8 nm und die Korngröße liegt nach wie vor in einem ähnlichen Bereich zwischen 50 und 150 nm. Bis zu einer Temperatur von 400 °C wird kein erhebliches Kornwachstum erwartet [58].



**Abbildung 3.25:** AFM-Aufnahme einer Au-Probe direkt nach der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfens.

Die Au-Proben werden nach der Abscheidung mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100 °C und mit  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{O}_3$  als Präkursor bei 250 °C beschichtet. AFM-Bilder der daraus resultierenden Oberflächenmorphologie sind in Abbildung 3.26 dargestellt. Nach der Beschichtung mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100 °C ist keine Änderung der Oberfläche zu erkennen. Die Probe mit der 250 °C-Schicht weist aufgrund der Abscheidetemperatur etwas vergrößerte Goldkörner auf. Sowohl die Beschichtung mit  $\text{H}_2\text{O}$  als auch verstärkt die Beschichtung mit Ozon zeigen Signaturen entlang Korngrenzen. Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass eine flächige Beschichtung bei diesen Temperaturen vorliegt. Daher können diese Strukturen als zusätzliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gedeutet werden. Daher können die Strukturen analog zum ALD-Wachstum auf Ag aus Abschnitt 3.1 als Bereiche mit geringfügig verstärktem Wachstum angenommen werden.

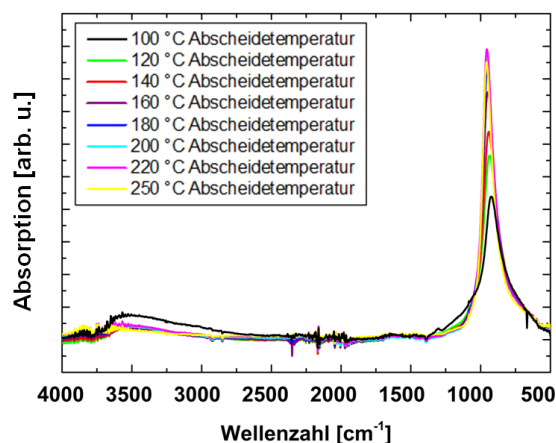


**Abbildung 3.26:** AFM-Aufnahmen einer Au-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei (a) 100 °C bzw. (b) 250 °C mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie (c) 250 °C mit TMA und  $\text{O}_3$ . Es zeigt sich kein Hinweis auf ein unvollständige Bedeckung der Au-Probe.

### 3.2.4 Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Gold

Anhand von des Infrarotspektrums soll die chemische Struktur der ALD-Schichten auf Gold ausgewertet werden.

Das Absorptionsspektrum von 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$ , auf Gold ist in Abbildung 3.27 für Temperaturen von 100 °C bis 250 °C dargestellt. Die Graphik zeigt ein Differenzspektrum, für dessen Referenzmessung eine unbeschichtete Au-Probe verwendet wurde. Analog zu Kapitel 3.1.4 kann die Absorptionsbande unter  $1200\text{ cm}^{-1}$  als Al-O-Streckschwingung und diejenige bei  $2700 - 3700\text{ cm}^{-1}$  als Hydroxyl-Streckschwingung identifiziert werden. Mit zunehmender Abscheidetemperatur tritt eine Verringerung der OH-Konzentration auf. Dies lässt sich zum einen durch die sukzessive Verminderung der Absorption über den Bereich von  $2700$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Vor allem die Intensität über den Bereich von  $2700$ - $3200\text{ cm}^{-1}$  kann über  $200\text{ °C}$  nicht mehr nachgewiesen werden.



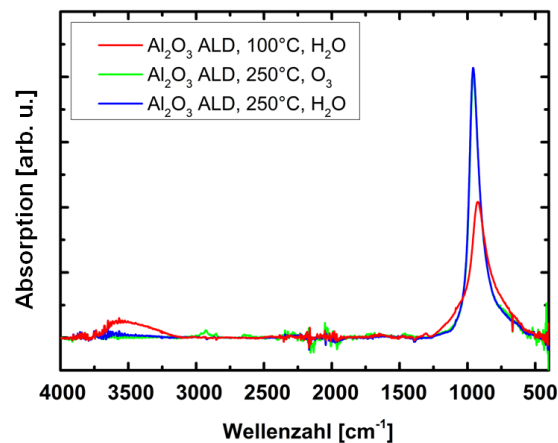
**Abbildung 3.27:** IR-Spektrum einer Au-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 bis 250 °C. Al-O-Bindungen treten in einem breiten Bereich unterhalb von  $1200\text{ cm}^{-1}$ , OH-Bindungen zwischen  $2700$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Zum anderen reduziert sich die Al-OH-Schulter im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  und kann ab einer Temperatur von  $120\text{ °C}$  nicht mehr detektiert werden. Die Position des Maximums der Absorption im Bereich zwischen  $500$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  hängt ebenfalls von der Temperatur ab. Sie verschiebt sich über den zunehmenden Temperaturbereich von  $923\text{ cm}^{-1}$  auf  $958\text{ cm}^{-1}$ . Gleichzeitig nimmt die Höhe der Bande zu, bis sie bei ca.  $200\text{ °C}$  sättigt. Eine höhere Intensität der Absorptionsbande kann entweder auf eine zunehmende Schichtdicke oder auf eine

geordnetere Schicht hinweisen. Da sich die Breite der Signatur mit zunehmender Temperatur reduziert und ab 200 °C ebenfalls in Sättigung geht, weist dies darauf hin, dass die Schicht bei höherer Abscheidetemperatur organisierter ist.

Diese Analyse zeigt, dass sich die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Temperatur über den untersuchten Temperaturbereich in drei Abschnitte gliedern lässt: unterhalb von 120 °C werden nachweisbare Mengen von Al-OH-Bindungen und  $\text{H}_2\text{O}$  in die Schicht eingebaut. Mit steigender Temperatur von 120 - 200 °C lässt sich kein molekulares Wasser in der Schicht nachweisen und die Menge der OH-Gruppen nimmt kontinuierlich ab. Zwischen 200 und 250 °C treten keine nennenswerten Schichtänderungen auf. In diesem Bereich liegen Hydroxylgruppen nur geringe Konzentrationen vor und die Schicht ist in einem geordneteren Zustand.

Der Einfluss des Oxidationsmittels auf die Schichteigenschaften ist in Abbildung 3.28 dargestellt. Wird Ozon anstelle von Wasser als Präkursor des ALD-Prozesses bei 250 °C eingesetzt, unterscheidet sich das IR-Spektrum der beiden Proben nicht nennenswert. Ein Hinweis auf eine Oxidation der Goldoberfläche durch  $\text{O}_3$  kann nicht gefunden werden.  $\text{Au}_2\text{O}_3$  würde eine Absorptionsbande bei  $646\text{ cm}^{-1}$  aufgrund von Au-O Streckschwingungen und die dazugehörige Harmonische bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  aufweisen [84]. Beide ALD-Schichten, abgeschieden mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{O}_3$  bei 250 °C, weisen kaum OH-Bindungen auf und eignen sich damit gleichermaßen für die Anwendung als Barriere-Schicht.



**Abbildung 3.28:** IR-Spektrum einer Au-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  und bei 250 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{O}_3$  als Oxidationsmittel. Die beiden Spektren der 250 °C-Prozesse zeigen keine nennenswerten Unterschiede.

## 3.3 Wachstum von ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Platin

### 3.3.1 Grundlegende Eigenschaften von Platin

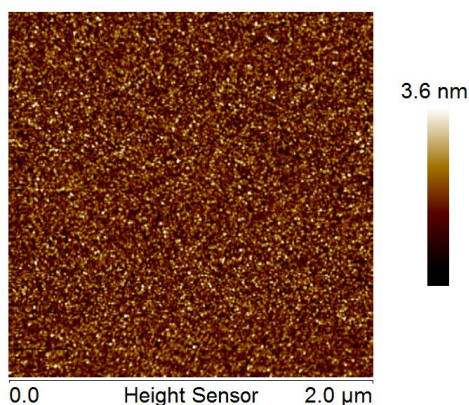
Als Edelmetall besitzt Platin eine gute Stabilität gegenüber Korrosion und wird industriell als Elektrodenmaterial, vor allem in der Silizium-basierten Technologie, eingesetzt [18, 31]. Ebenso wie bei Gold kann es aufgrund seiner chemischen Inaktivität bei Beschichtung zu Anwachs- oder Haftungsproblemen kommen. Daher werden in diesem Abschnitt das Anwachsverhalten von ALD-Schichten auf Platin sowie mögliche Vorbehandlungen betrachtet.

Wird eine Platin-Oberfläche einer Ozonbehandlung ausgesetzt, führt dies zur Entstehung von chemisorbierten Sauerstoff-Adatomen bis zu einer Bedeckung von einer Monolage. Bei sehr hohen Konzentrationen können sich darüber hinaus auch PtO<sub>x</sub>-Partikel ausbilden [114]. Unter Anwendung eines O<sub>2</sub>-Plasmas entsteht PtO<sub>2</sub>, das bei Kontakt mit Atmosphäre von einer zusätzlich Pt(OH)<sub>y≈2</sub>-Schicht bedeckt wird [14]. Eine Plasmavorbehandlung der Pt-Oberfläche könnte damit einen geeigneten Ausgangspunkt für eine ALD-Beschichtung bieten.

### 3.3.2 Morphologische Untersuchungen von ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Platin

Die Morphologie einer Platinschicht abgeschieden mittels Elektronenstrahlverdampfens mit einer Dicke von 50 nm auf einem Si-Wafer ist anhand eines 2 x 2 μm AFM-Bilds in Abbildung 3.29 dargestellt. Es zeigt eine gleichmäßige Verteilung von Körnern mit einer Größe im Bereich von bis zu einigen 10 nm und ein RMS-Rauigkeit von 0,5 nm kann daraus ausgewertet werden. Dieses Ergebnis entspricht bisheriger Untersuchungen zur Morphologie von einer 100 nm gesputterten Pt-Schicht auf einem Si-Wafer [77]. Die Temperaturbelastung während der ALD-Beschichtung hat keinen Einfluss auf die Schicht, da bis zu einer Temperatur von 300 °C kaum eine Veränderung in der Morphologie von Pt auftritt [115].

Aufgrund der kleinen Korngröße werden die weiteren Bilder über einem Bereich von 1 x 1 μm aufgenommen. Abbildung 3.30 zeigt die Oberfläche einer Pt-Probe mit 100 Zyklen ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden bei 100 bzw. 250 °C mit H<sub>2</sub>O sowie 250 °C mit O<sub>3</sub>. Mittels Ellipsometrie wurde die Schichtdicke der ALD-Schicht auf Pt bestimmt zu 11 nm für den 250 °C-H<sub>2</sub>O-Prozess und 9 nm für den 250 °C-H<sub>2</sub>O- sowie O<sub>3</sub>-Prozess. Die beiden unterschiedlichen Prozesstemperaturen während des H<sub>2</sub>O-Prozesses führen zu keinem messbaren Unterschied in der Morphologie der Probe. Auch der Prekursor O<sub>3</sub> bewirkt keine bedeutende Veränderung der Oberflächentopografie. Es kann damit kein Hinweis auf ein nicht ideales ALD-Wachstum



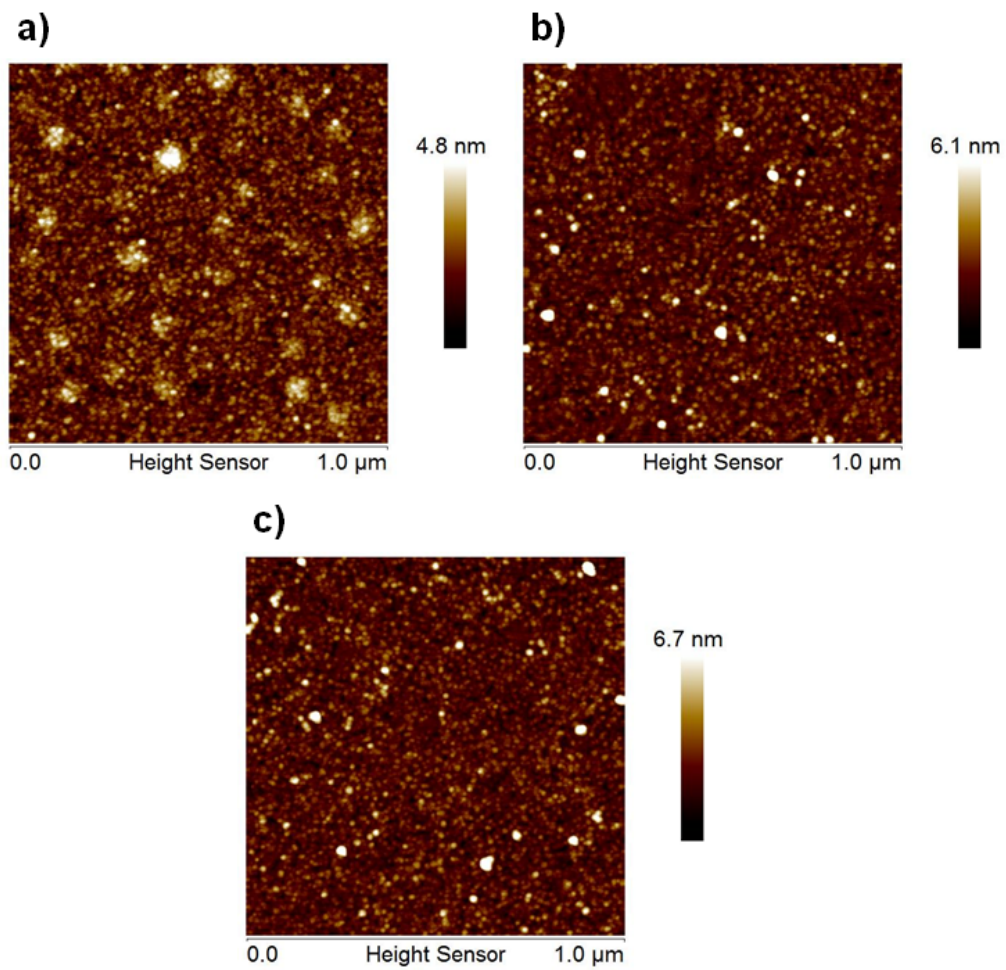
**Abbildung 3.29:** AFM-Aufnahme einer Pt-Probe direkt nach der Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfens.

gefunden werden, sodass von einem flächigen Wachstum von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt auszugehen ist.

### 3.3.3 Untersuchungen der chemischen Struktur von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Platin

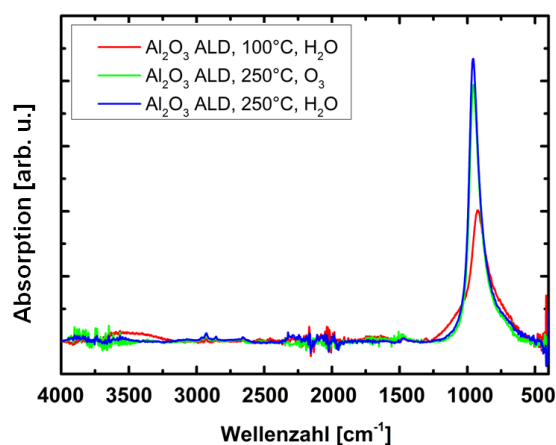
Die chemischen Verbindungen in der ALD-Schicht und an der Platinoberfläche wurde mittels FTIR-Messungen ausgewertet. Der Einfluss der Temperatur und des Oxidationsmittels auf die Schichteigenschaften ist in Abbildung 3.31 dargestellt. Analog zu den Ergebnissen auf Ag und Au liegen in dem Bereich unter  $1200\text{ cm}^{-1}$  die Al-O-Absorptionsbande und bei  $2700 - 3700\text{ cm}^{-1}$  die Hydroxyl-Absorptionsbande. Mit zunehmender Abscheidetemperatur tritt eine Verringerung der OH-Konzentration und eine abnehmende Breite sowie eine steigende Intensität der Al-O-Mode auf. Die IR-Spektren der Schichten, die mit Ozon oder Wasser als ALD-Präkursor bei  $250\text{ °C}$  abgeschieden wurden, unterscheiden sich kaum voneinander.

Eine Oxidation der Platinoberfläche durch  $\text{O}_3$  in Form von Pt-O-Absorptionsbanden bei  $620 - 630\text{ cm}^{-1}$  und um  $670\text{ cm}^{-1}$  [86] kann nicht nachgewiesen werden. Um eine optimale Barrierschicht auf Pt abzuschneiden, kann daher der ALD-Prozess bei  $250\text{ °C}$  gleichermaßen mit Wasser so wie mit Ozon durchgeführt werden.



**Abbildung 3.30:** AFM-Aufnahmen einer Pt-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei a) 100 bzw. b) 250 °C mit TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie c) 250 °C mit TMA und  $\text{O}_3$ . Die Schichten weisen keine Veränderungen in der Morphologie auf.





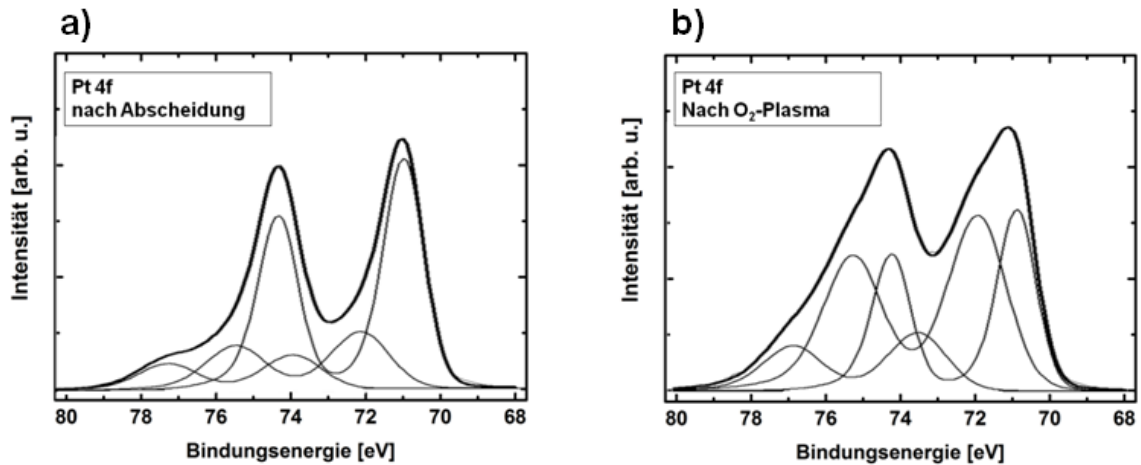
**Abbildung 3.31:** IR-Spektrum einer Pt-Probe mit 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  und bei 250 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{O}_3$  als Oxidationsmittel. Die beiden Spektren der 250 °C-Prozesse zeigen nur marginale Unterschiede.

### 3.3.4 Untersuchungen des ersten Wachstumszyklus von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Platin

Mittels ex-situ XPS wurde die Pt-Oberfläche vor der Beschichtung und nach einem ersten TMA-Puls charakterisiert. Um einen möglichen positiven Einfluss einer Vorbehandlung zu verifizieren, wurde zum Vergleich eine weitere Pt-Probe vor der TMA-Beschichtung für 1 Minute einem  $\text{O}_2$ -Plasma ausgesetzt.

Abbildung 3.32 stellt die Rumpfniveauspektren Pt 4f der beiden Pt-Proben vor der Beschichtung dar. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Probe ohne bzw. mit Plasma-Vorbehandlung. Das Pt 4f-Signal kann mit drei Kurven entfaltet werden [51, 77, 14], für die asymmetrische Gauß-Lorentz-Summenfunktionen verwendet werden können. Der Lorentz-Anteil ist für alle Kurven gleichgesetzt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung wurde in Form einer festen Verschiebung zwischen dem Pt  $4f_{5/2}$ - und dem P  $4f_{7/2}$ -Zentrum von 3,35 eV berücksichtigt. Zusätzlich wurde für metallische und oxidische Zustände jeweils die gleiche Halbwertsbreite (FWHM) verwendet.

Die unbehandelte Probe zeigt metallisches sowie oxidiertes Platin. Das Signal bei 71,0 eV kann metallischem Pt zugeordnet werden [14] und weist die stärkste Intensität auf. Die beiden zusätzlichen Intensitäten werden durch oxidiertes Pt ausgelöst. Dabei kann das Signal bei 73,8 eV als  $\text{PtO}_2$  identifiziert werden [14]. Eine Unterscheidung zwischen weiteren Oxidverbindungen, von  $\text{PtO}_x$  und  $\text{Pt}(\text{OH})_y$ , ist mittels XPS aufgrund verschiedener Signale in diesem



**Abbildung 3.32:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ )-Spektren des Pt 4f-Niveaus einer Pt-Probe, (a) nach der Abscheidung und (b) nach einer  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung. Die Kurven wurden mit drei asymmetrischen Gauß-Lorentzfunktionen angepasst. Die Probe nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung weist eine deutliche Oxidation auf.

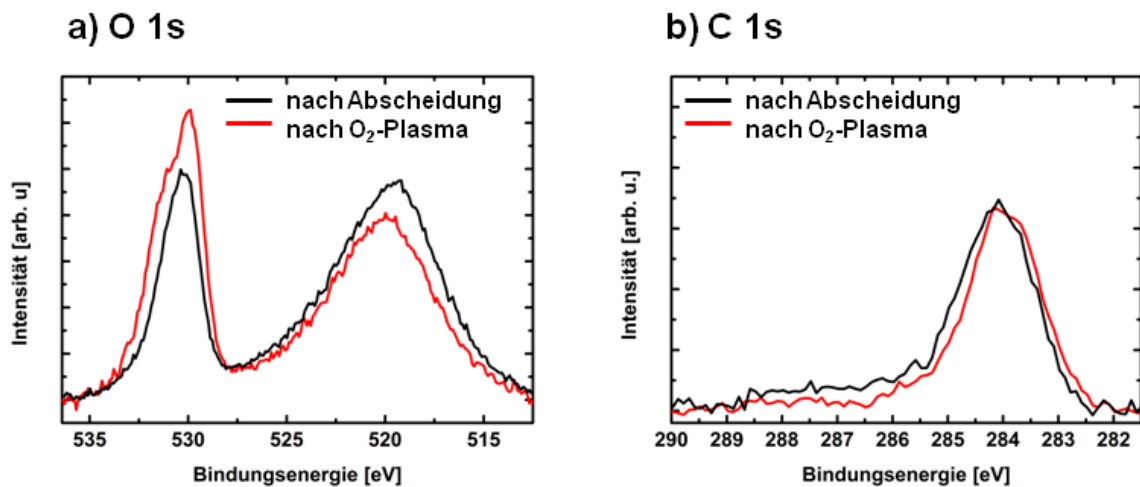
Bereich nur schwer möglich [14]. Daher wird ein drittes Signal um 72,0 eV als Kombination mehrerer  $\text{PtO}_x$ - und  $\text{Pt}(\text{OH})_y$ -Spezies interpretiert.

Die O 1s- und C 1s-Niveaus der Proben sind in Abbildung 3.33 vergleichend aufgetragen. Das O 1s-Spektrum weist zwei unterschiedliche Sauerstoffsignale auf, die ebenfalls als  $\text{PtO}_2$ , bei 530,2 eV und als  $\text{PtO}_x$  und  $\text{Pt}(\text{OH})_y$ , um 531,6 eV identifiziert werden können [14, 77].

Die Vorbehandlung mit dem  $\text{O}_2$ -Plasma führt zu einer stärkeren Ausprägung des Pt 4f-Signals vor allem im Bereich der  $\text{PtO}_x$  bzw.  $\text{Pt}(\text{OH})_y$ -Signale bei 72,0 eV. Ebenso nimmt die Intensität des O 1s-Signals zu, wobei die Zunahme stärker im Bereich der höheren Bindungsenergie auftritt. Dies bestätigt die Richtigkeit der Annahme, dass das Pt 4f-Signal im Bereich von 72,0 eV und das O 1s-Signal im Bereich von 531,6 eV zusammenhängen.

Die Menge an Verunreinigungen durch adsorbierte Kohlenstoffverbindungen, ausgelöst durch den Transport der Probe an Atmosphäre, liegt für beide Oberflächen zwischen 18 und 20 at.%. Das Maximum tritt in einem Bereich von 284,0 eV auf und kann CH-Gruppen zugeordnet werden [71].

Auf Proben mit dieser Ausgangsbedingung wurde jeweils ein Puls TMA bei 250 °C in der ALD-Beschichtungskammer angewandt. Beim Herausnehmen der Proben aus der ALD-Kammer ist von einer Reaktion der gebundenen TMA-Gruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auszugehen.



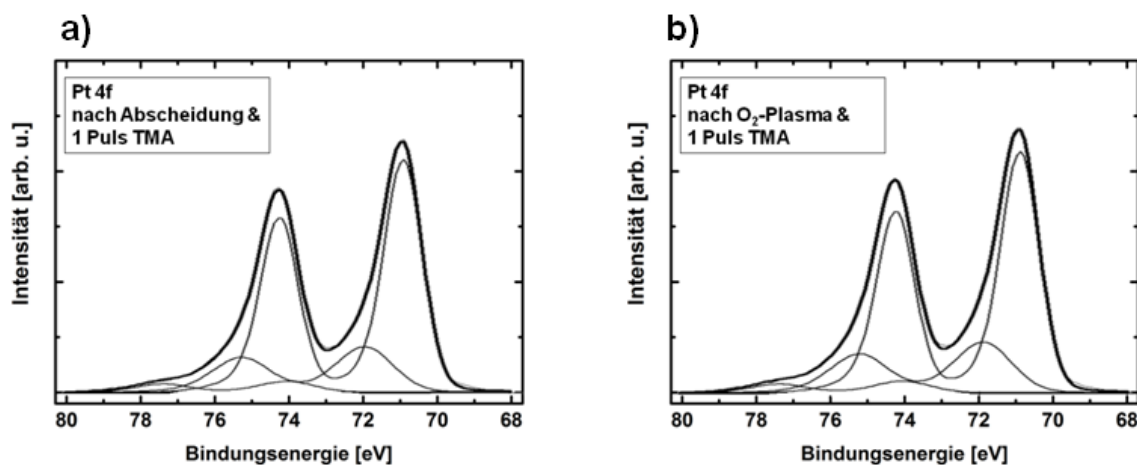
**Abbildung 3.33:** XPS ( $\text{Al K}_{\alpha}$ )-Spektrum der O 1s (a) und C 1s (b)-Niveaus einer Pt-Probe, nach der Abscheidung und nach einer  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung. Die Probe nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung weist eine höhere Oxidation auf.

In Abbildung 3.34 sind die daraus resultierenden Rumpfniveauspektren Pt 4f dargestellt. Der zuvor deutlich vorhandene Unterschied zwischen den Proben ohne und mit Plasmavorbehandlung ist nicht mehr zu erkennen. Anhand des Pt 4f-Signals lässt sich eine Verringerung der Oxidverbindungen nachweisen. In Tabelle 3.1 sind die Bindungsenergien sowie die relativen Intensitäten der angepassten Kurven dargestellt, wofür jeweils die Fläche unter der angepassten Kurve berücksichtigt ist. Das Pt 4f-Signal von metallischem Platin ist nach der Beschichtung weniger gedämpft als zuvor, weshalb von einer geringeren Bedeckung der Pt-Oberfläche ausgegangen werden.

Auch die O 1s-, C 1s- und Al 2s-Niveaus in Abbildung 3.35 sind nahezu identisch. Das Al 2p-Signal im Bindungsenergiebereich von 74 - 75 eV kann aufgrund der Überlagerung mit dem Pt 4f<sub>5/2</sub>-Signal nicht aufgelöst werden. Es ist zu schwach ausgeprägt, um es von den Pt-Linien eindeutig unterscheiden zu können.

Nach dem TMA-Beschichtungsschritt ist das O 1s-Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die zuvor vorhandenen Signaturen werden gedämpft, während eine zusätzliche Intensität bei höherer Bindungsenergie auftritt. Das Signal um eine Bindungsenergie von 530,9 eV kann Sauerstoffatomen in den zuvor beschriebenen Platinoxidverbindungen sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlOOH}$  oder  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zugeordnet werden [63].

Das C 1s-Signal tritt nach dem TMA-Puls ausgeprägter und um 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben auf. Dieses Verhalten zeigte sich ebenfalls für den ersten Zyklus von



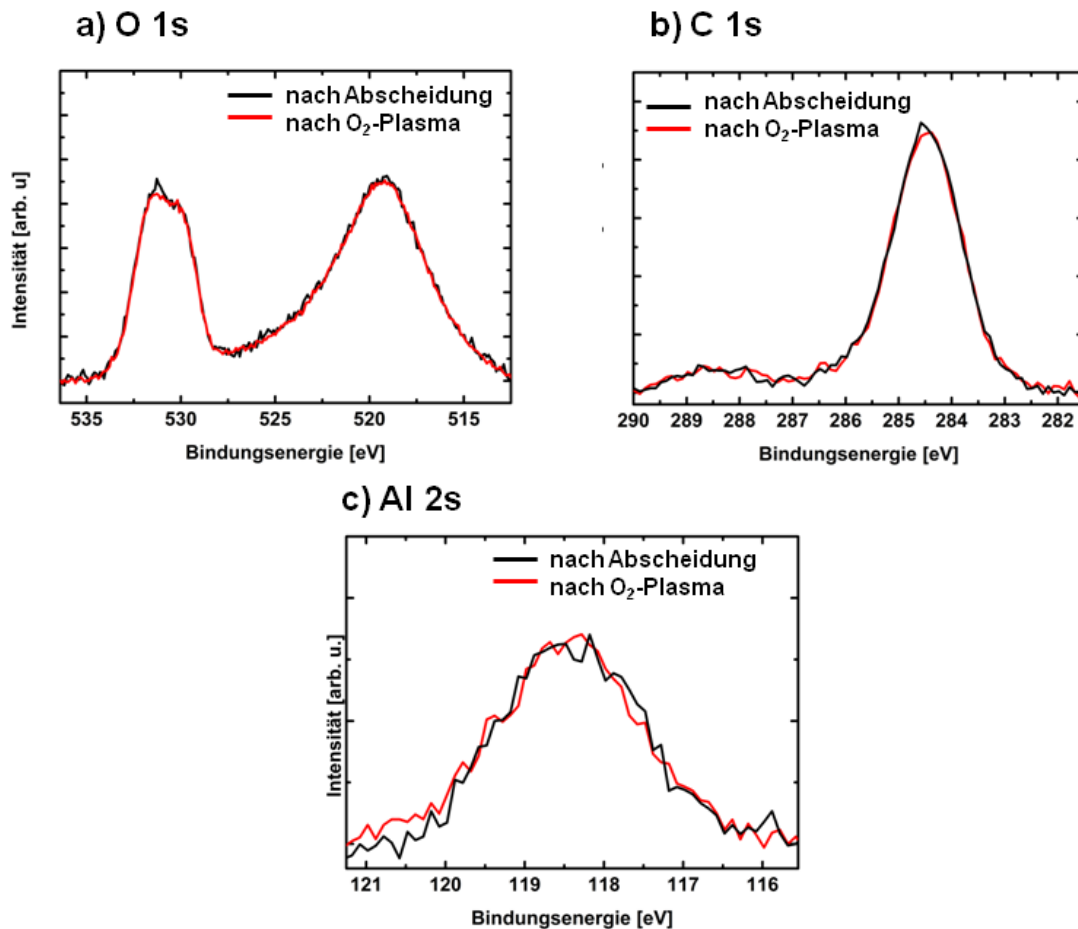
**Abbildung 3.34:** XPS (Al K<sub>α</sub>)-Spektren des Pt 4f-Niveaus einer Pt-Probe mit einem Puls TMA. Die Pt-Oberfläche war in (a) unbehandelt und in (b) einer O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung ausgesetzt.

Probe	Verbindung	Bindungsenergie Pt 4f <sub>7/2</sub> [eV]	relative Intensität
Pt nach der Abscheidung	Pt <sub>metallisch</sub>	71,0	0,63
	PtO <sub>2</sub>	73,9	0,23
	PtO <sub>x</sub> und Pt(OH) <sub>y</sub>	72,1	0,14
Pt mit O <sub>2</sub> - Plasmabehandlung	Pt <sub>metallisch</sub>	70,9	0,34
	PtO <sub>2</sub>	73,9	0,49
	PtO <sub>x</sub> und Pt(OH) <sub>y</sub>	72,1	0,14
Pt + TMA	Pt <sub>metallisch</sub>	70,9	0,72
	PtO <sub>2</sub>	74,0	0,23
	PtO <sub>x</sub> und Pt(OH) <sub>y</sub>	71,9	0,05
Pt + TMA mit O <sub>2</sub> - Plasmabehandlung	Pt <sub>metallisch</sub>	70,9	0,73
	PtO <sub>2</sub>	74,1	0,22
	PtO <sub>x</sub> und Pt(OH) <sub>y</sub>	71,9	0,06

**Tabelle 3.1:** Auswertung der Pt 4f-Intensitäten.

ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Silber 3.1.5. Zusätzlich ist eine kleine Intensität im Bereich von 288,2 eV zu erkennen, die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen zugeordnet werden kann [96].

Auch das Al 2s-Signal tritt bei beiden Proben in vergleichbarem Umfang in Form einer breiten Signatur im Bereich von 118,4 eV auf und kann damit oxidierten Al-Komponenten zugeordnet werden [112]. Die exakte Zuordnung der Aluminiumverbindungen ist aufgrund der Auflösung nicht möglich. Auch eine quantitative Auswertung wird durch den Untergrund, der durch eine



**Abbildung 3.35:** XPS ( $\text{Al K}_\alpha$ )-Spektren der O 1s (a), C 1s (b) und Al 2s (c)-Niveaus einer Pt-Probe, nach der Abscheidung und nach einer O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung, nach der Anwendung eines Pulses TMA. Beide Probe weisen vergleichbare Signaturen auf.

Überlappung mit dem Pt 5s-Signal entsteht, erschwert.

Um dieses Ergebnis einordnen zu können, wird es mit bisherigen Untersuchungen zu ALD auf Metallen verglichen.

Won et al. [148] untersucht die Abscheidung von TiO<sub>2</sub>-ALD auf unterschiedlichen Substraten, darunter auf Pt. Ein Vergleich mit dem Wachstum auf Silizium zeigt ein erhöhtes Wachstum auf Pt, vor allem während der ersten 100 Zyklen um einen Faktor von 1,7. Dies wird auf einen Elektronentransfer vom metallischen Substrat zu den chemisch adsorbierten Präkursormolekülen zurückgeführt. Durch das Lösen der Liganden können weitere Präkursormoleküle auf der Oberfläche adsorbieren.

Wie in Abschnitt 3.1.5 diskutiert, wird auch auf Ruthenium eine verstärkte Wachstumsrate

beobachtet. Die ist jedoch stärker ausgeprägt als auf Pt, da in Pt keine zusätzliche Sauerstoffquelle für das ALD-Wachstum nachgewiesen werden kann [148].

In [134] ist die Untersuchung der ersten Zyklen von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ruthenium sowie auf Rutheniumoxid dargestellt. Dort zeigt sich eine Reduzierung der Oxidverbindungen nach der Abscheidung einer ALD-Schicht von ca. 1 nm, die auf einer direkte Reaktion von TMA mit  $\text{RuO}_2$  zurückgeführt wird. Dies hat zur Folge, dass innerhalb der ALD-Schicht auf Ru bzw.  $\text{RuO}_2$  unterschiedliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Sowohl das O 1s- als auch das Al 2p-Niveau der  $\text{RuO}_2$ -Probe sind um ca. 0,5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zur metallischen Ru-Probe verschoben. Eine solche Verschiebung kann in der hier vorliegenden Untersuchung auf Pt nicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus bestimmt der gleiche Autor eine höhere Schichtdickenzunahme auf  $\text{RuO}_2$  im Vergleich zu Ru während der ersten 5 ALD-Zyklen. Begründet wird dies einerseits dadurch, dass aufgrund der Reaktion des TMA mit dem Oxid mehr TMA-Moleküle auf dem Substrat adsorbieren können. Andererseits stellt das vorhandene Oxid eine zusätzliche Sauerstoffquelle dar. Eine unterschiedliche Aluminiumzunahme zeigt sich auf den hier untersuchten Platinsubstraten ebenfalls nicht.

Daher ist davon auszugehen, dass die beiden Proben mit bzw. ohne Plasmavorbehandlung direkt vor dem TMA-Puls in einem vergleichbaren Zustand vorliegen. Dies kann durch die Temperaturbelastung während der Beschichtung erklärt werden.  $\text{PtO}_2$  sowie  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  zersetzen sich oberhalb von 110 bzw. 130 °C zu metallischem Pt, wobei ein gewisser Anteil an Platinoxidverbindungen auch über diesen Temperaturbereich hinaus erhalten bleibt [105]. Dies erklärt die verringerte Ausprägung der  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtO}_x$  und  $\text{Pt}(\text{OH})_y$ -Signale nach der Beschichtung. Demnach ist beim ersten Zyklus auf Pt nicht die typische ALD-Reaktion mit OH-Gruppen auf der Oberfläche vorherrschend, sondern es findet eine Zersetzung der TMA-Moleküle statt.

Diese Hypothese wird von Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus von TMA auf einkristallinem Pt und Pd unterstützt [26, 41]. Dort kann nachgewiesen werden, dass sich TMA auf Pt zu Methylaluminium und Kohlenwasserstoffresten zersetzt. Bei der Anwendung eines darauffolgenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Pulses bei 25 °C oxidieren die adsorbierten Aluminiumverbindungen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ . Die dort charakterisierten XPS-Rumpfniveaus stimmen gut mit den hier gezeigten Messungen überein.

Dieses Ergebnis zeigt, dass beim ersten Abscheidezyklus einer ALD-Beschichtung nicht die typische ALD-Reaktion mit OH-Gruppen der Oberfläche dominiert. Unabhängig vom vorherigen Oxidationszustand wird bei 250 °C Prozesstemperatur die gleiche Menge an Al-O-Verbindungen auf Pt abgeschieden. Ein positiver Effekt einer Plasmavorbehandlung auf das Wachstum lässt sich damit nicht nachweisen.

### 3.4 Vergleich des Wachstums auf den Metallen

Um das Wachstum der ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf den Metalle Ag, Au und Pt miteinander zu vergleichen, werden die Schichtdicken nach einer definierten Zyklenzahl bestimmt mittels Ellipsometriemessungen zusammengetragen. In Tabelle 3.2 sind die Schichtdicken von 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 bzw. 250 °C auf den jeweiligen Metallen gegenübergestellt. Als Modell für die ALD-Schicht wurde ein Cauchy-Modell mit konstantem Brechungsindex gewählt. Aufgrund des Modells sind daher keine Schichtunterschiede wie beispielsweise Unterschiede in der Dichte nachweisbar. Die Messung dient daher nur dem grundsätzlichen Nachweis einer angewachsenen Schicht, während die Unterschiede in der Schichtdicke nicht signifikant sind. Als Referenz dient eine Messung der Schichtdicke auf einem Si-Wafer. Das im Vorigen vorgeschlagene erhöhte Wachstum bei höheren Temperaturen auf Metallen im Vergleich zu Silizium während der ersten Zyklen kann mit dieser Methode weder nachgewiesen noch widerlegt werden.

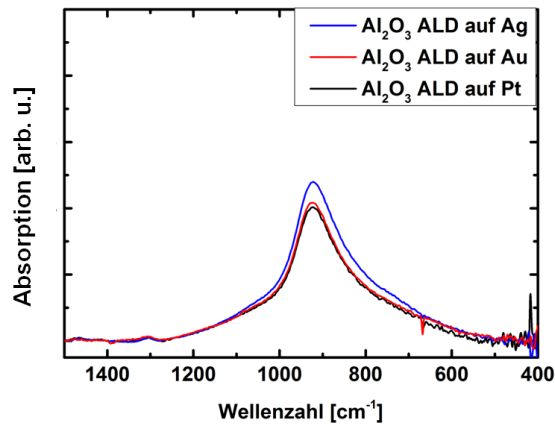
Metall	Schichtdicke [nm]	Schichtdicke [nm]
	100 °C	250 °C
Silber	12	N.A.
Gold	12	11
Platin	11	9
Si	13	11

**Tabelle 3.2:** Auswertung der Schichtdicke nach 100 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei 100 bzw. 250 °C, auf verschiedenen Metalloberflächen, bestimmt über Ellipsometriemessungen.

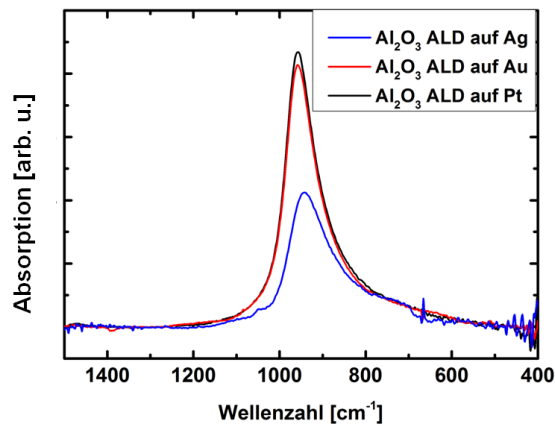
Des Weiteren werden in den Abbildungen 3.36 und 3.37 die IR-Spektren dieser Proben zusammengestellt. Nach einer Beschichtung bei 100 °C weisen alle drei Metall-Proben eine vergleichbare Absorption im Bereich der Al-O-Mode unter  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung aller übrigen Ergebnisse, kann bei einer Beschichtungstemperatur von 100 °C demnach auf allen drei Metallen ein vergleichbares Lage für Lage Schichtwachstum erwartet werden. Die ALD-Schicht überformt die Metallstruktur zuverlässig. Aufgrund der geringen Abscheidetemperatur ist die Beschichtung allerdings weniger gut als Barriere gegen Feuchte geeignet, während sie gegen Schadgase wie beispielsweise Ozon schon ausreichend Schutz bietet.

Bei einer Beschichtungstemperatur von 250 °C ist die geringere Intensität des Al-O-Signals der Ag-Probe im Vergleich zur Au- und Pt-Probe auffällig. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnisse über die partielle Bedeckung bei hohen Abscheidetemperaturen. Die Ergebnisse auf Au und Pt weisen wiederum auf ein vergleichbare Schichtqualität und Schichtdicke hin. Für ein Wachstum Lage für Lage ist keine zusätzliche Vorbehandlung nötig.

Um ein vergleichbares Ergebnis auf Ag zu gewährleisten, kann eine H<sub>2</sub>O-Vorbehandlung der Oberfläche bei 100 °C angewandt werden. Auf diese Weise kann auch eine Ag-Beschichtung von den zuverlässigen Barriereigenschaften eine ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die bei höheren Temperaturen > 140 °C abgeschieden wird, profitieren.



**Abbildung 3.36:** IR-Spektrum einer Ag-, Au- und Pt-Probe mit 100 Zyklen ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abgeschieden bei 100 °C. Die beiden Spektren zeigen keinen nennenswerten Unterschied.



**Abbildung 3.37:** IR-Spektrum einer Ag-, Au- und Pt-Probe mit 100 Zyklen ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abgeschieden bei 250 °C. Die Ag-Probe weist eine deutlich niedrigere Absorptionsbande auf.



## 4 Haftungsuntersuchungen

Nach Erreichen eines guten Wachstums der gewünschten Schicht auf dem jeweiligen Substrat tritt die Frage nach der Haftung auf. Nur wenn diese in der Anwendung ausreichend ist, kann die Funktionalität der Beschichtung genutzt werden. Für die Beurteilung der Haftung verschiedener, dünner Schichten stoßen gängige Verfahren, wie in Abschnitt 2 beschrieben, häufig an ihre Grenzen. Im ersten Abschnitt des folgenden Kapitels wird der Tesatest für eine erste Abschätzung der Schichthaftungen verwendet. Als Vertreter etablierter quantitativer Verfahren wird ein Schertest vorgestellt. Da diese Methoden nicht die Anforderungen für eine zuverlässige Haftungsanalyse von Dünnschichten erfüllen, wird eine quantitative Testmethode entwickelt, die die Auswertung einer Vielzahl an Kombinationen von Substraten und Schichten ermöglicht. Im dritten Abschnitt des Kapitels werden die Probenpräparation, der Messplatz sowie Simulationen zu dieser Methode vorgestellt. Eine Evaluierung der Messmethode erfolgt an der stabilen Grenzfläche  $\text{SiO}_2 / \text{Ti}$ . Abschließend werden die Grenzflächen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ag und Pt sowie ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag als Anwendungsbeispiele untersucht.

### 4.1 Tesatest

Die einfachste und schnellste Methode um Haftung zu bestimmen ist der Tesatest. Wie in Kapitel 2 beschrieben, eignet er sich jedoch nur für Grenzflächen mit geringer Haftung. Getestet wurden die drei bisher untersuchten Metalle Ag, Pt und Gold mit unterschiedlichen Passivierungen. Neben ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden dazu ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und PECVD- $\text{SiO}_2$  auf den genannten Substraten abgeschieden. Auch die bisher angeführten Vorbehandlungen mittels eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorpulses auf Ag bzw. mittels  $\text{O}_2$ -Plasma auf Pt und Au wurden angewandt und ihr Einfluss auf die Haftung getestet.

Alle Passivierungsvarianten auf Silber und auf Platin konnten nicht mit dem Klebeband gelöst und damit nicht bewertet werden. Ihre Haftung übersteigt die Klebekraft des Klebestreifens. Auf Gold waren hingegen Unterschiede zu erkennen, die eine erste Einordnung der Haftung ermöglicht. ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten abgeschieden mit TMA und  $\text{O}_3$  wiesen eine ausreichende Haftung auf Gold auf, unabhängig von einer Plasmavorbehandlung konnten

sie nicht abgezogen werden. ALD-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgeschieden mit TMA und H<sub>2</sub>O auf Au zeigte hingegen einen Einfluss der Plasmavorbehandlung. Während sich eine Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht ohne Vorbehandlung löste, hielt diejenige mit einer Plasmavorbehandlung dem Test stand. SiO<sub>2</sub>-PECVD-Schichten auf Au wiesen hingegen sowohl mit als auch Plasmavorbehandlung keine reproduzierbaren Ergebnisse auf. Daher wurde zusätzlich eine SiO<sub>2</sub>-Schicht mittels ALD über Bis(Diethylamino)Silan und O<sub>3</sub> auf Au abgeschieden, die wiederum dem Tesatest standhielt.

Es ist nochmals hervorzuheben, dass das Bestehen des Tesatests nicht auf gleichwertige Haftung zurückzuführen ist. Wenn die Haftung den in [130] bestimmten Wert von  $5 \cdot 10^5$  Pa übersteigt, können keine Unterschiede identifiziert werden. Er erlaubt daher keine absolute Quantifizierung, sondern kann lediglich Grenzflächen mit sehr geringer Haftung herausfiltern.

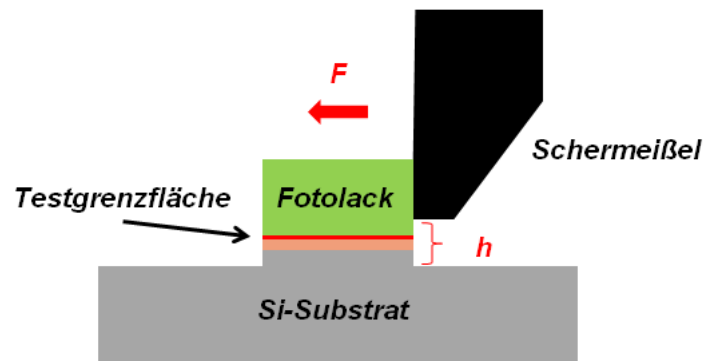
## 4.2 Schertest

Da sich die Passivierungen auf Au im Tesatest als schwächste Grenzflächen erwiesen, wurden sie ausgewählt, um sie mit einer Schertestmethode genauer zu charakterisieren. Dazu wurden Schertests an SiO<sub>2</sub>-Proben auf Gold durchgeführt. Aufgrund der uneindeutigen Ergebnisse des Tesatests mit SiO<sub>2</sub>-PECVD, wurde zusätzlich ALD als Abscheidemethode für die SiO<sub>2</sub>-Schicht verwendet.

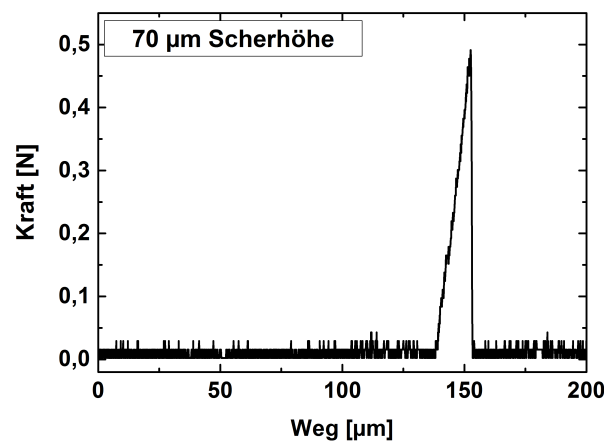
Die verwendeten Proben wurden aus einem Si-Wafer hergestellt, auf den 10 nm Ti zur Haftvermittlung und 100 nm Au sowie die jeweilige Passivierung flächig abgeschieden wurden. Darauf wurde eine 120 µm dicke Schicht Fotolack ebenfalls flächig aufgebracht, die als Schelement dient. Auf den Wafern wurden Gräben mit einer Tiefe von 135 µm und 1 mm Breite gesägt, wodurch Bauteile der Größe 1 x 1 mm entstehen, wie in Abbildung 4.1 zu sehen. Die daraus resultierende Tiefe der Sägegräben in den Si-Wafer liegt im Mittel bei 19 µm für die PECVD-Probe und 32 µm für die ALD-Probe.

Die Bauteile wurden an einer *XYZTEC Condor 250* Bondtestanlage vermessen. Die Wafer wurden dazu auf einem Vakuumchuck gehalten und die Bauteile mit einem Schermeißel mit einer Geschwindigkeit von 25 µm / s in unterschiedlichen Höhen abgeschert. Der Schermeißel besitzt eine Kantenlänge von 1 x 1 mm und wurde manuell an der Probe ausgerichtet.

Abbildung 4.2 zeigt eine typische Kraftwegkurve des Schertests bei einer Scherhöhe von 70 µm. Unter Berücksichtigung der Sägegräbentiefe, ergibt dies eine Position des Schermeißels im Fotolack von 51 µm oberhalb der Grenzfläche. Ausgewertet wird jeweils die maximal erreichte Kraft beim Lösen des Bauteils.

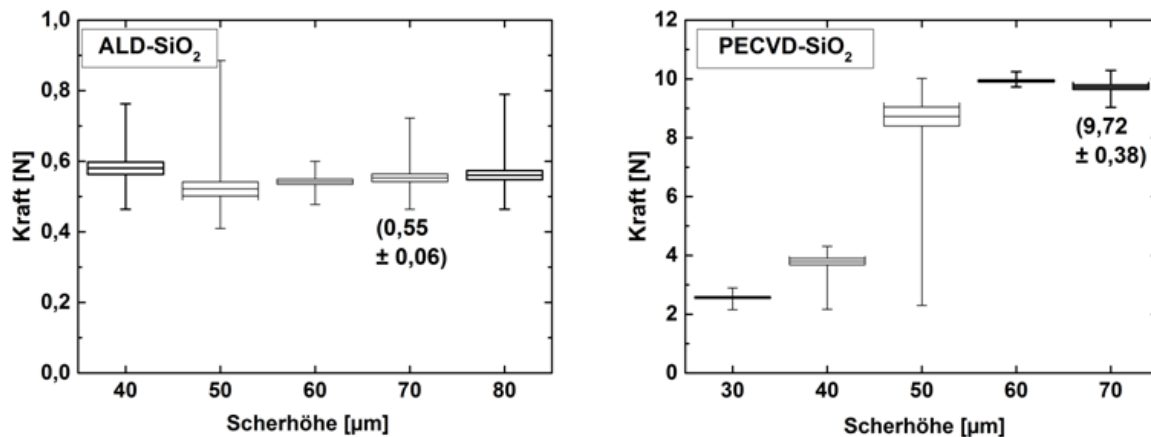


**Abbildung 4.1:** Skizze des Schertestaufbaus mit 120  $\mu\text{m}$  Fotolack als Scherelement auf einem Si-Wafer mit der Testgrenzfläche. Die Scherhöhe  $h$  wird durch den Abstand des Schermeißels zum Sägegraben definiert.



**Abbildung 4.2:** Darstellung einer typische Kraftwegkurve eines Schertest mit einer Scherhöhe von 70  $\mu\text{m}$ . Der Maximalwert dient der Auswertung der Haftkraft.

Abbildung 4.3 zeigt einen Box-Plot der ermittelten Kräfte für die beiden Passivierungsschichten auf Au für unterschiedliche Scherhöhen. Die 10  $\mu\text{m}$  Differenz in der Scherhöhen wurden gewählt, um die Schwankungen der Grabentiefe zu berücksichtigen und eine vergleichbare Höhe des Meißels in der Lackschicht zu erzielen. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den Ergebnissen. Die Scherwerte der ALD-Schicht sind deutlich geringer als die der PECVD-Schicht. Für eine Scherhöhe von 70  $\mu\text{m}$  ergibt sich eine maximale Kraft von  $(0,55 \pm 0,06)$  N für die ALD-Probe sowie  $(9,72 \pm 0,38)$  N für die PECVD-Probe. Während die Ergebnisse der ALD-Schicht nahezu unabhängig von der Scherhöhe sind, steigen die Werte der PECVD-Schicht mit der dieser an. Der Grund hierfür wird in der nachfolgenden Fehleranalyse deutlich,



**Abbildung 4.3:** Box-Plot der maximalen Scherwerte für SiO<sub>2</sub> auf Au für verschiedene Scherhöhen. Gekennzeichnet ist jeweils der Wert für eine Scherhöhe von 70 µm. Die ALD-Beschichtung erreicht unabhängig von der Scherhöhe nahezu vergleichbar niedrige Werte. Die PECVD-Beschichtung zeigt höhere Werte, die zudem von der Scherhöhe abhängen. Dies ist allerdings nicht durch ein Versagen der Grenzfläche, sondern durch ein Reißen des Fotolacks begründet.

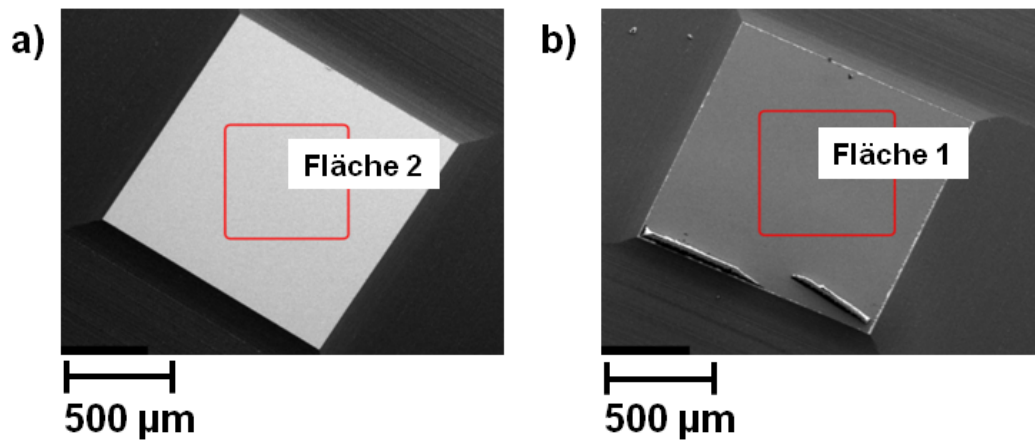
die belegt, dass nicht die gewünschte Grenzfläche versagt, sondern der Fotolack.

Zur Einschätzung der Ergebnisse ist die Charakterisierung der Bruchstelle entscheidend. Dazu wurde die Oberfläche der Proben im Lichtmikroskop sowie im REM analysiert und mittels EDX die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche bestimmt. Abbildung 4.4 zeigt jeweils REM-Aufnahmen der beiden Proben.

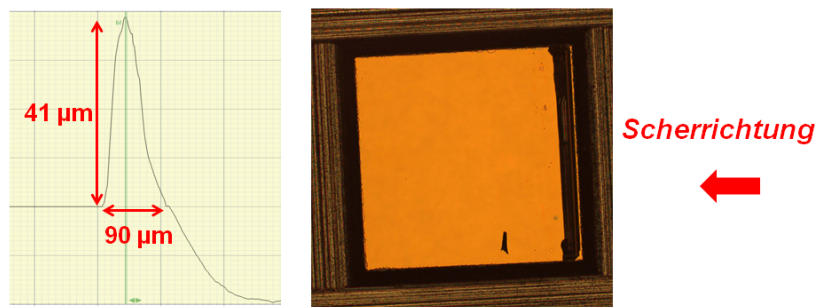
Von der ALD-Probe ist das SiO<sub>2</sub> vollständig gelöst, sodass bei der EDX-Analyse nur noch Signale von TiAu sowie des darunterliegenden Si-Wafers detektiert werden.

Die EDX-Auswertung der Oberflächen ergibt, dass die PECVD-Probe neben Au- hauptsächlich SiO<sub>2</sub>-Signale aufweist. Im Bild ist ein Rest auf der Oberfläche zu erkennen, der vorwiegend aus Kohlenstoff besteht und damit dem Fotolack zugeordnet werden kann. In Abhängigkeit der Scherhöhe bleibt ein unterschiedlich ausgeprägter Lackrest auf der Oberfläche zurück. Wie in Abbildung 4.5 für eine Scherhöhe von 70 µm gezeigt, entsteht der Lackrest knapp unterhalb des Meißelansatzes. Der Bruch verläuft in diesem Fall nicht an der Testgrenzfläche zwischen Au und SiO<sub>2</sub> entlang, sondern innerhalb des Fotolacks, bis dieser sich schließlich von der Passivierung löst. Damit konnte nur ALD-SiO<sub>2</sub> vollflächig von den Au-Proben abgeschert werden.

Simulationen zu dem Versuchsaufbau wurden mit der *ANSYS Workbench Platform* auf Basis der Finite-Elemente-Methode von Paola Altieri-Weimar durchgeführt. Dazu wird ein CAD-



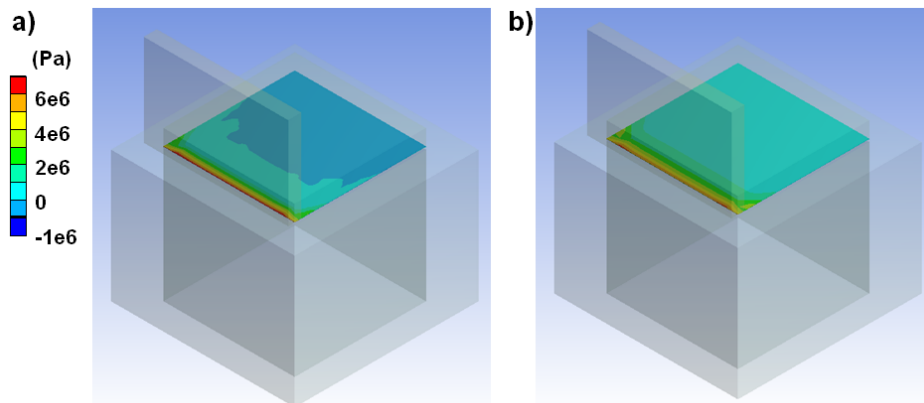
**Abbildung 4.4:** REM-Aufnahme der Grenzflächen der Probe a) mit ALD- und b) mit PECVD-SiO<sub>2</sub>.



**Abbildung 4.5:** Höhenprofil des Lackrests auf einer PECVD-SiO<sub>2</sub>-Probe. Der Schermeißel setzt in einer Höhe von 51 µm oberhalb der Grenzfläche und damit innerhalb des Lackes an. Knapp darunter verläuft der Bruch.

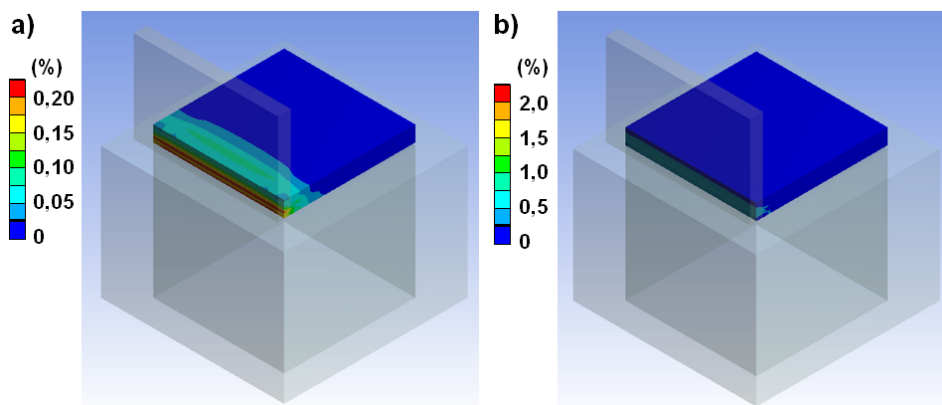
Modell der Probengeometrie der Si-Probe mit einer 20 µm Stufe und mit einer 120 µm Fotolackschicht erstellt. Da der Fotoack als Hilfsstoff klassifiziert ist, sind seine mechanischen Eigenschaften nicht genau bekannt. Es werden daher Werte von Epoxid angenommen. Anhand des Modells wird die Kraftübertragung des Schermeißels auf die Fläche unterhalb des Lacks modelliert.

Bei einer Scherkraft von 0,5 N ergeben sich die in Abbildung 4.6 gezeigten Haupt- und Scherspannungen an der Grenzfläche unterhalb des Fotolacks. Die maximale Hauptspannung beträgt  $1,07 \cdot 10^7$  Pa und tritt an der dem Schermeißel zugewandten Kante auf. Die maximale Scherspannung liegt mit einem Wert von  $0,65 \cdot 10^7$  Pa darunter. Die Krafteinwirkung hat eine Dehnung des Fotolacks zur Folge, die eine maximalen Hauptdehnung von 0,3 % und eine maximale Schubdehnung von 0,5 % mit sich bringt. Das Maximum wird im Bereich des



**Abbildung 4.6:** Simulation der a) Hauptspannung und b) Scherspannung an der Grenzfläche unterhalb des Fotolacks bei einer Scherkraft von 0,5 N und einer Scherhöhe von 70 µm.

Ansatzes des Schermeißels am Lack erreicht. Unter der Annahme, dass sich der Fotolack vergleichbar zu einem Epoxid verhält, würde man bei dieser Dehnung kein Versagen erwarten, da die Bruchdehnung von Epoxid bei ca. 2 % liegt.



**Abbildung 4.7:** Simulation der a) Hauptdehnung und b) Schubdehnung des Fotolacks bei einer Scherkraft von 0,5 N und einer Scherhöhe von 70 µm. Die Bruchdehnung wird dabei nicht überschritten.

Nimmt man eine höhere Scherkraft von 9,0 N an, beträgt die maximale Hauptdehnung 4,4 % und die maximale Schubdehnung 10,0 %. Dieser Wert übersteigt die Belastbarkeit des Fotolacks, sodass es zu einem Bruch kommt. Der Maximalwert tritt, wie in [Abbildung 4.7](#) gezeigt, an der Stelle auf, die auch experimentell in [Abbildung 4.5](#) nachgewiesen wurde.

Geht man von einer Bruchdehnung von 2 % aus, können mit dieser Methode Grenzflächen bis zu einer Adhäsionsspannung von ca.  $2,5 \cdot 10^7$  Pa ausgewertet werden. Eine geringere Scher-

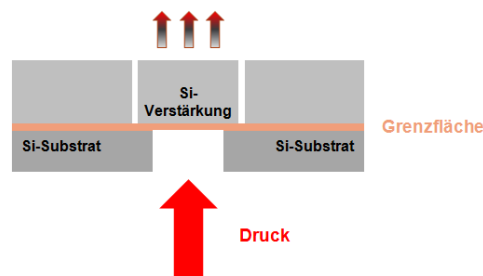
höhe führt zu einem früheren Versagen des Lacks, da eine höhere elastische Dehnung bei geringeren Kräften auftritt.

Diese Methode mit dem verwendeten Scherelement Fotolack eignet sich damit nur für sehr schwache Grenzflächen. Für stärkere Haftung wäre die Verwendung eines bruchstabileren Materials notwendig.

## 4.3 Der Pneumatische Haftungstests

### 4.3.1 Aufbau des Pneumatischen Haftungstests

Das Messprinzip beruht auf der Verfahrensweise des Blisterstests, der durch eine Verstärkung der freistehenden Grenzfläche abgewandelt wird, wie in Abbildung 4.8 skizziert ist. Dies hat zu Folge, dass eine Aufwölbung des Films und damit seine Verformung verhindert werden. Damit liegt vorwiegend eine Normalkraft an der Grenzfläche an. Neben flexiblen Filmen können so auch spröde Schichten untersucht werden, die ohne die Verstärkung vor der Delamination reißen könnten.



**Abbildung 4.8:** Schematische Darstellung des Testprinzips. Die Grenzfläche wird mit Hilfe einer Verstärkung mechanisch unterstützt.

Durch ein perforiertes Substrat kann Luftdruck an der Grenzfläche eine Kraft erzeugt, welche die zu testende Schicht davon trennen soll. Je höher der Druck eingestellt wird, desto größer wird die Kraft, welche auf die Grenzfläche wirkt, bis diese schließlich die Haftkraft der Schicht übersteigt und sie somit abgelöst wird. Dieser Druck wird während der Messung aufgezeichnet und kontinuierlich erhöht, bis er beim Versagen der Grenzfläche abrupt abfällt. Aus dem maximal erreichten Druck  $p_{max}$ , der bekannten Druckfläche  $A_1$  sowie der ebenfalls bekannten Haftfläche  $A_2$  lässt sich die Haftkraft  $\sigma_H$  wie folgt berechnen:

$$F = p_{max} A_1. \quad (4.1)$$

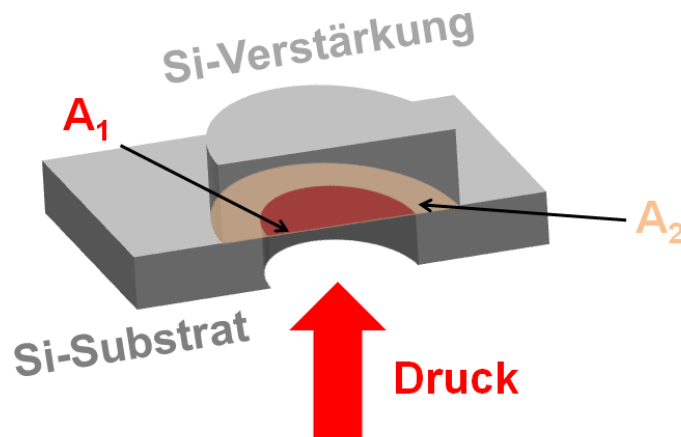
$$\sigma_H = \frac{F}{A_2} \quad (4.2)$$

$$= p_{max} \frac{A_1}{A_2}. \quad (4.3)$$

Das Verhältnis der relevanten Flächen  $A_1/A_2$  ergibt damit einen Proportionalitätsfaktor von Haftkraft und Maximaldruck. Durch eine geeignete Wahl dieses Faktors können unterschied-



lich starke Haftkräften mit dem vorgegebenen Druckbereich ausgewertet werden. Die Flächen  $A_1$  und  $A_2$  werden bei der Probenherstellung definiert, wie in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Anschluss an die Messung können sie mit Hilfe eines Lichtmikroskops verifiziert werden.



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der beim Haftungstest involvierten Flächen, die durch die Strukturierung zweier aufeinander gebondeter Siliziumwafer definiert werden.

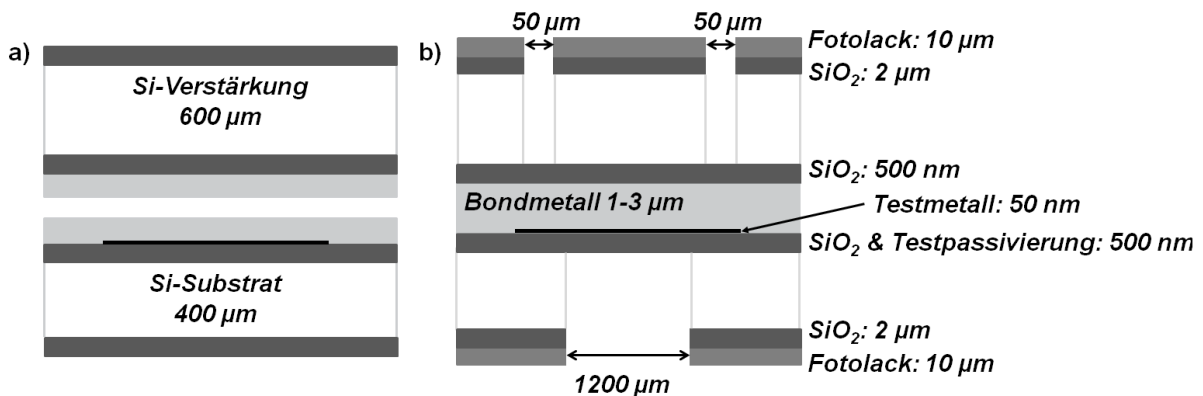
Die Herstellung der Proben ist in einem standardisierten Chipprozess einer Halbleiterfertigung möglich. Durch Aufbringen verschiedener Dünnschichten auf dem Substrat kann eine große Bandbreite an Schichthaftungen getestet werden. Auch das Substrat kann durch gezieltes Einbringen einer weiteren Dünnschicht mit einer zusätzlichen haftvermittelnden Schicht abgewandelt werden. Auf diese Weise ist die Charakterisierung der Haftung von unterschiedlichen Dünnschichten zueinander möglich, da stets die schwächste Grenzfläche eines Systems dessen Stabilität bestimmt.

### 4.3.2 Entwicklung der Teststrukturen

Für die Herstellung der Teststrukturen werden zwei Silizium Wafer prozessiert und miteinander verbunden. Der erste Wafer stellt das Substrat für die Testgrenzfläche dar, während der Trägerwafer die Funktion einer Verstärkung hat. Eine Übersicht der Teststruktur ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Als Substrat wird ein 150 mm Si-Wafer verwendet, der auf eine Dicke von 400  $\mu\text{m}$  geschliffen und von beiden Seiten poliert ist. Die Rückseite wird mit 1,5  $\mu\text{m}$  PECVD- $\text{SiO}_2$  beschichtet, das als Hartmaske für den späteren Substrat-Ätzprozess fungiert. Durch eine Fototechnik werden kreisförmige Strukturen definiert, die trockenchemisch an einer kommerziellen Anlage für plasmaunterstütztes reaktives Ionenätzen (reactive ion etching: RIE) auf die  $\text{SiO}_2$ -Hartmaske

übertragen werden. Die Vorderseite des Wafers stellt das Substrat für die Abscheidung der Testmaterialien dar. Es wird mit einem 500 nm dicken PECVD-SiO<sub>2</sub> beschichtet, wodurch eine Ätzstoppschicht für die Substrat-Ätzung erzielt wird. Gleichzeitig kann diese Schicht die erste Testschicht darstellen, auf die weitere zu testenden Materialien abgeschieden werden können.



**Abbildung 4.10:** (a) Zeichnung des Schichtaufbaus der beiden Si-Wafer sowie (b) der vollständigen Teststruktur.

Für Untersuchungen der Haftung von Metallen auf der Passivierung wird das jeweilige Metall auf dem so prozessierten Substrat abgeschieden. Durch einen Lift-off Prozess kann das Metall konzentrisch um die Lochstruktur des Substrats strukturiert werden. Dadurch liegt die Testgrenzfläche nur in einem kleinen Bereich des Wafers vor. Dies gewährleistet Stabilität, sodass auch schwache Grenzflächen ohne Probleme den weiteren Herstellungsprozess durchlaufen können.

Soll die Haftung einer Beschichtung auf einem Metall betrachtet werden, muss eine gute Haftung des Metalls zur ersten SiO<sub>2</sub>-Schicht gewährleistet werden. Dazu kann es erforderlich sein, eine Haftschicht auf dem SiO<sub>2</sub> einzufügen. Dafür eignen sich Schichten aus beispielsweise Titan oder Chrom. Diese Metallschichten können ebenfalls zur Stabilitätssicherung in nur kleinen Testbereichen aufgebracht werden.

Mit der Abscheidung einer flächigen Bond-Metallisierung wird das Substrat für das Waferbonden vorbereitet. Fig 4.10 a) zeigt eine Skizze eines auf die beschriebene Weise prozessierten Substratwafers.

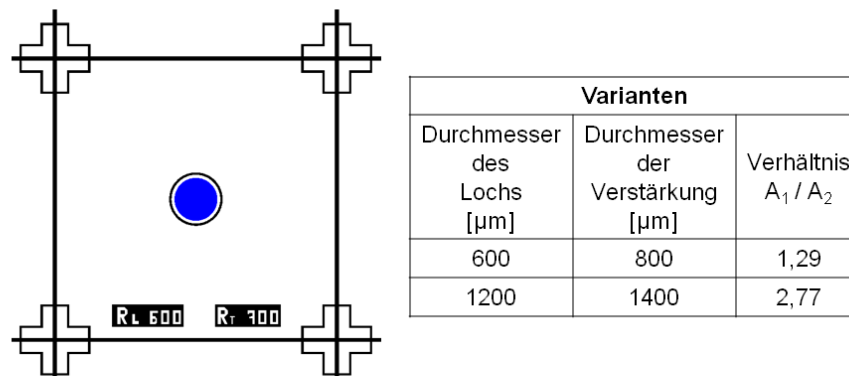
Der Trägerwafer besitzt eine Dicke von 600  $\mu\text{m}$  und ist ebenfalls beidseitig poliert. Auf die Rückseite werden 1,5  $\mu\text{m}$  PECVD-SiO<sub>2</sub> abgeschieden, die als Hartmaske zur Freizätzung der Verstärkung zum Einsatz kommen. Die Vorderseite ist mit einer 300 nm PECVD-SiO<sub>2</sub> Ätz-

stoppschicht und einer Metallisierung für das Bonden versehen, wie in Abbildung 4.10 a) schematisch dargestellt ist.

Zum Bonden werden an einer kommerziellen Waferbondanlage zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Das erste erfolgt mit AuSn als Medium, das mit einer Diffusionssperre ummantelt ist. Es wird mittels DC-Sputtern abgeschieden und besitzt eine Gesamtdicke von 3  $\mu\text{m}$ . Der Bondprozess erfolgt über eutektisches Bonden bei einer Temperatur von 315 °C mit einem Druck von 5 - 10 bar und einer Haltezeit von 4 Minuten. Diese Variante zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus. Die vergleichsweise hohe Temperaturbelastung der darunterliegenden Testschichten muss jedoch bei der Auswertung der Ergebnisse des Haftungstests berücksichtigt werden. Das zweite Verfahren ist ein thermokompressiver Bondprozess mittels Indium. Dazu werden beide Wafer jeweils mit einer 100 nm Ti Haftvermittlerschicht und einer 300 nm dicken In-Schicht in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage beschichtet. Das Metall wird über die Schmelztemperatur von 157 °C, nämlich auf 175 °C, bei einem Druck von 5 - 10 bar für 5 Minuten erhitzt, was zu einem Aufschmelzen der Schichten führt. Dieses Verfahren wird gewählt, da die Testschichten dabei nur eine geringe Temperaturbelastung ausgesetzt werden.

Nach dem Bonden kann das SiO<sub>2</sub> auf der Rückseite des Trägerwafers auf das Substrat justiert strukturiert werden. Dazu wird ein Mask Aligner verwendet, der über eine zusätzliche Optik an der Unterseite der Waferhalterung verfügt. Damit kann die Fotomaske der Trägerseite an den Justiermarken der Maske der Substratseite ausgerichtet werden. Die Verstärkung der Grenzfläche wird in Form von Zylindern definiert, die konzentrisch um die Lochstrukturen im Substrat liegen. Um die zu ätzende Fläche zur Strukturierung des Trägerwafers zu minimieren, werden die Zylinder durch Kreisringe freigeätzt. Zusätzlich werden zur späteren Vereinzelnung der Proben in der trägerseitigen Fotomaske Sägestraßen angelegt. Abbildung 4.11 zeigt die verwendete Proben-Geometrie, die sich aus den beschriebenen Fototechnikebenen ergibt. Auf den Wafern sind Variationen des Verhältnisses von  $A_1/A_2$  über unterschiedliche Durchmesser angelegt.

Zusätzlich zu der SiO<sub>2</sub>-Hartmaske wird eine 10  $\mu\text{m}$  Fotolackmaske abgeschieden, um die Bosch-Ätzung auf beiden Seiten durch die komplette Dicke der Si-Wafer zu gewährleisten. Der Boschprozess ermöglicht eine tiefe Ätzung von Silizium mit vertikalen Kanten, indem abwechselnde Beschichtungs- und Ätzschritte durchgeführt werden [69]. Zuerst wird die Probe mit einer Polymerschicht mittels des Präkursors C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> beschichtet. Der anschließende Ätzprozess entfernt zuerst physikalisch die horizontalen Polymerschichten, sodass eine Passivierung der Seitenwände übrig bleibt. Die nun freiliegenden Si-Bereiche können durch das Ätzgas SF<sub>6</sub> chemisch geätzt werden. Diese Abfolge wird abwechselnd bis zur gewünschten Ätztiefe wiederholt. Ein solches Verfahren wurde am IHM der TU Dresden an einer Ätzanlage der Firma

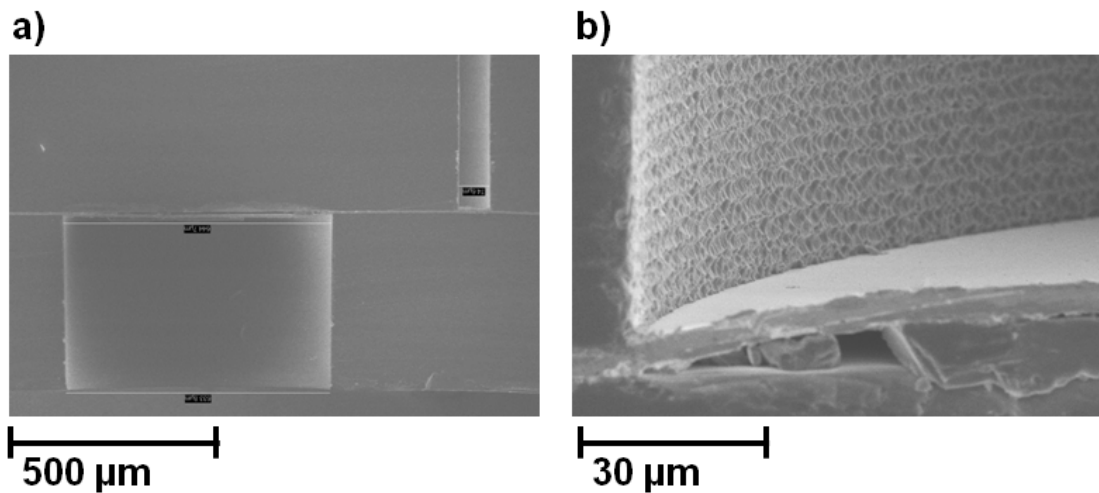


**Abbildung 4.11:** Fotomaske der Teststruktur, über die die Haft- und Druckflächen sowie die Sägegräben definiert werden. Die Radien des Lochs und der Verstärkung sind jeweils auf der Probe vermerkt. Es wurden die in der Tabelle aufgelisteten Varianten untersucht.

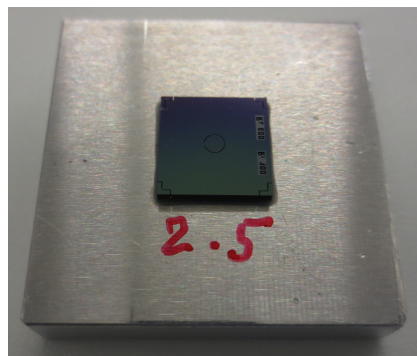
Surface Technology Systems Ltd. durchgeführt. Das Ergebnis dieses Ätzprozesses ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Strukturen zeigen einen leichten Unterschnitt sowie die typischen Rillen des Boschprozesses an den Ätzflanken.

Aus einem Wafer werden abschließend die einzelnen Proben mit einer Größe von 8 x 8 mm gesägt.

Diese Proben werden zentriert auf Aluminium-Platinen mit einer dünne Kapillare geklebt, die auf der Pneumatikvorrichtung befestigt werden können. Diese Platinen besitzen eine Länge und Breite von 25 mm sowie eine Stärke von 6 mm. In der Mitte befindet sich eine Kapillare mit einem zweistufig Durchmesser von 1,0 bzw. 0,4 mm, der sich über je 3 mm erstreckt. Der schmalere Durchmesser befindet sich auf der der Probe zugewandten Seite. Vor der Klebung werden die Platinen in IPA für 10 Minuten bei Raumtemperatur mit Ultraschall gereinigt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu lösen. Damit eine definierte Oberfläche vorliegt, wird die oberste Al-Schicht mit einem O<sub>2</sub>-Plasma oxidiert. Der Epoxidkleber wird um die Kapillare herum auf die Platinen aufgebracht und nach dem Aufsetzen des Testchips für 2 Stunden bei 80 °C ausgehärtet. Ein Bild einer auf diese Weise hergestellten Probe ist in Abbildung 4.13 zu sehen.



**Abbildung 4.12:** REM-Aufnahme einer Ätzung mit dem Boschprozess. a) Zeigt das Ergebnis einer Probe mit einem 600 µm Lochdurchmesser. In b) sind die typischen Ätzflanken des Boschprozesses zu erkennen. [Aufnahme mit freundlicher Genehmigung des IHM Dresden zur Verfügung gestellt].

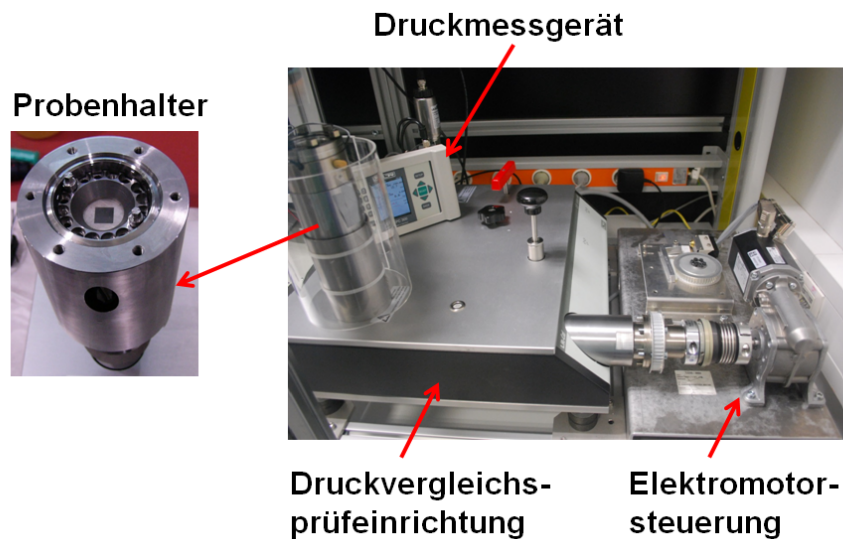


**Abbildung 4.13:** Fotografie einer Teststruktur, die auf eine Al-Platine aufgeklebt ist.

### 4.3.3 Aufbau des Messplatzes

Der Messplatz, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Daniel Zieger und der Unterstützung von Maria Schlecht aufgebaut. Ziel dabei war es, eine gute Reproduzierbarkeit unabhängig von Bediener sicherzustellen. Dazu sollte die Handhabung möglichst einfach und anwenderfreundlich sein. Ein weiterer wichtiger Aspekt war der sichere Umgang mit den hohen Drücken, die bei der Messung erzeugt werden.

Der Arbeitsplatz besteht aus Komponenten zur Druckerzeugung, optischen Komponenten zur Auswertung und einem PC zur Ansteuerung und Regelung über *NI LabVIEW*. Die Drucker-

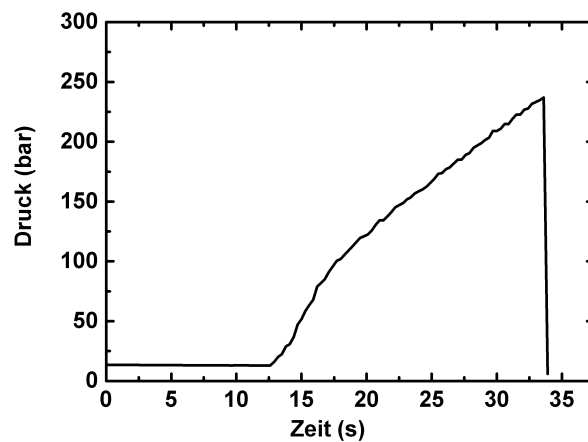


**Abbildung 4.14:** Fotografie des Messplatzes. Die Druckerzeugung erfolgt mittels Druckvergleichsprüfeinrichtung, auf die die Probe mechanisch geklemmt wird.

zeugung erfolgt über eine Hochdruck-Spindelpumpe *LR-Cal LSP 3000-HP* der Firma DRUCK & TEMPERATUR Leitenberger GmbH, die Drücke in einem Bereich von 0 bis 3000 bar erzeugen kann. Der Druck wird zweistufig über eine integrierte Vordruckpumpe und eine Präzisionsspindel mit Öl als Betriebsflüssigkeit erzeugt. Die Spindel ist mittels eines Elektromotors automatisiert ansteuerbar.

Bei dem System handelt es sich um eine Druckvergleichsprüfeinrichtung mit zwei Anschlüssen, an denen jeweils der gleiche Druck vorliegt. Der eine Anschluss wird zur Druckmessung mit dem Referenzdruckmessgerät *Electronic Pressure Calibrator LPC 300* von DRUCK & TEMPERATUR Leitenberger GmbH verwendet. Er ist für einen Druckbereich von 0 bis 8000 bar ausgelegt, der mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1 \%$  v.E. ausgegeben werden kann. Am zweiten Anschluss ist die Probenaufnahme angebracht, die von der Osram GmbH so angepasst wurde, dass die Alu-Platine mit einer Klemmhalterung befestigt werden kann. Das Innere der Halterung ist mit Öl geflutet, das Volumen direkt unterhalb der Platine mit einem Mikrofluid. Ein Plunger zwischen den beiden Medien sorgt für die Abdichtung und den Druckübertrag. Durch die dünne Kapillare in der Al-Platine kann der Druck schließlich von der Hydraulikvorrichtung an die Testgrenzfläche gelangen. In der Probe liegt damit nur ein geringes Luftvolumen von  $< 1 \text{ mm}^3$  vor, das komprimiert werden muss. Zum Schutz vor umherfliegenden Teilen bei der Messung befindet sich ein Sicherheitsglas oberhalb der Probe.

Mit diesem Aufbau ist somit eine exakte Druckerzeugung und -messung zu jedem Zeitpunkt während des Tests möglich. Eine Druckrampe während einer Messung ist in [Abbildung 4.15](#)

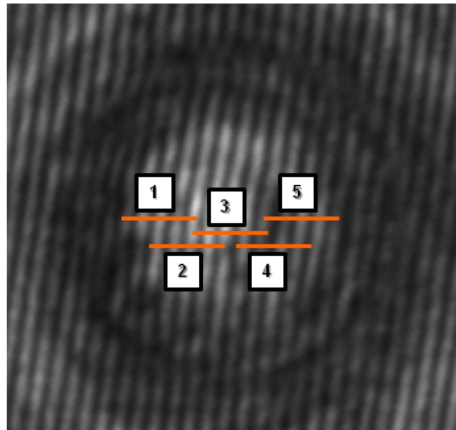


**Abbildung 4.15:** Druck im Messsystem als Funktion der Zeit. Die anfängliche Verzögerung wird durch einen Vordruck im Messsystem ausgelöst. Anschließend steigt er linear an, bis er beim Lösen der Grenzfläche abrupt abfällt.

dargestellt. Anfangs wird im Messsystem ein Vordruck von  $< 10$  bar angelegt, bevor der Ist-Druck dem eingestellten Soll-Druck linear folgt. Beim Versagen der Testgrenzfläche löst sich die Verstärkung der Probe und es kommt zu einem abrupten Druckabfall, wie hier nach 33,6 s dargestellt. Der erreichte Maximaldruck wird zur Auswertung der Haftung der Grenzfläche herangezogen.

Bei den hohen Drücken stellt sich die Fragen nach einer möglichen Verbiegung des Testmaterials. Diese kann optisch über ein Lasersystem kontrolliert werden. Dazu wird ein roter Helium-Neon-Laser mit einer Leistung von 1 mW über ein Michelson-Interferrometer auf die Probe gerichtet. Auf diese Weise entsteht ein Interferenzbild, das mit einer Kamera aufgenommen wird. Zur Auswertung wird dies in fünf Intervalle unterteilt, für die jeweils der Kippwinkel im Vergleich zur Ausgangsposition berechnet wird, wie in Abbildung 4.16 dargestellt. Da die Maxima und Minima gleichmäßig verteilt sind, dominiert die Verkippung der Probe.

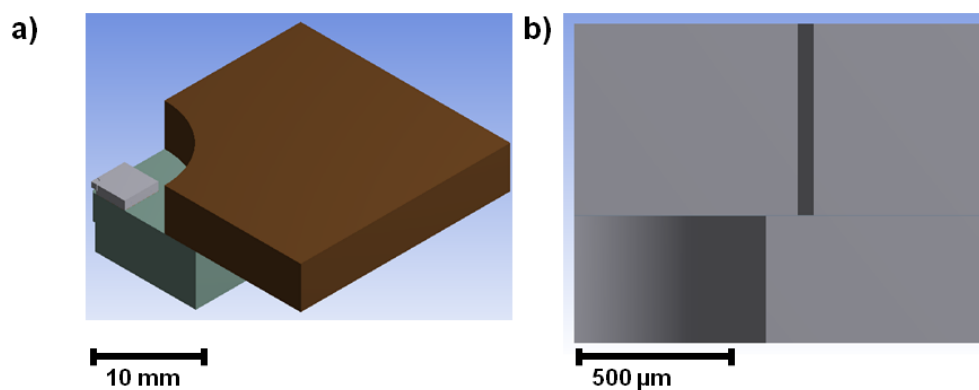
Eine solche Messung an einem unstrukturierten  $8 \times 8$  mm Si-Teststück ergibt eine Verbiegung von  $0,02^\circ$  bei einem Druck von 500 bar, was einer Verbiegung von ca.  $1,4 \mu\text{m}$  auf 4 mm entspricht.



**Abbildung 4.16:** Ortsaufgelöstes Interferenzbild einer unstrukturierten Si-Probe, das zur Auswertung in 5 Intervalle unterteilt wird. Es dominiert die Verkippung der Probe.

#### 4.3.4 Simulationen zur Messmethode

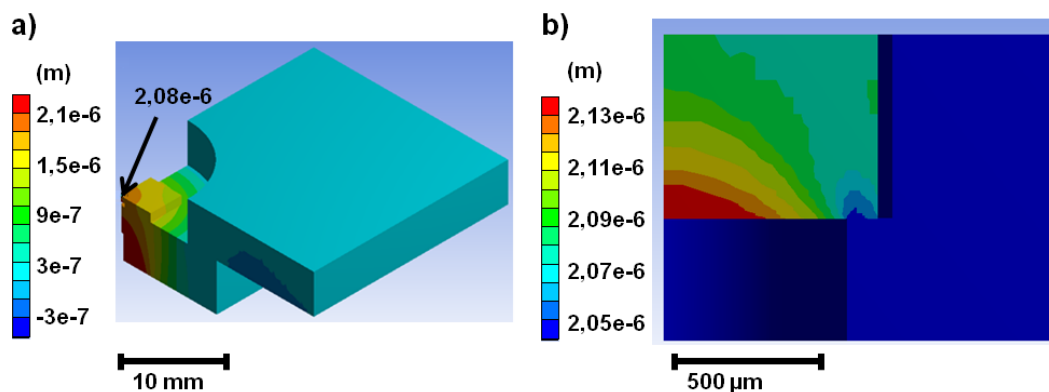
Simulationen zu dem Versuchsaufbau wurden mit der *ANSYS Workbench Platform* auf Basis der Finite-Elemente-Methode von Paola Altieri-Weimar durchgeführt. Dazu wird zuerst ein CAD-Modell der Probengeometrie erstellt, das in *Abbildung 4.17* dargestellt ist. Es zeigt die Probe inklusive der  $20\ \mu\text{m}$  Klebung, der  $6\ \text{mm}$  Alu-Platine und der  $5\ \text{mm}$  Klemmhalterung in Schrägsicht und im Querschnitt. Das Modell des Testchips besteht aus dem  $600\ \mu\text{m}$  Si-Substrat, einer  $3\ \mu\text{m}$  Bondverbindung und der  $400\ \mu\text{m}$  Si-Verstärkung. Darin werden die mechanischen Eigenschaften der Materialien, wie E-Modul oder Querkontraktion eingegeben und anschließend eine Vernetzung des Modells erstellt.



**Abbildung 4.17:** CAD-Modell der Probe (a) in seitlicher Ansicht und (b) im Querschnitt. Berücksichtigt wird die Si-Probe, die auf eine Al-Platine aufgeklebt ist sowie die Klemmhalterung.



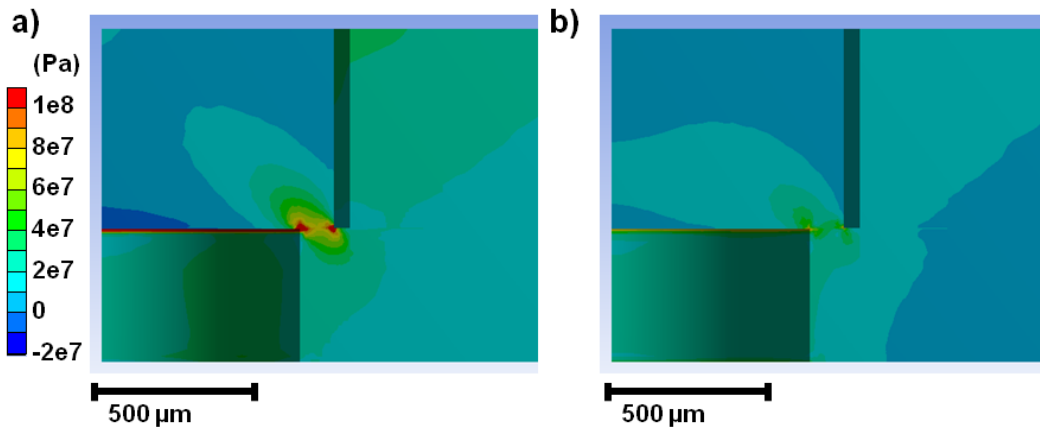
Die Simulation ist für ein Flächenverhältnis  $A_1/A_2$  von 2,77 erstellt. Es resultiert aus dem Durchmesser  $D_1 = 1200 \mu\text{m}$  der unter Druck stehenden Fläche und der Breite von  $100 \mu\text{m}$  der haftenden Fläche. Diese wird durch den Durchmesser der Verstärkung  $D_2 = 1400 \mu\text{m}$  definiert. In der Simulation wird ein angelegter Druck von 200 bar berücksichtigt. Dabei entsteht eine maximale Verformung des gesamten Testchips in y-Richtung von  $2,1 \mu\text{m}$ , wie in Abbildung 4.18 dargestellt. Sie tritt damit über eine Breite von 4 mm auf und kann daher vernachlässigt werden.



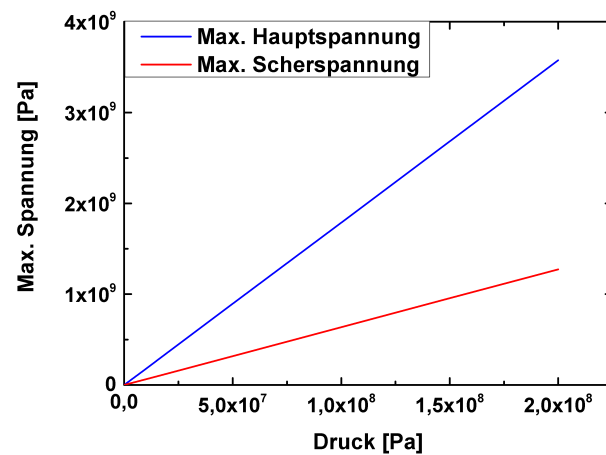
**Abbildung 4.18:** Simulation der Verbiegung der Probe bei 200 bar Druck (a) in der Schrägansicht und (b) im Querschnitt.

Abbildung 4.19 zeigt die auftretenden Spannungen während des Experiments. Die maximale Hauptspannung tritt in zwei kleinen Bereichen an den Kanten der Haftfläche auf. Dort erreicht sie Werte von 3,3 kbar an der inneren und einen Wert von 3,0 kbar an der äußeren Kante. An den gleichen Stellen liegen die stärksten Scherspannungen vor, die im Bereich von 1,1 bis 1,2 kbar liegen. Der höhere Wert wird hierfür jedoch an der äußeren Kante erreicht.

In Abbildung 4.20 sind die Verhältnisse von maximaler Haupt- zu maximaler Scherspannung über einen Druckbereich bis 2 kbar aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Verlauf der Spannungen in Abhängigkeit des Drucks auf die Fläche, wobei die Hauptspannung deutlich die Scherspannung übersteigt. Aus der Simulation der Verteilung der maximalen Hauptspannung an der Grenzfläche bei 2 kbar kann die wirksame Zugspannung für das Grenzflächenversagen entnommen werden. Diese ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Es zeigt sich dabei eine Erhöhung um den Faktor 3 an der Haftfläche im Übergangsbereich zwischen Druck- und Haftfläche.



**Abbildung 4.19:** Simulation (a) der Hauptspannung und (b) der Scherspannung in der Probe bei 200 bar Druck.

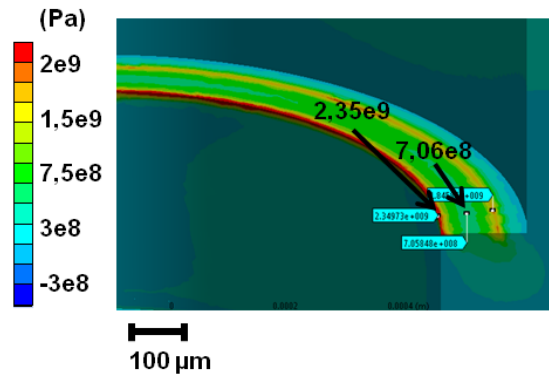


**Abbildung 4.20:** Graphische Auftragung der maximalen Haupt- und Scherspannung in der Probe über einen Druckbereich bis 2 kbar. Es zeigt sich ein linearer Verlauf.

### 4.3.5 Evaluierung der Messmethode

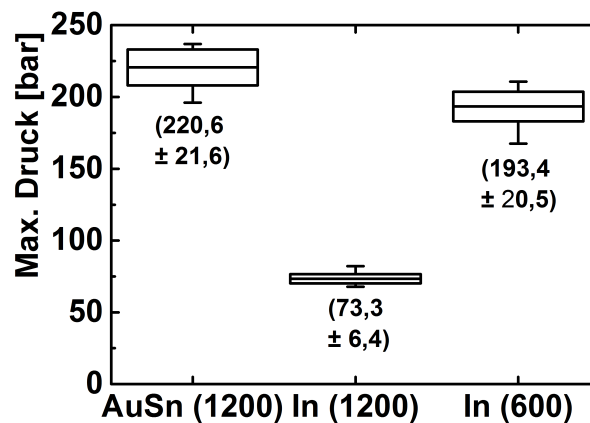
Um die Zuverlässigkeit der Messmethode abschätzen zu können, wurde zuerst die gut haftende Grenzfläche  $\text{SiO}_2 / \text{Ti}$  mit den beiden unterschiedlichen Bondverbindungen getestet. Die Reproduzierbarkeit kann auch mit Hilfe zweier Varianten mit unterschiedlichen Lochdurchmessern abgeschätzt werden.

Das Ergebnis von drei AuSn-Lot-Proben und je vier In-Lot-Proben ist in Form eines Box-Plots in [Abbildung 4.22](#) dargestellt. Je nach Lochdurchmesser und Bondmaterial unterschei-



**Abbildung 4.21:** Simulation der maximalen Hauptspannung an der Grenzfläche der Probe bei einem Druckbereich von 2 kbar.

den sich die maximal erreichten Druckwerte bis zum Versagen der Grenzfläche untereinander. Ein Maximaldruck von  $(220,6 \pm 21,6)$  bar kann für die Probe mit AuSn-Lot und einem Lochdurchmesser von  $1200 \mu\text{m}$  ermittelt werden. Für Proben mit  $600 \mu\text{m}$  wird ein um einen Faktor von 2,1 höherer Wert erwartet. Dieser konnte bisher jedoch nicht erreicht werden, da zuvor die Klebung zwischen der Si-Probe und der Al-Platine versagte.

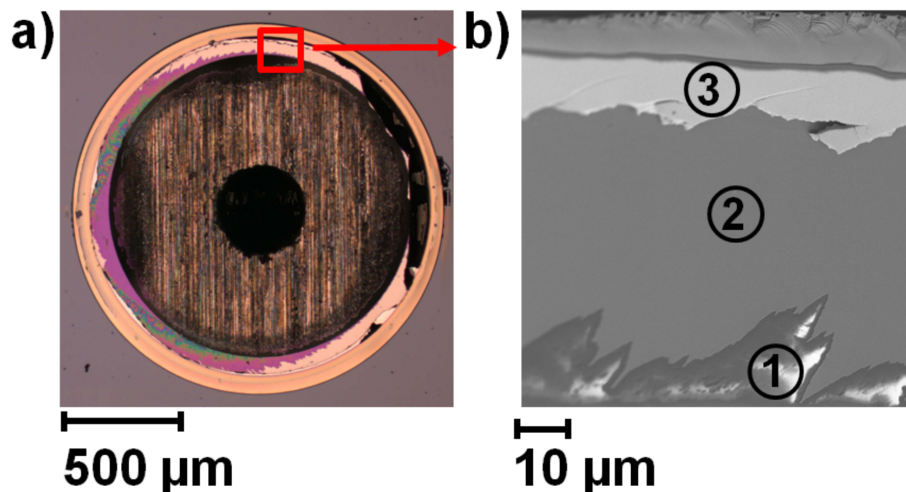


**Abbildung 4.22:** Box-Plot der maximalen Druckwerte für verschiedene Bondmetalle und Lochdurchmesser. Der höchste Wert wird für Proben mit AuSn-Bondmetall und einem  $1200 \mu\text{m}$  Durchmesser erreicht (AuSn(1200)). In (1200) und In (600) bezeichnen Proben mit In-Bondmetall und einem Durchmesser von  $1200 \mu\text{m}$  bzw.  $600 \mu\text{m}$ .

Proben mit  $1200 \mu\text{m}$  Durchmesser und In-Bondmetall erzielen einen deutlich geringeren Wert von  $(73,3 \pm 6,4)$  bar. Ein geringerer Durchmesser hat einen geringeren Kraftübertrag auf die

Fläche zur Folge, sodass Proben mit 600  $\mu\text{m}$  Durchmesser und In-Bondmetall einen Maximaldruck von  $(193,4 \pm 20,5)$  bar zeigen. Zur korrekten Auswertung der Daten ist die Kenntnis der realen Grenzfläche nötig. Für die hier gezeigten In-Proben ergibt dies einen Faktor von 2,6 zwischen den beiden untersuchten Durchmessergrößen. Dieser Wert stimmt gut mit den Ergebnissen der Messung überein.

Um den Ausfallmechanismus identifizieren zu können, werden die Proben nach der Messung mittels REM untersucht und die elementare Zusammensetzung mittels EDX ausgewertet. Abbildung 4.23 a) zeigt exemplarisch eine Lichtmikroskopaufnahme einer AuSn-Probe nach der Messung. Die Verstärkung ist durch die Druckbelastung während des Tests gelöst, sodass die Grenzfläche zugänglich ist. Es sind drei unterschiedliche Komponenten an der Grenzfläche zu erkennen, deren Elementverteilung anhand einer EDX-Analyse an den markierten Stellen im REM-Bild in Abbildung 4.23 b) bestimmt wird.



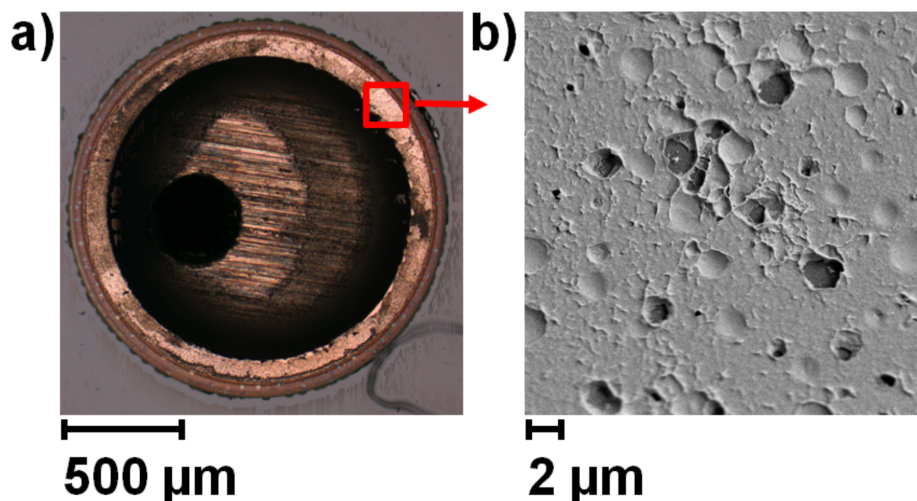
**Abbildung 4.23:** a) Lichtmikroskopaufnahme der Substratseite einer AuSn-Probe mit einem 1200  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Grenzfläche liegt nach einer erfolgreichen Durchführung des Haftungstests offen. b) zeigt die REM-Aufnahme der in a) markierten Stelle. Die drei Punkte bezeichnen die Stellen der EDX-Analysen, die vorwiegend  $\text{SiO}_2$  in (1), Ti in (2) und das Bondmetall in (3) aufweisen.

Messpunkt 1 entspricht dem größten Bereich der Grenzfläche, der sich in Abbildung 4.23 a) über den gesamten linken Bereich erstreckt sowie entlang der inneren Kante weiterverläuft. Anhand der EDX-Analyse kann er als  $\text{SiO}_2$  identifiziert werden. Messpunkt 2 beschreibt den Übergangsbereich in Abbildung 4.23 a) und weist vor allem Ti auf. Am äußeren Rand der Grenzfläche in Messpunkt 3 sowie im rechten Bereich von Abbildung 4.23 a) können Reste der AuSn-Bondverbindung gefunden werden.

Dies weist darauf hin, dass das Versagen der Grenzfläche zwischen  $\text{SiO}_2$  und Ti beginnt. Anschließend breitet sich der Riss durch die Ti-Schicht hin zur Bondverbindung aus.

In Abbildung 4.24 ist eine exemplarische Grenzfläche einer In-Probe in Form einer Lichtmikroskopaufnahme a) und einer REM-Aufnahme b) dargestellt. Auch hier ist die Verstärkung durch die Haftungs-messung entfernt, sodass die Grenzfläche offen liegt. Optisch zeigt sich ein einheitlicher Bereich der gesamten Grenzfläche. Er kann mittels einer EDX-Analyse als In identifiziert werden. Ebenso ist an der Grenzfläche auf Seiten der Verstärkung In zu finden. Das REM-Bild weist eine raue Oberfläche auf, die einem typischen Versagensbild eines kohäsiven Bruchs (Wabenbruch) entspricht. Da die Wände der Waben senkrecht zur Oberfläche verlaufen, wurde der Bruch durch eine Zugkrafteinwirkung hervorgerufen [70]. Dies stützt die Annahme, dass an der Grenzfläche die Zugspannung im Vergleich zur Scherspannung dominierend ist.

In diesem Versuch wird demnach nicht die  $\text{SiO}_2$  / Ti-Grenzfläche geöffnet, sondern der Bruch verläuft innerhalb der In-Verbindung.



**Abbildung 4.24:** a) Lichtmikroskopaufnahme der Substratseite einer In-Probe mit einem 1200  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Grenzfläche liegt nach einer erfolgreichen Durchführung des Haftungstests offen. b) Zeigt die REM-Aufnahme der in a) markierten Stelle. Hier ist ein kohäsives Versagen im In-Lot zu erkennen.

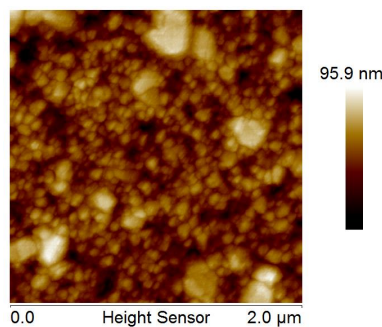
Aus diesem Ergebnis wird die Schlussfolgerung gezogen, dass das In keine genügende Stabilität für den hier verwendeten Druckbereich besitzt. Die AuSn-Schicht hingegen ist über den Druckbereich stabil und eignet sich für reproduzierbare Messungen. Eutektisches Bonden mit AuSn wird daher als Prozess für die Charakterisierung weiterer Grenzflächen verwendet.

### 4.3.6 Anwendung der Messmethode

Der im Bisherigen beschriebene Aufbau wurde für Haftungsmessungen der Grenzflächen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Silber und Platin sowie ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber herangezogen. Dazu wurde der in Abbildung 4.10 dargestellte Aufbau um eine 10 nm dicke Ti-Schicht als Haftvermittler unter dem Testmetall ergänzt, damit diese Grenzfläche im Test stabil ist. Auf dem Testmetall wurde daraufhin die Testpassivierung, entweder ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ganzflächig aufgebracht. Auf Ag wurden die Varianten ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Oxidationsmittel bei 100 °C und 200 °C Abscheidetemperatur durchgeführt, wobei bei der 200 °C-Variante eine Vorbehandlung mit fünf  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorpulsen bei 100 °C zum Einsatz kam. ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag wurde ebenfalls bei 200 °C mit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung bei 100 °C abgeschieden. Auf Pt wurde der ozonbasierte Prozess bei 250 °C, der schon für die Analysen in Kapitel 3.3 verwendet wurde, angewandt, wobei zwischen einer Pt-Oberfläche mit einer einminütigen  $\text{O}_2$ -Plasmavorbehandlung und ohne weitere Vorbehandlung variiert wurde.

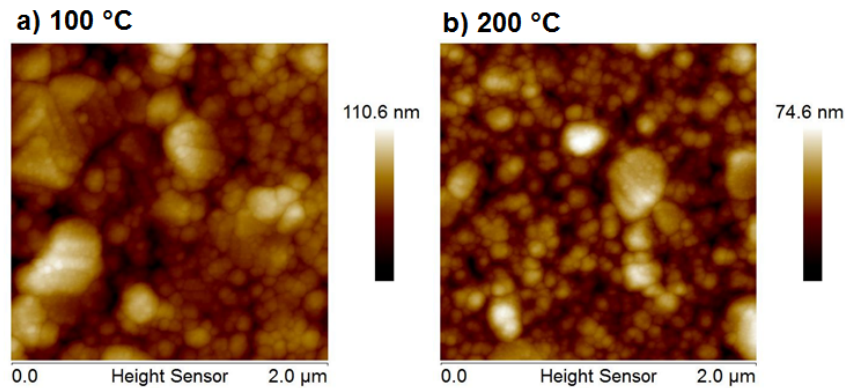
Den Einfluss der Ti-Schicht auf das Wachstum der Ag-Schicht zeigt Abbildung 4.25. Als Rauigkeit lässt sich ein RMS-Wert von 13 nm ermitteln, der damit im Vergleich zu Proben ohne Ti-Schicht leicht erhöht ist. Es liegen vorwiegend kleinere Körner mit einer Größe von einigen 10 bis 200 nm vor. Auf der Ti-Ag-Probe werden 400 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 100 und 200 °C jeweils 5  $\text{H}_2\text{O}$ -Pulsen bei 100 °C mit abgeschieden. Dies gewährleistet eine geschlossene ALD-Schicht, wie in Abbildung 4.26 gezeigt ist.

Die Haftung der 100 °C ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Silber war allerdings so gering, dass die Grenzfläche bereits beim Prozessieren der Teststruktur auf Waferenebene versagte. Die übrigen Proben wurden wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben fertiggestellt und jeweils 5-6 Proben gemessen.



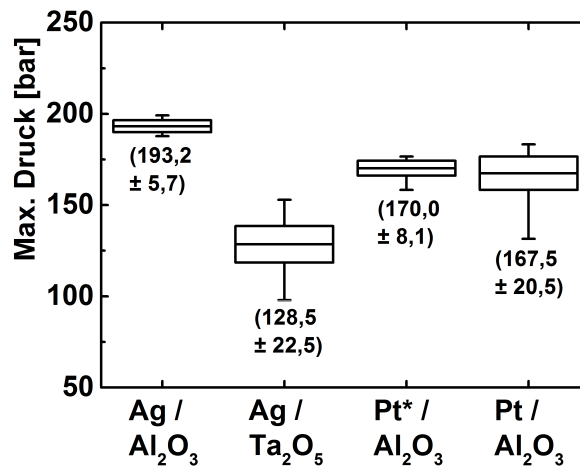
**Abbildung 4.25:** AFM-Bild einer Ti-Ag-Probe direkt nach der Abscheidung.

In Abbildung 4.27 sind die maximal erreichten Druckwerte der vier Varianten bei einem Lochdurchmesser von 1200 µm dargestellt. Die Ag-Probe mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht mit  $(193,2 \pm$



**Abbildung 4.26:** AFM-Bild einer Ti-Ag-Probe mit 400 Zyklen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei (a) 100 bzw.(b) 200 °C und jeweils 5  $\text{H}_2\text{O}$ -Pulsen bei 100°C als Vorbehandlung.

5,7) bar die höchsten Werte, während ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bar auf Ag Werte von  $(128,5 \pm 22,5)$  bar erreicht. Die beiden Platin-Varianten mit Werten von  $(170,2 \pm 8,1)$  bar bei einer mit  $\text{O}_2$ -Plasma vorbehandelten Pt-Oberfläche und  $(167,5 \pm 20,5)$  bar ohne Vorbehandlung unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

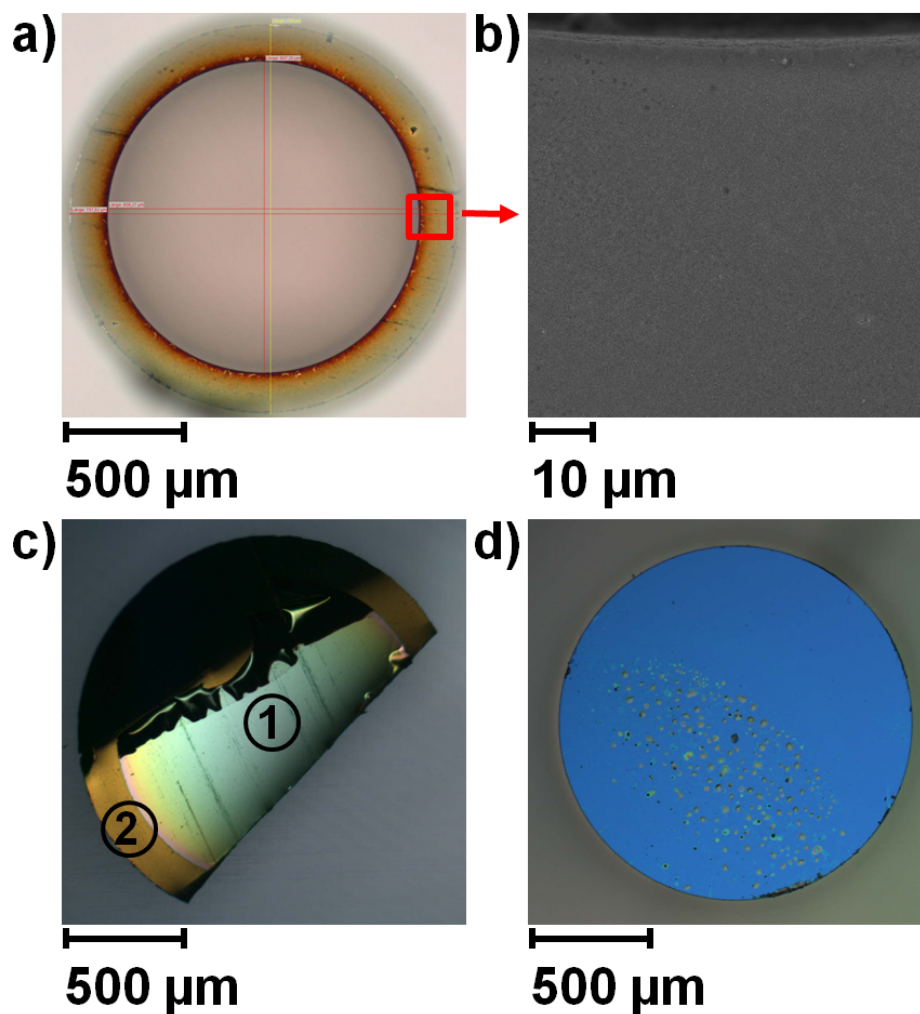


**Abbildung 4.27:** Box-Plot der maximalen Druckwerte für ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber sowie ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt bei 1200 µm Lochdurchmesser. Der mit *Pt\** gekennzeichnete Wert bezeichnet die plasmaaktivierte Oberfläche.

Um die Messwerte zu verstehen und zu deuten, werden die Proben nach der Messung analysiert. Im Lichtmikroskop werden der optische Eindruck der Grenzflächen sowie die Probengeometrie überprüft. Anschließend werden mittels REM und EDX die vorhandenen Schichten

identifiziert, wodurch die Risspropagation nachvollzogen werden kann.

Abbildung 4.28 zeigt repräsentativ eine Substratseite der Ag-Probe mit ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Lichtmikroskop und im REM. Auch wenn die Oberfläche optisch uneben erscheint, liegt flächig eine gleichmäßige, geschlossene Ag-Schicht vor, wie mit einer EDX-Messung bestätigt werden kann. Aluminiumoxid kann hier nicht nachgewiesen werden. Auf der Trägerseite kommt es beim Haftungstest zu einer zusätzlichen Delamination, sodass der Silizium-Träger von den übrigen Schichten separiert wird.

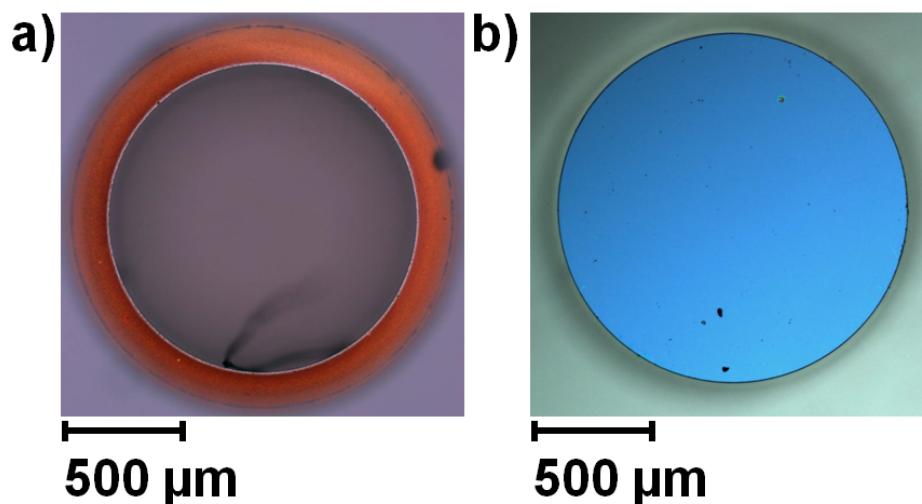


**Abbildung 4.28:** Aufnahmen einer Probe mit 1200 µm Durchmesser und der untersuchten Grenzfläche ALD-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ag. (a) Lichtmikroskopaufnahme und (b) REM-Aufnahme der Substratseite, die nach der Durchführung des Haftungstests offenliegt. Die Trägerseite besteht aus 2 Teilen: Lichtmikroskopaufnahme delaminierter Schichten (c) und des eigentlichen Si-Trägers (d).



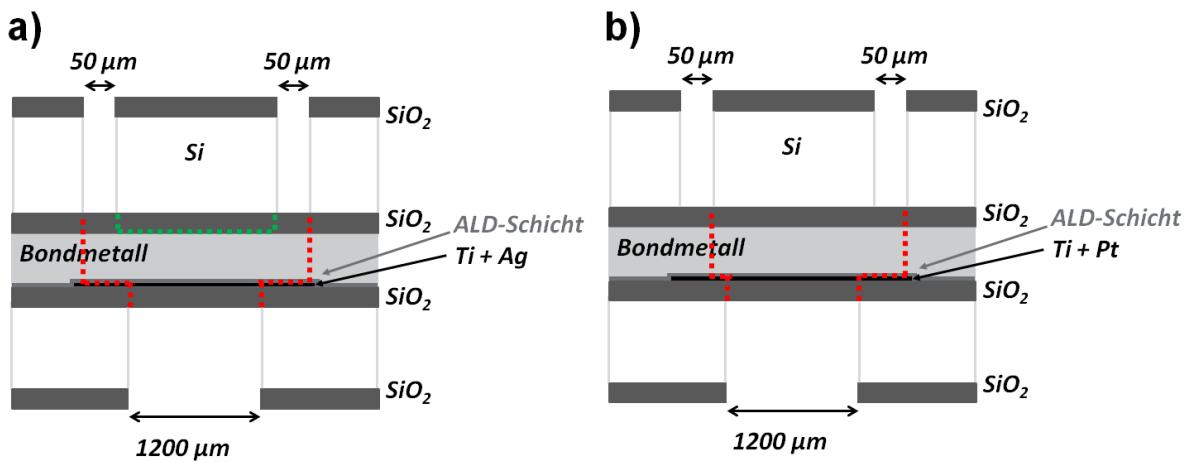
In Abbildung 4.28 c) und d) sind die beiden verbliebenen Teile zu erkennen. Im linken Teilbild c) ist ein Bruchstück der dem Substratsilizium zugewandten Schichtfolge zu erkennen. Dort lassen sich im EDX zwei Teilbereiche unterscheiden: Bereich 1 enthält die komplette Stapelfolge von  $\text{SiO}_2$ , Ti, Ag,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zum Bondmetall. In Bereich 2 liegt vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und das Bondmetall vor. Die EDX Analyse des Silizium-Trägers ergibt ausschließlich Si und O.

Ein vergleichbares Bild ergibt sich für die Probe ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber. In Abbildung 4.29 sind die Substratseite und die Trägerseite dargestellt. Auf der Substratseite blieb, wie bei der vorherigen Probenvariante, eine flächige Ag-Schicht zurück. Auf der Trägerseite kam es wiederum zu einer zusätzlichen Delamination. Eine detaillierte Analyse der trägerseitigen Schichten war leider nicht möglich, da die delaminierten Schichten bei der Messung nicht erhalten werden konnten. Analysiert werden konnte nur die zurückbleibende  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Si-Verstärkung.



**Abbildung 4.29:** Lichtmikroskopaufnahmen einer Probe mit 1200 µm Durchmesser und der untersuchten Grenzfläche ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag. (a) Substratseite, die nach der Durchführung des Haftungstests offenliegt. (b) Verbleibender Si-Träger mit offenliegenden Schichten.

Damit kann für die Proben ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Silber sowie für ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Silber der in Abbildung 4.30 a) gezeigte Bruchmechanismus angenommen werden. Die substratseitige  $\text{SiO}_2$ -Schicht sowie die Ag-Schicht mit Ti-Haftvermittler bleiben auf dem Si-Substrat haften und der Riss verläuft entlang der Strukturierung. Das ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  löst sich wie erwartet von der Ag-Schicht und der Riss kann sich durch das Bondmetall hindurch weiter bis zum Si-Träger fortsetzen. Dabei delaminiert zusätzlich das Bondmetall vom trägerseitigen  $\text{SiO}_2$ . Die gemessenen Druckwerte von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag können aufgrund des gleichen

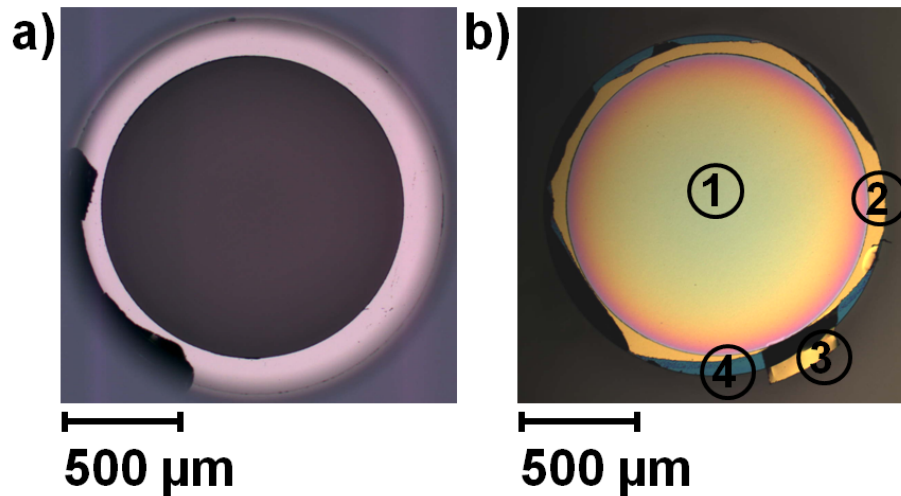


**Abbildung 4.30:** (a) Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Risspropagation in Farbe (rot: Delamination der zu untersuchende Grenzfläche und grün: zusätzliche Delamination) für die untersuchten Grenzflächen ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. ALD-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Ag und (b) für die untersuchte Grenzfläche ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Pt.

Fehlerbildes daher gut miteinander verglichen werden. Durch die Vorbehandlung der Ag-Oberfläche mit H<sub>2</sub>O ist diese optimal für die ALD-Beschichtung vorbereitet und eine Beschichtungstemperatur von 200 °C sorgt dafür, dass weniger OH-Gruppen und Verunreinigungen in die Schicht eingebaut werden, vgl. Kapitel 2.1.6.

Lichtmikroskopbilder einer exemplarischen Probe von ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Pt sind in Abbildung 4.31 zu sehen. Proben mit oder ohne Plasmaaktivierung unterscheiden sich optisch nicht voneinander. Der Großteil der Oberfläche auf der Substratseite in a) lässt sich im EDX als Pt identifizieren. Darüber hinaus sind Reste einer zusätzlichen Schicht zu erkennen, deren Zusammensetzung sich in der EDX-Analyse als Bondmetall und SiO<sub>2</sub> bestimmen lässt. Die Trägerseite b) besteht aus vier optisch unterschiedlichen Bereichen: In Bereich 1 liegen alle in der Probe enthaltenen Schichten vor. Im Bereich 2 lässt sich überwiegend Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und das Bondmetall nachweisen, ebenso wie in Bereich 3, der von der darunterliegenden Schicht etwas abgelöst ist. Der mit 4 gekennzeichnete Probenbereich besteht nur aus Si und O.

Der Riss in der Probenvariante ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Pt verläuft also nicht ganz einheitlich. Daher wird das in Abbildung 4.30 b) schematisch dargestellte Verhalten angenommen. Auf dem Si-Substrat haften die SiO<sub>2</sub>- und die Ti/Pt-Schicht zuverlässig. Bei der Belastung im Haftungstest öffnet sich die Grenzfläche Pt zu ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die darüber liegenden Schichten reißen entweder direkt unterhalb der Unterstützung des Si-Trägers oder der Riss verläuft bis zum Rand der Strukturierung hinaus. Dies sollte jedoch keinen Einfluss auf den erreichten Maximaldruck



**Abbildung 4.31:** Lichtmikroskopaufnahmen einer Probe mit 1200 µm Durchmesser und der untersuchten Grenzfläche ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt. (a) Substratseite, die nach der Durchführung des Haftungsstests offenliegt. (b) Verbleibender Si-Träger mit offenliegenden Schichten.

haben, da der Bereich unter dem geätzten Träger freiliegt.

Mit Hilfe der Spannungswerte aus der Simulation heraus kann nun die Adhäsionsspannung abgeschätzt werden, wie in Tabelle 4.1 dargestellt. Dazu wird die Formel 4.3 um die modellierten Werte der Hauptspannung auf den Eingabewert normiert:  $2,35 \cdot 10^9$  Pa für den 1200 µm Durchmesser und  $1,32 \cdot 10^9$  Pa für den 600 µm Durchmesser pro 2 kbar, vgl. Abbildung 4.21.

Probe	max. Druck [bar]	Adhäsionsspannung [ $\cdot 10^9$ Pa]
AuSn (1200)	(220,6 ± 21,6)	(0,26 ± 0,03)
In (1200)	(73,3 ± 6,4)	(0,09 ± 0,01)
In (600)	(193,4 ± 20,5)	(0,13 ± 0,01)
Ag / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200)	(193,2 ± 5,7)	(0,23 ± 0,01)
Ag / $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (1200)	(128,5 ± 22,5)	(0,15 ± 0,03)
Pt / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200)	(170,2 ± 8,1)	(0,20 ± 0,01)
Pt* / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200)	(167,5 ± 20,5)	(0,20 ± 0,02)

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der maximalen Drücke und der daraus berechneten Adhäsionsspannung für die untersuchten Grenzflächen.

Um die ermittelten Ergebnisse besser einordnen zu können, werden die Werte mit der Zugfestigkeit der beiden Bond-Materialien verglichen. In [97] findet man für AuSn20 eine Zugfestigkeit von  $0,27 \cdot 10^9$  Pa und für In  $0,002 \cdot 10^9$  Pa. Der Wert für AuSn liegt sehr nahe dem hier ermittelten Ergebnis, was eine gute Anwendbarkeit der Simulation unterstützt. Wie im Abschnitt 4.3.5 gezeigt, liegt bei der Probe mit Indium ein kohäsives Versagen vor. Die In-Schicht wird elastisch verformt, wofür zusätzliche Energie aufgewendet werden muss. Der in der Simulation angenommene lineare Spannungsverlauf ist daher nicht mehr gültig, weshalb die gemessenen Werte und die errechneten Adhäsionsspannungen deutlich zu hoch sind. Die Haftung der ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ag mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung liegt nur geringfügig unter dem maximal mit diesem Test ermittelbaren Wert. ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag weist trotz der gleichen Vorbehandlung eine geringere Haftung auf. Dies kann durch eine sterische Hinderung beim Anwachsen aufgrund der Molekülgröße erklärt werden, die für das kleinere TMA-Molekül beim ersten Wachstumszyklus geringer ausgeprägt ist. Die Haftung von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt ist im Rahmen der Fehler nicht signifikant geringer, unabhängig von einer Plasmavorbehandlung. Für die Bewertung der Art der Bindungen werden Literaturwerte zu chemischen Bindungen von Silber und  $\pi$ -Bindungen sowie zu schwachen Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Bindungen herangezogen. Die Messung einer einatomigen Ag-Bindung in [5] ergibt, umgerechnet auf eine vollflächige Ag (111)-Oberfläche eine Zugfestigkeit von  $10 \cdot 10^9$  Pa. Die Zugfestigkeit einer einmolekularen Graphen-Schicht innerhalb der Schicht wird mit  $21,1 \cdot 10^9$  Pa angegeben [151]. Zwischen  $\pi$ -Bindungen erfolgt die Wechselwirkung über van-der-Waals-artige Kräfte, was sich an Werten von umgerechnet  $0,13 \cdot 10^9$  Pa widerspiegelt [74]. Die hier erreichten Adhäsionsspannungen liegen deutlich unter dem Wert chemischer Bindungen, was gegen eine starke Bindungen an der Grenzfläche zwischen ALD-Beschichtung und der Ag- bzw. Pt-Schicht spricht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Wachstumsmodell in Kapitel 3.4 über die Bindung an Adsorbaten. Damit lässt sich als Fazit ziehen, dass mittels der  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung bei  $100^\circ\text{C}$  die Ag-Oberfläche so vorbereitet wird, dass bei  $200^\circ\text{C}$  eine geschlossene ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ag abgeschieden werden kann, deren Haftung ausreichend gut für eine standardisierte Chipprozessierung einer Halbleiterfertigung ist.

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung einer Passivierungsschicht auf Silber, um es vor Degradation unter Feuchte oder Schadgasen zu schützen. Dazu wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mittels Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition: ALD) auf polykristallinen Silberoberflächen abgeschieden und deren Wachstum und Haftung analysiert. Zum Vergleich wurden die Edelmetalle Gold und Platin herangezogen.

Die Beurteilung der Barriereigenschaften gegenüber Schadgas erfolgte mittels einer Ozon-Behandlung in der ALD-Prozesskammer. Es zeigte sich, dass nur ALD-Schichten, die bis zu eine Abscheidetemperatur von unter  $140\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden, eine ausreichende Barriere Wirkung liefern konnten. Erklärt werden konnte dieses Phänomen durch unterschiedliche Wachstumsregime für unterschiedliche Abscheidetemperaturen zwischen  $100$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , die in einer temperaturabhängigen Bedeckung der Silberoberfläche resultieren. Während bei niedrigen Temperaturen eine geschlossene Schicht aufwächst, findet ALD-Wachstum bei höheren Temperaturen, beginnend über  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , nur an Korngrenzen, Stufenkanten und Defekten statt. Es wurden verschiedene Oberflächenbehandlungen untersucht und nur eine Vorbehandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in der ALD-Prozesskammer konnte auch bei höheren Temperaturen zu einem geschlossenen Schichtwachstum führen.

In-vacuo XPS Untersuchungen der ersten Zyklen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wachstums bei  $100$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  auf Silber wurden miteinander und mit einer Silizium Referenzprobe verglichen. Bei beiden Wachstumstemperaturen kam es nicht zur Oxidation von Ag. Ab dem ersten TMA-Puls konnten Al-Verbindungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass TMA auf der Ag-Oberfläche zu Methylaluminium und Methylresten dissoziieren und an Adsorbaten anbinden kann. Zusätzlich zeigte sich ein erhöhtes, nicht gesättigtes Wachstumsverhalten bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , das über einen Sauerstoffdiffusionsprozess erklärt werden kann. Sauerstoff-Verunreinigungen, die sich in der Silberschicht befinden, konnten über Korngrenzendiffusion an die Oberfläche gelangen und dort mit TMA reagieren. Aufgrund von Oberflächendiffusion bei höheren Temperaturen gab es eine stabile Adsorption nur an Korngrenzen, Stufenkanten und Defekten. Nur die Si-Oberfläche zeigte ein typisches ALD-Wachstum.

Auf Pt und Au lag unabhängig von weiteren Vorbehandlungen bei allen Beschichtungstemperaturen ein geschlossenes ALD-Anwachsen vor. Damit eignete sich Au gut um die Barriere-

---

Eigenschaften der ALD-Schicht gegen Feuchtigkeit in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur nachzuweisen. Dies wurde mit einer cyanidischen Ätzlösung getestet. Während für eine Barriere gegen Ozon bereits eine dünne geschlossene Schicht, abgeschieden bei 100 °C ausreicht, musste gegen die Ätzlösung eine höhere Beschichtungstemperatur verwendet werden.

Für die Bewertung der Haftung der Passivierungsschicht wurde neben den üblichen einfachen Tesatest und Schertest, ein pneumatischer Haftungstest entwickelt und eingesetzt. Dafür wurde die Methode des Blistertest angepasst, der ursprünglich für die Bestimmung der Haftung organischer Schichten, wie beispielsweise Kleber und Lacke, eingesetzt wurde, sodass er sich für die Untersuchung dünner Schichten eignet. Dazu wurde die zu testende Grenzfläche mittels eines Si-Trägers mechanisch unterstützt. Hierdurch kann die Deformation der Schicht minimiert werden und es kommt stattdessen zu einem Bruch. Die Delamination der Testschicht wurde durch das Anlegen des hydrostatischen Drucks erreicht, was eine gleichmäßige Kraftverteilung gewährleistet. Die Proben ließen sich mittels Standard-Dünnschichttechnologie herstellen und können damit industriell gut eingesetzt werden. Sowohl der Messaufbau als auch die Probenpräparation wurden in dieser Arbeit vorgestellt.

Es wurde mittels der beiden Bondmaterialien AuSn und Indium die maximal bestimmbare Adhäsionsspannung evaluiert und dafür Werte von  $(0,26 \pm 0,03) \cdot 10^9$  Pa für AuSn und  $(0,09 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa für In bestimmt. Da im In bereits bei sehr niedrigen Drücken ein kohäsives Versagen auftritt, eignet sich AuSn besser für die Messung anderer Grenzflächen. Damit wurden schließlich die Grenzflächen ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Vorbehandlung sowie ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt untersucht. Es wurden die folgenden Adhäsionsspannungen erreicht: Für ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Ag:  $(0,23 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa, für ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf Ag:  $(0,15 \pm 0,03) \cdot 10^9$  Pa und für ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Pt:  $(0,20 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa. Somit wurde bestätigt, dass mit Hilfe der Vorbehandlung der Ag-Oberfläche die ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nicht nur geschlossen ist, sondern auch ausreichend gut haftet und sich damit hervorragend als Barriere eignet.

## 6 Abstract

In this thesis, a barrier layer against degradation under humidity or corrosive gases on silver was studied. For this purpose  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  using atomic layer deposition (ALD) were grown on polycrystalline silver surfaces and the growth mechanism as well as the adhesion were analyzed. The resulting characteristics were compared with gold and platinum.

The barrier effect against corrosive gases was evaluated by an ozone treatment in the ALD-process chamber. Only ALD-layers grown below  $140\text{ }^\circ\text{C}$  could protect the underlying Ag. This fact could be explained by different growth regimes for varying process temperatures between  $100$  and  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , resulting in a temperature dependent coverage of the Ag-surface. Only for temperatures below  $115\text{ }^\circ\text{C}$  a complete ALD-layer on Ag could be grown. However, at temperatures above  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -growth on silver only occurred on grain boundaries, step edges and defects, whereas no growth on single-crystalline facets could be observed. Different pretreatments of the surface were analyzed, but only a  $\text{H}_2\text{O}$ -pretreatment at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  inside the ALD-process chamber resulted in a closed layer growth at elevated temperatures.

In-situ XPS measurements of the first cycles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -growth on Ag at  $100$  and  $200\text{ }^\circ\text{C}$  were compared, while a Silicon-sample served as reference. At both deposition temperatures, the silver substrate was not oxidized during the ALD process. Aluminum species could be identified immediately after the first TMA pulse. It was found, that on the Ag-surface TMA could dissoziate to methyl aluminum and methyl residues and bind on adsorbates. In addition, an unsaturated growth at  $200\text{ }^\circ\text{C}$  deposition temperature occurred, which could be explained by an oxygen diffusion mechanism. Oxygen impurities stored in the silver film were proposed to be the source of reactants for this growth. This oxygen could diffuse along grain boundaries to the surface, where they react with TMA. Due to surface diffusions mechanism at increased temperatures, a stable adsorption only occurred at step edges, grain boundaries and defects. Only for the Si-surface a typical ALD-growth was reported.

For Au and Pt a closed layer growth of ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was found independent of pretreatments at all deposition temperatures. Au is therefore well suited for the evaluation of the barrier properties against humidity. The temperature dependency was investigated with an immersion in cyanide solution. While as barrier against ozone a very thin layer grown at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  is sufficient, against etching solution a higher deposition temperature is necessary.

---

For evaluation of the adhesion of the passivation layer a high pressure supported blister testing method was set up and used besides the common simple scotch tape test and a shear test. In contrast to the standard blister test, the examined interface is supported mechanically by silicon in order to avoid the formation of a blister and a possible film rupture. Thereby, a vertical detachment of the layer can be expected. Since the deformation of the tested layers is minimized, there is no constraint to ductile materials, as it is the case in standard blister tests. In contrast, it can be applied to various materials. Contactless delamination of the film is achieved by applying hydrostatic pressure to the interface that causes an even force distribution. The samples could be processed with standard thin film technology, with the benefit that the test can be applied industrially. In this thesis, the the setup of the test and the sample preparation were presented.

In order to determine the maximum adhesion range of the test, samples with two different bonding techniques are compared. AuSn eutectic bonding resulted in  $(0,26 \pm 0,03) \cdot 10^9$  Pa, In bonding in  $(0,09 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa. In showed a cohesive failure mode allready at very low pressures, while eutectic bonding offered enough stability to be applied for following experiments. With this setup ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  on Ag with the  $\text{H}_2\text{O}$ -pretreatment as well as ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Pt were measured. The test resulted in the following adhesion strength: ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Ag:  $(0,23 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa, ALD- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  on Ag:  $(0,15 \pm 0,03) \cdot 10^9$  Pa and ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Pt:  $(0,20 \pm 0,01) \cdot 10^9$  Pa. These values verify that the pretreatment of silver leads not only to a complete covered ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -layer, but also to a sufficient adhesion. Therefore the ALD-layer was most suitable as a barrier.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Adamik, P. Barna, and I. Tomov. Correlation between texture and average grain size in polycrystalline Ag thin films. *Thin Solid Films*, 359(1):33–38, 2000.
- [2] D. Adams and T. L. Alford. Encapsulated silver for integrated circuit metallization. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(6):207–250, 2003.
- [3] M. Ahonen, M. Pessa, and T. Suntola. A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. *Thin Solid Films*, 65(3):301–307, 1980.
- [4] A. Anshits, A. Shigapov, S. Vereshchagin, and V. Shevnin. C<sub>2</sub> hydrocarbons formation from methane on silver membrane. *Catalysis Today*, 6(4):593–600, 1990.
- [5] S. V. Aradhya, M. Frei, A. Halbritter, and L. Venkataraman. Correlating structure, conductance, and mechanics of silver atomic-scale contacts. *ACS nano*, 7(4):3706–3712, 2013.
- [6] R. M. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland, Amsterdam u.a., 1989.
- [7] X. Bao, M. Muhler, T. Schedel-Niedrig, and R. Schlögl. Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species. *Phys. Rev. B*, 54:2249–2262, Jul 1996.
- [8] E. Bauer. Wachstum dünner Schichten. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372–394, 1958.
- [9] P. Baumeister. *Optical Coating Technology*. Press Monographs. SPIE Optical Engineering Press, 2004.
- [10] R. Beno. An adhesion tester for evaporated metal films. Technical report, Rocky Flats Div., Dow Chemical Co., Golden, Colo., 1966.
- [11] W. Berger. *Farbe und Lack*, 85:537, 1979.
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9):930, 1986.

- [13] C. Bischof and W. Possart. *Adhäsion: theoretische und experimentelle Grundlagen*. Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
- [14] J. Blackstock, D. Stewart, and Z. Li. Plasma-produced ultra-thin platinum-oxide films for nanoelectronics: Physical characterization. *Applied Physics A*, 80(6):1343–1353, 2005.
- [15] P. Carcia, R. McLean, M. Reilly, M. Groner, and S. George. Ca test of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers. *Applied physics letters*, 89(3):031915–031915, 2006.
- [16] P. F. Carcia, R. S. McLean, and M. H. Reilly. Permeation measurements and modeling of highly defective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition on polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 97(22):221901, 2010.
- [17] K. Chang, C. Lang, and C. Cheng. The silicon nitride film formed by ECR-CVD for GaN-based LED passivation. *physica status solidi (a)*, 188(1):175–178, 2001.
- [18] Y. Chen, D. A. Ohlberg, X. Li, D. R. Stewart, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, D. L. Olynick, and E. Anderson. Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography. *Applied Physics Letters*, 82(10):1610–1612, 2003.
- [19] B. J. Choi, S. Choi, T. Eom, S. W. Ryu, D.-Y. Cho, J. Heo, H. J. Kim, C. S. Hwang, Y. J. Kim, and S. K. Hong. Influence of substrates on the nucleation and growth behaviors of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films by combined plasma-enhanced atomic layer and chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 21(12):2386–2396, 2009.
- [20] A. Dameron, S. Davidson, B. Burton, P. Carcia, R. McLean, and S. George. Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rapid SiO<sub>2</sub> atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(12):4573–4580, 2008.
- [21] J.-F. Damlencourt, O. Renault, A. Chabli, F. Martin, M.-N. Séméria, and F. Bedu. Surface treatment for high-quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> layers deposited on HF-dipped surface by atomic layer deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 14(5-7):379–382, 2003.
- [22] H. Dannenberg. Measurement of adhesion by a blister method. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(14):125–134, 1961.
- [23] N. De Bruyne. The nature of adhesion. *The Aircraft Engineer (supplement to Flight)*, 18(12):51, 1939.

- [24] B. M. DeKoven and P. L. Hagans. XPS studies of metal/polymer interface thin films of Al on polyacrylic acid and polyethylene. *Applied surface science*, 27(2):199–213, 1986.
- [25] B. V. Derjagin and N. A. Krotova. *Berichte der Akademie der Wissenschaften der UdSSR*, volume 61. 1948.
- [26] M. D. Detwiler, A. Gharachorlou, L. Mayr, X.-K. Gu, B. Liu, J. Greeley, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, and D. Y. Zemlyanov. Reaction of trimethylaluminum with water on Pt (111) and Pd (111) from  $10^{-5}$  to  $10^{-1}$  millibar. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [27] A. Dillon, A. Ott, J. Way, and S. George. Surface chemistry of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposition using Al  $(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in a binary reaction sequence. *Surface Science*, 322(1):230–242, 1995.
- [28] D. Dobkin and M. Zuraw. *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Springer, 2003.
- [29] G. Dorsey. The characterization of anodic aluminas I. Composition of films from acidic anodizing electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(2):169–172, 1966.
- [30] A. Dupré and P. Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, 1869. S. 393.
- [31] D. J. Eichorst, T. N. Blanton, C. L. Barnes, and L. A. Bosworth. Influence of processing conditions on hillock formation in electron-beam evaporated platinum/titanium films. *Integrated Ferroelectrics*, 4(3):239–246, 1994.
- [32] S. D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, and G. Pavia. Ozone-based atomic layer deposition of alumina from TMA: Growth, morphology, and reaction mechanism. *Chemistry of Materials*, 18(16):3764–3773, 2006.
- [33] A. G. Evans. *Interface adhesion: Measurement and analysis, in Adhesion Measurement of Films & Coatings: Volume 2*. Adhesion Measurement of Films and Coatings. Taylor & Francis, Utrecht, 2001.
- [34] C. Fadley. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178:2–32, 2010.
- [35] J. Fahrenfort. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*, 17(7):698–709, 1961.

- [36] M. Fedel, C. Zanella, S. Rossi, and F. Deflorian. Corrosion protection of silver coated reflectors by atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Solar Energy*, 101:167–175, 2014.
- [37] J. D. Ferguson, A. W. Weimer, and S. M. George. Atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on polyethylene particles. *Chemistry of Materials*, 16(26):5602–5609, 2004.
- [38] D. M. Fryauf, A. C. Phillips, and N. P. Kobayashi. Moisture barrier and chemical corrosion protection of silver-based telescope mirrors using aluminum oxide films by plasma-enhanced atomic layer deposition. In *SPIE NanoScience+ Engineering*, pages 88200Y–88200Y. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [39] F. Gemetz and S. Meier. Hochleistungsschichten-Kunststoffbeschichtung mit DLC. *Konstruktion*, 61(6):IW9, 2009.
- [40] S. George, A. Ott, and J. Klaus. Surface chemistry for atomic layer growth. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13121–13131, 1996.
- [41] A. Gharachorlou, M. D. Detwiler, L. Mayr, X.-K. Gu, J. Greeley, R. G. Reifenberger, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, and D. Y. Zemlyanov. The surface chemistry of trimethylaluminum on Pd (111) and Pt (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [42] D. N. Goldstein, J. A. McCormick, and S. M. George.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atomic layer deposition with trimethylaluminum and ozone studied by in situ transmission FTIR spectroscopy and quadrupole mass spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49):19530–19539, 2008.
- [43] T. Graedel. Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7):1963–1970, 1992.
- [44] M. Groner, J. Elam, F. Fabreguette, and S. George. Electrical characterization of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413(1–2):186 – 197, 2002.
- [45] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George. Low-temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atomic layer deposition. *Chem. Mater.*, 16(4):639–645, 2004.
- [46] H. Günzler and H.-U. Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. edition, 2003.
- [47] B. Hammer and J. Norskov. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, 376(6537):238–240, 1995.
- [48] N. Harrick and F. Du Pre. Effective thickness of bulk materials and of thin films for internal reflection spectroscopy. *Applied optics*, 5(11):1739–1743, 1966.

- [49] P. Hawkes. Recent advances in electron optics and electron microscopy. 29(1):837–855, 2004.
- [50] H. Hertz. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik*, (267):983–1000, 1887.
- [51] J. J. Hickman, P. E. Laibinis, D. I. Auerbach, C. Zou, T. J. Gardner, G. M. Whitesides, and M. S. Wrighton. Toward orthogonal self-assembly of redox active molecules on platinum and gold: selective reaction of disulfide with gold and isocyanide with platinum. *Langmuir*, 8(2):357–359, 1992.
- [52] E. Hoffman and O. Geogoussis. Measurement of adhesion of paint films. *J. Oil. Color. Chem. Assoc*, 42:267–269, 1959.
- [53] G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, and G. N. Salaita. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag<sub>2</sub>O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 62:11126–11133, Oct 2000.
- [54] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- [55] T. Hull, J. Colligon, and A. Hill. Measurement of thin film adhesion. *Vacuum*, 37(34):327 – 330, 1987.
- [56] J. W. Hutchinson and Z. Suo. Mixed mode cracking in layered materials. *Advances in applied mechanics*, 29:63–191, 1991.
- [57] E. Irene. Applications of spectroscopic ellipsometry to microelectronics. *Thin Solid Films*, 233(1):96–111, 1993.
- [58] H. Jaeger, P. Mercer, and R. Sherwood. The effect of exposure to air on silver and gold films deposited in ultra-high vacuum. *Surface Science*, 13(2):349–360, 1969.
- [59] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, D. Krueger, G. Dollinger, A. Bergmaier, C. Luhmann, and J. W. Bartha. Physical characterization of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Applied Surface Science*, 211(1–4):352 – 359, 2003.
- [60] Y. S. Jung. Study on texture evolution and properties of silver thin films prepared by sputtering deposition. *Applied Surface Science*, 221(1):281–287, 2004.
- [61] H. Kim. Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(6):2231–2261, 2003.

- [62] J. B. Kim, D. R. Kwon, K. Chakrabarti, C. Lee, K. Y. Oh, and J. H. Lee. Improvement in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique. *Journal of Applied Physics*, 92(11):6739–6742, 2002.
- [63] S. K. Kim, S. W. Lee, C. S. Hwang, Y.-S. Min, J. Y. Won, and J. Jeong. Low temperature ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) deposition of aluminum oxide thin films by ALD with  $\text{O}_3$  as oxidant. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5):F69–F76, 2006.
- [64] A. KINBARA and I. KONDO. *Adhesion measurement of thin metal films by scratch, peel, and pull methods, in Adhesion measurement of films and coatings*. VSP, Utrecht, 1995.
- [65] M. Knoll and E. Ruska. Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 78(5-6):318–339, 1932.
- [66] H. W. H. Kohman, G. T. and G. H. Downes. Silver migration in electrical insulation. *Bell System Technical Journal*, 34(6):1115–1147, 1955.
- [67] B. Koslowski, H.-G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kästle, P. Ziemann, R. Wahrenberg, and P. Oelhafen. Oxidation of preferentially (111)-oriented Au films in an oxygen plasma investigated by scanning tunneling microscopy and photoelectron spectroscopy. *Surface science*, 475(1):1–10, 2001.
- [68] R. Kwon. XPS peak fitting program for WIN95/98 XPSPEAK, Version 4.1, 2000.
- [69] F. Laermer and A. Schilp. Method for anisotropic etching of silicon, Mar. 4 1999. WO Patent App. PCT/DE1998/002,406.
- [70] G. Lange and M. Pohl. *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle*. Wiley, 2014.
- [71] R. Larciprete, A. Goldoni, A. Grošo, S. Lizzit, and G. Paolucci. The photochemistry of  $\text{CH}_4$  adsorbed on Pt (111) studied by high resolution fast XPS. *Surface science*, 482:134–140, 2001.
- [72] S. Leadley and J. Watts. The use of XPS to examine the interaction of poly (acrylic acid) with oxidised metal substrates. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 85(1):107–121, 1997.
- [73] B. Lee, S. Park, H. Kim, K. Cho, E. Vogel, M. Kim, R. Wallace, and J. Kim. Conformal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphene-based nanoelectronics. *Applied Physics Letters*, 92(20):203102–203102, 2008.

- [74] Y. Leng, J. Chen, B. Zhou, and F. Gräter. Rupture mechanism of aromatic systems from graphite probed with molecular dynamics simulations. *Langmuir*, 26(13):10791–10795, 2010.
- [75] M. Leskel and M. Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409(1):138 – 146, 2002. Proceedings of the 2nd Asian Conference on Chemical Vapour Deposition.
- [76] J. S. Lewis and M. S. Weaver. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 10(1):45–57, 2004.
- [77] Z. Li, P. Beck, D. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams. Surface properties of platinum thin films as a function of plasma treatment conditions. *Surface science*, 529(3):410–418, 2003.
- [78] H. Liao, R. Sodhi, and T. W. Coyle. Surface composition of AlN powders studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 11(5):2681–2686, 1993.
- [79] D. Lin. The adhesion of metal films to glass and magnesium oxide in tangential shear. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(12):1977, 1971.
- [80] J. Lv, F. Lai, L. Lin, Y. Lin, Z. Huang, and R. Chen. Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation. *Appl. Surf. Sci.*, 253(17):7036–7040, 2007.
- [81] M. Makela, S. Sneck, and P. Soininen. Protective coating of silver, Jan. 31 2007. US Patent App. 12/162,051.
- [82] P. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*. Elsevier Science, 2010.
- [83] D. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Science, Oxford, 2010.
- [84] L. Maya, M. Paranthaman, T. Thundat, and M. Bauer. Gold oxide as precursor to gold/silica nanocomposites. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(1):15–21, 1996.
- [85] J. W. McBain and D. G. Hopkins. On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*, 29(2):188–204, 1924.

- [86] J. McBride, G. Graham, C. Peters, and W. Weber. Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides. *Journal of applied physics*, 69(3):1596–1604, 1991.
- [87] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2):021301, 2013.
- [88] K. Mittal. Adhesion measurement of thin films. *Electrocomponent Science and Technology*, 3(1):21–42, 1976.
- [89] A. Morales and A. Duran. Sol-gel protection of front surface silver and aluminum mirrors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8(1-3):451–457, 1997.
- [90] P. Mottier. *LED for Lighting Applications*. Wiley, Hoboken, 2010.
- [91] S. Murarka, R. J. Gutmann, A. Kaloyeros, and W. Lanford. Advanced multilayer metalization schemes with copper as interconnection metal. *Thin Solid Films*, 236(1):257–266, 1993.
- [92] A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, and R. Schlögl. The correlation of subsurface oxygen diffusion with variations of silver morphology in the silver–oxygen system. *Journal of Catalysis*, 182(2):417–429, 1999.
- [93] L. Niinistö, M. Ritala, and M. Leskel. Synthesis of oxide thin films and overlayers by atomic layer epitaxy for advanced applications. *Materials Science and Engineering: B*, 41(1):23–29, 1996.
- [94] J. Nishizawa, Y. Kokubun, H. Shimawaki, and M. Koike. Photoexcitation effects on the growth rate in the vapor phase epitaxial growth of GaAs. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(8):1939–1942, 1985.
- [95] J.-i. Nishizawa, K. Aoki, S. Suzuki, and K. Kikuchi. Molecular layer epitaxy of silicon. *Journal of crystal growth*, 99(1):502–505, 1990.
- [96] P. Norton. Surface analysis of platinum by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Surface Science*, 44(2):624–628, 1974.
- [97] H. Oppermann. Entwicklung von Lötprozessen mit Au/Sn für optoelektronische und hochfrequente Anwendungen. [https://www.izm.fraunhofer.de/content/dam/izm/de/documents/News-Events/News/2008-2001\\_Auszeichnungen/Oppermann\\_FuEPreis2004.pdf/](https://www.izm.fraunhofer.de/content/dam/izm/de/documents/News-Events/News/2008-2001_Auszeichnungen/Oppermann_FuEPreis2004.pdf/).



- [98] R. Outlaw, S. Sankaran, G. Hoflund, and M. Davidson. Oxygen transport through high-purity, large-grain Ag. *Journal of Materials Research*, 3(6):1378–1384, 1988.
- [99] D. H. Parker and B. E. Koel. Chemisorption of high coverages of atomic oxygen on the Pt (111), Pd (111), and Au (111) surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(3):2585–2590, 1990.
- [100] G. N. Parsons, J. W. Elam, S. M. George, S. Haukka, H. Jeon, W. E. Kessels, M. Leskelä, P. Poodt, M. Ritala, and S. M. Rossnagel. History of atomic layer deposition and its relationship with the American Vacuum Society. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(5):050818, 2013.
- [101] L. Pastewka, S. Moser, M. Moseler, B. Blug, S. Meier, T. Hollstein, and P. Gumbsch. The running-in of amorphous hydrocarbon tribocoatings: a comparison between experiment and molecular dynamics simulations. *International Journal of Materials Research*, 99(10):1136–1143, 2008.
- [102] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, and S. Divinski. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*. SpringerLink : Bücher. Springer, 2014.
- [103] L. Paussa, L. Guzman, E. Marin, N. Isomaki, and L. Fedrizzi. Protection of silver surfaces against tarnishing by means of alumina/titania-nanolayers. *Surf. Coat. Technol.*, 206(5):976–980, 2011.
- [104] M. Pessa, P. Huttunen, and M. Herman. Atomic layer epitaxy and characterization of CdTe films grown on CdTe (110) substrates. *Journal of applied physics*, 54(10):6047–6050, 1983.
- [105] M. Peuckert and H. Bonzel. Characterization of oxidized platinum surfaces by x-ray photoelectron spectroscopy. *Surface science*, 145(1):239–259, 1984.
- [106] H. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. Materials science and process technology series. Elsevier Science, 2012.
- [107] C. Polop, C. Rosiepen, S. Bleikamp, R. Drese, J. Mayer, A. Dimyati, and T. Michely. The STM view of the initial stages of polycrystalline Ag film formation. *New Journal of Physics*, 9(3):74, 2007.
- [108] C. F. Powell. *Vapor deposition*. Wiley, New York [u.a.], 1966.
- [109] R. L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):121301, 2005.

- 
- [110] R. Rammula, L. Aarik, A. Kasikov, J. Kozlova, T. Kahro, L. Matisen, A. Niilisk, H. Alles, and J. Aarik. Atomic layer deposition of aluminum oxide films on graphene. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 49(1):012014, 2013.
- [111] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [112] J. A. Rotole and P. M. Sherwood. Valence band x-ray photoelectron spectroscopic studies to distinguish between oxidized aluminum species. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(4):1091–1096, 1999.
- [113] N. Saliba, D. Parker, and B. Koel. Adsorption of oxygen on Au (111) by exposure to ozone. *Surface science*, 410(2):270–282, 1998.
- [114] N. Saliba, Y.-L. Tsai, C. Panja, and B. Koel. Oxidation of Pt (111) by ozone (O<sub>3</sub>) under UHV conditions. *Surface science*, 419(2):79–88, 1999.
- [115] U. Schmid and H. Seidel. Effect of high temperature annealing on the electrical performance of titanium/platinum thin films. *Thin Solid Films*, 516(6):898–906, 2008.
- [116] D. Schmidt, S. Strehle, M. Albert, W. Hentsch, and J. Bartha. Top injection reactor tool with in situ spectroscopic ellipsometry for growth and characterization of ALD thin films. *Microelectronic Engineering*, 85(3):527–533, 2008.
- [117] G. Schön. ESCA studies of Ag, Ag<sub>2</sub>O and AgO. *Acta Chem. Scand.*, 27(7):2623–2633, 1973.
- [118] M. Seah and W. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [119] M. Seah and S. Spencer. Ultrathin SiO<sub>2</sub> on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness. *Surface and interface analysis*, 33(8):640–652, 2002.
- [120] A. Shevjakov, G. Kuznetsova, and V. Aleskovskii. Chemistry of high temperature materials. pages 26–29, 1965.
- [121] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12):4709, 1972.
- [122] K. Siegbahn and K. V.-S. i Uppsala. *ESCA; atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*. Nova acta. Almqvist & Wiksells, 1967.
- [123] E. Sirbegovic, I. Tucak, and M. Cevro. An investigation of the durability of front surface Ag mirrors using oxide protecting layers. *Vacuum*, 43(5):763–765, 1992.

- [124] P. Sivasubramani, T. J. Park, B. E. Coss, A. Lucero, J. Huang, B. Brennan, Y. Cao, D. Jena, H. G. Xing, R. M. Wallace, et al. In-situ x-ray photoelectron spectroscopy of trimethyl aluminum and water half-cycle treatments on HF-treated and O<sub>3</sub>-oxidized GaN substrates. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 6(1):22–24, 2012.
- [125] B. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton [u.a.], 1996.
- [126] D. Smith. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill Education, New York [u.a.], 1995.
- [127] D. Smith, M. Inokuti, and W. Karstens. A generalized cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(17):3883, 2001.
- [128] G. C. Smith. Evaluation of a simple correction for the hydrocarbon contamination layer in quantitative surface analysis by XPS. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 148(1):21–28, 2005.
- [129] F. Speck, M. Ostler, J. Röhrli, K. V. Emtsev, M. Hundhausen, L. Ley, and T. Seyller. Atomic layer deposited aluminum oxide films on graphite and graphene studied by XPS and AFM. *physica status solidi (c)*, 7(2):398–401, 2010.
- [130] J. Strong. Evaporated aluminum films for astronomical mirrors. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, pages 18–26, 1934.
- [131] T. Suntola. Atomic layer epitaxy. *Materials Science Reports*, 4(5):261–312, 1989.
- [132] T. Suntola and J. Antson. Finnish patent no. 52395, 1974, 1977.
- [133] R. O. Suzuki, T. Ogawa, and K. Ono. Use of ozone to prepare silver oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(8):2033–2038, 1999.
- [134] M. Tallarida, K. Kukli, M. Michling, M. Ritala, M. Leskelä, and D. Schmeisser. Substrate reactivity effects in the atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum on ruthenium. *Chemistry of Materials*, 23(13):3159–3168, 2011.
- [135] R. J. D. Tilley. *Understanding Solids*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [136] M. Todorova, W. Li, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, K. Reuter, and M. Scheffler. Role of subsurface oxygen in oxide formation at transition metal surfaces. *Physical review letters*, 89(9):096103, 2002.
- [137] S. Tougaard. QUASES-IMFP-TPP2M, 2000.

- [138] J. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], 2000.
- [139] S. Voyutskii. *Autohesion and adhesion of high polymers*. Polymer reviews. Wiley, 1963.
- [140] G. Waterhouse, G. Bowmaker, and J. Metson. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. *Applied Surface Science*, 183(...):191 – 204, 2001.
- [141] G. I. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: a combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(17):3838–3845, 2001.
- [142] G. I. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson. Oxygen chemisorption on an electrolytic silver catalyst: a combined TPD and Raman spectroscopic study. *Applied surface science*, 214(1):36–51, 2003.
- [143] G. I. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson. Mechanism and active sites for the partial oxidation of methanol to formaldehyde over an electrolytic silver catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 265(1):85–101, 2004.
- [144] J. F. Weaver and G. B. Hoflund. Surface characterization study of the thermal decomposition of  $\text{Ag}_2\text{O}$ . *Chem. Mater.*, 6(10):1693–1699, 1994.
- [145] J. F. Weaver and G. B. Hoflund. Surface characterization study of the thermal decomposition of  $\text{AgO}$ . *The Journal of Physical Chemistry*, 98(34):8519–8524, 1994.
- [146] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance nanosensor: A high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43):20522–20528, 2005. PMID: 16853656.
- [147] R. Wiesinger, M. Schreiner, and C. Kleber. Investigations of the interactions of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$  and UV light with silver surfaces by in situ IRRAS/QCM and ex situ TOF-SIMS. *Applied Surface Science*, 256(9):2735 – 2741, 2010.
- [148] S.-J. Won, S. Suh, S. W. Lee, G.-J. Choi, C. S. Hwang, and H. J. Kim. Substrate dependent growth rate of plasma-enhanced atomic layer deposition of titanium oxide using  $\text{N}_2\text{O}$  gas. *Electrochemical and solid-state letters*, 13(2):G13–G16, 2010.
- [149] W. S. Yang, Y. K. Kim, S.-Y. Yang, J. H. Choi, H. S. Park, S. I. Lee, and J.-B. Yoo. Effect of  $\text{SiO}_2$  intermediate layer on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/n+$ -poly Si interface deposited using atomic layer deposition (ALD) for deep submicron device applications. *Surface and coatings technology*, 131(1-3):79–83, 2000.

- [150] P. Ye, G. Wilk, J. Kwo, B. Yang, H.-J. Gossmann, M. Frei, S. Chu, J. Mannaerts, M. Sergeant, M. Hong, et al. GaAs MOSFET with oxide gate dielectric grown by atomic layer deposition. *IEEE Electron Device Letters*, 24(4):209–211, 2003.
- [151] P. Zhang, L. Ma, F. Fan, Z. Zeng, C. Peng, P. E. Loya, Z. Liu, Y. Gong, J. Zhang, X. Zhang, et al. Fracture toughness of graphene. *Nature communications*, 5:3782, 2014.
- [152] L. Zheng, X. Cheng, D. Cao, G. Wang, Z. Wang, D. Xu, C. Xia, L. Shen, Y. Yu, and D. Shen. Improvement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on graphene grown by atomic layer deposition with pre-H<sub>2</sub>O treatment. *ACS applied materials & interfaces*, 2014.

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomlagenabscheidung
ALE	Atomlagenepitaxie
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie unter abgeschwächter Totalreflexion
BDEAS	Bis(Diethylamino)Silan
BOE	gepufferten Fluorwasserstofflösung
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DLC	Diamantähnlichem Kohlenstoff
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
fcc	Kubisch flächenzentriert
FM	Frank-van-der-Merwe
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
FWHM	Halbwertsbreite
GPC	Wachstum pro Zyklus
hcp	Hexagonal dichtest gepackt
HOPG	Hochgeordneter pyrolythischer Graphit
LED	Leuchtdiode
LO	Longitudinal optisch
OLED	Organische Leuchtdiode
OTR	Permeabilität für Sauerstoff
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	Physikalischen Gasphasenabscheidung
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radiofrequenz
RMS	Quadratischer Mittelwert
RSF	Empfindlichkeitsfaktoren
SE	Sekundärelektronen
SK	Stranski-Krastanow
TBTEMT	(tert-Butylimido-tris(ethyl-methylamido)-tantal)

TCO	Transparente, leitfähige Schichten
TFEL	Dünnschichtelektrolumineszenz
TMA	Trimethylaluminium
TO	Transversal optisch
UPS	UV-Photoelektronenspektroskopie
VASE	Mehrwinkel-Ellipsometrie
VW	Volmer-Weber
WVTR	Permeabilität für Wasserdampf
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

## Symbolsverzeichnis

A	Fläche
B	Apparative Faktoren des XPS-Systems
c	Konzentration
d	Dicke
$d_p$	Eindringtiefe der evaneszenten Welle
$\delta$	Phase einer einfallenden Welle
$\Delta$	Ellipsometrischer Winkel, Änderung der Phase
E	Energie
$E_0$	Amplitude einer einfallenden Welle
$E_B$	Bindungsenergie
$E_{kin}$	Kinetische Energie
F	Kraft
$F_i$	Innere Kraft
$\gamma$	Freie Energie der Oberfläche
$\hat{H}_S$	Störungsoperator
I	Intenität
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda(E_{kin})$	Mittlere freie Weglänge
n	Brechungsindex
N	Anzahl von Mehrfachreflexionen
$\omega$	Kreisfrequenz
$p_{max}$	maximaler Druck
$\phi$	Einfallswinkel
$\Phi$	Austrittsarbeit
$ \phi_f\rangle$	Endzustand
$ \phi_i\rangle$	Anfangszustand
$\Psi$	Ellipsometrischer Winkel, Änderung der Amplitude
R	Komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten
$\rho$	Messgröße des Ellipsometers



$\sigma$	Photoionisationswirkungsquerschnitt
$\sigma_H$	Haftfestigkeit
$T_S$	Schmelztemperatur
$T_T$	Tammann Temperatur
$\theta$	Einfallswinkel
$\Theta$	Bedeckung
$W_A$	Reversible Adhäsionsarbeit

## Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

- An erster Stelle der Firma OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Regensburg und besonders Dr. Andreas Weimar und Dr. Albrecht Kieslich für die Möglichkeit dieses spannenden Thema im Rahmen einer Industriepromotion bearbeiten zu können.
- Dr. Sebastian Taeger für die geduldige Betreuung und die fachkundigen Ratschläge während der gesamten Zeit bei OSRAM OS.
- Dr. Heribert Zull für die Perspektive bei Osram OS und die konstruktiven Gespräche.
- Dr. Simeon Katz für die inspirierenden Diskussionen, die Unterstützung beim Thema Haftungstest und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Daniel Zieger und Maria Schlecht für ihre Arbeiten am Haftungstest-Messplatz im Rahmen seiner Bachelorarbeit bzw. ihres Praktikums.
- Andreas Ruckerl für die nette Zusammenarbeit und das gemeinschaftliche Erarbeiten ergänzender Fragestellungen.
- Dr. Paola Altieri-Weimar für die Anfertigung der Simulationen.
- Der gesamten Prozessentwicklung von OSRAM OS für die Hilfsbereitschaft und das stets freundliche Arbeitsklima.
- Im Besonderen Prof. Dr. Vladimir Dyakonov für das Erstellen des Gutachtens und die freundliche Unterstützung im Prüfungsverfahren. Ebenso Prof. Dr. Bert Hecht für das Übernehmen des Zweitgutachtens.
- Dr. Martin Knaut und Prof. Dr. Johann W. Bartha der Universität Dresden für die XPS-Analysen und für die Zeit, die sie sich für deren gemeinschaftliche Interpretation genommen haben. Ebenso André Hiess der Universität Dresden für die Beratung und die Durchführung des Bosch-Prozesses.
- Schließlich meinen Eltern und meinem Mann für ihren Rückhalt und die Unterstützung.