

## 6 Mikroskopische Betrachtung der Deposition

Durch die Auswertung der Anordnung der Partikel auf dem Substrat werden im folgenden die Wechselwirkungen des ankommenden Partikels mit seiner Umgebung beschrieben. Diese Untersuchungen geben Aufschluß über die Partikelbewegung im Nahbereich der Substratoberfläche, die in Kapitel 3 als zweite Phase der Deposition beschrieben wurde. Da eine experimentelle Aufzeichnung der Partikeltrajektorien nicht möglich ist, da kein Verfahren existiert, dessen Auflösung für eine Darstellung der Partikelbewegung ausreicht, können lediglich über die Auswertung der Partikelanordnung auf dem Substrat Aufschlüsse über die Partikelwechselwirkungen vor der Deposition gewonnen werden. In Kapitel 3 wurden die verschiedenen Kräfte, die auf ein Partikel im Nahbereich der Substratoberfläche wirken, beschrieben. Daraus läßt sich ableiten, daß in diesem Bereich die wesentlichen Parameter, die einen Einfluß auf die Partikelbewegung haben, der Partikeldurchmesser sowie die Partikelladung sind. Durch den Durchmesser wird neben der Mobilität und der Brownschen Bewegung die van der Waals Kräfte stark beeinflußt, durch die Ladung die Coulombsche Kraft und die Bildkraft. Daraus folgt weiterhin, daß eine Änderung dieser Parameter auch einen Einfluß auf die Anordnung der Partikel auf der Substratoberfläche haben muß. Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, was unter „Partikelanordnung“ zu verstehen ist und wie sie zu bewerten ist, da der Depositionsvorgang aufgrund der zufälligen Verteilung der Partikel in der Gasphase und der stochastischen Bewegungskomponente durch die Brownsche Bewegung einen starken stochastischen Anteil aufweist, dem eine deterministische Komponente überlagert ist. Als Ausgangspunkt für diese Überlegung wird die zufällige Verteilung der Partikel auf dem Substrat entsprechend Abbildung 3.2 als Referenz genommen. Wechselwirkungen zwischen ankommenden und bereits deponierten Partikeln machen sich in der Form einer Abweichung von dieser Kurve bemerkbar, indem bei anziehenden Wechselwirkungen mehr Partikel agglomerieren und somit die resultierende Kurve unterhalb der Kurve der zufälligen Verteilung liegt. Bei abstoßenden Wechselwirkungen wird die Agglomeration abnehmen und die resultierende Kurve wird oberhalb der zufälligen Verteilung liegen. Für jede Parameterkombination werden deshalb Depositionsexperimente mit unterschiedlichen Belegungsdichten durchgeführt. Die Auswertung erfolgt, indem das Verhältnis des Anteils nichtagglomerierter Partikel zur Gesamtzahl deponierter Partikel bestimmt wird.

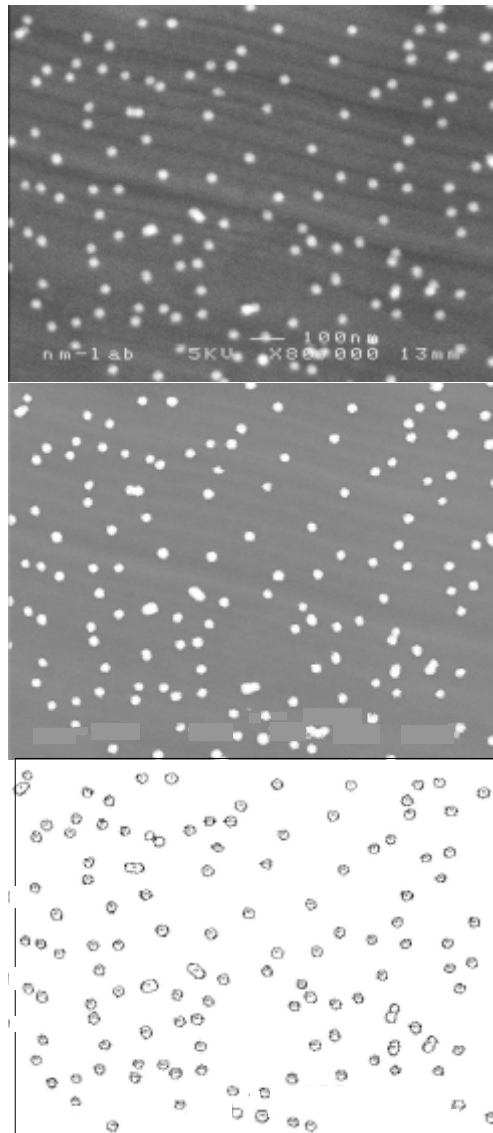
### 6.1 Experimentelle Durchführung

Nachdem ein Substrat auf der Elektrode des ESP positioniert wurde, wird zunächst das monodisperse Aerosol zur Bestimmung der Partikelkonzentration direkt in das Elektrometer geleitet. Mittels dieser Konzentration wird dann in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und

der Depositionsspannung die Depositionszeit für die gewünschte Belegungsdichte bestimmt. Durch Einleiten des Aerosols in den ESP und Anlegen der Depositionsspannung wird die Deposition gestartet. Die Partikelkonzentration am Ausgang des ESP wird während der Deposition mit dem Elektrometer überwacht, bei den gewählten Versuchsbedingungen erfolgt eine hundertprozentige Abscheidung der Partikel. Nach Ablauf der Depositionszeit erfolgt wiederum eine Bestimmung der Partikelkonzentration durch direkte Einleitung des Aerosols in das Elektrometer. Für die Auswertung wird der Mittelwert zwischen Konzentration am Anfang und am Ende der Deposition berechnet. Da der Prozeß sehr stabil ist, beträgt die Abweichung der Endkonzentration gegenüber der Anfangskonzentration selten mehr als  $\pm 20\%$ .

Die Probenauswertung erfolgt mit dem REM und anschließender digitaler Bildanalyse der Aufnahmen. Hierfür werden je Probe, um eine ausreichend hohe statistische Sicherheit zu erlangen, abhängig von der Belegungsdichte fünf bis zehn REM-Bilder aufgenommen. Mit einem Computerprogramm zur digitalen Bildanalyse (NIH Image /48/) werden die Partikel aufgrund ihres Kontrasts gegenüber dem Substrat identifiziert. Anschließend wird ihre Position im analysierten Ausschnitt und ihre Größe bestimmt. Die Größenbestimmung erfolgt dabei über die Anzahl der Pixel, die einem Partikel zugeordnet werden. Durch Kalibrierung des Programmes mittels des Maßstabes in jedem Bild erfolgt die Umrechnung von Pixeln in Längen bzw. Flächen. In Abbildung 6.1 ist eine Bildfolge dargestellt, die die einzelnen Zwischenschritte der Bildanalyse vom REM-Bild (oben) über die Identifizierung der Partikel (Mitte) und die Auswertung (unten) veranschaulicht.

Die Gesamtzahl der deponierten Partikel  $N_{Total}$  setzt sich zusammen aus der Anzahl der Einzelpartikel  $N_{Einzelpartikel}$  und der Anzahl der Partikel, die in Agglomeraten vorliegen  $N_{Agglomerate}$ . Einzelpartikel können mit der Bildanalyse sehr zuverlässig identifiziert werden und es läßt sich daraus direkt die Anzahl an Einzelpartikeln pro Flächeneinheit  $N_{Einzelpartikel}$  ermitteln. Die Auflösung einzelner Partikel, die in Agglomeraten vorliegen, ist aufgrund des fehlenden Kontrastes zwischen den Partikeln nicht möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit über die Auswertung der Gesamtfläche eines Agglomerates die Partikelanzahl abzuschätzen, indem die Gesamtfläche durch die Fläche eines Einzelpartikels dividiert wird. Diese Methode ist recht genau, solange es sich um Agglomerate handelt, in denen keine Überlagerung von Partikeln vorliegt. Im Falle größerer Agglomerate ergibt diese Methode zu niedrige Werte, da diese Überlappung bzw. Übereinanderschichtung von Partikeln nicht berücksichtigt wird. Aus diesem Grund wird ergänzend die Gesamtzahl der deponierten Partikel  $N_{Total}$ , die über die vorausberechnete Belegungsdichte bekannt ist hinzugezogen. Für den Fall niedriger Belegungsdichten, wie in Abbildung 6.1, wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden gefunden. Für große Belegungsdichte erfolgt eine Überprüfung durch manuelles Auszählen der Partikel.



**Abbildung 6.1: Digitale Bildanalyse mit NIH Image**

Die praktische Möglichkeit der Probenauswertung ist der Hauptgrund für die Wahl des Partikeldurchmesser von 30 nm für den Großteil der Experimente. Dies ist die kleinste Partikelgröße, die mit dem zur Verfügung stehenden REM, zuverlässig in der beschriebenen Weise ausgewertet werden kann. Partikelgrößen bis zu 20 nm zwar sind möglich, es steigt jedoch der Aufwand bei der Aufnahme der Bilder erheblich an.

## **6.2 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Trajektorienrechnungen**

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und direkt mit den entsprechenden Trajektorienrechnungen verglichen. Ziel ist es einerseits den Einfluß der Parameter

- Partikeldurchmesser
- Partikelladung

- elektrische Feldstärke
- Substratmaterial – Substratcharakteristik

auf die mikroskopische Anordnung der Partikel auf dem Substrat experimentell zu untersuchen und andererseits mit Hilfe der Computersimulation den Depositionsmechanismus theoretisch zu beschreiben.

Bei der Berechnung der theoretischen Kurven wurde das in Abbildung 4.3 beschriebene Kontrollvolumen mit kontinuierlichen Randbedingungen verwendet. Die Kantenlängen betragen jeweils  $ktl_x = ktl_y = 3000$  nm. Die Starthöhe  $z_{start}$  zu Beginn betrug jeweils 200 nm. Die Partikel starteten gleichverteilt aus der Startebene. Entsprechend den Versuchsbedingungen wurden für das Trägergas die Stoffdaten von Stickstoff bei Normalbedingungen eingesetzt. Bei den Rechnungen wurde, basierend auf der theoretischen Herleitung aus Kapitel 2, die resultierende Coulombsche Kraft aufgrund des homogenen Feldes und des elektrischen Feldes um bereits deponierte Partikel, die Bildkraft zwischen Partikel und Substrat, die van der Waals Kraft zwischen Partikel und Substrat, die van der Waals Kraft zwischen ankommendem Partikel und deponierten Partikeln sowie die Brownsche Bewegung berücksichtigt (zur Veranschaulichung s. Abbildung 3.5). Die Bildkraft zwischen den Partikeln sowie die Dipolkraft wurden aufgrund ihres vernachlässigbar kleinen Beitrags zur Gesamtkraft nicht berücksichtigt. Es wurden Wechselwirkungen mit allen bereits deponierten Partikeln in einem Abstand bis zu 500 nm von der jeweiligen Partikelposition berücksichtigt. Der Einfluß des jeweils verwendeten Substrates ging über die Dielektrizitätskonstante im Fall der Bildkraft sowie zusätzlich den Brechungsindex im Fall der van der Waals Kraft zwischen Partikel und Substrat in die Berechnung mit ein. Die verwendeten Werte gehen aus Tabelle 6.1 hervor. Für Metalle gehen diese Werte gegen unendlich.

**Tabelle 6.1: Dielektrizitätskonstante bzw. Brechungsindex der verwendeten Substrate**

	Siliziumoxid Isolator	Silizium Halbleiter	Aluminium Metall
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_3$	4,6	12,1	100000
Brechungsindex $n_3$	1,55	3,4	1000

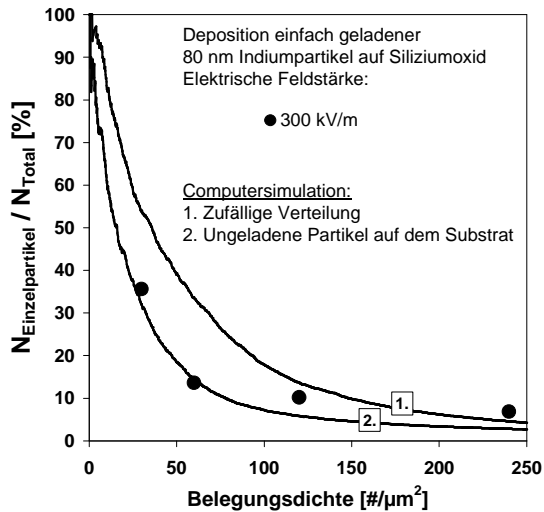
Allgemein gilt für die folgenden Diagramme, daß die experimentellen Ergebnisse durch offene oder geschlossene Symbole und Ergebnisse der Simulationen durch Linien dargestellt werden. In den Diagrammen ist jeweils das Verhältnis zwischen den Einzelpartikeln auf dem Substrat  $N_{Einzelpartikel}$  zur Gesamtzahl  $N_{Total}$  in Prozent über der Belegungsdichte in Anzahl der Partikel pro Quadratmikrometer aufgetragen. Als Referenzlinie ist jeweils die Kurve für die zufällige Verteilung eingetragen, die mit der Ziffer 1 gekennzeichnet ist. Es gilt allgemein für Werte unterhalb dieser Kurve, daß während der Deposition eine anziehende Kraft zwischen ankommenden und bereits deponierten Partikeln wirkt. Entsprechend gilt für oberhalb dieser

Kurve liegende Werte, daß eine abstoßende Kraft wirkt. Die dargestellten theoretischen Kurven stellen jeweils den Mittelwert aus fünf einzelnen Kurven dar, die in der beschriebenen Weise aufgenommen wurden.

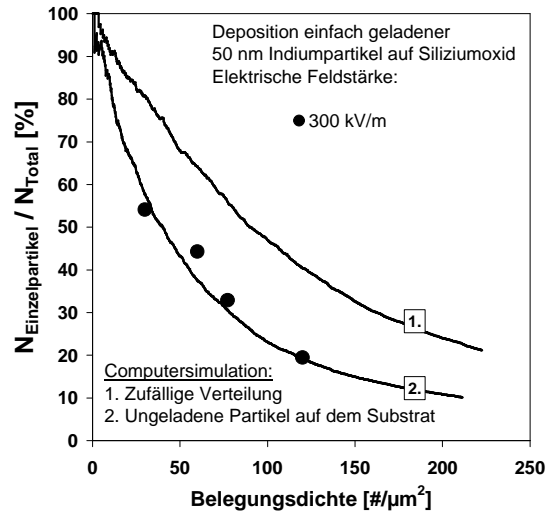
Die experimentellen Ergebnisse für die Deposition von einfach geladenen 80 nm, 50 nm bzw. 30 nm großen Partikeln bei einer Feldstärke von 300 kV/m sind in Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.4 durch schwarze Punkte dargestellt. Als Substrat wurde Silizium mit einer 800 nm dicken Siliziumoxidschicht verwendet. Das Substrat wurde vor der Deposition keiner besonderen Behandlung unterzogen und aus der Umgebungsluft in die Depositionskammer gelegt. In allen drei Fällen ist eine, verglichen mit der zufälligen Verteilung, deutlich erhöhte Agglomeratbildung zu beobachten. Die in den Diagrammen jeweils durch die Ziffer 2 gekennzeichneten Kurven stellen die Ergebnisse der aus den Trajektorienrechnungen resultierenden Verteilungen dar, die für kleine Belegungsdichten in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten liegen. Durch Abbildung 6.5 wird veranschaulicht, was dabei unter „kleinen Belegungsdichten“ zu verstehen ist. In dem Diagramm ist die Bedeckung des Substrates in Monolagen über der Belegungsdichte in Form von Linien aufgetragen. Es zeigt, daß bei 80 nm großen Partikeln bereits bei einer Belegungsdichte von 180 Partikeln pro Quadratmikrometer die Gesamtquerschnittsfläche der deponierten Partikel einer Monolage von Partikel bei dichtester Kugelpackung entspricht. Bei 50 nm großen Partikeln ist dies bei ca. 460 und bei 30 nm großen Partikeln bei 1270 Partikeln pro Quadratmikrometer der Fall. Unter „kleinen Belegungsdichten“, auf die sich die nachfolgenden Untersuchungen beziehen, sind Belegungsdichten zu verstehen, die einer Bedeckung von unter 0,5 Monolagen entsprechen. Die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Ergebnissen bei größeren Belegungsdichten sind auf zwei Ursachen zurückzuführen. Auf experimenteller Seite ist bei der Auswertung großer Agglomerate nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen, aus wie vielen Partikeln sich ein Agglomerat zusammensetzt. In diesem Fall muß auf die Bestimmung der Gesamtzahl der deponierten Partikel über die Elektrometerwerte zurückgegriffen werden. Da die Partikelkonzentration nur am Beginn und am Ende der Deposition aufgenommen werden kann, ist diese Methode bei langen Depositionszeiten relativ ungenau, da Schwankungen in der Partikelkonzentration nicht aufgenommen werden können. Auf theoretischer Seite sind die Wechselwirkungen von ankommenden Partikeln mit großen Agglomeraten genauer zu modellieren. Insbesondere der Einfluss von übereinander deponierten Partikeln auf die Wechselwirkungen mit ankommenden Partikeln muss noch eingehender untersucht werden.

Aus Abbildung 6.2 bis Abbildung 6.4 läßt sich ablesen, daß mit abnehmender Partikelgröße für einen gegebenen Anteil an Einzelpartikeln auf dem Substrat die korrespondierende Belegungsdichte zunimmt. Beispielsweise liegen im Fall der 80 nm großen Partikel bei einer Belegungsdichte von ca. 15 Partikeln pro Quadratmikrometer noch 50% aller Partikel als Einzelpartikel vor, bei 50 nm ist dies bei ca. 40 Partikeln pro Quadratmikrometer und bei 30 nm großen Partikeln bei ca. 130 Partikeln pro Quadratmikrometer der Fall. Diese Werte sind zu-

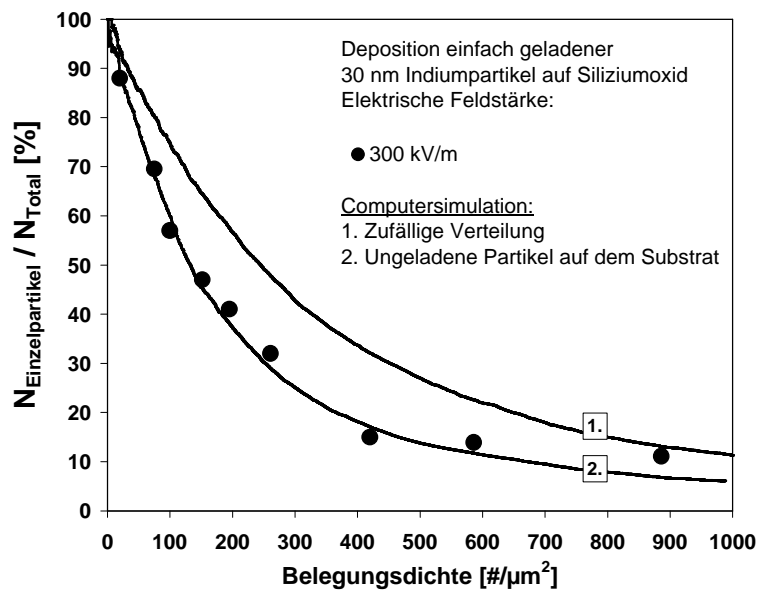
sammen mit den Werten für  $N_{\text{Einzelpartikel}} / N_{\text{Total}}$  von 70%, 20% und 15% in Abbildung 6.5 als geschlossene Symbole eingetragen. Die offenen Symbole in dem Diagramm stellen die entsprechenden Werte bei zufälliger Verteilung der Partikel dar. Im Falle der zufälligen Verteilung ist der Anteil an Einzelpartikeln bei einer bestimmten Bedeckung unabhängig vom Partikeldurchmesser. Dies ändert sich bei Anwesenheit von Partikelwechselwirkungen. Bei einer gegebenen Bedeckung nimmt der Anteil an Einzelpartikeln auf dem Substrat mit abnehmendem Partikeldurchmesser zu. Das ist darauf zurückzuführen, daß die anziehenden



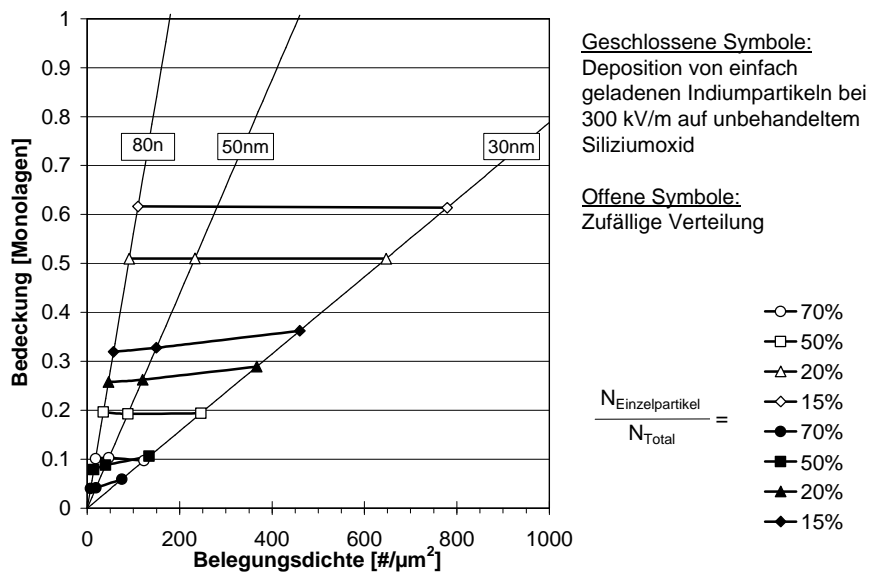
**Abbildung 6.2:** Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 80 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid



**Abbildung 6.3:** Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 50 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid



**Abbildung 6.4:** Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 30 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid

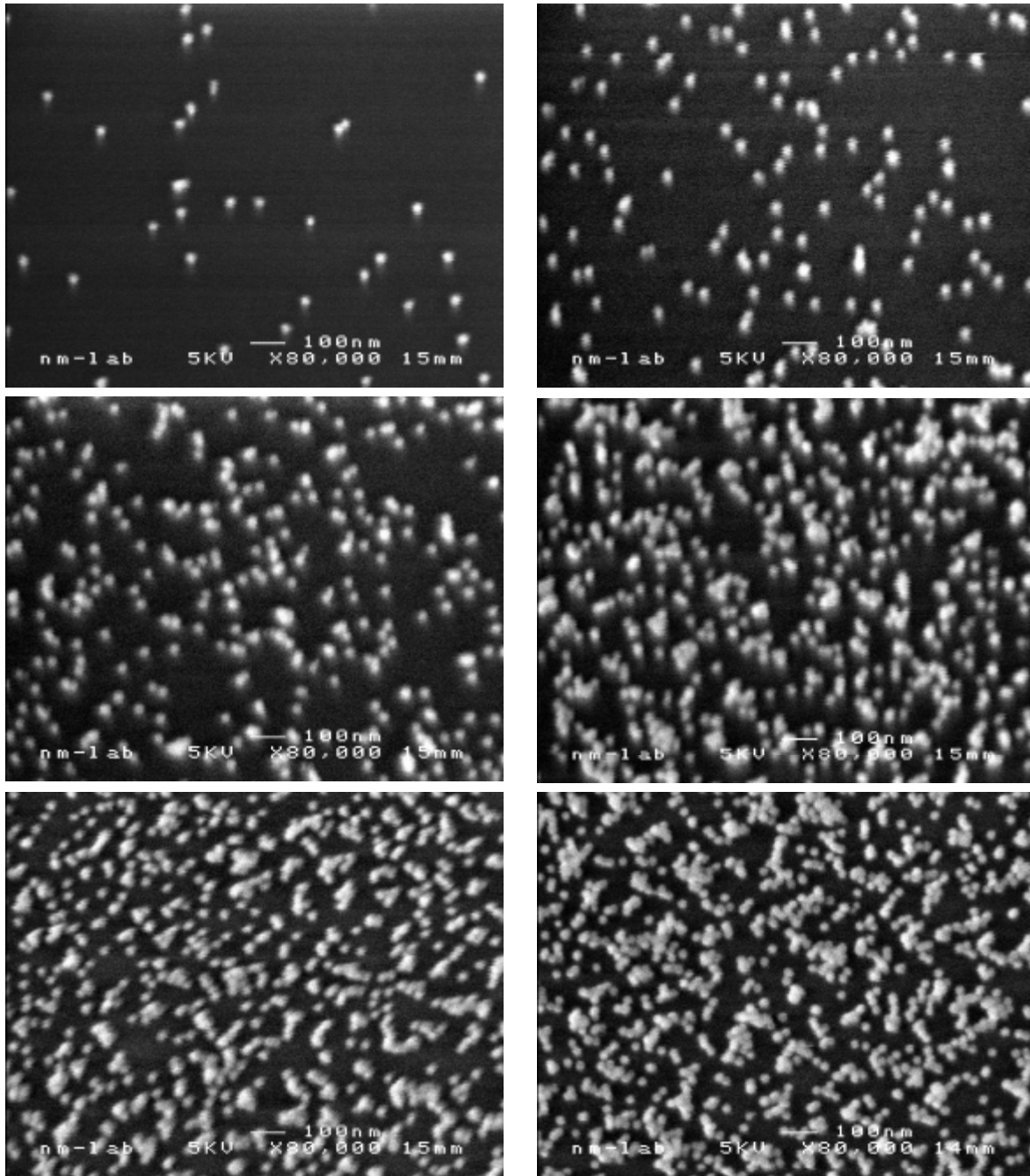


**Abbildung 6.5: Zusammenhang zwischen der Bedeckung eines Substrates und der Belegungsdichte in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser**

Kräfte (van der Waals Kraft und die Coulombsche Kraft aufgrund des elektrischen Feldes um ungeladene Partikel) zwischen ankommenden und bereits deponierten Partikeln stark vom Partikeldurchmesser abhängen und mit abnehmendem Partikeldurchmesser abnehmen. Daraus folgt, daß sich die Partikelverteilung auf dem Substrat mit abnehmendem Partikeldurchmesser der zufälligen Verteilung annähert.

In Abbildung 6.6 sind die korrespondierenden REM-Bilder der Proben bei unterschiedlichen Belegungsdichten dargestellt. Die Bilder veranschaulichen den Agglomerationsvorgang: Die Partikel sind bei niedrigen Belegungsdichten zufällig verteilt, vereinzelt Agglomerate sind sichtbar. Mit zunehmender Belegungsdichte bilden sich größere Agglomerate, die bei weiterer Belegung anwachsen. Das führt dazu, daß neben den Agglomeraten große Bereiche existieren, in denen keine Deposition stattfindet, da ankommende Partikel von den Agglomeraten angezogen werden, bevor sie das Substrat erreichen.

Dies wird auch durch Abbildung 6.7 veranschaulicht. Es ist eine Bildfolge dargestellt, die basierend auf den Ergebnissen der Trajektorienrechnungen die berechneten Partikelverteilungen zeigt. Die Bildausschnitte entsprechen in ihrer Größe den REM-Bildern und stellen Momentaufnahmen der berechneten Belegung dar. Der Vergleich der berechneten Bilder mit den REM-Bildern zeigt, daß die gerechnete Belegung dieselbe Entwicklung durchschreitet wie die reale. Zunächst liegt eine zufällige Verteilung der Partikel mit vereinzelt Agglomeraten vor. Mit zunehmender Belegungsdichte werden bevorzugt Partikel auf diesen Agglomeraten



**Abbildung 6.6: REM-Bilder von 30 nm großen Indiumpartikeln auf Siliziumoxid.  
22, 97, 220, 422, 585 und 890 Partikeln pro Quadratmikrometer**



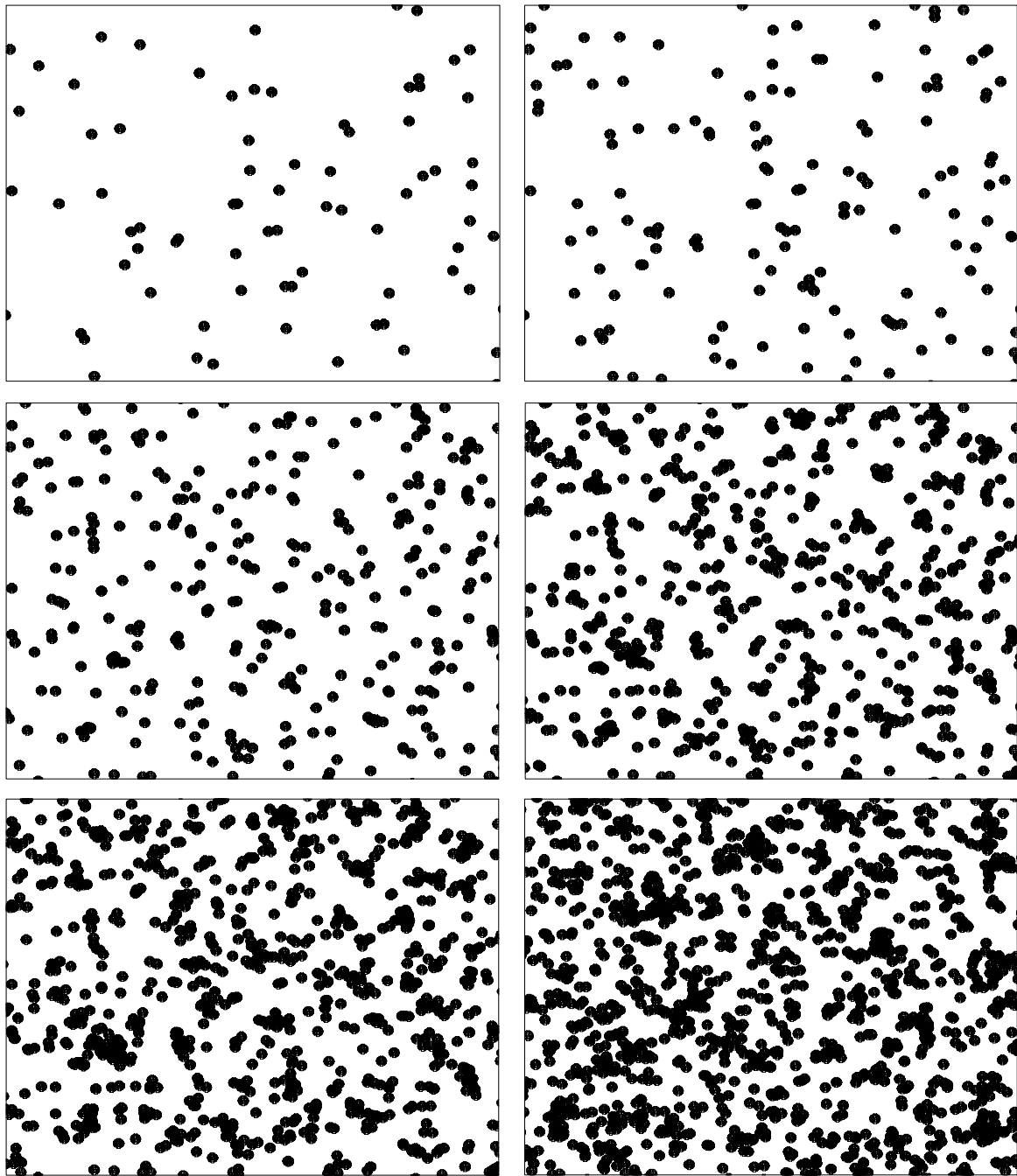
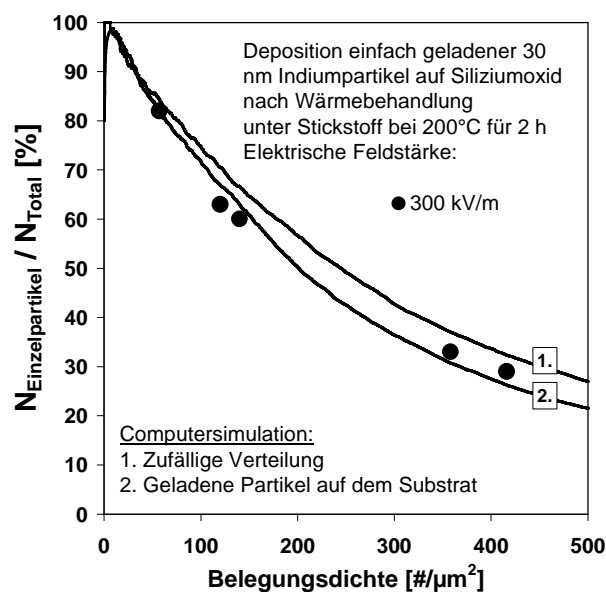


Abbildung 6.7: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen für 30 nm große Indiumpartikel auf Siliziumoxid, bei ungeladenen Partikeln auf dem Substrat. 50, 100, 200, 420, 580 und 890 Partikeln pro Quadratmikrometer

abgeschieden. Dies führt zu großen unbelegten Bereichen. Einzelne, bereits deponierte Partikel finden in diesem Stadium der Deposition keinen Agglomerationspartner mehr und bleiben weiterhin als Einzelpartikel erhalten.

Bei den Trajektorienrechnungen wurde vorausgesetzt, daß die Partikel ihre Ladung auf der Substratoberfläche verlieren, was auch bei den durchgeführten Experimenten der Fall war. Die Erklärung für den Ladungsverlust auf einer Isolatoroberfläche liegt darin, daß sich auf den verwendeten Substraten aufgrund des Kontaktes mit der Umgebungsluft eine Kontaminationsschicht befindet, die hauptsächlich aus Wasser besteht. Die Kontaminationsschicht auf Substraten, sowie ihre Leitfähigkeit für elektrische Ladungen wird in der Literatur beschrieben /49/, /50/. Durch Aufheizen des Substrates in einer Atmosphäre aus hochreinem Stickstoff sowie den anschließenden Transfer des Substrates in die Depositionskammer unter Stickstoff wird die Kontaminationsschicht vom Substrat entfernt.

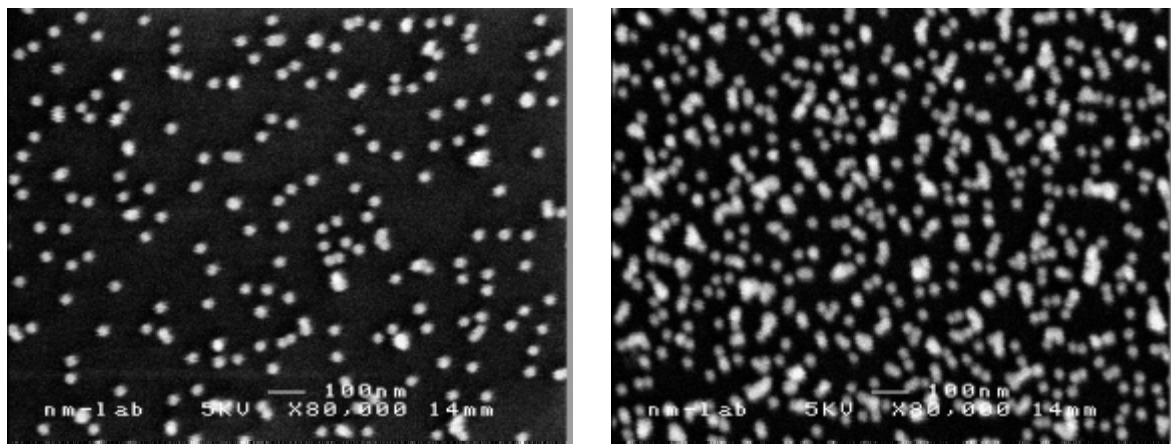
Die schwarzen Punkte in Abbildung 6.8 zeigen die experimentellen Ergebnisse der Deposition von einfach geladenen 30 nm großen Indiumpartikeln bei 300 kV/m auf Siliziumoxid. Diese Experimente wurden nach der Installation der Depositionskammer in einer „glovebox“ in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Vor der Deposition wurden die Substrate in der „glovebox“ für zwei Stunden auf 200°C erhitzt. Die Werte liegen deutlich näher an der zufälligen Verteilung als bei der Deposition auf unbehandeltem Siliziumoxid (vgl. Abbildung 6.4). Die reduzierte Agglomeratbildung deutet auf eine Abschwächung der anziehenden Wechselwirkungen hin, die durch die Ergebnisse der Trajektorienrechnung erklärt werden können. In diesem Fall wurde die Wechselwirkung des ankommenden einfach



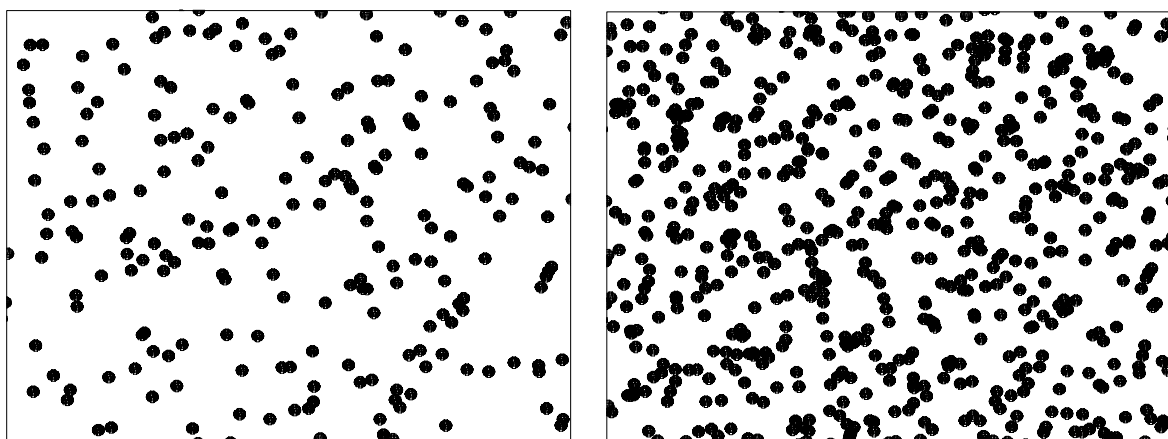
**Abbildung 6.8: Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 30 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid nach Entfernung der Kontaminationsschicht**

geladenen Partikels mit einfach geladenen Partikeln auf der Substratoberfläche berechnet. Die theoretischen Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Da die Entfernung der Kontaminationsschicht durch die Wärmebehandlung die einzige Änderung gegenüber den unbehandelten Substraten ist, kann daraus abgeleitet werden, daß die Partikel nach der Deposition ihre Ladung behalten. Wie schon durch die theoretische Herleitung in Kapitel 2 gezeigt wurde, reicht bei 30 nm großen Partikeln die abstoßende Wirkung zwischen zwei einzelnen Ladungen jedoch nicht aus, um eine Agglomeration der Partikel auf dem Substrat vollständig zu verhindern.

In Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 sind REM-Bilder sowie berechnete Bilder für den Fall dargestellt, daß die Partikel ihre Ladung auf der Substratoberfläche behalten. Die Belegungsichten betragen jeweils 150 und 420 Partikel pro Quadratmikrometer. Sowohl die experi



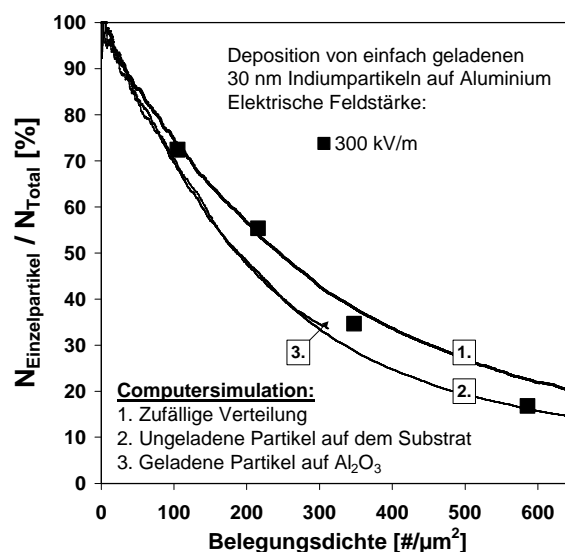
**Abbildung 6.9: REM-Bilder von 30 nm großen Indiumpartikeln auf wärmebehandeltem Siliziumoxid. 150 und 420 Partikeln pro Quadratmikrometer**



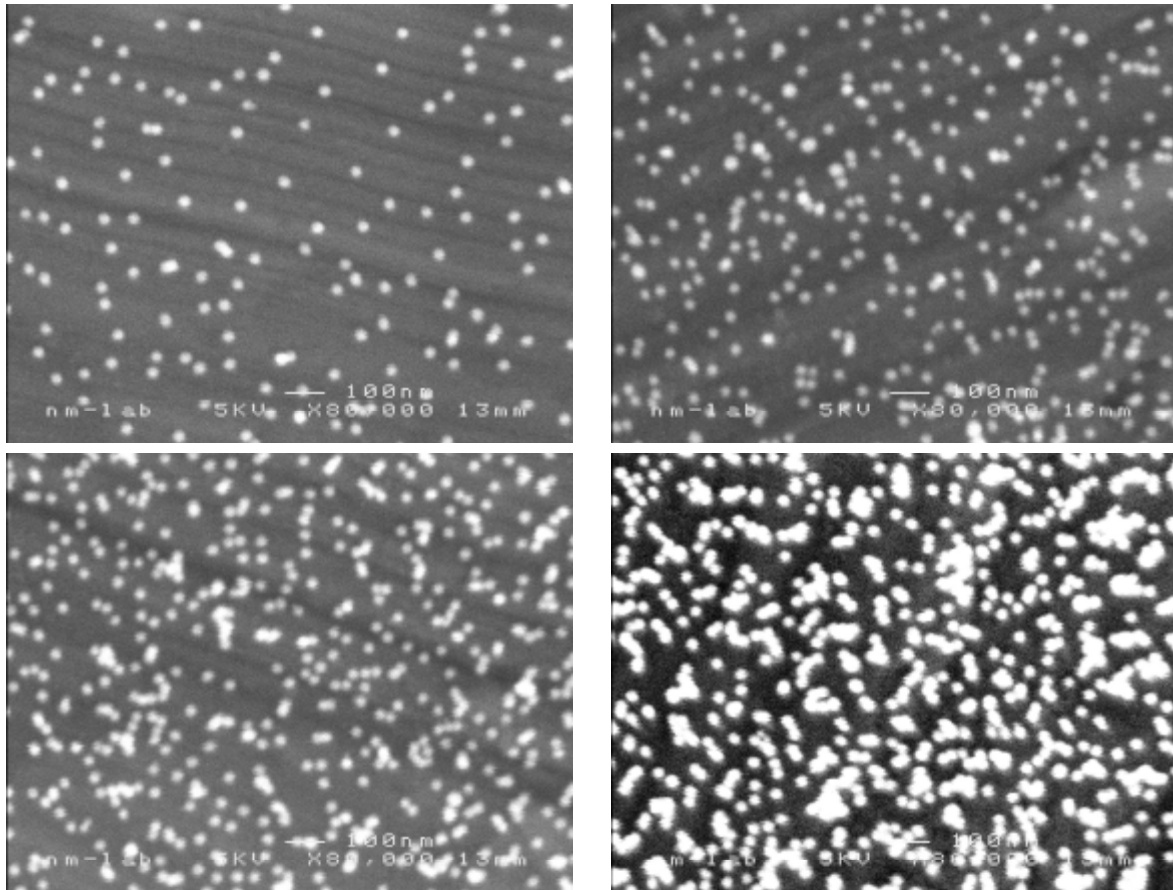
**Abbildung 6.10: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen für 30 nm große Indiumpartikel auf Siliziumoxid, bei einfach geladenen Partikeln auf dem Substrat. 150 und 420 Partikeln pro Quadratmikrometer**

mentellen, als auch die berechneten Ergebnisse zeigen, daß sich die Partikel gleichmäßiger verteilen und die Bildung großer Agglomerate seltener ist, als im Fall ungeladener Partikel auf dem Substrat.

Ein weiterer Aspekt der Untersuchung ist es, den Einfluß des Substratmaterials auf die Anordnung der Partikel darzustellen. Zu diesem Zweck wurden 30 nm große Indiumpartikel auf Aluminium deponiert. Die Substrate wurden durch Aufkleben von Aluminiumfolie auf Stahlplättchen hergestellt und die Experimente in der beschriebenen Weise durchgeführt. Die Rechtecke in Abbildung 6.11 zeigen die experimentellen Ergebnisse der Abhängigkeit des Einzelpartikelanteils von der Belegungsichte. Es fällt auf, daß bis zu einer Belegungsichte von ca. 350 Partikeln pro Quadratmikrometer die experimentellen Ergebnisse sehr gut mit der zufälligen Verteilung übereinstimmen. Die theoretischen Ergebnisse aus den Trajektorienrechnungen liegen deutlich darunter. Bei einer Belegungsichte von ca. 590 Partikeln pro Quadratmikrometer liegt der experimentelle Wert auf der gerechneten Kurve. Dieses Ergebnis wird durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.12, die den jeweiligen Punkten in dem Diagramm entsprechen, veranschaulicht. Auf den ersten drei Bildern befinden sich keine große Agglomerate, dagegen sind auf dem letzten Bild eine Reihe großer Agglomerate neben kleineren zu finden. Die Erklärung für diese Entwicklung wird in der Oberflächenstruktur des Substrates vermutet. Die verwendete Aluminiumfolie ist nicht, wie z.B. die Siliziumoxidsubstrate atomar glatt. Einen Hinweis darauf geben die in den REM-Bildern sichtbaren parallelen Streifen, die auf eine wellenförmige Oberflächenstruktur hindeuten. Partikel, die in den „Wellentälern“ landen werden seitlich abgeschirmt. Die im Fall der Siliziumoxidoberfläche beobachtete Agglomeratbildung aufgrund anziehender Partikelwechselwirkungen entfällt daher solange, bis die zufällig gebildeten Agglomerate sich aufgrund ihrer Größe deutlich von der Substratoberfläche abheben.



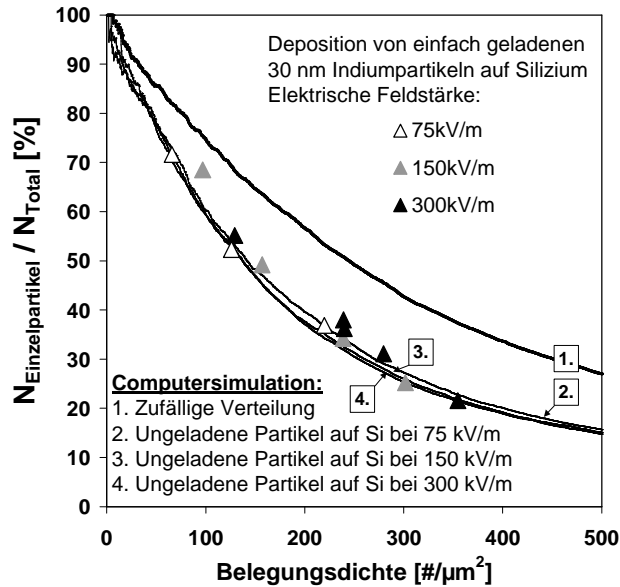
**Abbildung 6.11: Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 30 nm großen Partikeln auf Aluminium**



**Abbildung 6.12: REM-Bilder von 30 nm großen Indiumpartikeln auf Aluminium. 105, 220, 340 und 590 Partikeln pro Quadratmikrometer**

Kurve 3 in Abbildung 6.11 zeigt den Verlauf des Einzelpartikelanteils auf dem Substrat im Fall, daß sich auf dem Substrat eine Aluminiumoxidschicht befindet und die Partikel ihre Ladung behalten. Da sie nur unwesentlich über der Kurve 2 liegt, kann die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß die Deposition durch geladene Partikel auf den Substrat bestimmt wurde, zumal keine Wärmebehandlung vor der Deposition durchgeführt wurde.

Abbildung 6.13 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung für die Deposition von 30 nm großen Indiumpartikeln auf Silizium bei elektrischen Feldstärken von 75 kV/m, 150 kV/m und 300 kV/m. Die theoretischen Kurven stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Aus der Versuchsreihe geht hervor, daß die elektrische Feldstärke auf die mikroskopische Anordnung der Partikel auf dem Substrat keinen meßbaren Einfluß hat. Bei der Analyse der theoretischen Kurven ist festzustellen, daß mit abnehmender Feldstärke die Agglomeratbildung minimal zunimmt. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit in z-Richtung linear mit der elektrischen Feldstärke zunimmt. Der Grund dafür, daß dieser Effekt so gering ist, liegt darin, daß die Bewegung des Partikels aufgrund des homogenen elektrischen Feldes im betrachteten Nahbereich der Substratoberfläche nur eine untergeordnete Rolle spielt.

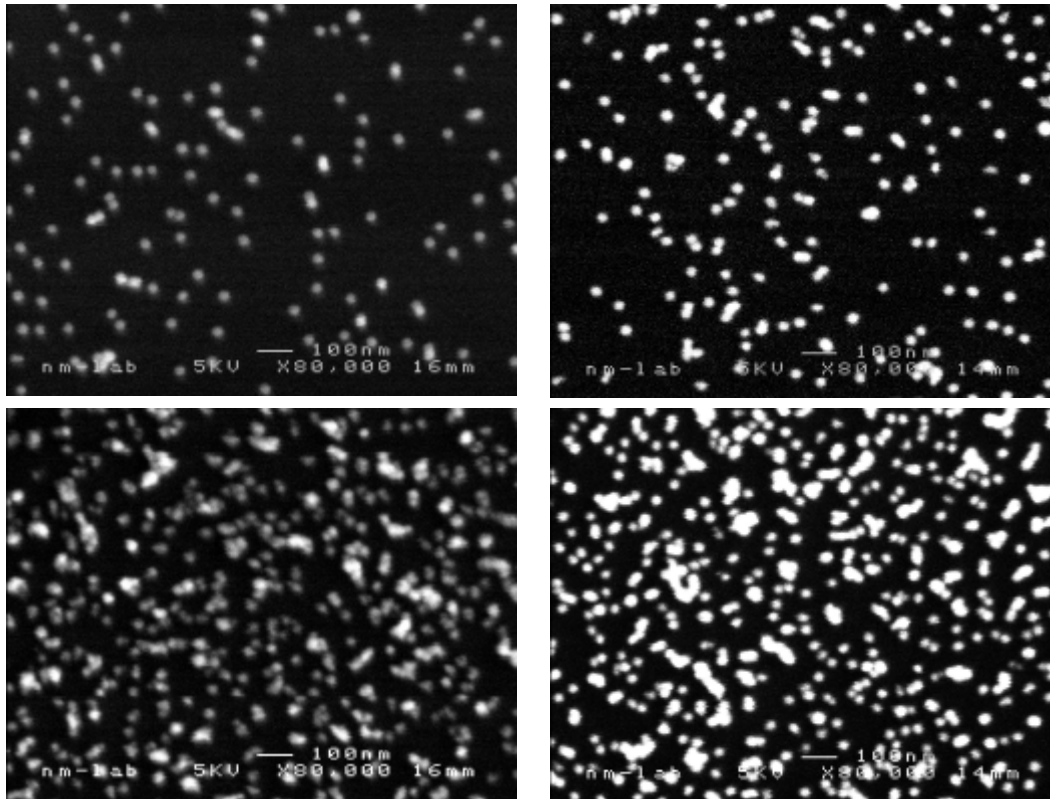


**Abbildung 6.13: Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 30 nm großen Partikeln auf Silizium bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken**

Beim Vergleich der Ergebnisse der Deposition auf Siliziumoxid und auf Silizium ist festzustellen, daß der Einfluß des Substratmaterials nur gering ist. Bei der Deposition mit einer elektrischen Feldstärke von 300 kV/m auf Siliziumoxid liegen bei einer Belegungsdichte von ca. 132 Partikel pro Quadratmikrometer 50% der Partikel als Einzelpartikel vor. Im Fall von Silizium sind es ca. 141 Partikel pro Quadratmikrometer. Dies ist vergleichbar mit der Genauigkeit der Auswertung der experimentellen Ergebnisse und somit vernachlässigbar.

In Abbildung 6.14 sind REM-Aufnahmen von 30 nm großen Indiumpartikeln auf Silizium mit Belegungsdichten von 100, 150 250 und 360 Partikeln pro Quadratmikrometer dargestellt. Wie bei der Deposition auf Siliziumoxid ist wiederum zu beobachten, daß mit zunehmender Belegungsdichte vermehrt große Agglomerate auftreten deren nähere Umgebung frei von Partikeln ist.

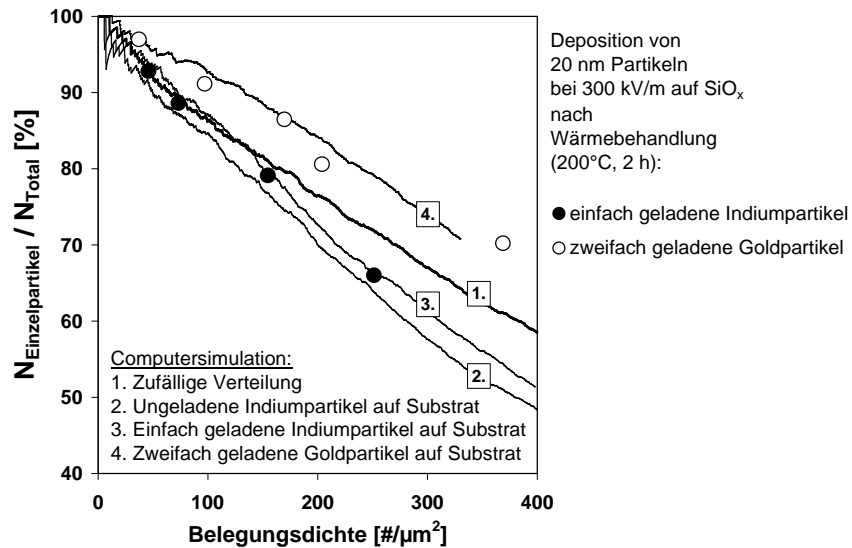
Aus den bisher diskutierten Ergebnissen läßt sich ableiten, daß eine Verringerung des Agglomeratanteils auf dem Substrat durch eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers und / oder eine Erhöhung der Partikelladung erreicht werden kann, unter der Voraussetzung, daß die Partikel ihre Ladung nach der Deposition behalten. Diese Erkenntnis wird durch die folgenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse weiter untermauert. Es wurden einfach negativ geladene Indiumpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm auf wärmebehandeltem Siliziumoxid bei 300 kV/m deponiert. Das gleiche Experiment wurde mit zweifach negativ geladenen 20 nm große Goldpartikeln durchgeführt. Der Grund für die Verwendung von Goldpartikeln liegt darin, daß diese mit einer für die Experimente ausreichende Konzentration



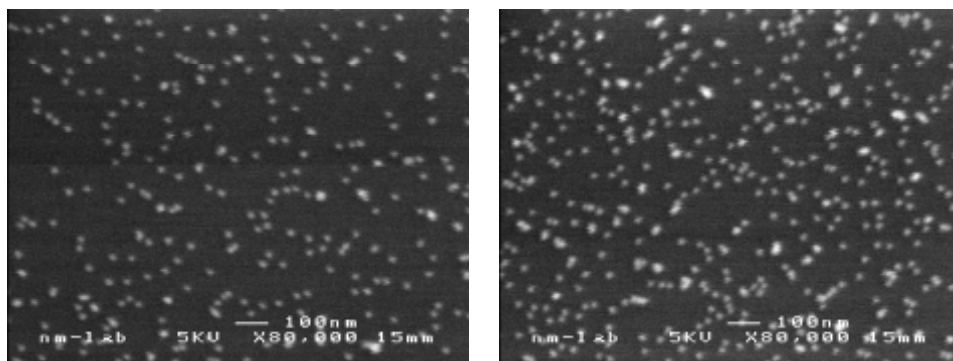
**Abbildung 6.14: REM-Bilder von 30 nm großen Indiumpartikeln auf Silizium. 100, 150, 250 und 360 Partikel pro Quadratmikrometer**

in der verwendeten Versuchsanlage bereitgestellt werden können. Der Ladungsmechanismus beruht auf thermischer Aufladung, die ab einer Temperatur oberhalb von 500°C im Rohrofen vor dem zweiten DMA einsetzt /51/. Indiumpartikel verdampfen bei dieser Temperatur und können deshalb nicht mehrfach aufgeladen werden.

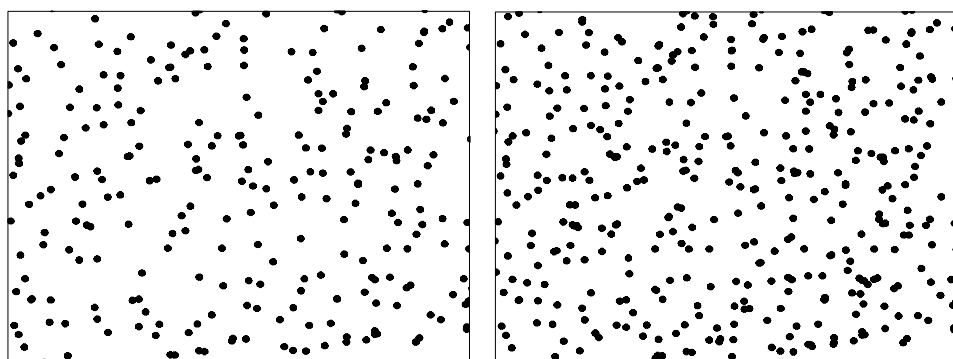
Die experimentellen Ergebnisse der beiden Versuchsreihen werden in Abbildung 6.15 zusammen mit den entsprechenden Kurven aus den Trajektorienrechnungen dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse liegen auch hier auf den theoretischen Kurven. Es zeigt sich, daß bei der Deposition der zweifach geladenen 20 nm großen Partikel die abstoßende Wirkung der Coulombschen Kraft zwischen ankommenden und deponierten Partikeln ausreicht, um die Agglomeratbildung gegenüber der zufälligen Verteilung deutlich zu reduzieren. Ungeklärt ist bei diesen Experimenten jedoch die Frage, warum die erreichte Belegungsdichte größer ist als die theoretisch erreichbaren Werte. Kurve 4 in Abbildung 6.15 zeigt, daß mit dem Trajektorienmodell bei ca. 330 Partikeln pro Quadratmikrometer eine Sättigung erreicht wurde. Dabei wurde die Wechselwirkung des ankommenden Partikels mit allen Partikeln im Umkreis von 500 nm berücksichtigt. Aufgrund der guten Übereinstimmung der theoretischen Kurven mit den experimentellen Ergebnissen ist davon auszugehen, daß der prinzipielle Mechanismus der Wechselwirkungen der Partikel untereinander durch das Modell richtig beschrieben wird. Eine mögliche Erklärung ist die eines positiven Oberflächenpotentials der Siliziumoxidoberfläche.



**Abbildung 6.15: Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Deposition von 20 nm großen einfach bzw. zweifach geladenen Partikeln auf wärmebehandeltem Siliziumoxid**



**Abbildung 6.16: REM-Bilder von einfach negativ geladenen 20 nm großen Indiumpartikeln auf wärmebehandeltem Siliziumoxid nach Abscheidung bei 300 kV/m. 150 und 250 Partikel pro Quadrat-mikro-meter**

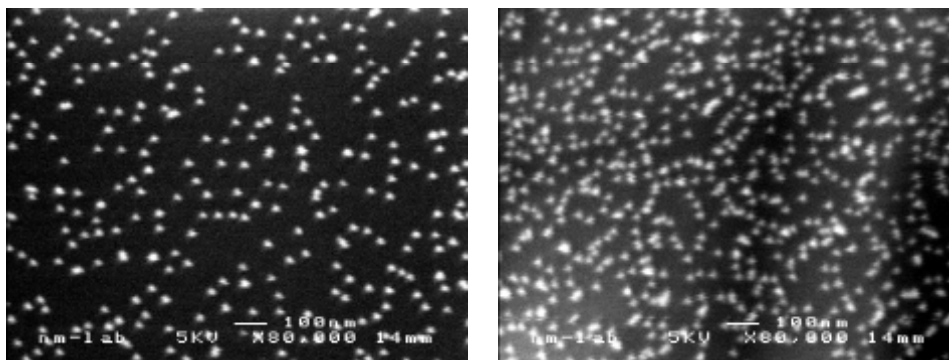


**Abbildung 6.17: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen für 20 nm große Indiumpartikel auf Siliziumoxid, bei einfach geladenen Partikeln auf dem Substrat. 150 und 250 Partikel pro Quadratmikrometer**

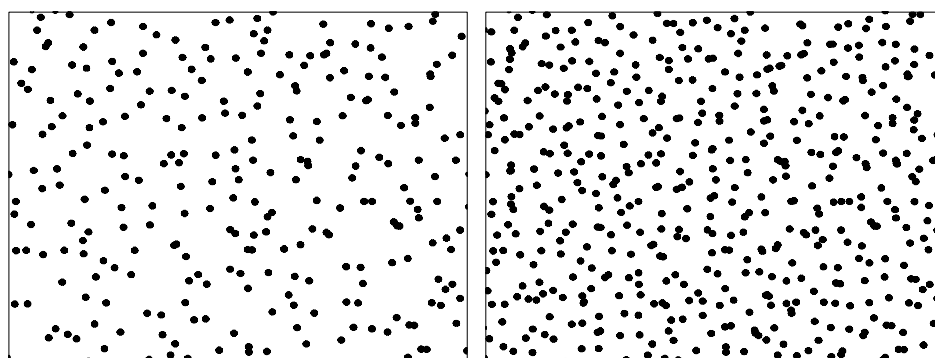


Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 zeigen den Vergleich der REM-Bilder mit den Ergebnissen der Trajektorienrechnungen. Die Belegung ist gleichmäßiger als bei den 30 nm großen Partikeln und es werden weniger große Agglomerate gebildet.

Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 zeigen die entsprechenden Bilder der Goldpartikel. Trotz der relativ hohen Belegungsdichte entstehen keine großen Agglomerate und die Verteilung ist gleichmäßiger als bei vergleichbaren Belegungsdichten von einfach geladenen 30 nm großen Partikeln. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Abstoßung aufgrund der Coulombschen Kraft zwischen ankommenden und deponierten Partikeln in den meisten Fällen ausreicht, um eine Agglomeration zu verhindern. Es kommt nur zur Agglomeration, wenn ein Partikel aufgrund der Brownschen Bewegung eine Geschwindigkeitsänderung in Richtung eines deponierten Partikels erfährt, die deutlich über der mittleren Brownschen Geschwindigkeit liegt. Daraus folgt eine gleichmäßigere Verteilung der Partikel, da kaum Agglomerate vorhanden sind, die schon in einem frühen Stadium der Belegung ankommende Partikel verstärkt anziehen würden. Es kommt hinzu, daß ein aus zwei Partikeln aufgebautes Agglomerat vier Ladungen aufweist, die zu einer entsprechenden Verstärkung der abstoßenden Kräfte führen.



**Abbildung 6.18: REM-Bilder von zweifach negativ geladenen 20 nm großen Goldpartikeln auf wärmebehandeltem Siliziumoxid nach Abscheidung bei 300 kV/m. 170 und 350 Partikel pro Quadratmikrometer**



**Abbildung 6.19: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen für 20 nm große Goldpartikel auf Siliziumoxid, bei zweifach geladenen Partikeln auf dem Substrat. 170 und 350 Partikel pro Quadratmikrometer**

### 6.3 Vermeidung von Agglomeration durch Mehrfachladungen – theoretische Ergebnisse

Für Anwendungen, bei denen möglichst gleichmäßige Belegungen monodisperser Partikel benötigt werden, ist eine Agglomeration der Partikel auf der Oberfläche unerwünscht. Mit Hilfe der Computersimulation ist es nun möglich, Voraussagen darüber zu treffen, welche Partikelladung bei einem gegebenen Partikeldurchmesser gewählt werden muß, um eine Agglomeration der Partikel auf dem Substrat vollständig zu vermeiden. Am Beispiel von 30 nm und 10 nm großen Partikeln wird dies im folgenden veranschaulicht. Die Simulationen wurden für Indiumpartikel auf Siliziumoxid durchgeführt. Es wurde eine Kantenlänge des Kontrollbereiches von  $ktl_x = ktl_y = 10\mu\text{m}$  gewählt, um die Statistik bei den niedrigen Belegungsichten zu verbessern. Die Starthöhe  $z_{\text{start}}$  betrug 200 nm. Es wurde eine Reichweite der Wechselwirkungen von 500 nm angenommen.

In Abbildung 6.20 sind die Ergebnisse der Trajektorienrechnungen für 30 nm große Partikel in der bekannten Weise als Anteil der Einzelpartikel an der Gesamtzahl über der Belegungsichte dargestellt. Kurve 1 stellt die zufällige Verteilung dar. Die Kurve 2 ( $q_1 = -1, q_2 = 0$ ) sowie Kurve 3 ( $q_1 = q_2 = -1$ ) liegen, wie schon in Kapitel 7.2 gezeigt wurde, unter der zufälligen Verteilung, es überwiegt also die anziehende Wirkung zwischen den Partikeln. Bei der Deposition zweifach geladener Partikel (Kurve 4) ist die Agglomeratbildung deutlich abgeschwächt. Bei der angenommenen Reichweite der Wechselwirkungen wurde bei ca. 30 Partikeln pro Quadratmikrometer die Sättigung auf dem Substrat erreicht. Das linke Bild in Abbildung 6.21 veranschaulicht die Verteilung der Partikel auf der Oberfläche bei dieser Be

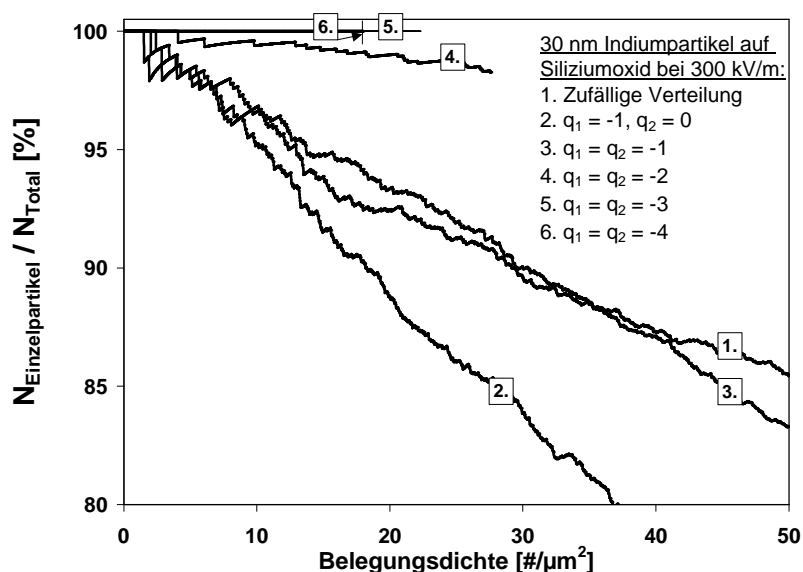
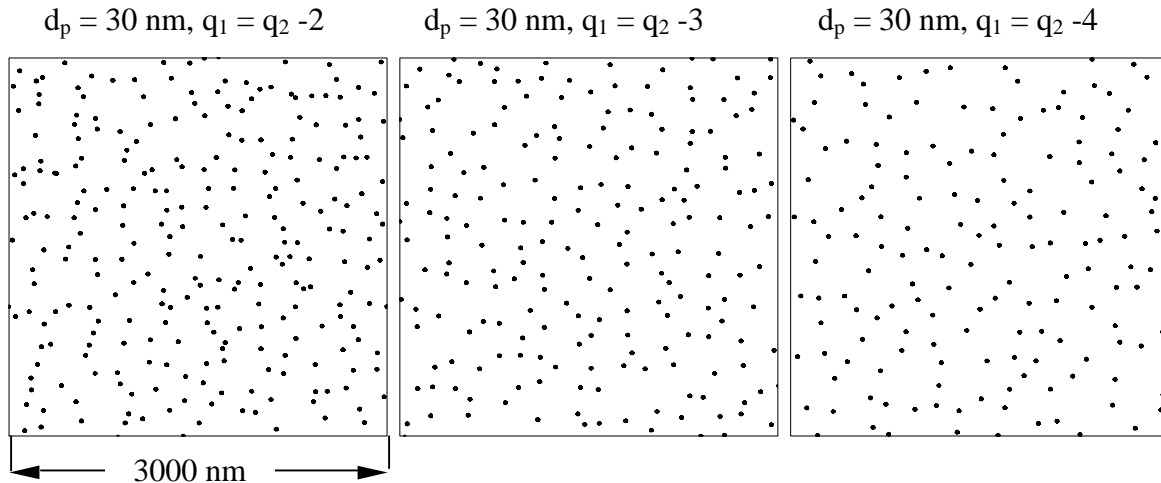


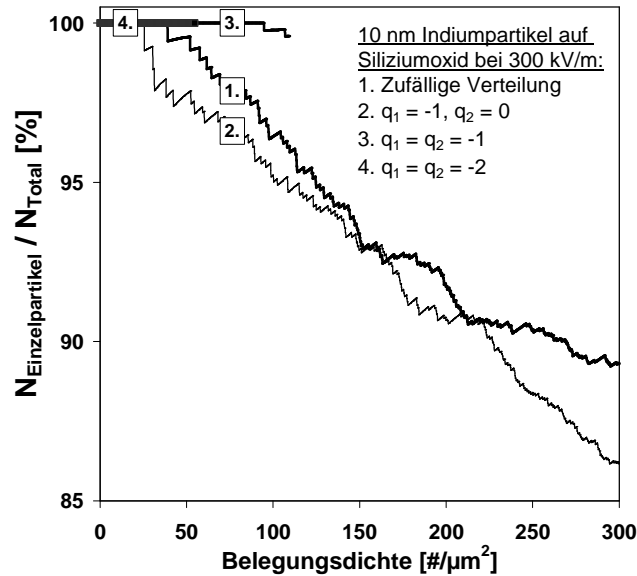
Abbildung 6.20: Ergebnisse der Trajektorienrechnung: Abhängigkeit der Agglomeratbildung von der Partikelladung



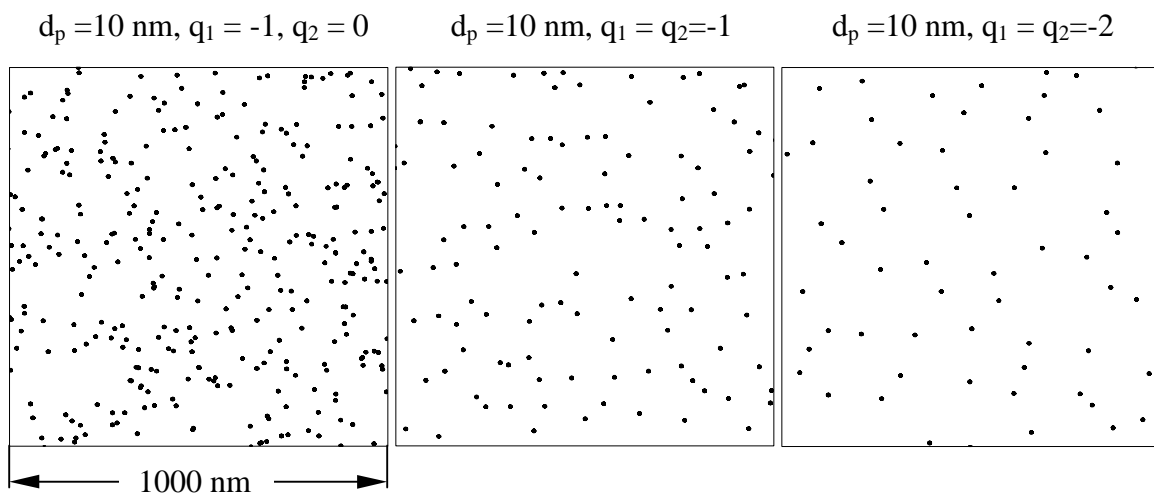
**Abbildung 6.21: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen: Verteilung von 30 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid in Abhängigkeit von der Partikelladung**

legungsdichte. Es ist ein Ausschnitt der gerechneten Verteilung mit einer Kantenlänge von 3000 nm dargestellt. Es sind vereinzelt Agglomerate bestehend aus zwei Einzelpartikeln zu finden, ansonsten findet keine Agglomeratbildung statt. Die Kurven 5 und 6 zeigen die Ergebnisse für die Deposition von drei- bzw. vierfach geladenen Partikeln. Es zeigt sich, daß drei Ladungen auf den 30 nm großen Partikeln ausreichen, um eine Agglomeration vollständig zu verhindern. In diesem Fall wird bei ca. 22 Partikeln pro Quadratmetern die Sättigung erreicht. Bei vierfach geladenen Partikeln ist die Sättigung bereits bei ca. 18 Partikeln pro Quadratmikrometer erreicht. Der Vergleich der Anordnungen der Partikel auf dem Substrat in Abbildung 6.21 zeigt, daß mit zunehmender Ladung der durchschnittliche Abstand der Partikel zum nächsten Nachbarn zunimmt. Eine Ordnung der Partikel läßt sich mit diesen Ergebnissen nicht nachweisen. Hierfür sind Untersuchungen der Abstandsverteilung zum nächsten Nachbarn notwendig, die Aussagen über eine Nahordnung der Partikel für den Fall repulsiver Wechselwirkungen liefern. Es ist eine Normalverteilung der Abstände zu erwarten, deren Standardabweichung mit zunehmender Partikelladung abnimmt.

Abbildung 6.22 und Abbildung 6.23 zeigen die Ergebnisse für die Untersuchung der Deposition von 10 nm großen Partikeln. Im Fall von  $q_1 = -1$  und  $q_2 = 0$  (Kurve 2) entspricht die Anordnung auf dem Substrat in etwa der zufälligen Verteilung (Kurve 1). Die Ergebnisse für  $q_1 = q_2 = -1$  (Kurve 3) zeigen, daß im Fall der 10 nm großen Partikel die Agglomeratbildung schon bei einfach geladenen Partikeln vernachlässigbar gering ist. Die Darstellung der Anordnung der Partikel auf dem Substrat in Abbildung 6.23 zeigt, daß mit zunehmender Partikelladung, die Verteilung der Partikel gleichmäßiger wird.



**Abbildung 6.22: Abhängigkeit der Agglomeratbildung von der Partikelladung am Beispiel von 10 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid**



**Abbildung 6.23: Ergebnisse der Trajektorienrechnungen: Verteilung von 10 nm großen Partikeln auf Siliziumoxid in Abhängigkeit von der Partikelladung**

Folgendes Fazit kann aus den in Kapitel 6 diskutierten Ergebnissen gezogen werden: Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Anordnung von Nanopartikeln sehr stark durch ihre Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche sowie bereits deponierten Partikeln beeinflusst wird. Im Fall eines Ladungsverlustes auf dem Substrat führen anziehende Wechselwirkungen, aufgrund der höheren Feldstärke um deponierte Partikel im Vergleich zum homogenen Feld sowie der van der Waals Kraft zwischen den Partikeln zu einer starken Agglomeratbildung auf dem Substrat, die mit dem Trajektorienmodell sehr gut beschrieben wird. Die elektrische Feldstärke im ESP hat auf die mikroskopische Anordnung der Partikel

auf dem Substrat keinen großen Einfluß. Experimentelle Ergebnisse haben erwiesen, daß eine Wärmebehandlung von Siliziumsubstraten einen deutlichen Einfluß auf die Partikelanordnung auf dem Substrat hat. Durch eine Entfernung der Kontaminationsschicht wird die Oberflächenleitfähigkeit des Substrates soweit herabgesetzt, daß die Partikel ihre Ladung nach der Deposition behalten. Dies wurde durch die Ergebnisse der Modellrechnungen bestätigt. Im Fall der untersuchten 30 nm großen Partikel reicht die abstoßende Wirkung der Coulombschen Kräfte zwischen den einfach geladenen Partikeln jedoch nicht aus, um eine Agglomeration auf dem Substrat zu verhindern. Durch die Deposition von zweifach geladenen 20 nm großen Partikeln und den Vergleich mit entsprechenden Trajektorienrechnungen wurden diese Ergebnisse bestätigt. Weiterführende Rechnungen haben gezeigt, daß eine Agglomeration zwischen dreifach geladenen 30 nm großen Partikeln verhindert wird. Aus den theoretischen Ergebnissen für 10 nm große Partikel geht hervor, daß durch eine Ladung die Agglomeration bereits fast vollständig verhindert wird. Im Rahmen weiterführender experimenteller Untersuchungen sind diese Ergebnisse zu verifizieren.