

# Über die chemische Reaktion bei der Bildung Dünner Schichten durch Kondensation\*

Von

**E. Ritter**

Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten,  
Balzers (Fürstentum Liechtenstein)

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 16. April 1964)*

Aus experimentellen Daten wurde die Abhängigkeit des Oxydationsgrades von Si- und SiO-Schichten vom Verhältnis der am Kondensationsort auftretenden Restgasmoleküle und kondensierenden Schichtbausteinen ermittelt. Das Ergebnis läßt sich theoretisch deuten, indem eine der chemischen Reaktion vorge-lagerte Chemisorption angenommen wird. Es werden Schlußfolgerungen für die Praxis der Schichtenherstellung gezogen.

Die Herstellung Dünner Schichten durch Aufdampfen im Vakuum erfolgt heute meist bei solchen Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge gleich oder größer ist als der Abstand zwischen Verdampfungsquelle und Kondensationsort. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion im Gasraum so stark herabgesetzt, daß sie praktisch kaum mehr ins Gewicht fällt.

Vielfältige experimentelle Beobachtungen zeigen jedoch, daß die chemische Zusammensetzung der entstehenden Schichten in vielen Fällen doch noch stark vom Restgasdruck abhängt. Dies ist verständlich, da das Restgas während der Schichtkondensation fortwährend auf die neu entstehende Schichtoberfläche Stöße ausführt, deren Zahl durchaus in der Größenordnung der Zahl der kondensierenden Schichtbausteine liegen kann. Im Falle von Metallen, niederwertigen Metalloxyden und Halbleitern kann es dabei zu einer chemischen Reaktion mit dem Restgas

---

\* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1

| $N_{O}/N_{Si}$ | $p_{O_2}$ (Torr)    | $n_{O_2}$ <sup>1</sup> | Kondensations-<br>geschwindigkeit<br>Å/sec | $n_{Si}$ <sup>2</sup> | $n_{SiO}$ <sup>2</sup> | Beobachter                 |
|----------------|---------------------|------------------------|--|-----------------------|------------------------|----------------------------|
| 0,44           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 16   | $6,5 \cdot 10^{15}$   |                        | <i>Pulker</i> <sup>8</sup> |
| 0,34           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 20   | $18,6 \cdot 10^{15}$  |                        | ,,                         |
| 0,45           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 16   | $6,5 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,33           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 16   | $6,9 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,37           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 17   | $7,2 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,46           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 14   | $5,7 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,82           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 7  | $2,4 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,77           | $2 \cdot 10^{-5}$   | $7,2 \cdot 10^{15}$    | 14   | $4,9 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,70           | $2 \cdot 10^{-5}$   | $7,2 \cdot 10^{15}$    | 13   | $4,7 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,16           | $2 \cdot 10^{-5}$   | $7,2 \cdot 10^{15}$    | 20   | $5,8 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,92           | $3 \cdot 10^{-5}$   | $10,8 \cdot 10^{15}$   | 14   | $4,5 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,97           | $3 \cdot 10^{-5}$   | $10,8 \cdot 10^{15}$   | 12   | $3,9 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,96           | $4 \cdot 10^{-5}$   | $14,4 \cdot 10^{15}$   | 12   | $3,9 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 0,98           | $4 \cdot 10^{-5}$   | $14,4 \cdot 10^{15}$   | 11   | $3,5 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,26           | $1 \cdot 10^{-4}$   | $36 \cdot 10^{15}$     | 12   | $3,4 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,48           | $1 \cdot 10^{-4}$   | $36 \cdot 10^{15}$     | 13   | $3,4 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,73           | $2 \cdot 10^{-4}$   | $72 \cdot 10^{15}$     | 6  | $1,5 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,81           | $2 \cdot 10^{-4}$   | $72 \cdot 10^{15}$     | 7  | $1,6 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,92           | $3 \cdot 10^{-4}$   | $108 \cdot 10^{15}$    | 6  | $1,3 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,75           | $3 \cdot 10^{-4}$   | $108 \cdot 10^{15}$    | 7,5  | $1,8 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,84           | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | $126 \cdot 10^{15}$    | 6  | $1,4 \cdot 10^{15}$   |                        | ,,                         |
| 1,10           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 4  |                       | $11,6 \cdot 10^{14}$   | <i>Ritter</i> <sup>9</sup> |
| 1,40           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 4  |                       | $10,0 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,19           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 4,5  |                       | $12,3 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,31           | $1 \cdot 10^{-5}$   | $3,6 \cdot 10^{15}$    | 3  |                       | $7,9 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,45           | $2 \cdot 10^{-5}$   | $72 \cdot 10^{15}$     | 2  |                       | $5,0 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,36           | $4 \cdot 10^{-5}$   | $14,4 \cdot 10^{15}$   | 3  |                       | $7,7 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,65           | $4 \cdot 10^{-5}$   | $14,4 \cdot 10^{15}$   | 3  |                       | $7,2 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,59           | $4 \cdot 10^{-5}$   | $14,4 \cdot 10^{15}$   | 3  |                       | $7,4 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,53           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 2  |                       | $4,9 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,67           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 3  |                       | $7,0 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,77           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 1  |                       | $2,3 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,29           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 10   |                       | $26,2 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,18           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 9  |                       | $24,6 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,43           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 3,5  |                       | $8,8 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,46           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 2,0  |                       | $5,0 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,16           | $6 \cdot 10^{-5}$   | $21,6 \cdot 10^{15}$   | 17   |                       | $47,0 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,79           | $8 \cdot 10^{-5}$   | $28,8 \cdot 10^{15}$   | 1  |                       | $2,3 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,66           | $8 \cdot 10^{-5}$   | $28,8 \cdot 10^{15}$   | 1  |                       | $2,4 \cdot 10^{14}$    | ,,                         |
| 1,71           | $1 \cdot 10^{-4}$   | $36 \cdot 10^{15}$     | 4,5  |                       | $10,6 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,77           | $1 \cdot 10^{-4}$   | $36 \cdot 10^{15}$     | 4,5  |                       | $10,3 \cdot 10^{14}$   | ,,                         |
| 1,72           | $1 \cdot 10^{-4}$   | $36 \cdot 10^{15}$     | 8,5  |                       | $20 \cdot 10^{14}$     | ,,                         |

<sup>1</sup>  $n_{O_2}$  wurde aus  $p_{O_2}$  nach der Beziehung  $n_{O_2} = 3,51 \cdot 10^{22} \frac{p_{O_2}}{\sqrt{M \cdot T}}$  für 300°K berechnet.

<sup>2</sup> Da sich die angeführte Kondensationsgeschwindigkeit auf die bereits oxydierte Schicht bezieht, wurde sie zur Berechnung von  $n_{Si}$  und  $n_{SiO}$  mit einem den Oxydationsgrad berücksichtigenden Reduktionsfaktor multipliziert.

kommen, insbesondere, wenn dieses aus Sauerstoff oder Wasserdampf besteht.

Auf diese Tatsache haben bereits verschiedene Autoren, wie *Heavens*<sup>1</sup>, *Holland*<sup>2</sup>, *Auwärter*<sup>3</sup>, *Cremer*, *Kraus* und *Ritter*<sup>4</sup>, *Caswell*<sup>5</sup>, *Gawehn*<sup>6</sup> und *Schwarz*<sup>7</sup> hingewiesen. Sie geben jedoch nur formale Abschätzungen der

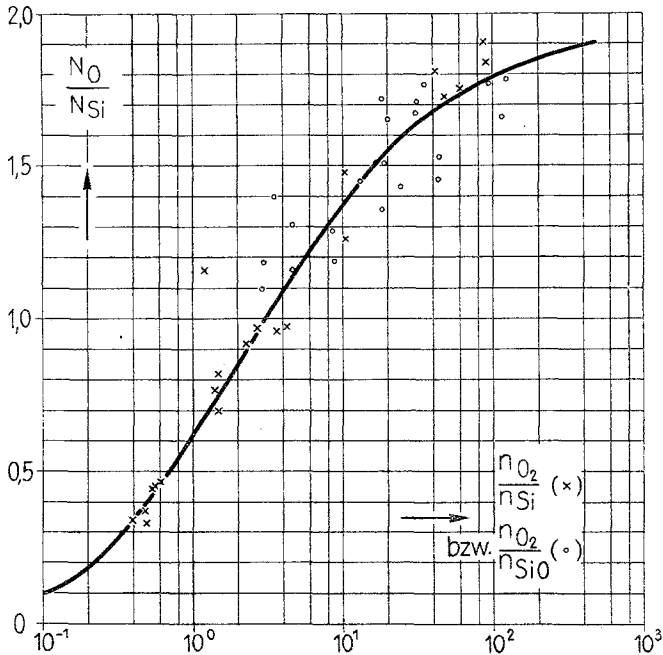


Abb. 1. Abhängigkeit des Oxydationsgrades  $N_O/N_{Si}$  der Schichten vom Stoßzahlverhältnis  $n_{O_2}/n_{Si}$  ( $\times$ ) bzw.  $n_{O_2}/n_{SiO}$  ( $\circ$ ) nach Messungen von *Pulker*<sup>8</sup> bzw. *Ritter*<sup>9</sup>. Die ausgezogene Kurve wurde nach Gl. (5) berechnet

Stoßzahlverhältnisse, ohne näher auf den zugrundeliegenden Mechanismus einzugehen.

Hier soll nun der Zusammenhang zwischen chemischer Reaktion und dem Verhältnis der am Kondensationsort auftretenden Restgasmoleküle

<sup>1</sup> *O. S. Heavens*, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworth (1955).

<sup>2</sup> *L. Holland*, *Vacuum Deposition of Thin Films*, John Wiley (1956).

<sup>3</sup> *M. Auwärter*, *Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (1957).

<sup>4</sup> *E. Cremer*, *Th. Kraus* und *E. Ritter*, *Z. Elektrochem.* **62**, 939 (1958).

<sup>5</sup> *H. L. Caswell*, *J. Appl. Phys.* **32**, 2641 (1961).

<sup>6</sup> *H. Gawehn*, *Z. angew. Physik* **14**, 126 (1962).

<sup>7</sup> *H. Schwarz*, *J. Appl. Phys.* **34**, 2053 (1963).

und Schichtbausteine näher untersucht werden, und zwar für Sauerstoff als Restgas und Si bzw. SiO als Schichtbausteine.

Tab. 1 enthält die experimentellen Daten, die den Arbeiten von *Pulker*<sup>8</sup> und *Ritter*<sup>9</sup> entnommen wurden\* sowie die daraus berechneten Werte für  $n_{O_2}$ ,  $n_{Si}$  und  $n_{SiO}$ .

Dabei bedeuten:

$N_O$  = Grammatome Sauerstoff

$N_{Si}$  = Grammatome Silicium

$n_{O_2}$  = pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffende  $O_2$ -Moleküle

$n_{Si}$  = pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffende  
und kondensierende Si-Atome

$n_{SiO}$  = pro Zeit- und Flächeneinheit auftreffende  
und kondensierende SiO-Moleküle.

Einzelheiten mögen den zitierten Arbeiten und <sup>4</sup> entnommen werden.

Abb. 1 zeigt die experimentell gefundene Abhängigkeit des Oxydationsgrades  $N_O/N_{Si}$  der Schichten vom Stoßzahlverhältnis  $n_{O_2}/n_{Si}$  bzw.  $n_{O_2}/n_{SiO}$ . Da bei diesen Arbeiten eine etwas andere Zielsetzung vorlag, wurden die hier interessierenden Parameter  $n_{O_2}$ ,  $n_{Si}$  und  $n_{SiO}$  nicht mit größtmöglicher Genauigkeit bestimmt, was die Streuung, besonders der SiO-Werte, verständlich macht.

Diese experimentell ermittelte Abhängigkeit des Oxydationsgrades  $N_O/N_{Si}$  von  $n_{O_2}/n_{Si}$  bzw.  $n_{O_2}/n_{SiO}$  kann nun auf folgende Weise gedeutet werden:

Es wird angenommen, daß der eigentlichen Reaktion eine Chemisorption des Sauerstoffs vorausgeht, und daß dieser Vorgang den reaktionsbestimmenden Schritt darstellt.

Für die Zahl der chemisorbierten Sauerstoffmoleküle kann nun nach *Trapnell*<sup>10</sup> folgende Beziehung angegeben werden, unter der Annahme, daß das  $O_2$ -Molekül bei der Chemisorption dissoziiert und 2 Oberflächenplätze beansprucht:

$$n^*_{O_2} = n_{O_2} \sigma (1 - \theta)^2 \frac{z}{z - \theta} \exp - E/RT \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$n^*_{O_2}$  = pro Zeit- und Flächeneinheit chemisorbierte  $O_2$ -Moleküle

$\sigma$  = Kondensationskoeffizient

$\theta$  = Bedeckungsgrad

$z$  = Zahl der nächsten Nachbarn eines Oberflächenplatzes

\* Diese Arbeiten wurden am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck durchgeführt.

<sup>8</sup> *H. Pulker*, Dissertat. Innsbruck (1961).

<sup>9</sup> *E. Ritter*, Dissertat. Innsbruck (1958).

<sup>10</sup> *B. M. W. Trapnell*, Chemisorption, Butterworth (1955).

$E$  = Aktivierungsenergie der Chemisorption

$R$  = Gaskonstante

$T$  = absolute Temperatur.

Zwischen  $n^*_{O_2}$ ,  $n_{Si}$  und  $N_O/N_{Si}$  besteht nun folgende Beziehung:

$$\frac{N_O}{N_{Si}} = \frac{2n^*_{O_2}}{n_{Si}} \quad (2)$$

Durch Einsetzen von (1) in (2) ergibt sich die gewünschte Verknüpfung von  $N_O/N_{Si}$  und  $n_{O_2}/n_{Si}$ .

$$\frac{N_O}{N_{Si}} = \frac{2n_{O_2}}{n_{Si}} \sigma (1 - \theta)^2 \frac{z}{z - \theta} \cdot \exp - E/RT \quad (3)$$

Mittels dieser Beziehung wurde nun eine Kurve berechnet, die den funktionalen Zusammenhang zwischen  $N_O/N_{Si}$  und  $n_{O_2}/n_{Si}$  ergibt.

Für  $\theta$  wurde dabei der Oxydationsgrad der Schicht eingesetzt; ein Bedeckungsgrad von 1 entspricht also 2 O-Atomen pro 1 Si-Atom. Für  $z$  wurde 4 eingesetzt.

Für das Produkt  $\sigma \exp - E/RT$  ergab sich durch Rückrechnung aus den experimentellen Werten der Wert 0,6.

Für  $O_2$ -Chemisorption an Wolfram wurde von *Morrison* und *Roberts*<sup>11</sup> der Wert 0,35 gefunden; der Wert 0,6 erscheint demnach damit verträglich. Das Produkt  $\sigma \exp - E/RT$  gibt für  $E$  einen oberen Grenzwert von 300 cal/Mol, da  $\sigma$  höchstens 1 sein kann. Dies stellt eine so kleine Aktivierungsenergie dar, daß man den Vorgang als „ohne Aktivierungsenergie verlaufend“ ansehen kann. Auch *Trapnell*<sup>10</sup> findet, daß die Chemisorption von Sauerstoff an Metallfilmen nicht aktiviert ist. Dafür spricht auch die Temperaturabhängigkeit der Oxydationsreaktion von SiO, die von uns ebenfalls untersucht wurde. (Eine ausführliche Darstellung wird an anderer Stelle gegeben werden). Es wurde festgestellt, daß unter Konstanthaltung von  $n_{O_2}/n_{SiO}$  die Oxydation mit steigender Temperatur der Kondensatorfläche abnimmt, was wohl durch die bekannte Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ , nicht aber durch das  $\exp - E/RT$ -Glied erklärt werden kann.

Unter Einsetzen dieses Wertes von 0,6 für  $\sigma \exp - E/RT$  wurden nun  $n_{O_2}/n_{Si}$ -Werte für verschiedene  $N_O/N_{Si}$ -Werte berechnet und als Kurve in Abb. 1 eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den Si-Werten befriedigend.

Wird die Kurve für die SiO-Werte analog berechnet, d. h. wird der reinen SiO-Schicht ein Bedeckungsgrad  $\theta = 0$  zugeschrieben, so müssen für das Produkt  $\sigma \exp - E/RT$  Werte angenommen werden, die mindestens um einen Faktor 10 kleiner sind als im Falle der Si-Schichten.

<sup>11</sup> *J. L. Morrison* und *J. K. Roberts*, Proc. Roy. Soc. A **173**, 1 (1939).

Wird hingegen den reinen SiO-Schichten infolge ihres Oxydationsgrades  $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = 1$  bereits ein Bedeckungsgrad  $\theta = 0,5$  zugeordnet, so kann mit demselben Wert 0,6 für das Produkt  $\sigma \exp - E/RT$  eine Kurve berechnet werden, deren  $n_{\text{O}_2}/n_{\text{Si}}$ -Werte sich nur um den Betrag  $-1$  von der oben für Si berechneten Kurve unterscheiden, da hier gilt:  $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}} = (2n^*_{\text{O}_2}/n_{\text{SiO}}) + 1$ . Die SiO-Schichten würden sich in diesem Falle also praktisch gleich verhalten wie Si-Schichten gleichen  $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}}$ -Verhältnisses, obwohl sie sich phasenmäßig von diesen deutlich unterscheiden. Feinere Unterschiede in der chemischen Bindung scheinen also in das Chemisorptionsverhalten der im Aufbau befindlichen Schicht nicht einzugehen.

Einen ähnlichen Zusammenhang, d. h. eine starke Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit mit zunehmendem Restgaseinbau in die Schicht, stellte *Alpert*<sup>12</sup> beim System Sauerstoff—Titan fest.

Für die Praxis der Schichtenherstellung ergibt der experimentell gefundene und theoretisch gedeutete Zusammenhang, der wohl allgemeinere Bedeutung besitzt, folgende Schlußfolgerungen:

1. Wenn es auf große Reinheit der Schichten ankommt, muß alles unternommen werden, um  $n_{\text{O}_2}/n_{\text{Si}}$  oder allgemein  $n_{\text{Restgas}}/n_{\text{Schichtbausteine}}$  möglichst klein zu halten, da bei kleinen Besetzungsdichten fast jedes Restgasmolekül chemisorbiert wird und damit zur Reaktion führt. Erreicht werden kann dies durch Herabsetzung des Restgasdruckes oder zumindestens der störenden Komponente und durch Erhöhung der Aufdampfgeschwindigkeit. Außerdem wird durch Temperaturerhöhung die Chemisorption und damit die Reaktion herabgesetzt.

2. Soll andererseits ein hoher chemischer Umsatz erzielt werden, z. B. möglichst vollständige Oxydation, wie das manchmal angestrebt wird, z. B. beim Verfahren des reaktiven Verdampfens<sup>13</sup>, so ist ein möglichst hohes Stoßzahlverhältnis  $n_{\text{Restgas}}/n_{\text{Schichtbausteine}}$  erforderlich. Da einer Druckerhöhung des Restgases Grenzen gesetzt sind, in dem aus Gründen der Schichthärte und gleichmäßiger Verteilung Stöße im Gasraum vermieden werden sollen, muß die Erhöhung des Stoßzahlverhältnisses teilweise durch eine Verminderung der Aufdampfgeschwindigkeit erfolgen. Dies ist wiederum vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ungünstig.

Für fördernde Diskussionen möchte ich Frau Prof. Dr. *F. Cremer* und Herrn Dr. *Th. Kraus* bestens danken.

<sup>12</sup> *D. Alpert*, *Le Vide* **17**, 19 (1962).

<sup>13</sup> Österr. Pat. 192650, US-Pat. 2920002, Brit. Pat. 775002, Schweizer Pat. 322265, Französ. Pat. 1080951, Ital. Pat. 525030, DBR-Patentanmeld. V 5886.