

- [15] H. Hüber, G. A. Ozin u. A. VanderVoet, *Nature* 232, 166 (1971).
- [16] D. H. Boul u. G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* 55, 3598 (1971).
- [17] G. A. Ozin u. A. VanderVoet, *J. Chem. Phys.* 56, 4768 (1972).
- [18] D. A. Hatzenbuehler u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 56, 3398 (1972).
- [19] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 57, 51 (1972).
- [20] Siehe [5], dort Kap. 4; G. C. Pimentel: *Radical Formation and Trapping in the Solid Phase*.
- [21] I. Haller, Dissertation, University of California, Berkeley 1961.
- [22] M. J. Linevsky, *J. Chem. Phys.* 38, 658 (1963).
- [23] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2361 (1966).
- [24] W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr. u. P. H. Kasai, *J. Chem. Phys.* 46, 3172 (1967).
- [25] W. Weltner, Jr. u. D. McLeod, *J. Chem. Phys.* 40, 1305 (1964).
- [26] W. Weltner, Jr., P. N. Walsh u. C. L. Angell, *J. Chem. Phys.* 40, 1299 (1964).
- [27] R. A. Frey, R. D. Werder u. H. H. Gunthard, *J. Mol. Spectrosc.* 35, 260 (1970).
- [28a] P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Mol. Spectrosc.* 14, 137 (1972).
- [28b] M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Appl. Spectrosc.* 26, 481 (1972).
- [29] J. S. Shirk u. A. M. Bass, *J. Chem. Phys.* 49, 5156 (1968).
- [30] L. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 47, 2905 (1967).
- [31] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2527 (1966).
- [32] L. Y. Tan u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 48, 5202 (1968).
- [33] B. S. Ault u. G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 77, 1649 (1973).
- [34] G. E. Leroi, G. E. Ewing u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 40, 2298 (1964).
- [35] M. M. Rochkind, *Anal. Chem.* 39, 567 (1967); 40, 762 (1968).
- [36] R. N. Perutz u. J. J. Turner, *J. C. S. Faraday II* 69, 452 (1973).
- [37] L. J. Allamandola, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley 1974.
- [38] M. McCarty, Jr. u. G. W. Robinson, *J. Mol. Phys.* 2, 415 (1959).
- [39] O. Schnepf, *J. Phys. Chem. Solids* 17, 188 (1961).
- [40] J.-Y. Roncin u. N. Damany-Astoin, *C. R. Acad. Sci.* 253, 835 (1961).
- [41] L. Brewer, B. Meyer u. G. D. Brabson, *J. Chem. Phys.* 43, 3973 (1965).
- [42] B. Meyer, *J. Chem. Phys.* 43, 2986 (1965).
- [43] W. R. M. Graham u. W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* 56, 4400 (1972).
- [44] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 4288 (1969).
- [45] L. Andrews u. R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* 58, 2258 (1973).
- [46] H. Huber u. G. A. Ozin, *J. Mol. Spectrosc.* 41, 595 (1972).
- [47] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 54, 4935 (1971).
- [48] R. R. Smardzewski u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 57, 1327 (1972).
- [49] L. Andrews, J.-T. Hwang u. C. Trindle, *J. Phys. Chem.* 77, 1065 (1973).
- [50] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, *Chem. Phys. Lett.* 14, 518 (1972).
- [51] L. Andrews u. J. I. Raymond, *J. Chem. Phys.* 55, 3078 (1971).
- [52] R. C. Spiker, Jr. u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58, 702, 713 (1973).
- [53] R. C. Spiker, Jr. u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 59, 1851, 1863 (1973).
- [54] J. K. Burdett u. J. J. Turner, *J. Chem. Soc. D* 1971, 885.
- [55] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 332 (1973).
- [56] M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* 58, 1251 (1973).
- [57] G. A. Ozin, M. Moskovits, P. Kündig u. H. Huber, *Can. J. Chem.* 50, 2385 (1972).
- [58] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *Nature* 235, 98 (1972).
- [59] P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Mol. Struct.* 14, 137 (1972).
- [60] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* 50, 3587 (1972).
- [61] H. Huber u. G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* 50, 3746 (1972).
- [62] G. C. Pimentel, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 62 (1958).
- [63] G. C. Pimentel u. R. D. Spratley: *Understanding Chemistry*. Holden-Day, San Francisco 1971, Kap. 15.
- [64] B. R. Cairns u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 43, 3432 (1965).
- [65] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2527 (1966); 47, 3637 (1967).
- [66] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 47, 5146 (1967).
- [67] L. Y. Tan u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 48, 5202 (1968).
- [68] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 48, 979 (1968).
- [69] L. Andrews u. T. G. Carver, *J. Chem. Phys.* 49, 896 (1968).
- [70] T. G. Carver u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 4223, 4235 (1969).
- [71] T. G. Carver u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 5100 (1969).
- [72] L. Andrews u. D. W. Smith, *J. Chem. Phys.* 53, 2956 (1970); 55, 5295 (1971).
- [73] D. W. Smith u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58, 5222 (1973).

Reaktionen zwischen Metallatomen und Gasen während der Herstellung dünner Schichten im Hochvakuum^[**]

Von Max Auwärter^[*]

1. Einleitung

Die Herstellung dünner Schichten durch chemische Reaktion eines Elements mit einem anderen oder mit mehreren Reaktionspartnern gelingt auf mannigfache Art. Bei der Oxidation von z. B. Aluminium an der Luft entsteht bei Raumtemperatur in 20 min eine 20 Å starke Al₂O₃-Schicht, die zur Passivierung des Metalls ausreicht. Wesentlich rascher und zur Erzeugung dickerer Schichten besser geeignet ist die anodische Oxidation, bei der zum Beispiel auf Aluminium in einem Elektrolyten

mit einer Geschwindigkeit von 11 Å/s eine einige tausend Å starke Al₂O₃-Schicht hergestellt werden kann. Sie wächst also ca. tausendmal schneller als bei der natürlichen Oxidation. Die technische Bedeutung dieses Prozesses ist groß.

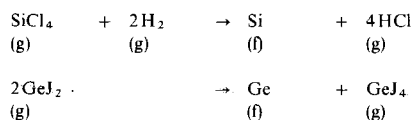
Die Herstellung dünner Schichten aus der Gasphase ist ein Formgebungsverfahren, das in der technischen Chemie bisher wenig Beachtung gefunden hat. In der neuesten Auflage von Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie^[1a] werden als einzige Beschichtungsverfahren aus der Gasphase das Flammgespritzen und das Wirbelsintern erwähnt. In beiden Fällen liegt der aufzubringende Stoff fein- bis grob-dispers vor, überwiegend als Aerosol.

Die chemische Abscheidungsreaktion aus der Gasphase („chemical vapor deposition“) ist zwar eine alte Methode zur Herstellung dünner Schichten, doch hat sie in den letzten Jahren

[*] Prof. Dr. M. Auwärter
Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten
FL-9496 Balzers (Liechtenstein)

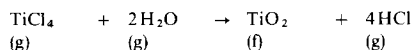
[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

an technischer Bedeutung gewonnen. Typische Reaktionen sind:



Nach diesen Reaktionen werden reines Germanium und Silicium hergestellt.

Interessant sind Verfahren, die auf der Zersetzung von Gasen an den hocherhitzten Substraten beruhen:



AlCl_3 , TaCl_5 und SnCl_4 reagieren analog.

Bei chemischen Abscheidungsreaktionen aus der Gasphase, z. B. bei pyrolytischen Reaktionen, arbeitet man bei Atmosphärendruck oder höchstens im Bereich des Grobvakuum (1 bar bis 1 mbar) häufig unter Anwendung eines Trägergases (z. B. Wasserstoff). In diesem Fall sind nur diejenigen Variablen entscheidend, die die Reaktion kontrollieren; deshalb können auch geometrisch komplizierte Gegenstände, z. B. Kohlefäden, gleichmäßig überzogen werden. Das Schichtdickenwachstum beträgt 100 \AA/s bei 1000°C .

Bei Beschichtungsverfahren, die auf der Kondensation beruhen, also dem Übergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand, wird hauptsächlich im Hochvakuum gearbeitet (10^{-3} bis 10^{-7} mbar). Bei diesem Prozeß entscheiden die Variablen, die den Stofftransport kontrollieren. Dabei lassen sich das Schichtdickenwachstum und der Reaktionsablauf recht genau steuern. Auf geometrisch einfachen Gebilden sind Schichtdicken von einigen Tausend \AA mit einer Toleranzgrenze von wenigen \AA einzuhalten. Die Mikrorauigkeit liegt, je nach Material, bei 10 bis 100 \AA und das Schichtdickenwachstum beim reaktiven Aufdampfen (siehe Abschnitt 3) bei 1 bis 5 \AA/s .

Wir sehen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit um nahezu eine Größenordnung geringer ist als bei den bereits angeführten Verfahren. Besonders wichtig ist die Möglichkeit, das Substrat und damit auch die aufwachsende Schicht – im Gegensatz zu den pyrolytischen Verfahren – bei beliebig niedriger Temperatur halten zu können. Das Verfahren hat deshalb und wegen seiner guten Steuerbarkeit besondere Bedeutung für die Beschichtung wärmeempfindlicher und hochwertiger Substrate in der Optik und Elektronik. Da viele physikalische und chemische Effekte vom Zustand der Grenzfläche und der Oberflächenschicht eines Festkörpers abhängen, dürfte die Anwendung des reaktiven Aufdampfens in den nächsten Jahren zunehmen.

2. Vorgänge im Hochvakuum

Nach der kinetischen Gastheorie beträgt die Stoßzahl Z_{Volumen} der Gasatome im Volumen V unter der Annahme von Zweierstößen

$$Z_{\text{Volumen}} = \bar{n}V/(2l)$$

V = Volumen in cm^3 , \bar{n} = mittlere Molekulargeschwindigkeit in cm/s , n = Zahl der Moleküle pro cm^3 , l = mittlere freie Weglänge in cm

Die Stoßzahl Z_{Wand} auf die Wand beträgt

$$Z_{\text{Wand}} = \bar{n}F/4$$

wobei F die Fläche in cm^2 ist.

Damit wird das Verhältnis der Wandstöße zu den Volumenstößen („Stoßverhältnis“)

$$Z_{\text{Wand}}/Z_{\text{Volumen}} = 1F/(2V)$$

Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Tabelle 1. Stoßverhältnis $Z_{\text{Wand}}/Z_{\text{Volumen}}$ für Sauerstoff in einem würfelförmigen Reaktionsraum mit 10 cm Kantenlänge. l = mittlere freie Weglänge.

Druck [mbar]	l [cm]	$Z_{\text{Wand}}/Z_{\text{Volumen}}$
1	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$0.3 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	6.5	0.3
10^{-6}	$6.5 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^3$

Bei 10^{-3} mbar ist die Zahl der Wandstöße nahezu gleich der Zahl der Volumenstöße, während bei 10^{-6} mbar die Zahl der Volumenstöße gegenüber der der Wandstöße vernachlässigt werden kann. Die Zahl der Wandstöße in der Sekunde auf 1 cm^2 (Z_{Wand}) beträgt bei 10^{-6} mbar 10^{14} . Da aber bei monomolekularer Bedeckung ca. 10^{15} Moleküle auf 1 cm^2 kommen, wird eine reine Fläche in wenigen Sekunden mit einer Monoschicht des Restgases bedeckt werden, wenn der Kondensationskoeffizient gleich 1 ist. Sein Wert hängt von der Gasart, von der Art und dem Zustand des Substrates sowie von der Temperatur ab. Immerhin zeigt dieses Beispiel, daß die Einlagerung des Restgases in eine mit 2 \AA/s kondensierende dünne Schicht erheblich ist und daß zur Beseitigung dieses Störeffektes zu wesentlich niedrigeren Drücken übergegangen werden müßte.

Im Hochvakuumbereich dominiert Wasser als Restgas. Dabei kommt es zu einer relativ starken van-der-Waals-Bindung an die meisten Substrate. Um diese zu lösen und das Wassermolekül durch die Vakuumpumpe entfernen zu können, muß der Reaktionsraum stundenlang bei 400°C ausgeheizt werden.

Abb. 1 zeigt das Massenspektrum der Oberfläche eines sorgfältig gereinigten Targets aus rostfreiem Stahl vor und nach dem Aufheizen^[14]. Ein weiteres Beispiel für den fast immer chemisch undefinierten Zustand der Grenzfläche eines Festkörpers zeigt Abb. 2, in der die positiven Sekundärionen mit einem Sekundärionen-Massenspektrometer an einer angeblich reinen Siliciumoberfläche gemessen wurden^[15].

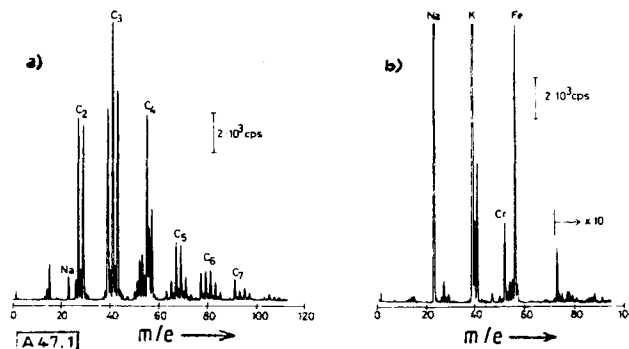


Abb. 1. Massenspektrum der Oberfläche von rostfreiem Stahl a) vor und b) nach dem Ausheizen [14].

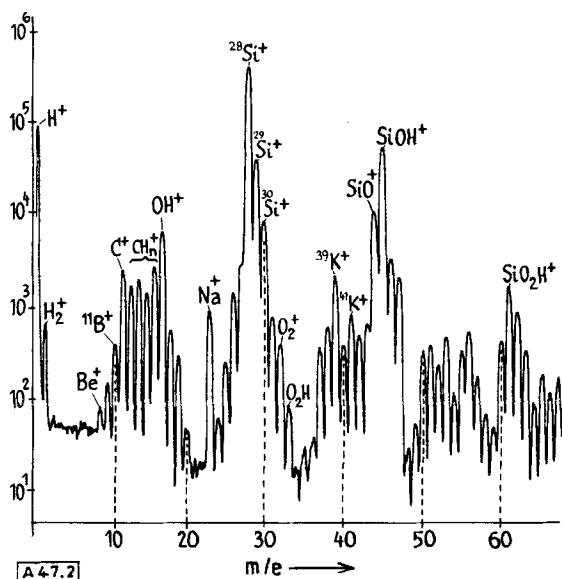


Abb. 2. Massenspektrum der positiven Sekundärionen an der Oberfläche einer Siliciumscheibe [15].

Wir dürfen annehmen, daß die Kondensation der Atome eines Metalls oder eines Nichtleiters an einer Substratoberfläche durch adsorbierte Gase wesentlich beeinflusst wird. Viele Eigenschaften der Substrate, z. B. die Haftung der kondensierenden Schicht, werden in meistens nicht vorhersehbarer Weise verändert.

Besonders wichtig ist die Bindung eines Adsorptivs an das Adsorbens. Liegt reine Physisorption vor, dann wird eine Desorption relativ leicht erreichbar sein. Bei der atomaren Adsorption sind dagegen sehr oft mehrere Adsorptionszustände beteiligt. Außer Wasser wird auch Sauerstoff besonders fest gebunden. Seine Adsorptionswärme entspricht der Bildungswärme für Oxide, so daß die Chemisorption einer chemischen Bindung nahekommt. Wenn Substrate wie Glas beschichtet werden, spielt der Sauerstoff im allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Anders ist es bei den Übergangsmetallen, deren nicht voll besetzte d-Schale mit dem diffundierenden Sauerstoff eine Oxid-Grenzschicht bildet.

Wesentlich weniger stark wird Wasserstoff gebunden, d. h., eine Desorption kann relativ leicht erreicht werden.

Stickstoff wird fast immer als Molekül adsorbiert; die Bindung hat damit den Charakter einer Physisorption. Allerdings gibt es Substrate, an denen das Molekül dissoziiert und so über atomare Adsorption Chemisorption eintritt. Dies ist bei den hochschmelzenden Metallen Zr, Ti, Mo, Ta und W der Fall. Die in Vakuumapparaturen fast immer auftretenden Kohlenwasserstoffe werden besonders an metallischen Substraten gecrackt.

Um adsorbierte Schichten zu beseitigen, wird das Substrat einer Glimmentladung ausgesetzt. Dabei verdampfen auch Atome der Elektrode, kondensieren auf dem Substrat und bilden Zentren für eine Bekeimung. Im Gegensatz zur recht kurzen mittleren Verweilzeit eines physisorbierten Gasmoleküls ist die Verweilzeit eines kondensierenden Atoms oder Moleküls an der Substratoberfläche wesentlich länger; das heißt aber, daß das Einzelmolekül innerhalb seiner Verweilzeit mit weiteren kondensierenden Molekülen in Wechselwirkung treten muß. Keime sind dafür besonders geeignet. Hass^[1 b] hat dies an Silber untersucht und die Tröpfchenbildung durch

elektronenmikroskopische Aufnahmen beobachtet. Zur Keimbildungstheorie hat Zinsmeister^[2] vor einiger Zeit einen wichtigen Beitrag geleistet. Zehnder^[3] fand, daß Zink- und Cadmiumatome auf Papier erst nach der Bekeimung, z. B. mit Silberatomen, kondensieren können.

Durch Verdampfen einer geeigneten Substanz im Hochvakuum hergestellte dünne Schichten wurden zunächst vor allem in der Optik verwendet. Deshalb war das Substrat fast immer Glas. Erst mit der Entwicklung der Mikroelektronik fanden z. B. metallische Substrate Anwendung.

3. Das reaktive Aufdampfen

Die apparative Einrichtung zur Erzeugung dünner Schichten ist einfach. In einem auf Hochvakuum ausgepumpten Raum befindet sich ein Tiegel, der durch Stromdurchgang erwärmt wird. Bevorzugte Materialien sind die hochschmelzenden Metalle Molybdän, Tantal und Wolfram, außerdem pyrolytischer Graphit und die wegen ihrer hohen thermischen Stabilität geeigneten Oxide ThO_2 , BeO , ZrO_2 , Al_2O_3 und MgO . Für das Verdampfen von Aluminium wird Bornitrid/Titandiborid besonders erfolgreich verwendet. Elektrisch nichtleitende Tiegel müssen indirekt erhitzt werden. Abb. 3 zeigt mehrere Typen von Verdampfungsquellen.

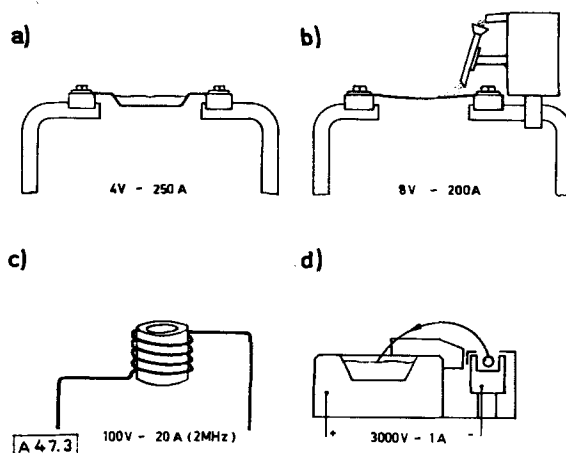
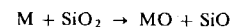


Abb. 3. Beispiele für Verdampfungsquellen: a) Schiffchen-Verdampfung, b) Flash-Verdampfung, c) induktive Erhitzung, d) Elektronenstrahlverdampfung.

Wird SiO_2 in einem Tiegel aus dem reduzierenden Material M erhitzt, dann sublimiert bei 1500 K das Reaktionsprodukt SiO



dessen physikalische Eigenschaften von denen des SiO_2 wesentlich abweichen. SiO hat einen höheren Brechungsindex n und eine für die meisten Anwendungen störende optische Absorption im sichtbaren und UV-Bereich, verdampft aber auch leichter. Vermeidet man eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial, dann ist das SiO_2 -Molekül als solches zu verdampfen. Dafür eignet sich besonders ein hochenergetischer Elektronenstrahl, der beim Abbremsen im Quarzglas seine Energie abgibt. TiO_2 wird nicht nur durch reaktive Tiegelmaterialien zu TiO reduziert, sondern kann bei den hohen Verdampfungstemperaturen thermisch dissoziieren. Der nicht mehr gebundene Sauerstoff wird durch das Pumpsystem aus dem Vakuumraum ent-

fernt. Das Sauerstoffdefizit kann durch Aufrechterhalten eines Sauerstoffpartialdrucks kompensiert werden. Läßt sich so eine mindestens teilweise Rückreaktion, d. h. in diesem Falle Rückoxidation, erzielen, dann sprechen wir von reaktivem Aufdampfen.

Gegenüber dem Tiegel befindet sich in geeigneter Entfernung ein Substrat, auf dem die aus dem Tiegel verdampfenden Atome oder Moleküle kondensieren.

Bei reaktivem Aufdampfen wird der Gesamtdruck der permanenten Gase und des im Hochvakuum immer vorhandenen Wassers so gewählt, daß die aus dem Tiegel kommenden Teilchen praktisch nicht mit denen des Restgases zusammenstoßen. Deshalb muß die mittlere freie Weglänge l mindestens ebenso groß sein wie der Abstand des Tiegels vom Substrat:

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi(r_1 + r_2)^2 P}$$

P = Gesamtdruck, r_1 und r_2 = Radien der Gasmoleküle bzw. der verdampfenden Substanz, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur

Folglich ist der Druck P den geometrischen Verhältnissen anzupassen. Die Tiegel-Substrat-Abstände liegen je nach Apparatur zwischen 20 cm und ca. 2 m.

Der Molekülstrahl verläßt die Tiegelöffnung mit einer Cosinusverteilung. Seine Teilchenzahl pro Volumeneinheit verkleinert sich deshalb mit der Entfernung R vom Tiegel annähernd nach dem Abstandsgesetz $1/R^2$.

Wir bezeichnen zur Vereinfachung die Moleküle des kondensierenden Stoffes mit A und die Gasmoleküle mit B. Infolge der Wandstöße fallen die B-Moleküle mit beliebiger Winkelverteilung im Gegensatz zu den gerichtet fliegenden A-Molekülen auf das Substrat. Da wir Kollisionen zwischen den A-Molekülen, den B-Molekülen und zwischen A- und B-Molekülen ausschließen, ist der maximale Druck der B-Moleküle gegeben. Damit läßt sich die Stoßzahl der B-Moleküle (z. B. Sauerstoff) auf die Substratoberfläche in Abhängigkeit von der gewählten Geometrie aus $Z_{\text{wand}} = n\bar{v}F/4$ errechnen. Für einen Tiegel-Substrat-Abstand von 64 cm und eine gleich große mittlere freie Weglänge darf der Sauerstoffpartialdruck, der nach Verdrängen der anderen Gase gleich dem Gesamtdruck ist, höchstens 10^{-4} mbar sein. Die Stoßzahl Z_{wand} auf das Substrat beträgt dann $10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für $\bar{v} = 4 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$.

Ritter^[4] sowie Kerner und Mutschler^[5] haben den Kondensationskoeffizienten für die B-Moleküle durch Untersuchung der Reaktion zwischen A- und B-Molekülen bestimmt. Während die A-Teilchen einen Kondensationskoeffizienten von 1 haben, ist der von B-Teilchen ≈ 0.1 . Um die Reaktion einzuleiten, müssen $\approx 10^{15}$ Stöße $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ von A-Molekülen auf das Substrat auftreffen. Allerdings ist die kinetische Energie ($m\bar{v}^2/2 = 3kT/2$) eines A-Moleküls erheblich größer als die eines B-Moleküls. Zusammenstöße von A-Molekülen mit B-Molekülen würden die kinetische Energie durch Wechselwirkungen herabsetzen: dies ergäbe „weiche Schichten“ bei der Kondensation. Wir verstehen nun, warum die geforderte mittlere freie Weglänge der B-Moleküle eingehalten werden muß. Der Spielraum für den zu wählenden Druck der O_2 -Moleküle ist nur sehr eng. Er liegt beim gewählten Abstand Tiegel-Substrat von 64 cm bei $3 \cdot 10^{-4}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Regulierung des Druckes z. B. auf $1 \cdot 10^{-4}$ mbar muß automatisiert werden, da eine Handregulierung zu ungenau ist. Abb. 4 illustriert

das oben Gesagte am Beispiel der TiO_2 -Verdampfung. Gezeigt wird der Brechungsindex n von TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit vom O_2 -Druck während der TiO_2 -Verdampfung. Mit Ti werden sehr ähnliche Resultate erzielt.

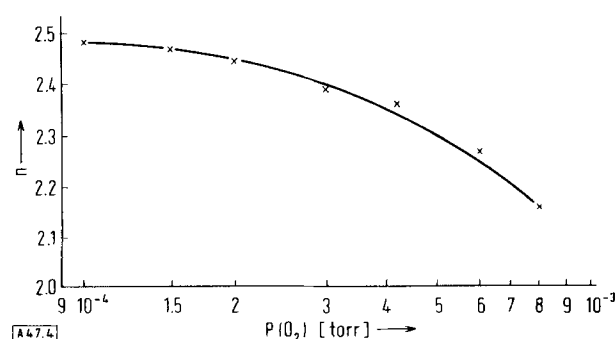


Abb. 4. Brechungsindex n ($\lambda = 550 \text{ nm}$) von TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck während der reaktiven Aufdampfung. $P(\text{O}_2)$ = Sauerstoffdruck [4].

Wir wollen noch kurz die Kondensation der A-Teilchen und die Adsorption der B-Teilchen am Substrat verfolgen. Die A-Moleküle haben eine größere mittlere Verweilzeit an der Grenzfläche des Substrates als die B-Moleküle. Außerdem bilden sie ebenso wie die B-Moleküle gewissermaßen ein zweidimensionales Gas mit einer von der Art des Substrates und der A-Moleküle bzw. der B-Moleküle abhängenden Oberflächenbeweglichkeit. Damit besteht die Möglichkeit, daß sich zunächst kleine A-Aggregate in Form von Tröpfchen bilden.

Nach Thomson gilt für den Dampfdruck von Tröpfchen

$$P_r = P_\infty \exp. \frac{2\sigma V_A}{rkT}$$

P_r = Dampfdruck des Tröpfchens, r = Radius des Tröpfchens, V_A = Volumen eines A-Moleküls, P_∞ = Gleichgewichtsdruck bei der Temperatur T [K], σ = Oberflächenspannung.

Je kleiner r ist, um so größer wird der Dampfdruck P_r der A-Moleküle im Tröpfchen. Deshalb lösen sich extrem kleine Tröpfchen durch Desorption der A-Moleküle auf, oder über die Oberflächenwanderung lagern sich A-Moleküle an größeren Tröpfchen an. Um zu einem stabilen Keim, also einem genügend großen Tröpfchen, zu kommen, muß eine kritische Keimgröße überschritten werden. Zur Keimbildung ist eine Übersättigung mit A-Molekülen an der Grenzfläche des Substrates erforderlich. Damit ein A-Teilchen kondensiert, muß es seine überschüssige kinetische Energie während der mittleren Verweilzeit an das Substrat abgeben, was nach wenigen Gitterschwingungen geschieht. Maßstab für den Energieaustausch ist der Akkommodationskoeffizient

$$\gamma = (T_g - T'_g)/(T_g - T_0)$$

T_0 = Temperatur der Grenzfläche, T_g und T'_g = Temperatur des A-Moleküls vor bzw. nach der Reflexion

Nach vollständiger Kondensation ist $T'_g = T_0$, d. h. $\gamma = 1$.

Kommt durch Oberflächenwanderung ein Ad-Atom in Wechselwirkung mit einem anderen, dann erhöht sich die Bindungsfestigkeit. Die stabilen Keime wachsen zunächst parallel zur Grenzfläche. So entsteht ein zweidimensionaler kolloiddisperser Zustand, der erhalten bleibt, bis die Tröpfchen zusammen-

stoßen. Das Dickenwachstum richtet sich bei vielen Stoffen nach der Wachstumsstruktur an der Grenzfläche; so zeigen z. B. MgF_2 , ZnS und andere Verbindungen auf Glassubstraten ein Säulenwachstum. In Abb. 5 ist das Säulenwachstum einer 1800 Å dicken ZnS -Schicht dargestellt^[6].

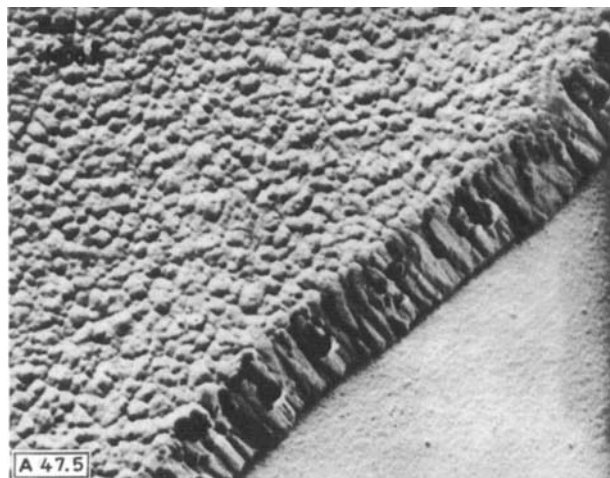
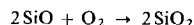


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnittes einer 1800 Å dicken ZnS -Schicht [6].

Die Konkurrenz zwischen einer Clusterbildung und der erwünschten Reaktion



führt zu einer gehemmten Reaktion, bei der neben $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen auch $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindungen entstehen. Letztere werden im Laufe des Schichtwachstums nicht völlig oxidiert, besonders bei hohen Substrattemperaturen.

Aber auch bei niedrigen Substrattemperaturen ist die Oxidation unvollständig, obwohl anscheinend keine $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindun-

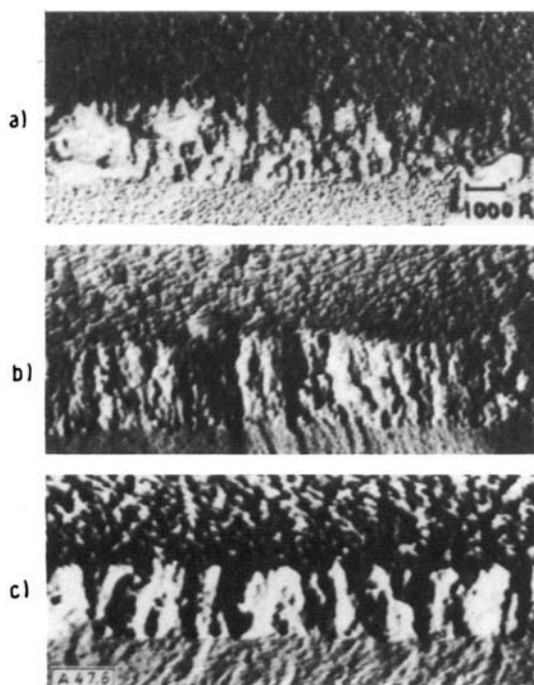


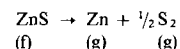
Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von TiO_2 -Schichten, die bei folgenden Substrattemperaturen hergestellt wurden: a) 30°C, b) 150°C, c) 400°C [9].

gen gebildet werden^[7]. Tatsächlich fand Ritter beim reaktiven Aufdampfen mit nicht angeregten O_2 -Molekülen Schichten der Zusammensetzung Si_2O_3 ^[8].

Die Reaktion von SiO mit Sauerstoff erfordert praktisch keine Aktivierungsenergie. Dasselbe gilt für die reaktive Aufdampfung von Al_2O_3 .

Beim reaktiveren Ti entsteht aus TiO mit O_2 als reaktivem Gas TiO_2 , und zwar in Form einer Mischung von Anatas und Rutil. Abb. 6 zeigt das Wachstum von reaktiv aufgedampften TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur^[9].

Eine interessante Reaktion zeigen ZnS und andere II—VI-Verbindungen beim Verdampfen im Hochvakuum:



d. h. in der Gasphase existieren aufgrund der Dissoziation nur Zn -Atome und S_2 -Moleküle. Zn kondensiert nicht, S_2 nur teilweise am Substrat. Erst bei einer Wechselwirkung zwischen Zn und S_2 an der Grenzfläche bildet sich wieder ZnS mit einem kleineren Überschuß an Schwefel.

Die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses und diejenige der Oxidation von SiO und TiO ist negativ, das heißt, daß bei höheren Substrattemperaturen weniger Oxid oder Sulfid gebildet wird, da die Chemisorption von Sauerstoff oder Schwefel mit steigender Substrattemperatur abnimmt^[10].

Der Autor hat 1952 das reaktive Aufdampfen eingeführt und vorgeschlagen, die B-Moleküle durch Gasentladung zu aktivieren, um die Wechselwirkung zwischen A- und B-Teilchen bei der Kondensation zu erhöhen^[11]. Neuerdings sind solche Experimente im Laboratoriumsmaßstab von Heitmann^[12] mit einer Plasmaentladung und von Zollinger mit einer Einrichtung durchgeführt worden, die das Arbeiten im technischen Maßstab ermöglicht^[13]. Die nur in geringer Konzentration erzeugten Ionen und die angeregten Zustände führen zu einer beschleunigten Reaktion zwischen A-Teilchen und B-Teilchen; ein Beispiel ist



Der reaktionsträge Stickstoff läßt sich mit dieser Methode zu Nitriden umsetzen. Weiterhin ist die Erzeugung von Carbidn möglich. Durch das reaktive Aufdampfen mit aktiviertem Gas sind größere Kondensationsgeschwindigkeiten erreichbar, so daß das Verfahren etwas wirtschaftlicher als das „klassische“ reaktive Aufdampfen arbeitet.

Unter den Methoden der Schichterzeugung bei niedrigen Drücken ist die Kathodenzerstäubung die älteste. Auf die physikalischen Grundlagen der Zerstäubung durch eine Gasentladung kann hier nicht näher eingegangen werden. In einem Vakuumgefäß, das auf $1 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert ist, befinden sich zwei gegeneinander elektrisch isolierte Elektroden. Wird eine Gleichspannung von 1–5 kV angelegt, dann bildet sich eine selbständige Gasentladung aus. Die dabei entstehenden positiven Ionen des Sputtergases prallen wegen des elektrischen Feldes mit hoher kinetischer Energie auf die Kathode, dringen überwiegend in diese ein und geben ihre Energie z. B. an Fehlstellen im Gitter ab. Dadurch entstehen fokussierte Stoßketten in dafür günstigen Atomanordnungen,

bei denen dann das letzte an der Oberfläche der Kathode gebundene Atom wegfliet. Besitzt das Sputtergas eine chemische Affinität zum Kathodenmaterial, dann reagiert es mit ihm.

Wenn die Kathode aus zwei oder mehr Komponenten besteht, so erfolgt im Gegensatz zum thermischen Verdampfen keine fraktionierende Destillation, auch wenn sich die Dampfdrücke der Komponenten unterscheiden. Die auf ein Substrat aufgebraute dünne Schicht hat also die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangssubstanz.

Mit dem reaktiven Aufstäuben lassen sich Oxide, Carbide, Nitride und Sulfide herstellen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind im allgemeinen etwas kleiner als beim reaktiven Aufdampfen. Trotzdem hat das Verfahren wegen vieler Vorteile umfangreiche Anwendungen in der Elektronik gefunden.

Die Frage, ob mit den besprochenen Verfahren Stoffe in größerer Menge hergestellt werden können, läßt sich nur beantworten, wenn der Massentransport der Reaktionspartner mit demjenigen bei anderen Verfahren verglichen wird.

Da Vakuumapparaturen zu tragbaren Kosten nur in Dimensionen von einigen Metern gefertigt werden können, ist die bei der Kondensation deponierte Substanzmenge wegen der beschränkten Größe des Substrates begrenzt. Natürlich kann durch entsprechende Einrichtungen, z. B. durch ein abrollendes Band, die Kondensationsfläche vergrößert werden. Dünne Schichten haben wegen der außerordentlich hohen Fehlordnung große innere Spannungen, die bei Schichtdicken von einigen Tausend Nanometern zum Abplatzen von der Unterlage führen können. Dies wäre, da so immer wieder eine neue Substratoberfläche für die Kondensation entsteht, keine Einschränkung der Stoffherzeugung. Maßgeblich für einen Vergleich bleibt immer die Wachstumsgeschwindigkeit.

Die Destillat-Leistung bei Kurzwegverdampfern beträgt im Mittel $1.5 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Für eine Dichte $\rho = 1 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von $1.5 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$.

Wir haben die Wachstumsgeschwindigkeit beim reaktiven Aufdampfen mit $1\text{--}5 \text{ Å/s}$, also $1\text{--}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$, angegeben. Beim reaktiven Aufstäuben ist der Massentransport noch kleiner. Damit ist die pro cm^2 und Sekunde mögliche Ausbeute bei der Kurzwegdestillation 10^4 -mal größer. Bei ihr ist die Verdampferfläche nahezu gleich groß wie die Kondensatorfläche, und die Brüden entweichen aus einem sehr dünnen Flüssigkeitsfilm. Auf diese Weise gelingt es, empfindliche Produkte durch eine möglichst kurze Verweilzeit bei einer möglichst niedrigen Temperatur so schonend wie nur möglich zu destillieren.

Beim reaktiven Aufdampfen steht der Kondensationsfläche eine nahezu punktförmige Dampfquelle gegenüber, deren Massenabgabe begrenzt ist.

Die beschriebenen Vakuumverfahren lassen sich offensichtlich dort anwenden, wo der Wert eines Substrates durch Veredelung oder durch die Ausnutzung physikalischer Effekte stark erhöht werden kann. Der Unterschied zu Verfahren, bei denen Stoffe unter Hochvakuum verdampft werden, ohne eine chemische Reaktion einzugehen, sei hervorgehoben.

Damit beschränkt sich die Methode des reaktiven Aufdampfens auf solche Anwendungen, bei denen die Eigenschaften von Festkörpern durch extrem dünne Schichten in einer gewünschten Richtung verändert werden. Oberflächenabhängige Effekte sind Korrosion, Reibung, elektrische Eigenschaften wie z. B. Elektronenemission, Reflexion und Absorption. Der Reaktionskinetiker wird sich fragen, ob solche dünne Schichten sich bei der heterogenen Katalyse einsetzen lassen. Man könnte sich vorstellen, daß sie mindestens für Versuche brauchbar wären. So könnte z. B. ein Bolometerstreifen mit minimaler Wärmekapazität, der durch eine inaktive dünne Schicht geschützt wird und dessen elektrischer Widerstand temperaturabhängig ist, mit einer dünnen, katalytisch wirksamen Schicht belegt werden. Eine Reaktion wird immer exotherm oder endotherm ablaufen, d. h. die Temperatur wird sich ändern, was sich durch eine Widerstandsänderung des Bolometers äußert.

Inwieweit dünne Schichten für chemische Prozesse wichtig werden können, läßt sich kaum voraussagen. Eines jedoch dürfte sicher sein: Für die Erzeugung größerer Substanzmengen eignet sich weder das reaktive Aufdampfen noch das reaktive Zerstäuben.

Eingegangen am 5. Juli 1974 [A 47]

- [1a] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973, Band 3.
- [1b] G. Hass, *Naturwissenschaften* 25, 232 (1937).
- [2] G. Zinsmeister, *Krist. Techn.* 5, 207 (1970).
- [3] E. Zehnder, *Optik (Stuttgart)* 10, 156 (1953).
- [4] E. Ritter, *J. Vac. Sci. Technol.* 3, 225 (1966).
- [5] K. Kerner u. G. Mutschler, *Bosch Techn. Ber.* 3, Heft 3, S. 3 (1970).
- [6] H. K. Pulker u. E. Jung, *Thin Solid Films* 9, 57 (1972).
- [7] A. Faessler u. H. Krämer, *Ann. Phys.* [7] 4, 263 (1959).
- [8] E. Cremer, Th. Kraus u. E. Ritter, *Z. Elektrochem.* 62, 939 (1958).
- [9] H. K. Pulker u. K. H. Günther, Vortrag vor der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft, Okt. 1973, Innsbruck.
- [10] E. Ritter u. R. Hoffmann, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 733 (1969).
- [11] M. Auwärter, *Österr. Pat.* 192 650 (1952), Gerätebauanstalt Balzers.
- [12] W. Heitmann, *Appl. Opt.* 10, 2414 (1971).
- [13] E. Zollinger, DOS 2305359 (1973), Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten.
- [14] W. K. Huber u. E. Loebach, *Verh. Deut. Phys. Ges.* 5, 470, 0-28 (1972).
- [15] R. Buhl, Vortrag vor der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, April 1974, Frankfurt a. M.