Westsächsische Hochschule Zwickau
University of Applied Sciences

Fraunhofer
FEP

**Bachelorarbeit**

# Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften von großflächig mittels Magnetronsputtern vom keramischen Rohrtarget abgeschiedenen ITO-Schichten

**Peter Birtel**

Fakultät Physikalische Technik

Ausgabedatum: 2. Januar 2019

Abgabedatum: 27. Februar 2019

Betreuer / 1. Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. Stefan Braun
Westsächsische Hochschule Zwickau / Fakultät Physikalische Technik

Betreuerin / 2. Gutachterin:
Dr. Manuela Junghähnel
Fraunhofer FEP / Flache und flexible Produkte

## Autorenreferat

Indiumzinnoxid ist ein transparentes und elektrisch leitfähiges Metalloxid. Es findet Anwendung in Architekturgläsern oder als transparente Elektrode in Flachbildschirmen und Solarzellen. Die dafür nötigen Dünnschichten können zum Beispiel durch Sputtern hergestellt werden. Aufgrund des hohen Gehaltes des seltenen Elementes Indium ist das Beschichtungsmaterial teuer und eine ökonomische Nutzung geboten. Im Vergleich zum DC Magnetronsputtern von der planaren Kathode, steigt durch den Einsatz einer Rohrkathode die Targetausnutzung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden klein- und großflächige Indiumzinnoxidschichten mittels Magnetronsputtern vom keramischen Rohrtarget hergestellt. Die elektrischen und optischen Schichteigenschaften werden mit denen vom keramischen planaren Target verglichen.

## Abstract

Indium tin oxide is a transparent and electrically conductive metal oxide. It is used in architectural glasses or as a transparent electrode in flat screens and solar cells. The thin films required for this can be produced by sputtering, for instance. Due to the high content of the rare element indium, the coating material is expensive and economical to use. Compared to the DC magnetron sputtering of a planar cathode, the use of a rotating cylindrical cathode increases the target utilization. Within the present work small and large area indium tin oxide layers are produced by magnetron sputtering from the ceramic rotating cylindrical target. The electrical and optical layer properties are compared with those of the ceramic planar target.

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben. In der Arbeitsgruppe „Flache flexible Produkte“ am Fraunhofer FEP wurde ich vom ersten Tag an herzlich willkommen geheißen und erfuhr Unterstützung von allen Seiten. Dafür danke ich der gesamten Arbeitsgruppe.

Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Dr. Manuela Junghähnel für die Vergabe des Themas und für das entgegengebrachte Vertrauen. Ihre fachliche Betreuung und die wirklich wertvollen Hinweise zur schriftlichen Arbeit waren sehr hilfreich.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Stefan Braun der Westsächsischen Hochschule Zwickau für die fachliche Betreuung und die vielen wertvollen Diskussionen bezüglich meiner schriftlichen Arbeit.

Außerdem danke ich Herrn Dipl. -Ing. FH Thomas Preußner für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit und die unzähligen Diskussionen, die ich stets als inspirierend empfand.

Einen besonderen Dank geht an die angehende Doktorandin Wiebke Walther, die mir mit Anmerkungen und Ratschlägen zur schriftlichen Arbeit hinsichtlich Struktur und Ausdruck sehr geholfen hat.

Ich danke auch Herrn Dipl. –Phys. Sebastian Winkler für die Anmerkungen und Tipps bei der übersichtlichen Gestaltung von Diagrammen und Skizzen.

Außerdem danke ich Masterand Morris Ott für die angenehme und produktive Atmosphäre im geteilten Büro. Dank der vielen geführten Diskussionen habe ich immer wieder eine neue Perspektive erhalten.

Ich danke dem Laboringenieur Sebastian Rauer der Westsächsischen Hochschule Zwickau für die durchgeführten XRD-Messungen.

Einen besonderen Dank geht an meine langjährige Lebensgefährtin Katja Petzold, ohne Ihren Rückhalt wäre mein Studium und diese schriftliche Arbeit nicht möglich gewesen.

Schließlich und endlich danke ich meinen Eltern für Ihre großartige Unterstützung nicht nur während meines Studiums und der vorliegenden Arbeit, sondern in meinem ganzen Leben.

# Inhaltsverzeichnis

**1 Motivation und Zielstellung** ... 1

**2 Grundlagen** ... 2

2.1 Plasmatechnik ... 2

2.1.1 Ausgewählte Plasmaparameter ... 2

2.1.2 Ionisations- und Rekombinationsprozesse ... 3

2.1.3 Ambipolare Diffusion ... 3

2.1.4 Niederdruckplasma ... 3

2.2 Sputterverfahren und thermische Nachbehandlung ... 5

2.2.1 Magnetronsputtern ... 5

2.2.2 Ausgeglichene und unausgeglichene Magnetfeldkonfigurationen ... 7

2.2.3 Reaktives Sputtern ... 7

2.2.4 Thermische Nachbehandlung ... 8

2.3 Schichtbildung ... 8

2.3.1 Prozesse an der Oberfläche ... 8

2.3.2 Schichtwachstum ... 8

2.3.3 Strukturzonenmodell nach Thornton ... 9

2.4 Transparente leitfähige Oxide ... 10

2.4.1 Herstellung und Anwendung ... 11

2.4.2 Schichteigenschaften ... 11

2.4.3 Einfluss durch das Reaktivgas Sauerstoff ... 13

2.4.4 Indiumzinnoxid ... 14

**3 Methodik** ... 15

3.1 Inline-Sputter-Anlage (ILA 900) ... 15

3.1.1 Vakuumerzeugung und Gaseinlass ... 17

3.1.2 Rohrkathode ... 17

3.1.3 Energieversorgung und Regelungstechnik ... 20

3.2 Probenpräparation ... 21

3.3 Versuchsdurchführung ... 22

3.3.1 Einfluss des Sauerstoffflusses ... 22

3.3.2 Änderung der Magnetfeldkonfiguration ... 23

3.3.3 Thermische Nachbehandlung ... 24

3.3.4 Messpunktanordnung bei großflächigen Beschichtungen ... 25

3.4 Methoden zur Schichtcharakterisierung ..... 26
3.4.1 Vier-Spitzen-Messplatz ..... 26
3.4.2 Van der Pauw- und Hall-Messplatz ..... 26
3.4.3 Spektrometrie ..... 27
3.4.4 Bestimmung der Parameter Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und Schichtdicke ..... 27
3.4.5 Röntgendiffraktometrie (XRD) ..... 28
3.5 Betrachtung der Messunsicherheit ..... 29
**4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse** ..... 31
4.1 Schichtdickenverteilung im Substratbereich ..... 31
4.1.1 Vergleichbarkeit von SDKS und großflächiger Beschichtung ..... 31
4.1.2 Der Einfluss der Magnetfeldkonfiguration ..... 32
4.1.3 Einfluss des Bewegungsregimes ..... 33
4.2 Einfluss der Magnetfeldkonfiguration auf die Schichteigenschaften ..... 35
4.2.1 XRD-Untersuchung ..... 36
4.2.2 Elektrische Eigenschaften ..... 38
4.2.3 Optischen Eigenschaften ..... 39
4.2.4 Einfluss des Bewegungsregimes ..... 41
4.3 Eigenschaften großflächiger Beschichtungen ..... 43
4.3.1 Schichtdickenverteilung ..... 43
4.3.2 Spezifischer elektrischer Widerstand ..... 44
4.4 Reproduzierbarkeit ..... 48
**5 Zusammenfassung** ..... 50
**Literatur** ..... 53
**A Anhang** ..... Blatt 1
A.1 Versuchsübersicht ..... Blatt 1
A.2 Alle XRD-Messungen ..... Blatt 3

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strom-Spannungskennlinie bei Ausbildung einer DC Gasentladung [10, S. 77] ..... 5
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer planaren Magnetronkathode nach [12, S. 75] ..... 6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi nach [18, S. 48-54] ..... 9
Abbildung 4: Thornton-Modell für das Wachstum dünner Metallschichten ..... 10
Abbildung 5: Einfluss des Sauerstoffs auf den spezifischen elektrischen Widerstand ..... 13
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Anlage ILA900 (FEP) ..... 15
Abbildung 7: Inline-Sputteranlage (ILA 900) [27] ..... 15
Abbildung 8: Beispiel des Prozessablaufes Beschichtung und Tempern (Rezepte) ..... 16
Abbildung 9: Skizze (l.) und Foto (r.) Frontalansicht Prozesskammer ..... 17
Abbildung 10: Doppelmagnetronsystem mit einem ITO-Target (l.) und einem Leerrohr (r.) ..... 18
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Rohrkathoden mit den jeweiligen Anoden ..... 18
Abbildung 12: Magnetfeldmessung auf Höhe der Targetebene der MFK A ..... 19
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Beschichtungsanordnung ..... 20
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Energieversorgung der Rohrkathode ..... 20
Abbildung 15: Probenanordnung auf metallischem Transportwagen ..... 22
Abbildung 16: Parallele Magnetfeldmessung auf Höhe der Targetebene [28] ..... 24
Abbildung 17: Kleinproben nach Temperschritt ..... 25
Abbildung 18: Messpunktanordnung SDKS und großflächige Beschichtung ..... 25
Abbildung 19: Beispiel für den Simplex-Fit eines Spektrums mittels CODE ..... 28
Abbildung 20: Vergleich Schichtdickenverteilung des SDKS und der großflächigen Beschichtung ..... 31
Abbildung 21: Prozentuale Abweichung der Schichtdicke über die Substrathöhe ..... 32
Abbildung 22: Darstellung der Schichtdickenverteilung und der magnetischen Feldstärke ..... 33
Abbildung 23: Einfluss des Bewegungsregimes auf die prozentuale Abweichung der Schichtdicke ..... 34
Abbildung 24: XRD-Spektrum von ITO-Schichten ..... 37
Abbildung 25: Peaklage (222) und (440) der XRD-Spektren der untersuchten ITO-Schichten ..... 37
Abbildung 26: Einfluss des Sauerstoffflusses auf den spezifischen elektrischen Widerstand ..... 38
Abbildung 27: Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration ..... 39
Abbildung 28: Brechungsindex in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses ..... 40
Abbildung 29: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands ..... 40
Abbildung 30: Einfluss des Bewegungsregimes auf optische und elektrische Eigenschaften ..... 41
Abbildung 31: Einfluss des Bewegungsregimes auf optische und elektrische Eigenschaften ..... 42
Abbildung 32: Flächige Schichtdickenverteilung nach Beschichtung und nach Tempern ..... 44
Abbildung 33: Flächige Betrachtung der Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes ..... 45
Abbildung 34: Flächige Betrachtung der Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes ..... 46
Abbildung 35: Prozentuale Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Tempern ..... 47
Abbildung 36: Streuung der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstands ..... 48
Abbildung A.1: XRD-Messung ausgewählter ITO-Schichten (150 nm) ..... Blatt 3
Abbildung A.2: Verwendete Indiumzinnoxid Referenz der PDF-Datenbank ..... Blatt 4

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wichtige Ionisations- und Rekombinationsprozesse ..... 3
Tabelle 2: Charakteristische Teilchentemperaturen in einem Niederdruckplasma ..... 4
Tabelle 3: Prozessparameter der verwendeten Kammern ..... 16
Tabelle 4: Übersicht Probenmaße und Verwendung ..... 21
Tabelle 5: Übersicht mittlere magnetische Feldstärke und Sputterwinkel der MFK [28] ..... 23
Tabelle 6: Übersicht der erfassten elektrischen und optischen Schichteigenschaften ..... 29
Tabelle 7: Abschätzung der Messunsicherheit für elektrische und optische Schichteigenschaften ..... 30
Tabelle 8: Homogener Bereich bezogen auf die Substrathöhe für die MFK A, B und C ..... 32
Tabelle 9: Mittlere dynamische Beschichtungsrate und Anzahl verhinderter Bogenentladungen ..... 35
Tabelle 10: Vergleich der Schichteigenschaften (DC-Magnetronsputtern: Planar- und Rohrtarget). ... 36
Tabelle 11: Streuung der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstands ..... 49
Tabelle A.1: Übersicht über alle durchgeführten Versuche ..... Blatt 1

## Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung |
|---|---|
| AZO | Aluminiumzinkoxid (engl. „aluminum doped zinc oxide“) |
| CODE | Software Coating Designer, Softwarelösung zur Bestimmung der Parameter Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und Schichtdicke durch Modellrechnung aus den Transmissions- und Reflexionsspektren dünner Schichten |
| CPS | Zählrate pro Sekunde (engl. „counts per second“) |
| CVD | Chemische Gasphasenabscheidung (engl. „chemical vapour deposition“) |
| DC | Gleichstrom (engl. „direct current“) |
| DMS | Doppelmagnetronsystem |
| FEP | Fraunhofer Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik |
| FTO | Fluorzinnoxid (engl. „fluorine tin oxide”) |
| IR | infraroter Wellenlängenbereich |
| ITO | Indiumzinnoxid (engl. „indium tin oxide“) |
| MFC | Massenflussregler (engl. „mass flow controller“) |
| MFK | Magnetfeldkonfiguration |
| NIR | nah-infraroter Wellenlängenbereich |
| PDF | Datenbank Pulver Röntgendiffraktometrie (engl. „powder diffraction file“) |
| PVD | Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. „physical vapour deposition“) |
| SDKS | Schichtdicken-Kontrollstreifen |
| TMP | Turbomolekularpumpe |
| TCO | Transparentes leitfähiges Oxid (engl. „transparent conductive oxide“) |
| UBS | unipolare und bipolare Schalteinheit |
| UV | ultravioletter Wellenlängenbereich |
| VIS | sichtbarer Wellenlängenbereich |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (engl. „X-ray diffraction“) |

## Symbole und Einheiten

| Symbole | Einheit | Bedeutung |
|---|---|---|
| $B$ | $Vs/m^2$ | Magnetische Flussdichte |
| $d$ | $m$ | Schichtdicke / Teilchendurchmesser |
| $c$ | $m/s$ | Lichtgeschwindigkeit im Medium |
| $c_0$ | $m/s$ | Lichtgeschwindigkeit im Vakuum |
| $e$ | $As$ | Elementarladung $(1{,}602 \cdot 10^{-19}\ As)$ |
| $e^-$ | | Elektron |
| $H_{parallel}$ | $A/m$ | Parallele magnetische Feldstärke |
| $I$ | $A$ | Strom |

| Symbole | Einheit | Bedeutung |
|---|---|---|
| $k$ | | Extinktionskoeffizient |
| $k_B$ | $J/K$ | Boltzmann-Konstante $(1{,}381 \cdot 10^{-23}\ J/K)$ |
| $\bar{\lambda}$ | $m$ | mittlere freie Weglänge |
| $n$ | $1/m^3$ | Ladungsträgerdichte |
| $n_e$ | $1/m^3$ | Anzahldichte der Elektronen |
| $n_i$ | $1/m^3$ | Anzahldichte der Ionen |
| $n_n$ | $1/m^3$ | Anzahldichte der Neutralteilchen |
| $n_{opt}$ | | Brechungsindex |
| $\mu$ | $m^2/Vs$ | Beweglichkeit der Ladungsträger |
| $\mu_i$ | $m^2/Vs$ | Streuung an ionisierten Störstellen |
| $\mu_{kg}$ | $m^2/Vs$ | Streuung an Korngrenzen |
| $\mu_n$ | $m^2/Vs$ | Streuung an neutralen Störstellen |
| $\mu_{ph}$ | $m^2/Vs$ | Streuung an Phononen |
| $p$ | $N/m^2 = Pa$ | Druck |
| $\Phi(O_2)$ | % | Sauerstoffffluss |
| $\varphi_{Sputter}$ | ° | Sputterwinkel |
| $\varrho_{spez}$ | $\Omega m$ | Spezifischer elektrischer Widerstand |
| $R_\square$ | $\Omega$ | Elektrischer Flächenwiderstand |
| $R_{dyn}$ | $nm \cdot m/min$ | Dynamische Beschichtungsrate |
| $\sigma$ | $S/m$ | elektrische Leitfähigkeit |
| $\tau$ | $s$ | Relaxationszeit |
| $T$ | $K$ | Temperatur |
| $T_M$ | $K$ | Schmelztemperatur |
| $T_S$ | $K$ | Substrattemperatur |
| $u$ | | Messunsicherheit |
| $U_H$ | $V$ | Hall-Spannung |
| $U_{Kathode}$ | $V$ | Entladungsspannung Kathode |
| $v$ | $m/s$ | Geschwindigkeit |
| $\dot{V}$ | $sccm$ | Volumenstrom (engl. „standard cubic centimeters per minute“) |
| $x$ | | Ionisierungsgrad |

# 1 Motivation und Zielstellung

In den nächsten Jahren wird die Bedeutung von transparenten leitfähigen Oxiden und dem dazugehörenden Indiumzinnoxid (ITO, vom englischen „indium tin oxide“) steigen. Das Fraunhofer ISI prognostiziert einen Anstieg des Indiumbedarfs von 233 Tonnen auf 361 Tonnen in der Displaytechnik und der Dünnschicht-Photovoltaik vom Jahr 2013 zum Jahr 2035 [1]. Durch den steigenden Bedarf werden Recyclingtechniken zur Rohstoffgewinnung interessant. Ein Beispiel hierfür ist die Forschung zur Gewinnung von Indium aus Bergwerkschlamm in Deutschland [2].

Dünne ITO-Schichten können durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, vom englischen „physical vapour deposition“) hergestellt werden. Das Magnetronsputtern vom keramischen Target hat sich hierbei technisch durchgesetzt.

Das Fraunhofer Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) besitzt die Expertise, ITO Schichten per DC-Magnetronsputtern (DC, vom englischen „direct current“) vom planaren Target abzuscheiden. Durch den Einsatz eines Rohrtargets kann das Targetmaterial effektiver genutzt werden [3, S. 174-185]. Dies spielt insbesondere bei ITO-Targets aufgrund der begrenzten Indiumvorkommen eine wichtige Rolle. Durch den hohen Gehalt an Indium sind die Anschaffungskosten hoch. Daher ist es wünschenswert, das Target so effektiv wie möglich zu nutzen.

Im Rahmen der vorliegenden Bachelorarbeit wurde ein ITO-Rohrkathodensystem charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden ITO-Schichten abgeschieden und ihre elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht. Diese wurde anschließend mit den Eigenschaften von ITO-Schichten verglichen, die von einem planaren Target abgeschieden wurden. Auch der Einfluss eines nachträglichen Temperns im Vakuum auf die Schichteigenschaften wurde untersucht.

In der vorliegenden Arbeit sollen Antworten auf die folgenden Fragen gefunden werden:

1. Welchen Einfluss haben die Prozessparameter Sauerstofffluss und magnetische Feldstärke auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der abgeschiedenen ITO-Schichten?
2. Können die Schichteigenschaften durch eine veränderte Transportgeschwindigkeit und Substratbewegung beeinflusst werden?
3. Kann auch bei großflächiger Beschichtung eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung erreicht werden? Wodurch wird sie beeinflusst?
4. Welchen Einfluss hat ein nachträgliches Tempern im Vakuum auf die elektrischen und optischen Schichteigenschaften?

# 2 Grundlagen

## 2.1 Plasmatechnik

Bei einem Plasma handelt es sich im physikalischen Sinne um ein Teilchengemisch, das aus Neutralteilchen, Ionen und Elektronen besteht und elektrisch leitfähig ist. Es ist durch äußere elektromagnetische Felder beeinflussbar. Ein Plasma verhält sich nach außen elektrisch neutral, da im Mittel die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger pro Volumeneinheit gleich groß ist. Dies wird in der Plasmatechnik Quasineutralität genannt [4, S. 1-7]. Plasmen werden typischerweise mithilfe der Parameter Druck, Temperatur und Ladungsträgerdichte kategorisiert [5, S. 1-4]. In der Oberflächentechnologie finden Niederdruckplasmen Anwendung. Sie werden im Vakuum erzeugt.

### 2.1.1 Ausgewählte Plasmaparameter

#### Ionisierungsgrad

Innerhalb eines Plasmas wird das Verhältnis zwischen ionisierten und neutralen Teilchen durch den Ionisierungsgrad $x$ ausgedrückt.

$$x = \frac{n_i}{n_n + n_i} \tag{1}$$

$n_n \dots Anzahldichte\ der\ Neutralteilchen$
$n_i \dots Anzahldichte\ der\ Ionen$
$n_e \dots Anzahldichte\ der\ Elektronen$

Plasmen werden hinsichtlich des Ionisierungsgrades zwischen schwach ionisiert ($x \ll 1$) und stark bzw. voll ionisiert ($x \approx 1$) unterschieden. Bei dem verwendeten Zerstäubungsverfahren DC-Magnetronsputtern ergibt sich eine Ionisierung von 1 % bis 10 % in der Nähe des Magnetrons [6, S. 11].

#### Mittlere freie Weglänge

Teilchen in einem Gasvolumen bewegen sich zufällig. Die Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen ist für jedes Teilchen innerhalb dieses Gasvolumens unterschiedlich lang. Der Mittelwert dieser Weglänge ist als mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ definiert:

$$p \cdot \bar{\lambda} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2} \tag{2}$$

$p \dots Druck$
$T \dots Temperatur\ in\ Kelvin$
$d \dots Teilchendurchmesser$
$k_B \dots Boltzmann\ Konstante$

Für die Bewegung zweier Argonatome ergibt sich bei einem Druck von 0,3 Pa und einer Temperatur von 300 K eine mittlere freie Weglänge von etwa 7 cm. Eine ausführliche Betrachtung der mittleren freien Weglänge ist bei Jousten [7, S. 46-50] zu finden.

### 2.1.2 Ionisations- und Rekombinationsprozesse

Ein Plasma enthält eine hohe Anzahl an freien Ladungsträgern. Somit ist das Gleichgewicht der Ionisation und Rekombination wichtig für den Erhalt eines Plasmas. In Tabelle 1 wird eine Auswahl verschiedener Ionisations- und Rekombinationsprozesse aufgeführt.

Tabelle 1: Wichtige Ionisations- und Rekombinationsprozesse

| Ionisationsprozesse | Rekombinationsprozesse |
|---|---|
| • Ionisation durch Elektronenstöße<br>• Photoionisation<br>• Elektroneneinfang<br>• Kumulative Ionisation | • Dreier-Stoß-Rekombination<br>• Photorekombination<br>• Ion-Ion-Rekombination |

Der wichtigste Prozess, um eine Niederdruckplasma aufrechtzuerhalten, ist die Ionisation durch Elektronenstöße. Eine ausführliche Beschreibung der Ionisations- und Rekombinationsprozesse sowie der Anregungs- und Relaxationsprozessen ist bei Janzen [8, S. 13-77] und Kaufmann [5, S. 18-48] zu finden.

### 2.1.3 Ambipolare Diffusion

Die gerichtete Bewegung von Teilchen durch einen Dichte-, Temperatur- oder Druckgradienten beziehungsweise in einem elektrischen oder magnetischen Feld wird Diffusion genannt [8, S. 72]. Der Diffusionskoeffizient dient dabei als Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Elektronen ($e^-$) haben aufgrund der geringeren Masse einen höheren Diffusionskoeffizienten als Ionen. Sie können schneller diffundieren als Ionen und ein elektrisches Feld bildet sich zwischen den negativen Elektronen und positiven Ionen aus. Dieses Feld hemmt die Bewegung der Elektronen und beschleunigt die Bewegung der Ionen. Ein Gleichgewicht stellt sich ein. Aus diesem Grund wird für Elektronen und Ionen ein gemeinsamer ambipolarer Diffusionskoeffizient genutzt [9, S. 295].

### 2.1.4 Niederdruckplasma

Niederdruckplasmen zeichnen sich durch einen geringen Druck und eine damit einhergehende geringe Stoßwahrscheinlichkeit im Vergleich zu Atmosphären- und Hochdruckplasmen aus. Sie werden aus diesem Grund zu den nichtthermischen Plasmen gezählt. Dies bedeutet, dass die im Plasma enthaltenen Ionen und Neutralteilchen eine wesentlich niedrigere Temperatur

als die Elektronen besitzen. In Tabelle 2 sind charakteristische Teilchentemperaturen für ein nichtthermisches Plasma mit dem Prozessgas Argon aufgelistet.

Tabelle 2: Charakteristische Teilchentemperaturen in einem Niederdruckplasma bei Raumtemperatur [6, S. 7]

| | $E_{kin}$ | $T\ [K]$ | $v\ [m/s]$ |
|---|---|---|---|
| $Ar$ | 25 meV | 300 | 400 |
| $Ar^+$ | 40 meV | 500 | 520 |
| $e^-$ | 2 eV | 25.000 | 9,5 $10^5$ |

Ein Niederdruckplasma lässt sich durch die Parameter Spannung und Strom charakterisieren. Hierbei wird zwischen folgenden Entladungen unterschieden:

- Dunkelentladung (engl. „dark discharge“)
- Glimmentladung (engl. „glow discharge“)
- Bogenentladung (engl. „arc“)

In Abbildung 1 sind die verschiedenen Bereiche einer Strom-Spannungskennlinie bei Ausbildung einer DC Gasentladung dargestellt. Bei einer kleinen Entladespannung werden vorhandene Ladungsträger, die z.B. durch kosmische Strahlung generiert werden, beschleunigt. Durch Stöße werden weitere Ladungsträger erzeugt. Jedoch ist deren Anzahl so gering, dass die Entladung erlischt (Bereich A-B). Bei höheren Entladespannungen wird die Gasentladung selbsterhaltend. Die beschleunigten Ladungsträger generieren durch Stoßprozesse ausreichend viele sekundäre Ladungsträger. Bei der Durchbruchspannung (engl. „breakdown voltage“) oder auch Zündspannung erfolgt der Übergang in den Glimmentladungsbereich. Hierbei wird eine normale und abnormale Glimmentladung unterschieden. Eine technische Anwendung im Bereich der normalen Glimmentladung ist z.B. die Leuchtstoffröhre. Im Bereich der abnormalen Glimmentladung ist die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) angesiedelt. Das verwendete Zerstäubungsverfahren DC-Magnetronsputtern arbeitet in diesem Bereich der Strom-Spannungskennlinie.

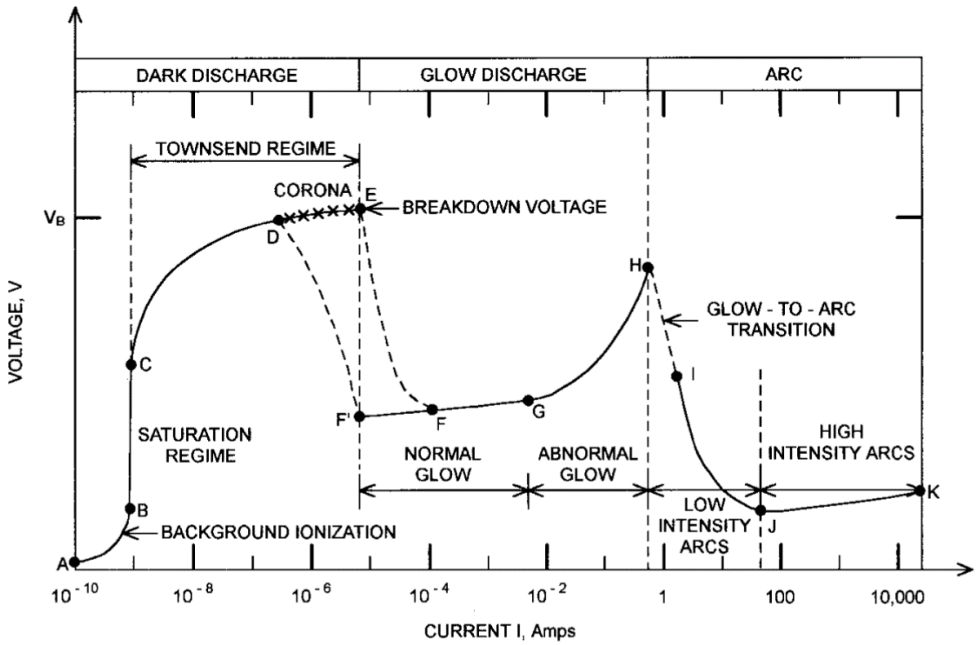


Abbildung 1: Strom-Spannungskennlinie bei Ausbildung einer DC Gasentladung [10, S. 77]

Sinkt die Spannung bei steigendem Strom verändert sich das Plasma zu einer Bogenentladung. Sehr hohe Stromdichten werden bei niedrigen Entladungsspannungen erreicht und der Ionisationsgrad ($x \approx 0{,}1$ bis 1) steigt stark an. Dieser Bereich kann technisch genutzt werden, z.B. beim Verdampfen mittels Bogenentladung. Häufig ist die Bogenentladung jedoch unerwünscht, denn durch einen sehr hohen Energieeintrag können Schäden am Target, an Kammereinbauten und an der Spannungsquelle entstehen. Eine ausführliche Behandlung der Niederdruckglimmentladung wird von Roth [10] durchgeführt.

## 2.2 Sputterverfahren und thermische Nachbehandlung

### 2.2.1 Magnetronsputtern

Der Begriff Sputtern wurde vom englischen Wort „sputtering“ abgeleitet und wird von Kienel [3, S. 127] als Ionenzerstäubung von Festkörpern übersetzt. In einem Vakuum werden Ionen aus vorher inerten Gasen (z.B. $Ar^+$ oder $Kr^+$) durch ein Plasma erzeugt und in einem elektrischen Feld in Richtung der Kathode, auf der sich das Target befindet, beschleunigt. Durch Impulsübertragung beim Auftreffen der Ionen wird Targetmaterial gelöst und eine Stoßkaskade kann sich ausbilden. Die kinetische Energie der Ionen muss die Bindungsenergie der im Targetmaterial enthaltenen Bestandteile deutlich übertreffen. Laut Köhler [11, S. 50] wird meist mit Energien der Sputterionen gearbeitet, die um zwei bis drei Größenordnungen über der Bindungsenergie liegen. Bis hierhin handelt es sich bei dem beschriebenen Prozess um den des konventionellen Diodensputterns.

Erst beim Einbringen eines Permanentmagnetsystems hinter dem Target (Abbildung 2) wird vom Magnetronsputtern gesprochen.

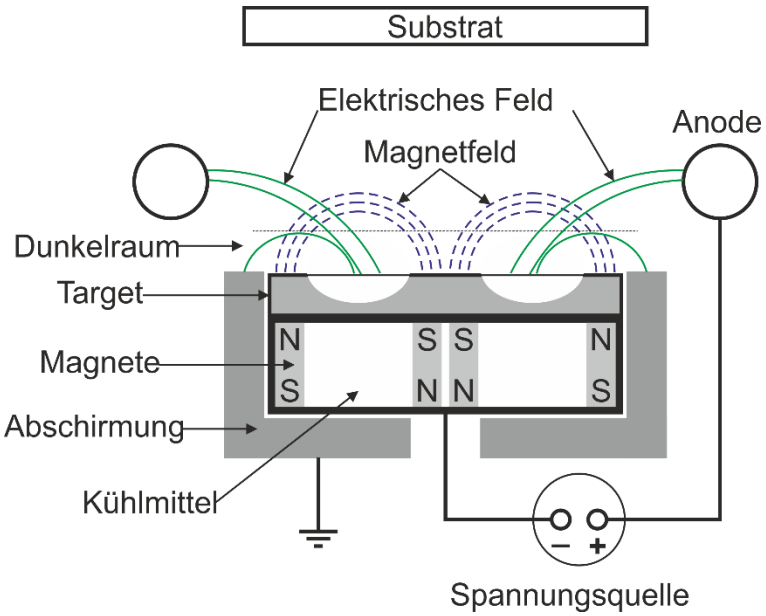


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer planaren Magnetronkathode nach [12, S. 75]

Das magnetische Feld kreuzt das elektrische Feld und Elektronen, die durch den Ionenbeschuss aus dem Target herausgeschlagen wurden, werden durch die Lorentzkraft abgelenkt. Dies führt zu einer elliptischen Bahn der Elektronen, die parallel zur Kathode verläuft. Die Aufenthaltsdauer der Elektronen vor der Kathode steigt und damit die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse. Dadurch erhöht sich in diesem Bereich die Dichte an Argon-Ionen und es entsteht ein stark erodierter Bereich auf dem Target, ein sogenannter Race-Track. Dadurch wird ein großer Teil des Targets für den Beschichtungsprozess nicht genutzt.

Um die Menge an ungenutztem Material so gering wie möglich zu halten, wurden Rohrkathoden entwickelt. Das Targetmaterial wird nicht planar gefertigt, sondern auf ein Metallrohr aufgebracht. Im Inneren des Metallrohrs befindet sich der Permanentmagnet, der weiterhin die Elektronen über dem Target auf elliptische Bahnen zwingt. Das Rohr rotiert um den stationären Permanentmagneten und wird dadurch gleichmäßig abgetragen. In den Fachbüchern von Kienel [3, 127 ff.] und Franz [13, 147 ff.] wird vertiefend auf die Grundlagen des Sputterverfahren eingegangen.

### Betriebsart Unipolar und Bipolar

Die Formulierung „unipolarer und bipolarer Betrieb“ wird häufig beim gepulsten Magnetronsputtern verwendet. Sie kann aber auch bei ungepulsten Magnetronentladungen verwendet werden und bezieht sich auf die Ausführung von Anode und Kathode. Beim unipolaren Betrieb wird ein Magnetron als Kathode verwendet und einer festen Anode zugeordnet. Im bipolaren Betrieb werden zwei Magnetrons verwendet, die im Wechsel, einer Pulsfrequenz folgend, als Kathode bzw. Anode verwendet werden. Das gepulste Magnetronsputtern wird insbesondere bei Beschichtungen mit dielektrischen Materialien verwendet. Elektrische Aufladungen, die eine erhöhte Rate an Bogenentladungen nach sich ziehen könnten, können dadurch vermieden werden. Eine ausführliche Betrachtung der physikalischen Vorgänge bei gepulsten Magnetronentladungen wird von Schulze [14] durchgeführt.

### 2.2.2 Ausgeglichene und unausgeglichene Magnetfeldkonfigurationen

Im Jahr 1985 haben B. Window und N. Savvides [15] den Einfluss der Magnetfeldkonfiguration (MFK) auf den Teilchenbeschuss der Substratoberfläche durch Elektronen und Ionen untersucht. Es werden ausgeglichene und unausgeglichene MFK unterschieden. Im Gegensatz zu einer ausgeglichenen MFK besitzt die unausgeglichene MFK im Zentral- oder Außenbereich Magnetelemente mit einer höheren magnetischen Feldstärke. Befindet sich das Magnetelement mit der höheren magnetischen Feldstärke im Zentralbereich wird von einer unausgeglichenen MFK des Typs 1 gesprochen, im Außenbereich von Typ 2. Im Vergleich ist der Teilchenbeschuss der Substratoberfläche durch Elektronen und Ionen bei einer unausgeglichenen MFK des Typs 2 intensiver als beim Typ 1. Ein Elektronen- und Ionenbeschuss während der Schichtbildung kann Keimbildung, Schichtzusammensetzung, Kristallinität und Schichtspannung beeinflussen (siehe Abschnitt 2.3).

### 2.2.3 Reaktives Sputtern

Bisher wurden nur chemisch inerte Gase wie Argon oder Krypton als Prozessgas erwähnt. Eine chemische Wechselwirkung mit Target und abgeschiedener Schicht findet dabei nicht statt. Im Gegensatz hierzu kommt es bei der Nutzung von Gasen wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Methan zu chemischen Reaktionen im Plasma, auf der Target- und der abgeschiedenen Schichtoberfläche. Dadurch können oxidische, nitridische und karbidische Schichten hergestellt werden. Die Zusammensetzung und Struktur der Schichten wird durch die Reaktionen mit den Gasen beeinflusst und elektrische und optische Schichteigenschaften können sich ändern. Eine ausführliche Betrachtung von reaktiven Sputterprozessen wird von Hüpkes [16] durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ITO-Schichten mit einem Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff hergestellt.

### 2.2.4 Thermische Nachbehandlung

Die elektrischen und optischen Schichteigenschaften von dünnen Schichten sind abhängig davon, ob die Schicht kristallin oder amorph vorliegt und wie Fehler und Gitterdefekte innerhalb der Schicht verteilt sind. Durch eine thermische Nachbehandlung in Form von Tempern können amorphe Schichtanteile kristallisieren und Gitterfehler wie z.B. Punkt- und Liniendefekte ausheilen. Spannungen in Schichten können durch eine Wärmebehandlung reduziert werden. Die Leerstellendiffusion im Festkörper ist abhängig von dem Material und der Temperatur und die Diffusionslänge wird maßgeblich durch die Dauer der Wärmebehandlung beeinflusst [17, S. 156-171].

## 2.3 Schichtbildung

### 2.3.1 Prozesse an der Oberfläche

Ein aus dem Target herausgeschlagenes Teilchen erreicht das Substrat mit einer gewissen kinetischen Energie und unter einem gewissen Winkel. Beides ist abhängig von der Anzahl an Stößen beziehungsweise der mittleren freien Weglänge im Plasma. Beim Auftreffen des Teilchens wird kinetische Energie in Form von Wärme an das Substrat abgegeben und das Substrat erwärmt sich mit der Zeit. Die Mobilität von Teilchen an der Oberfläche hängt von der Substrattemperatur und dem zusätzlich auftretenden Ionenbeschuss ab. In der Fachliteratur von Fauster [18, S. 37-54] werden Adsorption, Desorption und Diffusion eingehend beschrieben.

### 2.3.2 Schichtwachstum

Die Schichtbildung beginnt mit der Keimbildung an Inhomogenitäten auf der Substratoberfläche. Ein weiteres Schichtwachstum setzt an den Keimen an. In Abhängigkeit vom Material, der Substrattemperatur und der Teilchenenergie können verschiedene Wachstumsmodi (Abbildung 3) auftreten.

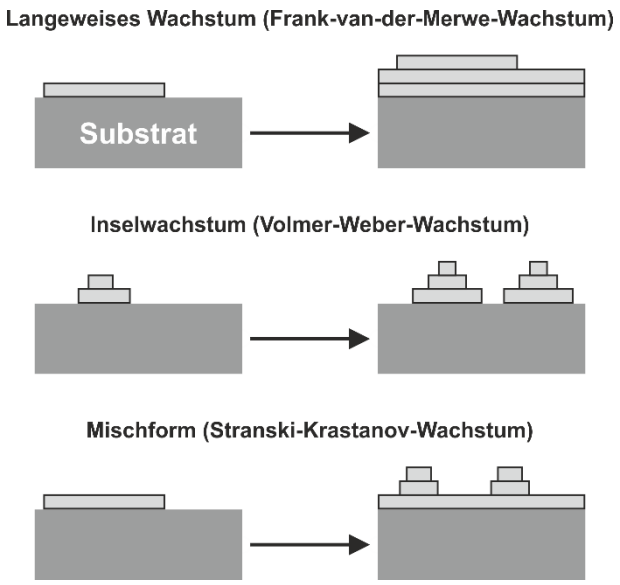


Abbildung 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi nach [18, S. 48-54]

### 2.3.3 Strukturzonenmodell nach Thornton

Thornton [19] entwickelte in den 70er-Jahren ein Strukturzonenmodell für dünne Metallschichten (Abbildung 4). Hierbei wird die Schichtstruktur in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Substrattemperatur $T_S$ und der Schmelztemperatur des Schichtmaterials $T_M$ sowie dem Prozessdruck beschrieben. Es werden drei Zonen (1, 2 und 3) sowie eine Übergangszone T unterschieden.

Bei hohen Drücken und niedriger Substrattemperatur entstehen nadelförmige Kristallite mit Hohlräumen in Zone 1. Die Schicht ist porös und hat eine geringere Dichte.

In der Übergangszone T werden Zwischenräume durch Teilchen, die an der Schichtbildung beteiligt sind, gefüllt aufgrund einer erhöhten Mobilität. Es können kompaktere schmale Kristallite entstehen.

Bei höherer Substrattemperatur steigt die Oberflächenbeweglichkeit der an der Schichtbildung beteiligten Teilchen in Zone 2 und kompakte säulenartige Kristallite entstehen.

Nahe der Schmelztemperatur des Substrates wird in Zone 3 die Oberflächendiffusion maximal. Eine Rekristallisation und die Bildung großer Kristalle ist möglich. Folglich sinkt die Anzahl an Korngrenzen.

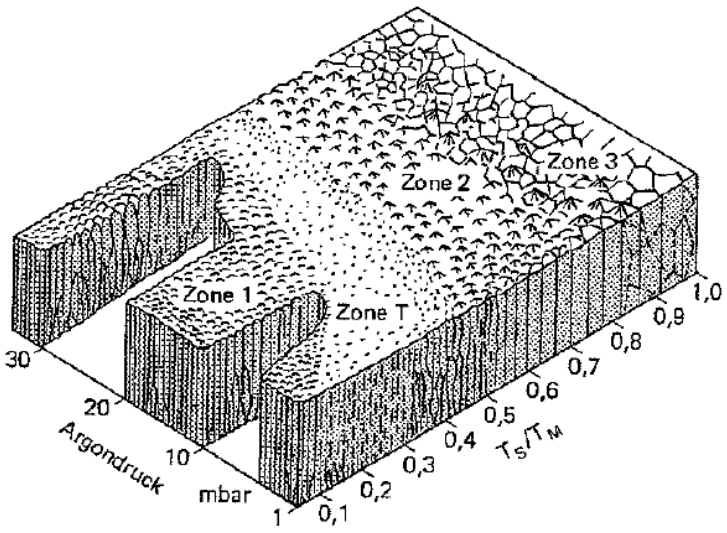


Abbildung 4: Thornton-Modell für das Wachstum dünner Metallschichten: Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Substrattemperatur und des Prozessdruckes. Bild aus [20, S. 29], Orginal in [19]

Das Thornton-Modell wurde für dünne Metallschichten entwickelt. Trotz dessen sind grundlegende Rückschlüsse auf Metalloxid-Schichten möglich, wie es in den Veröffentlichungen von Jost [20] und Hüpkes [16] getan wurde.

Durch Ionenbeschuss während der Schichtbildung können Schichtstrukturen der Zone T auch bei einer nach dem Thornton-Modell zu niedrigen Substrattemperatur entstehen. Die Beweglichkeit von Schichtteilchen, die an der Schichtbildung beteiligt sind, steigt durch den Energieeintrag in Form von kinetischer Teilchenenergie. Vorhandene Zwischenräume werden durch Teilchen aufgefüllt. Zusätzlich werden locker gebundene Schichtteilchen durch den Beschuss abgesputtert. Dieser Effekt kann erwünscht sein, um bei einer niedrigeren Substrattemperatur kompaktere Schichten abzuscheiden. Eine Möglichkeit einen Ionenbeschuss des Substrates zu realisieren, ist die Nutzung einer unausgeglichenen MFK. Ein erweitertes Strukturzonendiagramm, dass den Einfluss des Energieeintrages durch Teilchenbeschuss berücksichtigt, wird in der Publikation von Anders [21] diskutiert.

## 2.4 Transparente leitfähige Oxide

Transparente leitfähige Oxide (engl. „transparent conductive oxide“, TCO) sind Halbleiter mit einer Bandlücke von mehr als 3 eV, die im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind. Viele TCOs bestehen aus Verbindungen mit $SnO_2$ oder ZnO. Dazu zählen:

- Indiumzinnoxid (engl. „indium tin oxide“, kurz ITO)
- Fluorzinnoxid (engl. „fluorine tin oxide“, FTO)
- Aluminiumzinkoxid (engl. „aluminum zinc oxide“, AZO)

### 2.4.1 Herstellung und Anwendung

TCO-Schichten können durch verschiedene Prozesse hergestellt werden. Zu den vakuumbasierenden Herstellungsprozessen gehören chemische und physikalische Gasphasenabscheidungen (engl. „chemical / physical vapour deposition“, CVD / PVD). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das PVD-Verfahren Magnetronsputtern vom Rohrtarget angewendet.

Es werden metallische und keramische Targets unterschieden. Damit von einem metallischen Target eine transparente, leitfähige Oxid-Schicht abgeschieden werden kann, muss der Beschichtungsprozess reaktiv mit Sauerstoff durchgeführt werden. Hierfür ist eine aufwendige Regelungstechnik erforderlich. Keramische Targets besitzen bereits die gewünschte Stöchiometrie der abzuscheidenden Schicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein leitfähiges keramisches Target verwendet.

TCO-Schichten finden Anwendung für transparente Elektroden in der Herstellung von Flachbildschirmen [22, S. 149-191] und Solarzellen [20]. Außerdem kommen TCO-Schichten auf Architekturgläsern [12, S. 131-218] zum Einsatz. Hierbei werden wärmeisolierende oder antistatische Schichteigenschaften genutzt.

### 2.4.2 Schichteigenschaften

#### Elektrischen Eigenschaften

Transparente leitfähige Oxide sind häufig n-Typ Halbleiter. Das elektrische Verhalten kann wie bei Metallen über folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\varrho_{spez} = \frac{1}{n\, e\, \mu} = \frac{1}{\sigma} \qquad (3)$$

$\varrho_{spez}$ … $spezifischer\ elektrischer\ Widerstand$
$n$ … $Ladungsträgerdichte$
$e$ … $Elementarladung$
$\mu$ … $Beweglichkeit\ der\ Ladungsträger$
$\sigma$ … $elektrische\ Leitfähigkeit$

Der spezifische elektrische Widerstand ist eine temperaturabhängige Materialkonstante und wird maßgeblich durch $n$ und $\mu$ beeinflusst.

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in einer Schicht wird durch verschiedene Streumechanismen beeinflusst. Die jeweiligen Streumechanismen werden dabei als Anteile an der Ladungsträgerbeweglichkeit ausgedrückt. In der Fachliteratur von Bright [23, S. 113] werden vier wichtige Streumechanismen aufgeführt:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_{kg}} + \frac{1}{\mu_{ph}} \tag{4}$$

$\mu_i \dots Streuung\ an\ ionisierten\ Störstellen$
$\mu_n \dots Streuung\ an\ neutralen\ Störstellen$
$\mu_{kg} \dots Streuung\ an\ Korngrenzen$
$\mu_{ph} \dots Streuung\ an\ Phononen$

Mit der Relaxationszeit $\tau$ wird die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen von Ladungsträgern in der Schicht beschrieben. Die Relaxationszeit ist direkt proportional zu $\mu$. Somit bedeutet eine höhere Relaxationszeit eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger und führt bei konstanter Ladungsträgerdichte zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit.

### Optischen Eigenschaften

Die optischen Schichteigenschaften der TCO-Schichten können durch den Brechungsindex $n_{opt}$ und dem Extinktionskoeffizienten $k$ charakterisiert werden. Der Brechungsindex ist abhängig von der Wellenlänge und wie folgt definiert:

$$n_{opt} = \frac{c_0}{c} \tag{5}$$

$c_0 \dots Lichtgeschwindigkeit\ im\ Vakuum$
$c \dots\ Lichtgeschwindigkeit\ im\ Medium$

Die Brechung von Lichtstrahlen an Grenzflächen wird durch das Brechungsgesetz beschrieben und der Brechungsindex wird hierbei zur Berechnung benötigt. [24, S. 19-39]

Der Extinktionkoeffizient ist ein Maß für die Verminderung der Intensität eines Lichtstrahles bei der Durchquerung eines Mediums und ist abhängig von der Wellenlänge. In der Extinktion werden die physikalischen Effekte Absorption, Reflexion, Streuung und Beugung zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung zur Extinktion ist bei Pedrotti [25] zu finden.

Eine Beschreibung des Einflusses der elektrischen Größen Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger auf das wellenlängenabhängige Transmissions- und Reflexionsverhalten von TCO-Schichten ist bei Bright [23, S. 103-140] zu finden.

### 2.4.3 Einfluss durch das Reaktivgas Sauerstoff

Durch Einlassen des Reaktivgases Sauerstoff wird die Schichtzusammensetzung und Schichtstruktur beeinflusst. Dies hat Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften einer TCO-Schicht. Der Sauerstoff reagiert an der Targetoberfläche und am Substrat mit dem Targetmaterial. Potentielle Sauerstofffehlstellen in der Schicht können durch den zusätzlich eingebrachten Sauerstoff aus dem Sauerstoffffluss ausgeglichen werden.

In Abbildung 5 wird schematisch der Einfluss des Sauerstoffflusses auf den spezifischen elektrischen Widerstand dargestellt. Folgende zwei Effekte treten gleichzeitig auf:

1. Mit steigendem Sauerstoffffluss werden Gitterfehlstellen mit Sauerstoff besetzt, die Anzahl freier Ladungsträger sinkt und der spezifische elektrische Widerstand steigt.
2. Im Gegensatz dazu steigt die Relaxationszeit $\tau$ aufgrund der geringeren Anzahl an Störstellen, $\mu$ steigt deshalb ebenfalls und der spezifische elektrische Widerstand sinkt.

Die Überlagerung beider Effekte führt zu dem parabelförmigen Kurvenverlauf. Es wird zwischen einem metallischen Ast bei niedrigerem Sauerstoffffluss und einem oxidischen Ast bei höherem Sauerstoffffluss unterschieden. Die Kombination eines spezifischen elektrischen Widerstandes mit dem entsprechenden Sauerstoffffluss wird als Arbeitspunkt bezeichnet. Zum Beispiel ist für die Beschichtung von ITO das Minimum des spezifischen elektrischen Widerstands ein möglicher Arbeitspunkt.

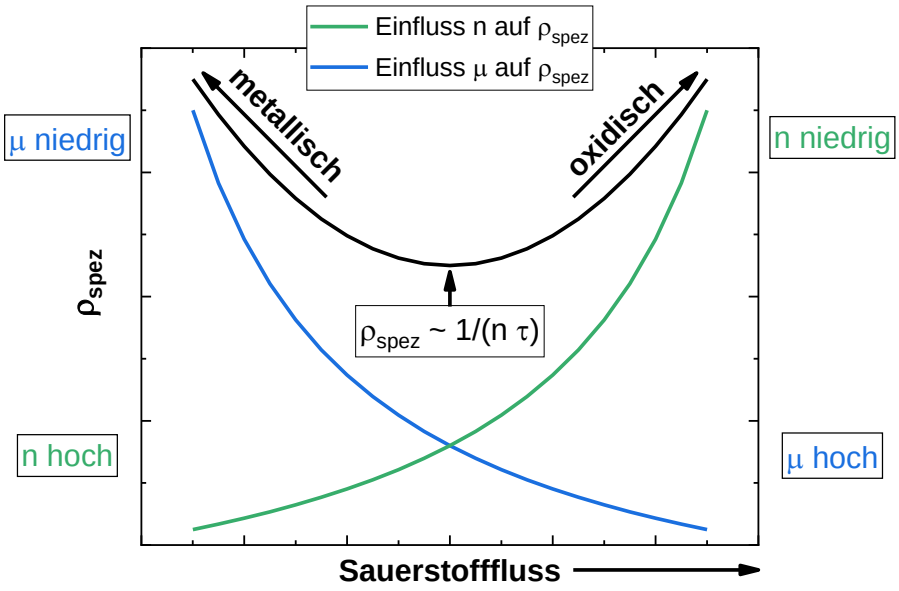


Abbildung 5: Darstellung des Einflusses von Sauerstoff auf den spezifischen elektrischen Widerstand nach [23, 113 und 118]

### 2.4.4 Indiumzinnoxid

Bei ITO handelt es sich um ein Mischoxid mit Bixbyit-Kristallstruktur. Diese zählt zu den kubischen Kristallgittern. Namensgeber ist ein als natürliches Mineral vorkommendes Manganoxid. Das Indiumoxid ist mit Zinnoxid dotiert und dabei übernehmen Zinn-Ionen die Gitterposition von Indium-Ionen. Ein Zinnatom besitzt vier Valenzelektronen und damit eines mehr als Indium. Die überschüssigen Valenzelektronen dienen als freie Ladungsträger und dadurch ist ITO ein Halbleiter vom n-Typ. ITO-Schichten mit einem niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand werden typischerweise durch Magnetronsputtern oder Elektronstrahlverdampfen mit einem $SnO_2$-Targetgehalt von 5 % bis 10 % hergestellt. [22, 149 ff.] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Target mit 90 % Indiumoxid und 10 % Zinnoxid verwendet.

Die Herstellung von ITO-Schichten ist kostenintensiv. Einerseits handelt es sich bei Indium um ein seltenes Schwermetall und andererseits werden vakuumbasierte Beschichtungsverfahren zur Herstellung verwendet, die mit einem hohen technischen Aufwand verbunden sind. Die Rohstoffpreise für aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) [26, S. 1-11] sind deutlich geringer, jedoch ist es hydrolytisch nicht beständig.

# 3 Methodik

## 3.1 Inline-Sputter-Anlage (ILA 900)

Bei der verwendeten Inline-Sputteranlage ILA 900 handelt es sich um eine Forschungsanlage im industriellen Maßstab. Die Anlage besitzt acht Prozesskammern, zwei Plasmaätzer und zwei Infrarot-Strahlungsheizer (abgekürzt, IR-Strahlungsheizer). Die Kammern, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Abbildung 6 gelb hervorgehoben. Die Kathodentechnik ist in den Kammertüren eingebaut (Abbildung 7) und der Substrattransport erfolgt senkrecht.

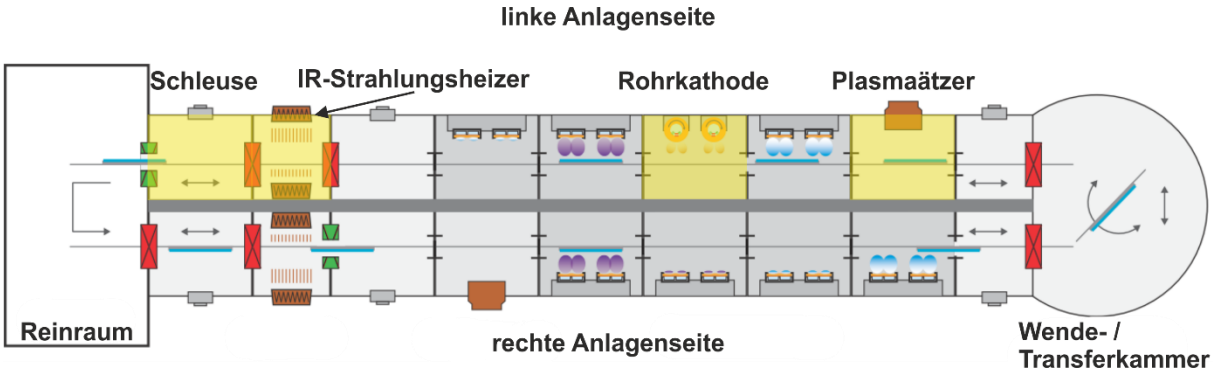


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Anlage ILA900 (FEP). Die genutzten Prozesskammern sind gelb hervorgehoben. nach [27]

Abbildung 7: Inline-Sputteranlage (ILA 900) [27]

Für die Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nur die linke Anlagenseite genutzt. Der Basisdruck in der Anlage beträgt $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Der Arbeitsdruck wird mittels Massenflussregler (MFC, engl. „mass flow controller“) bei konstantem Arbeitsgasfluss geregelt. Typischerweise werden Arbeitsdrücke im Bereich von $10^{-2}$ Pa bis 1 Pa verwendet.

In Tabelle 3 sind die genutzten Prozesskammern mit Leistungsmerkmalen und Prozessparametern aufgelistet. Durch das Plasmaätzen werden Adsorbate von der Oberfläche entfernt, hierbei spielt Oberflächenwasser die größte Rolle.

Tabelle 3: Prozessparameter der verwendeten Kammern

| | Rohrkathode | Plasmaätzer | IR-Strahlungsheizer |
|---|---|---|---|
| Hersteller | Baekert | Hüttinger | Tyco Thermal Controls |
| Leistungsmerkmal | 3 kW | 2 kW | 350 °C |
| Arbeitsdruck | 0,3 Pa | 0,2 Pa | ca. 0,04 Pa |
| Prozessgas | Ar und $O_2$ | Ar | Vakuum |
| Bemerkung | Rotation mit 15 rpm | Frequenz 13,56 MHz | 6 Segmente |

Die maximale Substratgröße beträgt 1200 mm x 600 mm x 60 mm. Die zu beschichtenden Substrate werden auf einem Transportwagen befestigt und durch eine Schleuse in den Prozessraum gebracht. Die Beschichtung geschieht dynamisch, d.h. das Substrat bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit einmal oder mehrfach an der Kathode vorbei. Die Anlagensteuerung erfolgt automatisiert mittels Standardabläufen (Abbildung 8), die im Folgenden Rezepte genannt werden. Rezepte fassen verschiedene Parametereinstellungen und Einzelabläufe, wie zum Beispiel die Einstellung des Prozessdruckes sowie Fahrgeschwindigkeit und –weg des Transportwagens zu Ablaufgruppen, zusammen.

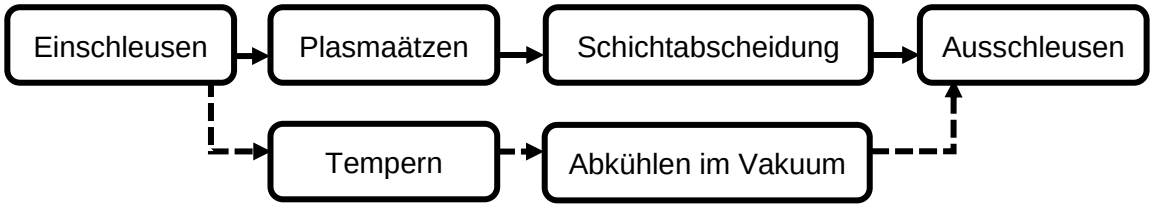


Abbildung 8: Beispiel des Prozessablaufes Beschichtung und Tempern (Rezepte)

### 3.1.1 Vakuumerzeugung und Gaseinlass

Die Versuchsanlage wird durch eine Reihenschaltung von Drehschieber-, Roots- und Turbomolekularpumpen (TMP) der Firma Leybold evakuiert. In Abbildung 9 wird schematisch die Anordnung der Turbomolekularpumpen, Gaseinlässe und Druckmessröhre (MKS Baratron) in der Prozesskammer dargestellt. Die Druckmessung erfolgt kapazitiv und ist somit unabhängig von der Gasart. Der Sauerstoffeinlass im Prozess erfolgt anschließend druckreguliert. Durch einen symmetrischen Aufbau der Gaseinlässe mit gleich langen Verbindungsstücken zwischen den einzelnen Einlässen wird eine hohe Homogenität des Gasflusses ermöglicht. Beim Ein- und Ausfahren des Transportwagens wird verstärkt nachgeregelt. Im unteren Bereich der Prozesskammer wirken die Endblöcke der beiden Rohrkathoden als potentielle Strömungswiderstände.

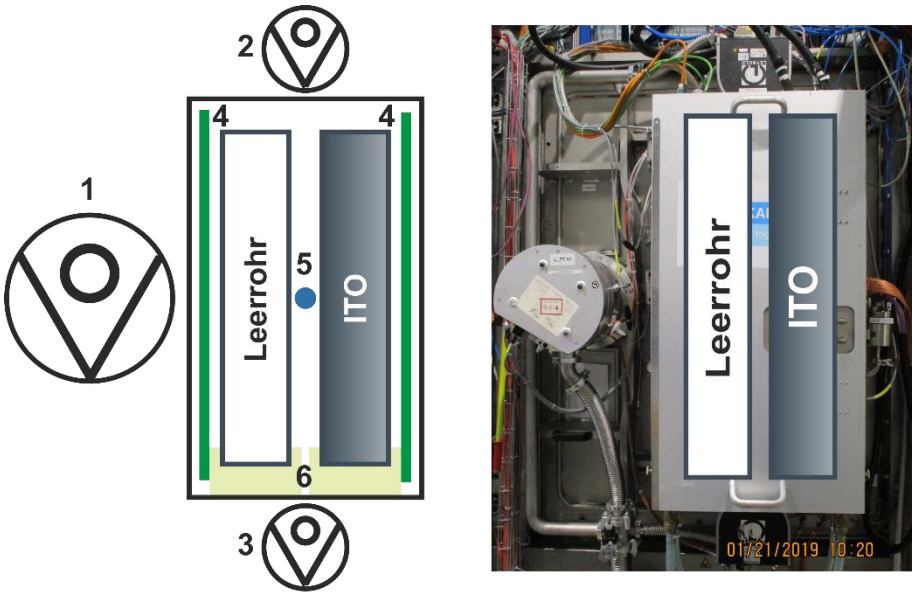


Abbildung 9: Skizze (l.) und Foto (r.) Frontalansicht Prozesskammer

### 3.1.2 Rohrkathode

Bei der Rohrkathode der Firma Baekert handelt es sich um ein Doppelmagnetronsystem (DMS). Beide Kathodenplätze müssen belegt werden, da das Kühlwasser durch beide Rohre zirkuliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ITO-Rohrtarget genutzt. Wie in Abbildung 10 dargestellt, wurde der zweite Kathodenplatz mit einem Leerrohr (ohne Magnetfeld) ausgerüstet.

Abbildung 10: Doppelmagnetronsystem mit einem ITO-Target (l.) und einem Leerrohr (r.)

Ein uni- und bipolarer Betrieb der Rohrkathoden ist möglich. Von einem unipolaren Betrieb wird gesprochen, wenn jeder Rohrkathode eine feste Anode zugeordnet wird (siehe Abschnitt 2.2.1). Dies entspricht der Darstellung in Abbildung 11. Die Beschichtungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgten im unipolaren DC-Magnetron-Betrieb.

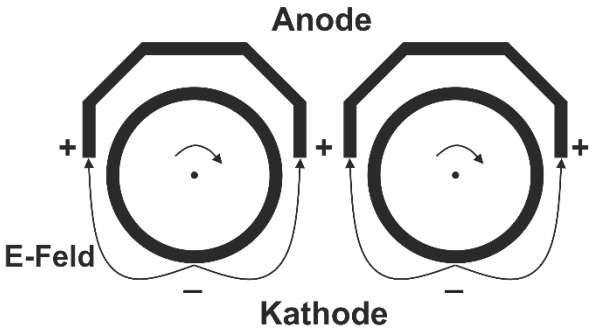


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Rohrkathoden mit den jeweiligen Anoden (Draufsicht)

Im Rahmen der Arbeit wurden insgesamt drei Magnetfeldsysteme verwendet. In Abbildung 12 ist die Magnetfeldmessung der MFK A dargestellt. Die Messdaten wurden seitens des Fraunhofer FEP für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Bereiche gleich hoher magnetischer Feldstärke sind symmetrisch angeordnet und bilden ein Oval. Der Sputterwinkel $\varphi_{Sputter}$ ist schematisch dargestellt und wird im Abschnitt 3.3.2 diskutiert.

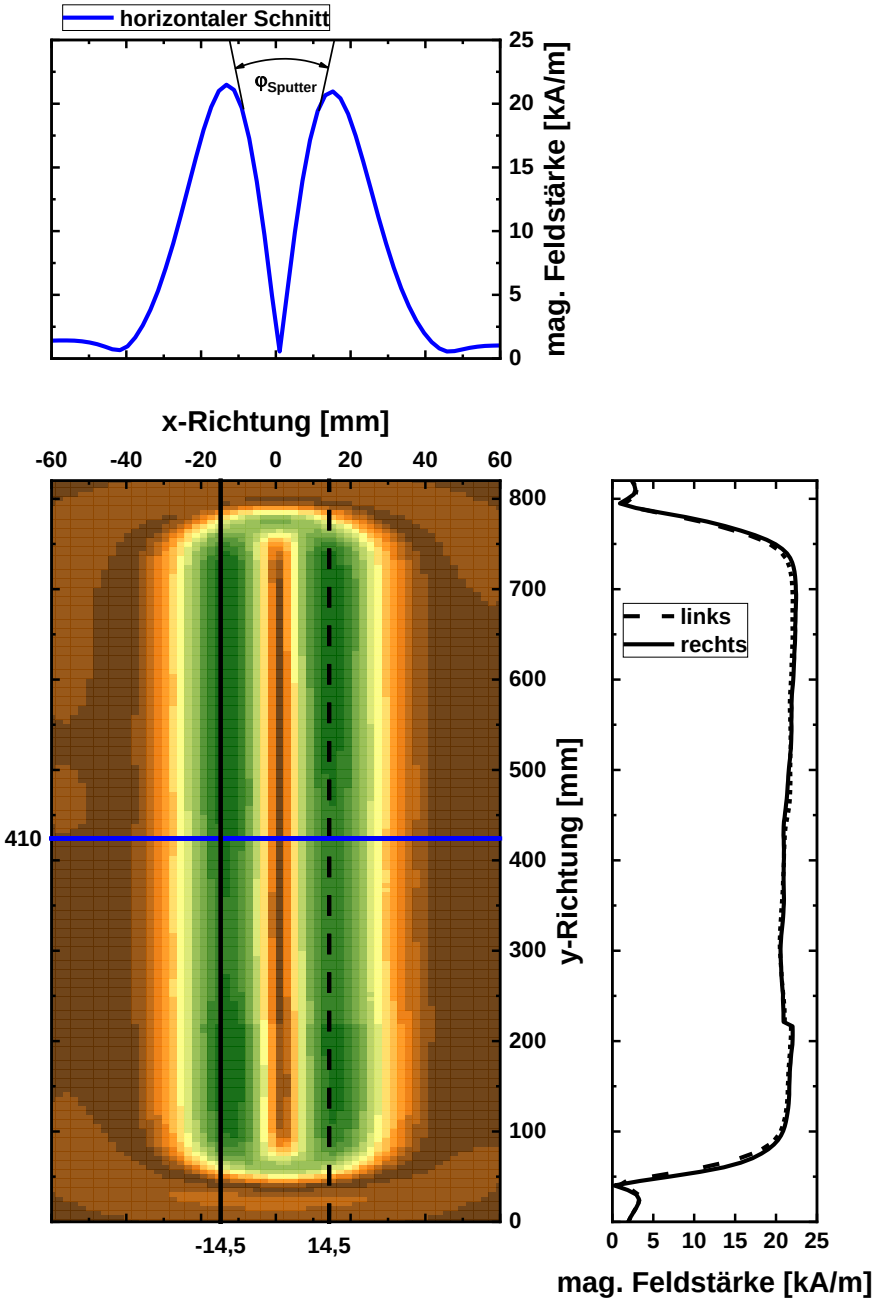


Abbildung 12: Magnetfeldmessung auf Höhe der Targetebene der MFK A [28] und schematische Darstellung des Sputterwinkels $\varphi_{Sputter}$

Die vertikale Mitte der Rohrkathode liegt 50 mm oberhalb der Substratmitte und wird in Abbildung 13 dargestellt. Das Rohrtarget hat eine Höhe von 820 mm, wobei nur 780 mm mit ITO belegt sind.

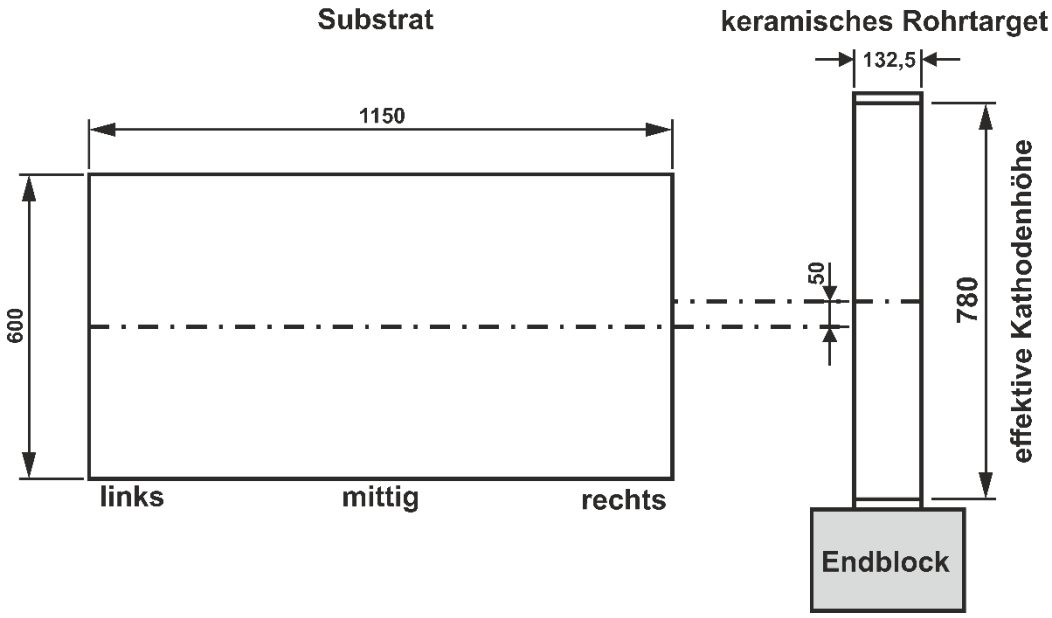


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Anordnung von großflächigem Substrat und Rohrkathode

Bei dem ITO-Target handelt es sich um ein keramisches Target aus 90 % Indiumoxid und 10 % Zinnoxid. Die Reinheit des Targets ist laut Analyseprotokoll höher als 99,99 % [29]. Das Target besteht aus fünf Segmenten, die Ronden genannt werden. Die einzelnen Ronden werden gesintert und anschließend auf ein Titanrohr gelötet. Als Lot wird Indium verwendet. Das Lot darf nicht zwischen den keramischen Ronden hervorquellen, da es einen geringeren elektrischen Widerstand als ITO aufweist und dadurch zu Bogenentladungen führen kann.

### 3.1.3 Energieversorgung und Regelungstechnik

Eine Leistungsversorgung bis zu 60 kW ist technisch möglich. In Abbildung 14 wird die Energieversorgung der Rohrkathode skizziert. Eine konstante Leistungsversorgung wird durch das Bauelement MDX II von Advanced Energy realisiert. Das nachgeschaltete Bauelement, die unipolare und bipolare Schalteinheit UBS-C2 [30], wurde am Fraunhofer FEP entwickelt. Mittels dieser Schalteinheit können potentielle Bogenentladungen erkannt und vermieden werden.

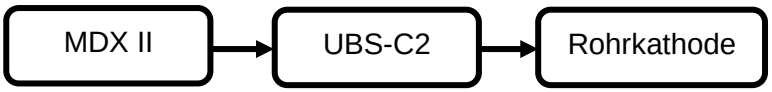


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Energieversorgung der Rohrkathode

Sinkt während des Beschichtungsprozesse die Spannung bei steigender Stromstärke, kann es zu einer Bogenentladung kommen (siehe 2.1.4). Zur Erkennung einer Bogenentladung wird der Parameter „Entladespannung“ genutzt und eine untere Spannungsschwelle definiert. Bei Unterschreitung der Schwelle, wird die Leistungsversorgung für 50 µs unterbrochen. Bogenentladungen können so vor der Ausbildung verhindert werden.

## 3.2 Probenpräparation

Als Substrat wurde das gefloatete Borosilikatglas „New Boroplate“ der Firma GVB GmbH mit einer Dicke von 3 mm verwendet. Dieses Borosilikatglas besitzt im Vergleich zu Kalk-Natron-Silikatglas einen geringeren Anteil an Alkalimetallen. Der mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient beträgt $3{,}3 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ und das Glas ist temperaturbeständig bis 500 °C (< 10 h) [31].

Das verwendete Substratglas wird im Floatverfahren hergestellt. Dabei wird das flüssige Glas auf ein Zinnbad gegossen und verteilt sich gleichmäßig. Aufgrund von Diffusionsprozessen gelangt bei diesem Prozess Zinn in die Glasoberfläche, die mit dem Metall in Kontakt steht. Um definierte Bedingungen für die Abscheidung von ITO zu erhalten, wurde die Beschichtung auf der Atmosphärenseite des Glases durchgeführt, die beim Formgebungsprozess nicht mit dem Metall in Kontakt war. Gleichzeitig weist diese Seite des Borosilikatglases eine geringere Oberflächenrauheit auf, was die Schichthaftung verbessern kann.

In Tabelle 4 sind die vier Probenmaße und ihre Verwendung aufgeführt. Die Proben für die Van der Pauw- und Hall-Messung wurden nach der Beschichtung gebrochen. Der Glasstreifen zur Bestimmung der Schichtdickenhomogenität wird im Folgenden Schichtdicken-Kontrollstreifen genannt und mit SDKS abgekürzt. Die Probenposition auf dem metallischen Transportwagen ist in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 4: Übersicht Probenmaße und Verwendung

| Probenmaß [mm²] | Verwendung |
|---|---|
| 40x40 | Van der Pauw- und Hall-Messung, gebrochen in (20x20) mm² |
| 48x48 | Spektrometrie |
| 50x600 | Glasstreifen zur Bestimmung der Schichtdickenhomogenität (SDKS) |
| 1150x600 | großflächige Beschichtung zur Bestimmung der Schichthomogenität |

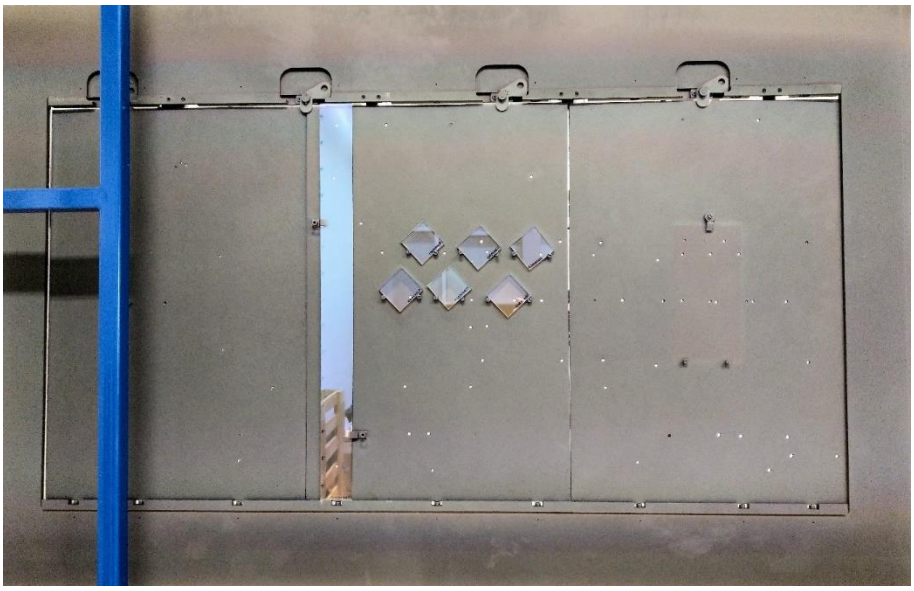

Abbildung 15: Probenanordnung auf metallischem Transportwagen

Die Proben wurden an einem Glasschneidetisch geschnitten und im Anschluss maschinell gereinigt. Die großen Proben (50x600) mm² und (1150x600) mm² wurden in einer Glaswasch- und Trockenanlage der Firma Buxtrup maschinell gereinigt. Die kleinen Proben (40x40) mm² und (48x48) mm² wurde in einem Reinigungs- und Desinfektionsautomat der Firma Miele gereinigt.

## 3.3 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden bei einem Druck von 0,3 Pa und einer Kathodenleistung von 3 kW durchgeführt. Die angestrebte Schichtdicke betrug 150 nm. Zu Beginn jedes Versuchstages wurde ein Durchlauf des Rezepts ohne Proben durchgeführt und erst im zweiten Versuchslauf wurden Proben beschichtet. Durch diese Leerfahrt wurden eventuelle Oxidschichten auf dem Target entfernt. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche befindet sich im Anhang.

### 3.3.1 Einfluss des Sauerstoffflusses

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Sauerstoffflusses auf die optischen und elektrischen Schichteigenschaften untersucht. Der Sauerstofffluss $\Phi(O_2)$ wird in Prozent angegeben und wie folgt berechnet:

$$\Phi(O_2) = \left(\frac{\dot{V}(O_2)}{\dot{V}(Ar) + \dot{V}(O_2)}\right) \cdot 100\ \% \qquad (6)$$

$\dot{V}(O_2) \ldots Volumenstrom\ Sauerstoff$
$\dot{V}(Ar) \ldots Volumenstrom\ Argon$

Bei steigendem Sauerstoffffluss wurde die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands betrachtet. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, werden dadurch einzelne Arbeitspunkte erfasst, die zusammen eine Arbeitspunktkurve ergeben. Der Sauerstoffffluss wurde im Bereich von 0 % bis 4,4 % Anteil am Prozessgas variiert. Die Untersuchungen des Sauerstoffeinflusses wurden für die drei verschiedenen MFK durchgeführt. Neben dem spezifischen elektrischen Widerstand änderten sich auch die anderen elektrischen Schichteigenschaften: Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger.

### 3.3.2 Änderung der Magnetfeldkonfiguration

Es wurden drei MFK verwendet und diese werden im Folgenden mit A, B und C bezeichnet. Von MFK A zu MFK C steigt die magnetische Feldstärke an. Der Mittelwert des linken und rechten Maximums der magnetischen Feldstärke $H_{parallel}$ (Abbildung 12 in Abschnitt 3.1.2) wird in Tabelle 5 angegeben. Die MFK sind nach Definition von B. Window und N. Savvides [15] (Abschnitt 2.2.2) unausgeglichene Magnetfelder vom Typ 2. Bei einem Target-Substrat-Abstand von 80 mm ist folglich ein Elektronen- und Ionenbeschuss (ambipolare Diffusion Abschnitt 2.1) zu erwarten. Der Abstand zwischen dem linken und rechten Maximum der magnetischen Feldstärke ist abhängig von der Beobachtungsposition, d.h. dem Abstand zum Magnetelement. Durch die Betrachtung des Winkels zwischen den beiden Maxima bei definiertem Ursprung (Mitte der Magnetelemente), wird eine ortsunabhängige Beschreibung möglich. Die Firma Soleras hat hierfür den Begriff Sputterwinkel $\varphi_{Sputter}$ definiert [32].

Tabelle 5: Übersicht mittlere magnetische Feldstärke und Sputterwinkel der MFK [28]

| MFK | | A | B | C |
|---|---|---|---|---|
| $H_{parallel}$ | kA/m | 22,7 | 28,5 | 57,4 |
| $\varphi_{Sputter}$ | ° | 26 | 36 | 36 |

In Abbildung 16 sind die Magnetfeldmessungen parallel zu den Magnetelementen auf Höhe der Targetebene dargestellt. Es wurde für jeden Magneten der Mittelwert aus dem linken und rechten Maximum der magnetischen Feldstärke gebildet. Die Magnetelemente sind länger als der Magnetfeldmessplatz. Deswegen wurde die magnetische Feldstärke soweit gemessen wie möglich. Dann wurde das Magnetfeldelement ausgespannt, gedreht, erneut eingespannt und der restliche Bereich gemessen. Durch das Aus- und Einspannen kann es zu geringfügigen axialen Verdrehungen kommen. Diese führen zu dem „Sprung“ der magnetischen Feldstärke im Diagramm. Die Auswirkung der Einspannproblematik ist im Diagramm grau markiert. In einem konstanten Abstand zum Magneten steigt bei B und C die magnetische Feldstärke über

der Höhe des Magneten an. Diese Beobachtung wird im weiteren Verlauf als axiale Schieflage bezeichnet und ist bei MFK C stärker ausgeprägt als bei MFK B.

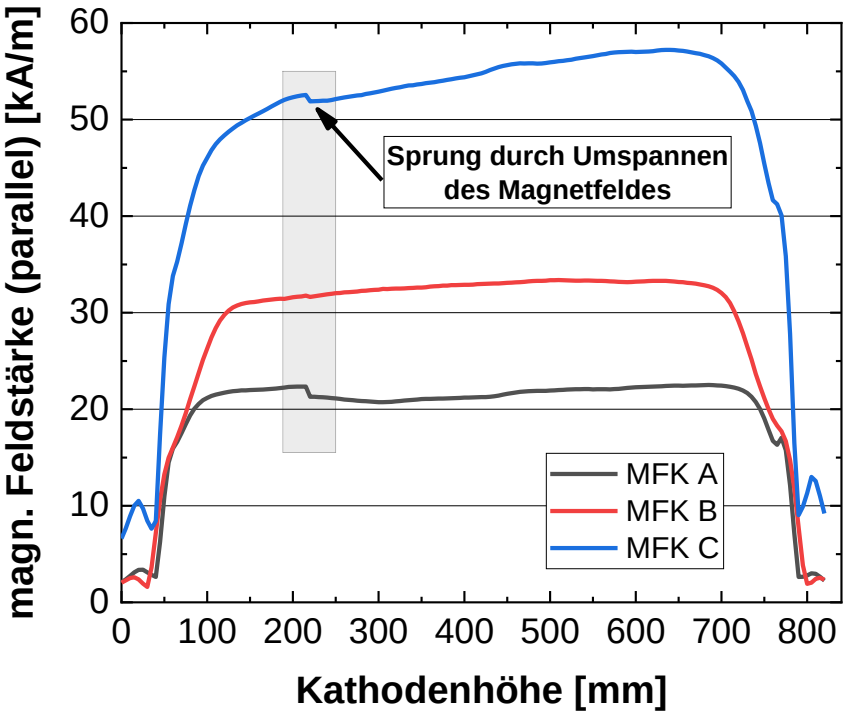


Abbildung 16: Parallele Magnetfeldmessung auf Höhe der Targetebene [28]

### 3.3.3 Thermische Nachbehandlung

Ausgewählte Proben wurden im Vakuum getempert. Am Anfang jedes Versuchstages wurde das Temperrezept mit leerem Transportwagen durchgeführt, um Oberflächenwasser von diesem und allen anderen Oberflächen in der Kammer abdampfen zu lassen. Der Basisdruck in der Temperkammer betrug $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. Durch die Erhitzung der Proben wurden Adsorbate von der Oberfläche entfernt. Ein Gleichgewicht zwischen Ausgasen und Abpumpen stellte sich ein, in dessen Folge der Druck anstieg. Bei der großflächigen Probe wurde ein Druck von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ Pa und bei den Kleinproben von etwa $6 \cdot 10^{-3}$ Pa gemessen. In Abbildung 17 ist die Anordnung der Kleinproben auf dem metallischen Probenhalter dargestellt. Das Tempern erfolgte bei 350 °C für zehn Minuten. Anschließend kühlten die Proben im Vakuum für 60 Minuten ab.

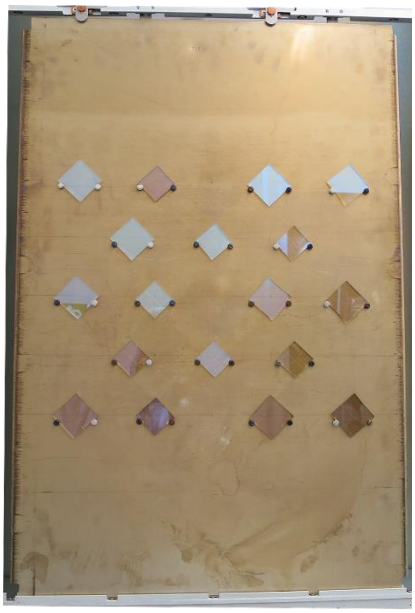

Abbildung 17: Kleinproben nach Temperschritt

### 3.3.4 Messpunktanordnung bei großflächigen Beschichtungen

In Abbildung 18 ist die Messpunktanordnung des SDKS und der Proben zur großflächigen Beschichtung dargestellt. Der Randabstand betrug 25 mm horizontal und 20 mm vertikal. Die großflächig beschichtete Probe wurde in 23 Spalten unterteilt und die Messpunktanordnung des SDKS wurde übernommen. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug 50 mm horizontal und 40 mm vertikal. Dadurch wies jede großflächige beschichtete Probe 345 Messpunkte auf.

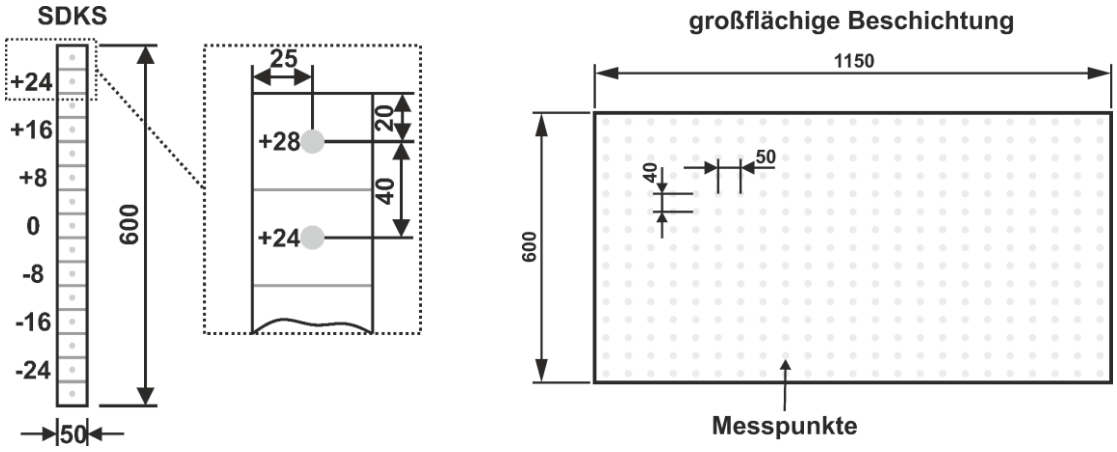


Abbildung 18: Messpunktanordnung SDKS und großflächige Beschichtung

## 3.4 Methoden zur Schichtcharakterisierung

Alle Messgeräte durchliefen vor Messbeginn eine mindestens 30-minütige Warmlaufphase. Dadurch können zufällige Fehler durch Erwärmung der Messgeräte reduziert werden.

### 3.4.1 Vier-Spitzen-Messplatz

Die Vier-Punkt-Messmethode wurde verwendet, um den elektrischen Flächenwiderstand zu ermitteln. Hierbei werden vier linear angeordnete Messspitzen in Kontakt mit der zu prüfenden Oberfläche gebracht. Ein definierter Strom fließt über die beiden äußeren Messspitzen und zwischen den mittleren Messspitzen wird der resultierende Potentialunterschied gemessen. Die Grundlagen zu dieser Messung werden von Pfüller [33, S. 78-84] und Schroder [34, S. 1-59] erläutert. Der elektrische Flächenwiderstand wurden mit dem Messgerät FPP 5000 Four Point Probe von Vecco Instruments bestimmt. Mit Kenntnis der Schichtdicke $d$ und des elektrischen Flächenwiderstandes $R_{\square}$ kann der spezifische elektrische Widerstand berechnet werden.

$$R_{\square} = \frac{\varrho_{spez}}{d} \tag{7}$$

### 3.4.2 Van der Pauw- und Hall-Messplatz

Nach der Messmethode von Van der Pauw kann der spezifische elektrische Widerstand einer Probe mit beliebiger Geometrie mit Hilfe von vier Messpunkten bestimmt werden. Die Schichtdicke muss hierbei bekannt sein. Eine ausführliche Erklärung der Van der Pauw Messmethode wird bei Van der Pauw [35] und Czichos et al. [36, S. 440-442] gegeben.

Bei der Hall-Messmethode fliest ein konstanter Strom durch einen Leiter. Durch ein senkrecht zur Stromflussrichtung ausgerichtetes Magnetfeld kommt es durch die Lorentzkraft zur seitlichen Auslenkungen der Ladungsträger, im Falle von ITO-Schichten Elektronen. Auf der einen Seite des Leiters werden Elektronen angereichert und auf der gegenüberliegenden Seite vermindert. Ein resultierendes Feld entsteht und wirkt der Auslenkung entgegen. Ein Gleichgewicht bildet sich aus und die resultierende Querspannung wird als Hall-Spannung $U_H$ bezeichnet:

$$U_H = \frac{I \cdot B}{e \cdot n \cdot d} \tag{8}$$

$B \ldots magnetische\ Flussdichte$
$I \ldots Strom$
$d \ldots Schichtdicke$
$n \ldots Ladungsträgerdichte$
$e \ldots Elementarladung$

Eine ausführliche Betrachtung des Hall-Effektes wird bei Tipler [37, S. 863-865] und bei Meschede [38, S. 370-371] durchgeführt.

Durch Messung der Hall-Spannung lässt sich bei bekannter Schichtdicke die freie Ladungsträgerdichte $n$ berechnen. In Kombination mit der Van der Pauw-Messung kann die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu$ mithilfe von Gleichung (9) ermittelt werden.

$$\varrho_{spez} = \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu} \tag{9}$$

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an einem Eigenbau des Fraunhofer FEP durchgeführt. Der Dauermagnet besitzt eine magnetische Flussdichte von 0,41 T.

### 3.4.3 Spektrometrie

Die optische Charakterisierung der Kleinproben (48 x 48) mm² wurde mittels des Spektrometers Perkin Elmer Lambda 19 durchgeführt, im Folgenden Lambda 19 genannt. Hierbei handelt es sich um ein UV-VIS-NIR-Spektrometer. Transmission und Reflexion können in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 2000 nm gemessen werden. Die Schrittweite beträgt 1 nm. Das Lambda 19 besitzt eine Deuteriumlampe für die Wellenlängen im ultravioletten Bereich (UV) und eine Halogenlampe für die Wellenlängen im sichtbaren und nahen Infrarotbereich (VIS/NIR). Es handelt sich um ein Zwei-Strahl-Spektrometer mit zwei Gittermonochromatoren, rotierenden Blenden (Chopper) und Ulbrichtkugel. Der prinzipielle Aufbau wird im Fachbuch Technische Optik von G. Schröder [24, S. 250-251] diskutiert.

Für die großflächig beschichteten Proben (50 x 600) mm² und (1150 x 600) mm² wurde das Spektrometer F10-RT der Firma Filmetrics verwendet. Die Transmissions- und Reflexionspektren können im Wellenlängenbereich von 380 bis 1050 nm gemessen werden. Das Gerät besitzt eine Halogenlampe für den sichtbaren Wellenlängenbereich und den nahen Infrarotbereich. Im Unterschied zum Lambda 19 handelt es sich bei dem Spektrometer F10-RT um ein Ein-Strahl-System.

### 3.4.4 Bestimmung der Parameter Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und Schichtdicke

Die optischen Parameter Brechungsindex und Extinktionskoeffizient können mithilfe von Modellen der dielektrischen Funktion berechnet werden. Hierfür wird das Transmissions- und Reflexionsspektrum benötigt. Im Wellenlängenbereich von 300 nm bis etwa 2000 nm genügen zwei Modelle zur Beschreibung. Durch ein Oszillatormodell werden Interbandübergänge und die Absorption an der Bandkante (UV-Bereich) beschrieben. Eine Beschreibung des Dispersionsverhaltens freier Elektronen im nahen Infrarotbereich erfolgt durch das

Drude-Modell [6, S. 26-28]. In dieser Arbeit wurden Berechnungen basierend auf diesen zwei Modellen mittels der Software Coating Designer (CODE) durchgeführt. Die Parameter Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und Schichtdicke wurden somit berechnet. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Referenzstandard des Fraunhofer FEP verwendet. Die Referenz bezieht sich auf dünne ITO-Schichten auf 3 mm Borosilikatglas. In der Software gibt ein Fehlerparameter die Abweichung zwischen gemessenem Spektrum und Modellberechnung an. Eine Annäherung des Modells an das Spektrum erfolgt per Simplex-Fit. Dabei werden die Modellparameter nacheinander variiert und auf eine sinkende Abweichung kontrolliert. Bei Reduzierung des Fehlerparameters wird die Änderung gespeichert. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis sich der Fehlerparameter nicht mehr ändert. Am Anfang der Modellrechnung muss die Dicke des Glassubstrates angegeben werden. In Abbildung 19 ist beispielhaft ein Fit-Ergebnis dargestellt. Es ist eine geringfügige Abweichung des Fits vom gemessenen Spektrum zu erkennen. Wenn Inhomogenitäten innerhalb einer Schicht auftreten, wird das Fit-Ergebnis ungenauer.

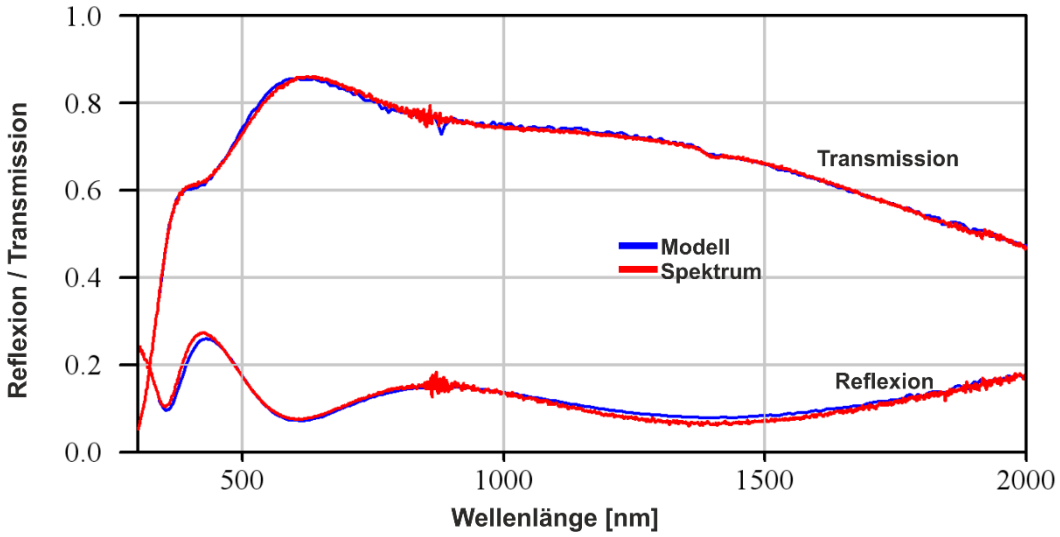


Abbildung 19: Beispiel für den Simplex-Fit eines Spektrums mittels CODE

### 3.4.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, vom englischen „X-ray diffraction“) wird monochromatische Röntgenstrahlung an den Kristalliten der abgeschiedenen ITO-Schichten gebeugt. Ein Interferenzbild wird detektiert und analysiert. Die XRD-Untersuchungen erfolgten an der Westsächsischen Hochschule in Zwickau und wurden mit $Cu(K_\alpha)$-Strahlung der Wellenlänge 0,154 nm durchgeführt. Gemessen wurde unter einem festen Glanzwinkel von 1 ° zwischen Röntgenstrahl und Probenoberfläche. Im Modus Weitwinkelscan wurde der Detektorwinkel variiert. Eine ausführliche Betrachtung der modernen Röntgenbeugung ist bei Spieß [39] zu finden.

## 3.5 Betrachtung der Messunsicherheit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Schichtdicke $d$ und eine Vielzahl an elektrischen und optischen Messungen durchgeführt. In Tabelle 6 ist eine Übersicht der erfassten elektrischen und optischen Schichteigenschaften dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht der erfassten elektrischen und optischen Schichteigenschaften

| Elektrische Schichteigenschaften | Optische Schichteigenschaften |
|---|---|
| • Elektrischer Flächenwiderstand $R_{\square}$<br>• Ladungsträgerdichte $n$<br>• Beweglichkeit der Ladungsträger μ<br>• Spezifischer elektrischer Widerstand $\varrho_{spez}$ | • Brechungsindex $n_{opt}$<br>• Extinktionskoeffizient $k$ |

### Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger

Der van der Pauw- und Hall-Messplatz (Abschnitt 3.4.2) wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Voit [40] am Fraunhofer FEP aufgebaut. Voit schätzt hierbei eine Messunsicherheit von ± 5 % für die Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger ab.

### Brechungsindex und Extinktionskoeffizient

In Abschnitt 3.4.4 wurde die Möglichkeit eines Abweichens zwischen gemessenem Spektrum und der Modellrechnung mittels der Software CODE beschrieben. Aufgrund dieser Abweichung wurde von Heimke [6, S. 28] eine Messunsicherheit des Brechungsindex von 0,1 und des Extinktionskoeffizient von 0,001 abgeschätzt.

### Elektrischer Flächenwiderstand

Zur Einschätzung der Messunsicherheit des elektrischen Flächenwiderstandes (3.4.1) wurde die Messung einer Probe 50-mal wiederholt. Der Mittelwert und die Messunsicherheit der ausgewählten Probe (A024) betrugen (41,5 ± 1,2) Ω. Die relative Messunsicherheit beträgt deshalb etwa 3 %. Für die t-Verteilung nach Student [41, S. 306] wurde ein Vertrauensniveau von p = 95 % gewählt.

### Schichtdicke

Um die Messunsicherheit abzuschätzen, wurde bei einer Probe (A024) das Transmissions- und Reflexionsspektrum zehnmal gemessen. Nach Auswertung der Spektren mittels CODE (3.4.4) wurde eine mittlere Schichtdicke mit der Messunsicherheit von (146,9 ± 1,0) nm

ermittelt. Als Vertrauensniveau wurde p = 95 % bezüglich t-Verteilung nach Student [41, S. 306] gewählt.

### Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand wurde nach der Gleichung (7) in Abschnitt 3.4.1 aus der Schichtdicke und dem elektrischen Flächenwiderstand berechnet. Daher wurde eine Betrachtung der Fortpflanzung von Messunsicherheiten $u$ nach Gauß [42, S. 9-15] durchgeführt:

$$u(\varrho_{spez}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \varrho_{spez}}{\partial d} \cdot u(d)\right)^2 + \left(\frac{\partial \varrho_{spez}}{\partial R_{\square}} \cdot u(R_{\square})\right)^2} \tag{10}$$

Für die Probe (A024) wurde damit ein spezifischer elektrischer Widerstand von (6,10 ± 0,18) $10^{-4}$Ωcm festgestellt.

In Tabelle 7 sind die Messunsicherheiten der elektrischen und optischen Schichteigenschaften aufgeführt. Die angegebenen prozentualen Messunsicherheiten basieren auf Abschätzungen und Mehrfachmessungen einer ITO-beschichteten Probe und werden für alle Messungen verwendet. Es sind höhere Messunsicherheiten bei wechselnden Proben möglich. Bei den elektrischen Messungen könnte eine unzureichende Kontaktierung der Messspitzen eine höhere Streuung der Messdaten verursachen. Bezüglich der optischen Messungen könnten inhomogene Bereiche zu einer vermehrten Streuung führen und die Messunsicherheit erhöhen.

Tabelle 7: Abschätzung der Messunsicherheit für elektrische und optische Schichteigenschaften

| Schichteigenschaft | Messunsicherheit | Bemerkung |
|---|---|---|
| $n$ und μ | ± 5,0 % | Abschätzung |
| $n_{opt}$ und $k$ | ± 5,0 % | Abschätzung |
| $R_{\square}$ | ± 2,8 % | Mehrfachmessung (50x) Probe A024 |
| $d$ | ± 1,0 % | Mehrfachmessung (10x) Probe A024 |
| $\varrho_{spez}$ | ± 3,0 % | Fortpflanzung nach Gauß Probe A024 |

In Abbildung 26 in Abschnitt 4.2.2 werden Fehlerbalken exemplarisch dargestellt. In den weiteren Diagrammen wurde von einer Darstellung von Fehlerbalken abgesehen, um die Lesbarkeit der Diagramme nicht zu beeinträchtigen.

# 4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Es wurden 150 nm dicke ITO-Schichten auf Borosilikatglas (Substrat) abgeschieden. Bei allen Versuchen wurden der Prozessdruck mit 0,3 Pa und die Kathodenleistung mit 3 kW konstant gehalten.

## 4.1 Schichtdickenverteilung im Substratbereich

### 4.1.1 Vergleichbarkeit von SDKS und großflächiger Beschichtung

Als Vergleichsbasis für die Schichtdickenverteilung auf den SDKS wurde die prozentuale Abweichung der Schichtdicke von der mittleren Schichtdicke gewählt. Als maximale Abweichung werden ± 5 % akzeptiert.

In Abbildung 20 wird die prozentuale Abweichung der Schichtdicke der SDKS mit der großflächigen Beschichtung verglichen. Beide Beschichtungen wurden mit der MFK B durchgeführt. Von der großflächigen Beschichtung wurden der linke und rechte Randbereich sowie der Mittelbereich ausgewählt (siehe Abbildung 13 in Abschnitt 3.1.2). Die SDKS hatten eine Breite von 50 mm, die großflächigen Proben eine Breite von 1150 mm. Es wurde angenommen, dass die SDKS bei vergleichbarer Positionierung im linken, rechten oder mittleren Bereich des Transportwagens repräsentative Ergebnisse für eine großflächige Beschichtung liefern. Durch die Messungen kann kein wesentlicher Unterschied zwischen SDKS und großflächiger Beschichtung nachgewiesen werden. Mithilfe der SDKS konnte die Schichtdickenverteilung für eine großflächige Beschichtung demnach gut abgeschätzt werden.

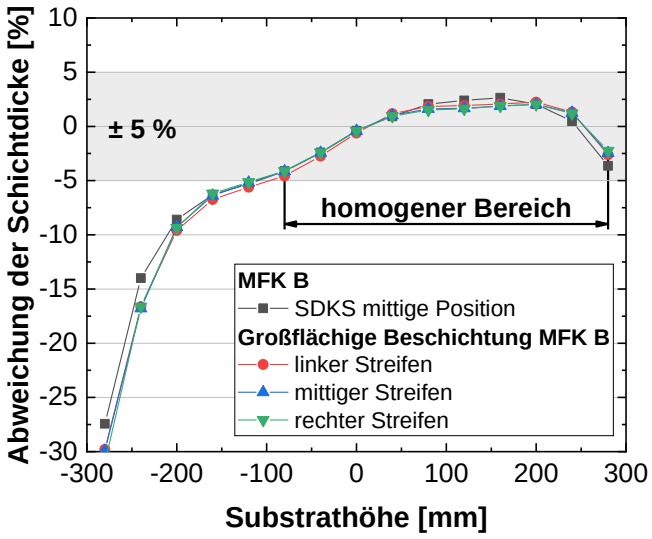


Abbildung 20: Vergleich der Schichtdickenverteilung des SDKS und der großflächigen Beschichtung für die MFK B

### 4.1.2 Der Einfluss der Magnetfeldkonfiguration

Tabelle 8 zeigt, dass sich der homogene Bereich der SDKS mit einer maximalen Abweichung von ± 5 % bei der Verwendung unterschiedlicher MFK deutlich unterscheidet.

Tabelle 8: Homogener Bereich bezogen auf die Substrathöhe für die MFK A, B und C bei einer maximalen Abweichung von ± 5 %

| MFK | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Mittlere Schichtdicke [nm] | 146 | 156 | 155 |
| Breite des homogenen Bereiches [mm] | 520 | 400 | 200 |
| Mitte des homogenen Bereiches *[1] [mm] | +40 | +100 | +40 |

*[1] bezogen auf die Substrathöhe

In Abbildung 21 ist die prozentuale Abweichung der Schichtdicke der SDKS über die Substrathöhe für die MFK A, B und C dargestellt. Die MFK B wurde auch für die großflächige Beschichtung (Abschnitt 4.3) verwendet. Die Schichtdickenverteilung bei allen MFK befand sich nicht symmetrisch um die Substratmitte. Der Großteil des homogenen Bereiches war im oberen Teil des Substrates angesiedelt. Bei den MFK B und C ist ein stärkerer Abfall der Schichtdicke im Bereich unterhalb der Substratmitte als oben erkennbar, während das Schichtdickenprofil bei der MFK A annähernd symmetrisch um die Substrathöhe 40 mm ist. Aus diesem Grund kann von einer Schieflage der Schichtdickenverteilung bei den MFK B und C gesprochen werden.

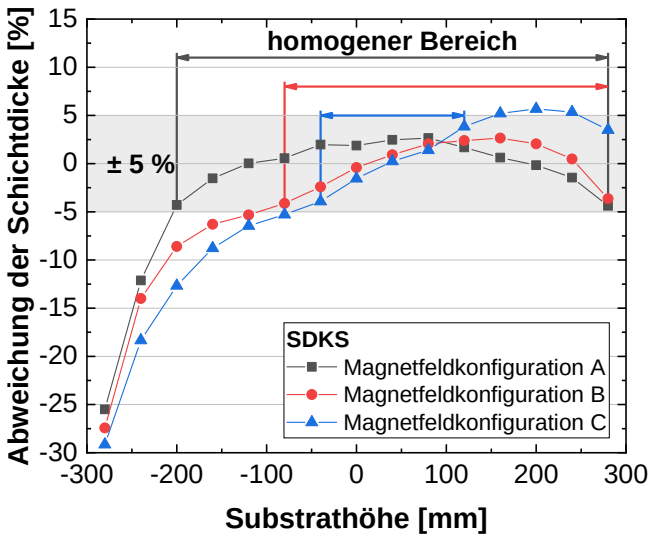


Abbildung 21: Prozentuale Abweichung der Schichtdicke über die Substrathöhe für die MFK A, B und C

In Abschnitt 3.3 wurde eine axiale Schieflage der MFK B und C beschrieben. Die relative Schichtdickenverteilung und die relative magnetische Feldstärke der MFK B korrelieren (Abbildung 22). Die sinkende magnetische Feldstärke geht mit einer Abnahme der Schichtdicke einher. Es ist wahrscheinlich, dass die axiale Schieflage der MFK eine inhomogene Sputterausbeute über der Kathodenhöhe verursacht. Infolge der abnehmenden Magnetfeldstärke sinkt die Sputterausbeute und daraus resultieren eine geringere Beschichtungsrate und eine geringere Schichtdicke.

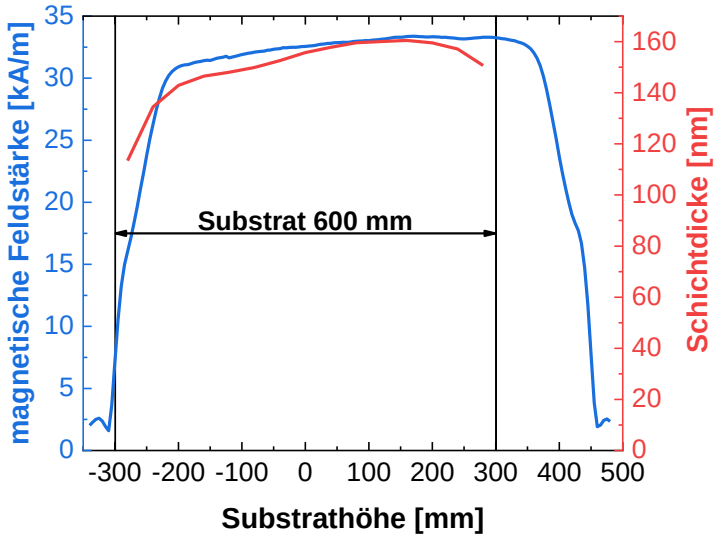


Abbildung 22: Darstellung der Schichtdickenverteilung und der magnetischen Feldstärke auf die Substrathöhe bezogen für den SDKS der MFK B

Es ist zu beachten, dass die MFK für den bipolaren Betrieb justiert wurden. Ob die axiale Schieflage der Schichtdickenverteilung auch im bipolaren Betrieb auftritt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

In Abschnitt 3.1.1 wurde der Einfluss der Endblöcke am Fuß der Kathode als potentielle Strömungswiderstände beschrieben. Die daraus resultierende Veränderung der Abpumpbedingungen und somit des Prozessgasflusses (Argon und Sauerstoff) könnte im unteren Bereich der Rohrkathode die Schichtdickenverteilung zusätzlich beeinflussen.

### 4.1.3 Einfluss des Bewegungsregimes

Der Einfluss der Fahrtgeschwindigkeit und der Anzahl an Vorbeifahrten am Target wurde ebenfalls untersucht. Verglichen wurden eine Vorbeifahrt bei einfacher Fahrtgeschwindigkeit und vierfaches Vorbeifahren (Pendeln) bei vierfacher Fahrtgeschwindigkeit. In Abbildung 23 wird die prozentuale Abweichung der Schichtdicke in den beiden untersuchten Fällen

dargestellt. Die Kurvenverläufe überlagern sich und die Abweichungen liegen im Bereich der Messunsicherheit. Folglich wurde ein Einfluss des Bewegungsregimes auf die Schichtdickenverteilung mit der gewählten Charakterisierungsmethode nicht nachgewiesen.

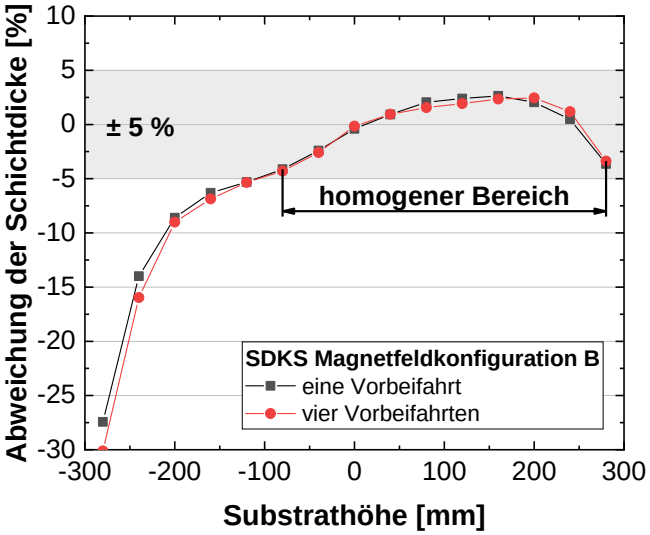


Abbildung 23: Einfluss des Bewegungsregimes auf die prozentuale Abweichung der Schichtdicke für die MFK B

Die Untersuchungen der Schichtdickenverteilung der SDKS haben zu folgenden Schlussfolgerungen geführt:

- Der SDKS ist repräsentativ für eine großflächige Beschichtung.
- Der homogene Schichtdickenbereich befindet sich nicht symmetrisch um die Mitte, sondern im oberen Bereich des Substrates.
- Die MFK B und C besitzen schiefe Schichtdickenverteilungen, MFK A ist symmetrisch um die Substrathöhe + 40 mm.
- Die schiefe Schichtdickenverteilung korreliert mit der schiefen Verteilung der magnetischen Feldstärke.
- Die Variation der Fahrtgeschwindigkeit des Transportwagens und die entsprechende Anpassung der Beschichtungsrate haben keinen nachweisbaren Einfluss auf die Schichtdickenverteilung.

## 4.2 Einfluss der Magnetfeldkonfiguration auf die Schichteigenschaften

Für die MFK A, B und C wurde der Einfluss des Sauerstoffflusses auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der ITO-Schicht untersucht. Dazu wurden keine SDKS, sondern Proben des Formats (48x48) mm² und (40x40) mm² verwendet. Die mittlere dynamische Beschichtungsrate war für alle MFK nahezu konstant (Tabelle 9). Die Anzahl der erkannten und verhinderten Bogenentladungen wurde pro Minute erfasst. Die tatsächliche Ausbildung einer Bogenentladung wäre anhand der elektrischen und optischen Schichteigenschaften erkannt worden, wurde aber nicht beobachtet.

Tabelle 9: Mittlere dynamische Beschichtungsrate und Anzahl verhinderter Bogenentladungen für die MFK A, B und C

| MFK | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Mittlere dynamische Beschichtungsrate [nm·m/min] | 40 | 39 | 39 |
| Anzahl verhinderte Bogenentladungen [$min^{-1}$] | 8 | 13 | 5 |

In Tabelle 10 werden die elektrischen und optischen Schichteigenschaften mit einer Auswahl an Beschichtungsparametern zusammengefasst. Des Weiteren werden die Anlagenparameter Entladespannung der Kathode $U_{Kathode}$ und die dynamische Beschichtungsrate $R_{dyn}$ aufgeführt. Die Ergebnisse entstammen dem jeweiligen Minimum der Arbeitspunktkurve, also dem Arbeitspunkt mit dem geringsten spezifischen elektrischen Widerstand. Die Messwerte der MFK A, B und C wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfasst. Die Messdaten des Magnetronsputtern (DC-Mode) vom planaren Target wurden als Vergleichswerte vom Fraunhofer FEP zur Verfügung gestellt. Die dynamischen Beschichtungsraten der Versuche mit dem keramischen Rohrtarget sind geringfügig höher als beim keramischen planaren Target. Im Folgenden werden die Schichteigenschaften des keramischen Rohrtargets mit dem planaren Target nach Beschichtung verglichen. Der niedrigste spezifische elektrische Widerstand insgesamt wurde beim planaren Target erzielt. Beim keramischen Rohrtarget wurde eine geringere Ladungsträgerdichte bei einer höheren Beweglichkeit der Ladungsträger beobachtet. Bezüglich des Brechungsindex gibt es kaum Unterschiede zwischen den beiden Target-Varianten. Der Extinktionskoeffizient ist bei den MFK B und C vergleichbar zum planaren Target. Bei der MFK A hingegen ist der Extinktionskoeffizient signifikant geringer und die Schicht folglich transparenter.

Tabelle 10: Vergleich der Eigenschaften von Schichten die mittels DC-Magnetronsputtern mit keramischem Rohrtarget bei unterschiedlichen MFK und mit planarem Target hergestellt wurden. Prozessdruck 0,3 Pa, Kathodenleistung 3 kW, 150 nm Schichtdicke.

| Magnetfeld-konfiguration | A | | B | | C | | DC-Mode *1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | nach Beschichtung | nach Tempern | nach Beschichtung | nach Tempern | nach Beschichtung | nach Tempern | nach Beschichtung |
| Probe | A023 | TA022 | A007 | TA006 | A038 | TA037 | |
| Target | Rohr | | | | | | planar |
| $H_{parallel}\,[kA/m]$ | 22,7 | | 28,5 | | 57,4 | | - |
| $U_{Kathode}\,[V]$ | 384 | | 352 | | 297 | | - |
| $R_{dyn}\,[nm \cdot m/min]$ | 41 | 40 | 40 | 40 | 40 | 38 | 37 |
| $\Phi(O_2)[\%]$ | 2,8 | 2,3 | 2,3 | 2,0 | 1,7 | 0,9 | 2,0 |
| $\varrho_{spez}\,[10^{-4}\,\Omega cm]$ | 6,5 | 2,6 | 7,5 | 5,7 | 8,2 | 2,8 | 5,7 |
| $n\,[10^{20}\,cm^{-3}]$ | 5,0 | 13,2 | 4,3 | 9,7 | 3,4 | 11,7 | 9,7 |
| $\mu\,[cm^2/Vs]$ | 21 | 19 | 22 | 19 | 26 | 20 | 19 |
| $n_{opt}\,@\,550\,nm$ | 2,1 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,0 | 1,9 | 2,1 |
| $k\,@\,550\,nm$ | 0,010 | 0,011 | 0,024 | 0,021 | 0,029 | 0,071 | 0,021 |

*1 Messdaten vom Fraunhofer FEP [28] zur Verfügung gestellt.

### 4.2.1 XRD-Untersuchung

In der Abbildung 24 sind XRD-Spektren von ITO-Schicht nach Beschichtung und nach Tempern der MFK A dargestellt. Die Peaks nach Beschichtung besitzen eine geringere Intensität als die Peaks nach Tempern. Folglich ist der kristalline Schichtanteil nach Beschichtung geringer als nach Tempern. Zusätzlich ist eine systematische Verschiebung der Peaks nach Beschichtung zu niedrigeren Winkeln zu erkennen. Dies deutet auf Spannung in der Schicht hin. Bei einer Verschiebung zu niedrigeren Winkeln steigt der Gitterabstand. Aus diesem Grund könnte es sich bei den Spannungen um Druckspannungen handeln. Die Peaks der Probe nach Tempern sind intensiver und scheinbar in Richtung der PDF-Sollposition (PDF, engl. „powder diffraction file“) verschoben.

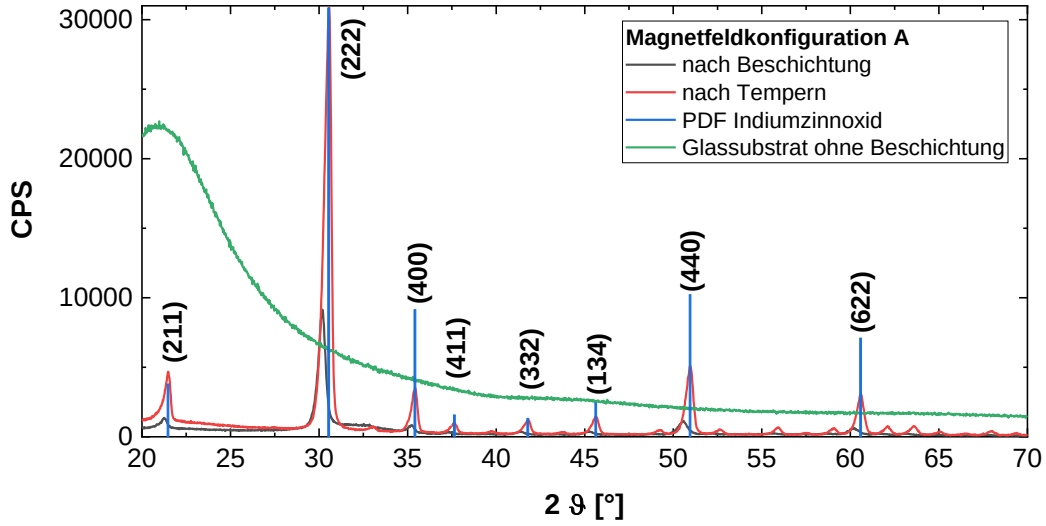


Abbildung 24: XRD-Spektrum von ITO-Schichten, Glanzwinkel 1 °, $Cu(K_\alpha)$-Strahlung der Wellenlänge 0,154 nm, CPS (engl. „counts per second“)

In Abbildung 25 sind die Peaks (222) und (440) vergrößert dargestellt. Dadurch wird deutlich erkennbar, dass die Peaks der Proben nach Tempern asymmetrisch sind. Dies könnte auf einen Peaküberlagerung hindeutet. Eine mögliche Interpretation ist, dass Schichtanteile mit Spannungen durch den Temperprozess nur im geringen Maße relaxierten, amorphe Schichtanteile durch den Temperprozess aber mit geringen Spannungen kristallisieren konnten. Folglich würde es sich nicht um eine Verschiebung zur Sollposition handeln, sondern um die Ausbildung eines Doppelpeaks mit mindestens zwei unterschiedlichen kristallinen Schichtanteilen.

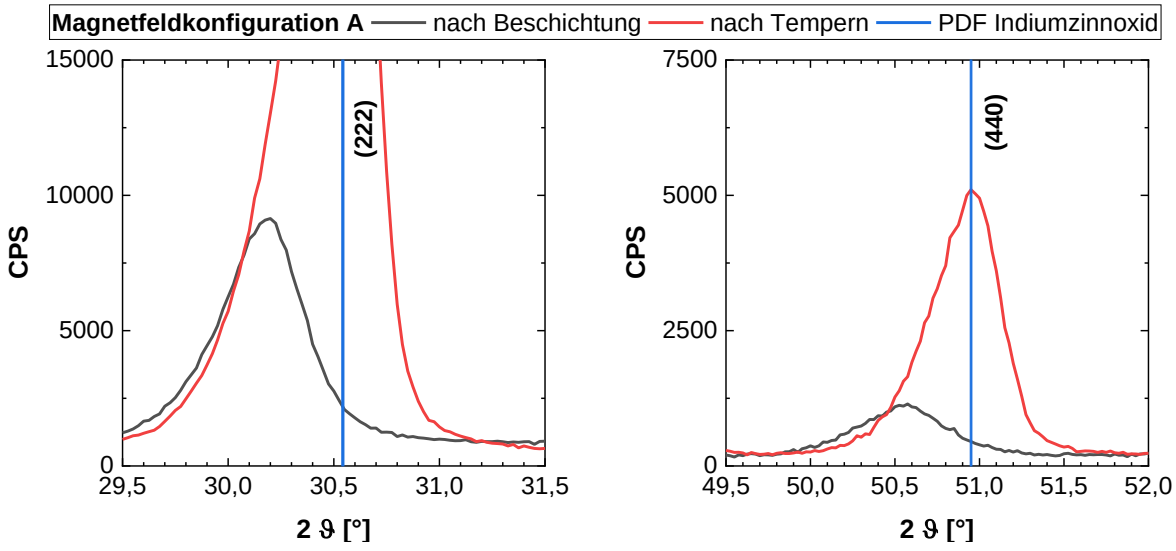


Abbildung 25: Peaklage (222) und (440) der XRD-Spektren der untersuchten ITO-Schichten

### 4.2.2 Elektrische Eigenschaften

In Abbildung 26 wird der Einfluss des Sauerstoffflusses auf den spezifischen elektrischen Widerstand der untersuchten ITO-Schichten dargestellt. Wie in Abschnitt 3.3 diskutiert, wird bei der Variation der Sauerstoffflusses bezüglich des spezifischen elektrischen Widerstandes zwischen einem metallischen und einem oxidischen Ast unterschieden. Von der MFK A zu C verschiebt sich das Minimum des spezifischen elektrischen Widerstands zu niedrigeren Sauerstoffflüssen und die Steilheit der Flanken nimmt ab. Der niedrigste spezifische elektrische Widerstand insgesamt wurde nach dem Tempern bei der MFK A ermittelt. Im Vergleich zu den Proben nach der Beschichtung verschieben sich die Minima durch den Temperprozess zu niedrigeren Sauerstoffflüssen.

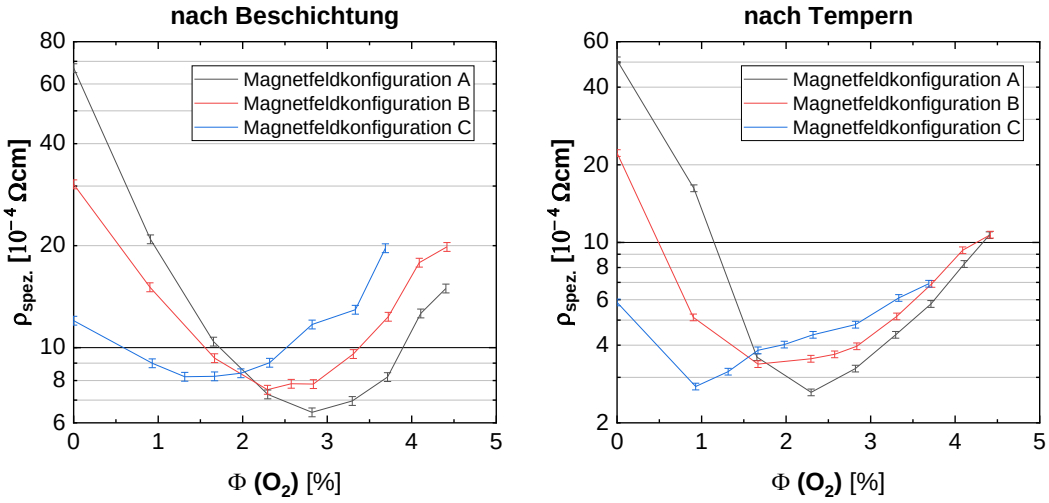


Abbildung 26: Einfluss des Sauerstoffflusses auf den spezifischen elektrischen Widerstand, mit Fehlerbalken

In Abbildung 27 wird die Beweglichkeit der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte bei steigendem Sauerstofffluss dargestellt. Mit steigendem Sauerstofffluss steigt die Beweglichkeit zunächst bei nahezu konstanter Ladungsträgerdichte an. Bei einer weiteren Steigerung des Sauerstoffflusses sinkt die Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig kaum veränderter bzw. absinkender Beweglichkeit. Durch den Temperprozess sind höhere Ladungsträgerdichten zu beobachten. Bei den MFK A und B sank nach dem Tempern die Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Dahingegen wurde bei MFK C bei steigender Ladungsträgerdichte ein Anstieg der Beweglichkeit beobachtet. Im oxidischen Bereich konnte für MFK C eine maximale Beweglichkeit von etwa 30 cm²/Vs gemessen werden.

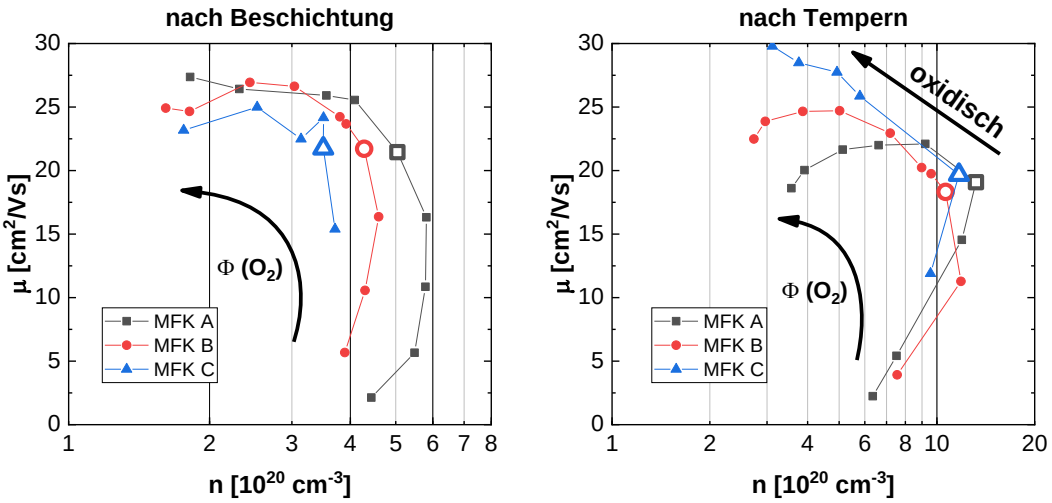


Abbildung 27: Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration, weißflächige Symbole markieren Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes

### 4.2.3 Optischen Eigenschaften

In Abbildung 28 ist der Einfluss des Sauerstoffflusses auf den Brechungsindex der ITO-Schichten für eine Wellenlänge von 550 nm dargestellt. Die Werte liegen im Bereich zwischen 1,8 und 2,3. Dieser Wertebereich steht im Einklang mit Literaturwerten. In der Publikation von H. Kim et al. [43, S. 6456] wurden Brechungsindizes von etwa 1,8 bis 2,2 für ITO-Schichten beschrieben.

Im Bereich von 1 % bis 3 % Sauerstoffffluss wurde ein Brechungsindex-Minimum bei allen drei MFK gemessen. Nach dem Tempern verschob sich das jeweilige Minimum zu niedrigeren Werten. Bei vorangegangenen Untersuchungen (DC-Sputtern, planares Target) am Fraunhofer FEP wurde ein kontinuierlicher Abfall des Brechungsindex bei steigendem Sauerstoffffluss beobachtet. Somit weichen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte des Brechungsindex von der Erwartung ab. Deswegen wurden die Ergebnisse des Simplex-Fit im Minimum des Brechungsindex nach Tempern näher betrachtet. Es wurden Abweichungen der Modellberechnung zum gemessenen Spektrum beobachtet, die bei inhomogenen Schichten typischerweise auftreten können. Eine höhere Messunsicherheit könnte die Folge sein.

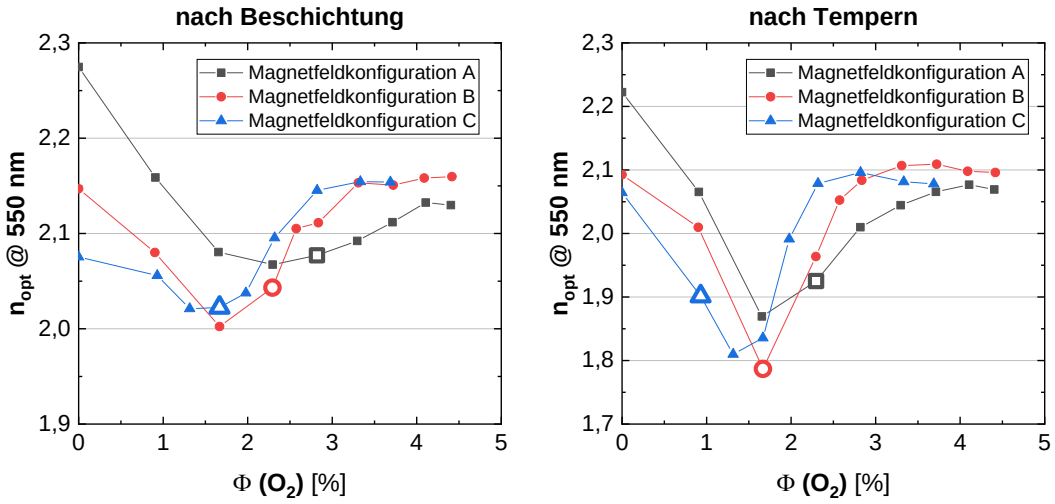


Abbildung 28: Brechungsindex in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses, weißflächige Symbole markieren Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes

In Abbildung 29 ist der Einfluss des Sauerstoffflusses auf den Extinktionskoeffizienten und den spezifischen elektrischen Widerstand dargestellt. Der Extinktionskoeffizient wurde für die Wellenlänge 550 nm ermittelt. Die Schichten der MFK A wiesen den niedrigsten Extinktionskoeffizienten bei gleichzeitig niedrigem spezifischem elektrischem Widerstand auf. Durch den Temperprozess erhöhte sich der Extinktionskoeffizient bei den MFK A und B geringfügig, wohingegen sich der Extinktionskoeffizient bei der MFK C verringert. Allgemein wurde beobachtet, dass bei steigendem Sauerstoffffluss der Extinktionskoeffizient abfällt und die Schicht somit transparenter wird. Dies stimmt mit den Ergebnissen (DC-Sputtern, planares Target) vorangegangener Untersuchungen am Fraunhofer FEP überein.

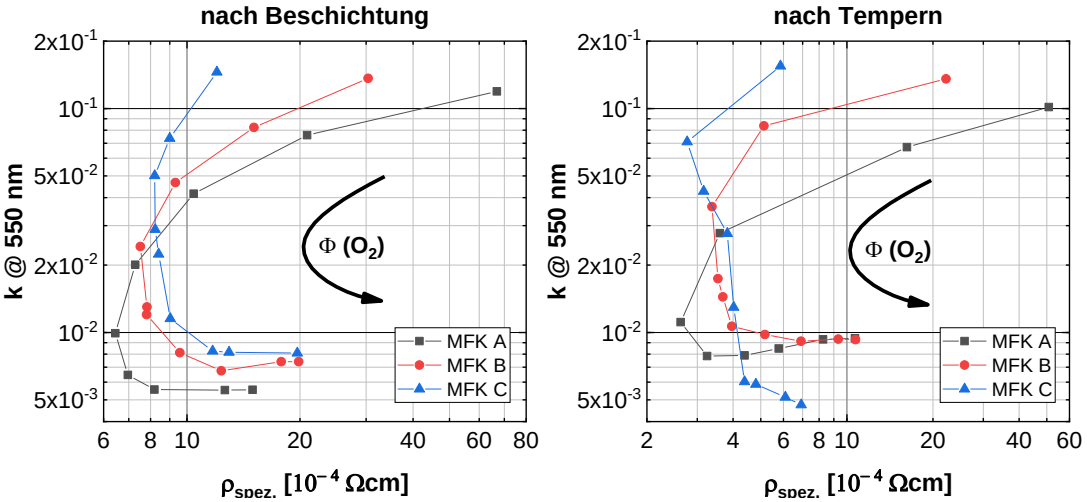


Abbildung 29: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands

### 4.2.4 Einfluss des Bewegungsregimes

Es wurden zwei unterschiedliche Substratbewegungen untersucht: eine Vorbeifahrt und eine vierfache Vorbeifahrt bei vierfacher Fahrtgeschwindigkeit. Die Fahrtgeschwindigkeit betrug bei einer Vorbeifahrt 0,24 bis 0,28 m/min und bei vier Vorbeifahrten 0,96 bis 1,12 m/min. In Abbildung 30 und in Abbildung 31 wird der Einfluss der Fahrtgeschwindigkeit und Anzahl der Vorbeifahrten auf die elektrischen und optischen Schichteigenschaften dargestellt. Untersucht wurden die MFK A und C. Die Schichtdicke der Proben mit einmaliger und viermaliger Vorbeifahrt unterschied sich um weniger als 1 % und lag somit im Bereich der Messunsicherheit. Im Mittel sank der spezifische elektrische Widerstand um etwa 16 % bei viermaliger Vorbeifahrt und der Extinktionskoeffizient stieg um etwa 10 % an. Bezüglich der Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit war nach dem Tempern kaum ein Unterschied zwischen den Proben festzustellen. Bei den Proben nach Beschichtung wurde ein Anstieg der Beweglichkeit bei höheren Sauerstoffflüssen beobachtet.

Die Beobachtung, dass der spezifische elektrische Widerstand niedriger und der Extinktionskoeffizient höher bei viermaliger Vorbeifahrt ist, könnte im Zusammenhang mit einer veränderten Schichtstruktur stehen. Es könnte sich ein Mehrschichtsystem mit einem höheren amorphen Schichtanteil ausbilden. Eine XRD-Untersuchung der Proben könnte hierbei Aufschluss gewähren.

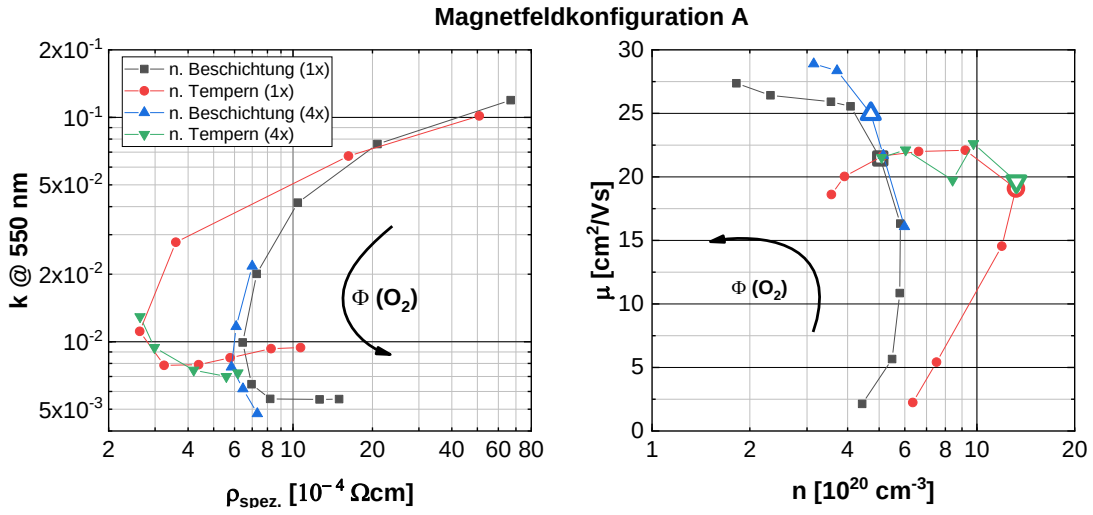


Abbildung 30: Einfluss des Bewegungsregimes auf optische und elektrische Eigenschaften, weißflächige Symbole markieren Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes

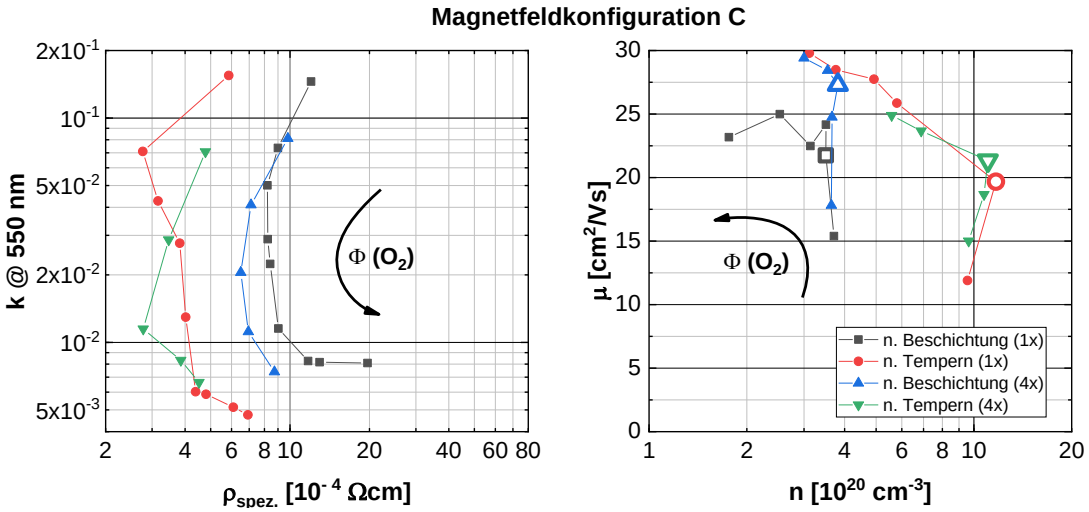


Abbildung 31: Einfluss des Bewegungsregimes auf optische und elektrische Eigenschaften, weißflächige Symbole markieren Minimum des spezifischen elektrischen Widerstandes

Aus der Untersuchung des Einflusses der MFK auf die Schichteigenschaften wurden folgende Schlüsse gezogen:

- Der spezifische elektrische Widerstand ist beim untersuchten keramischen Rohrtarget bei sonst gleichen Beschichtungsbedingungen höher als beim zu Vergleichszwecken herangezogenen planaren Target. Die weiteren elektrischen und optischen Schichteigenschaften sind vergleichbar.
- Der niedrigste spezifische elektrische Widerstand unter Nutzung des keramischen Rohrtargets wurde bei der MFK A beobachtet.
- Die höchsten Beweglichkeiten der Ladungsträger wurden bei hohen Sauerstoffflüssen (oxidischer Ast) gemessen und konnte beim planaren Target ebenfalls beobachtet werden.
- Bei steigendem Sauerstoffffluss sinkt der Extinktionskoeffizient und die Schichten werden folglich transparenter. Dieser Trend konnte beim planaren Target ebenfalls beobachtet werden.
- Durch Änderung des Bewegungsregimes konnten bei höheren Sauerstoffflüssen niedrigere spezifische elektrische Widerstände bei steigender Beweglichkeit der Ladungsträger beobachtet werden. Gleichzeitig sinkt das Transmissionsvermögen der Schichten.
- Auf der Grundlage von XRD-Untersuchungen könnten die Schichten der Proben nach Beschichtung Druckspannungen aufweisen. Durch den Temperschritt konnten vormals amorphe Schichtanteile kristallisieren und dies mit großer Wahrscheinlichkeit nur mit geringen Schichtspannungen.

## 4.3 Eigenschaften großflächiger Beschichtungen

Die Inline-Beschichtungsanlage (ILA900) ermöglicht Beschichtungen im industriellen Maßstab. Es wurden zwei großflächige Proben mit den Maßen 1150 mm x 600 mm x 3 mm beschichtet. Dafür wurde die MFK B benutzt. Eine der Proben wurde bei 350 °C zehn Minuten im Vakuum getempert.

In Abschnitt 4.1.2 wurde bereits beschrieben, dass sich für MFK B ein homogener Schichtdickenbereich von 400 mm ergibt. Die Mitte ist um + 100 mm verschoben. Da der homogene Schichtdickenbereich interessant für die großflächige Beschichtung ist, wird nur dieser im Folgenden betrachtet. Als Bezugspunkt (±0) wurde die Mitte des homogenen Bereiches gewählt.

### 4.3.1 Schichtdickenverteilung

In Abbildung 32 ist die Schichtdickenverteilung nach der Beschichtung und nach dem Tempern dargestellt. Die Schichtdicke fällt im unteren Teil des homogenen Bereiches stärker ab als im oberen. Die Schichtdicke der getemperten Probe liegt in großen Bereichen der Probe etwas unterhalb der Schichtdicke der unbehandelten Probe. Eine Reduzierung der Schichtdicke in Folge eines Kristallisationsprozesses um wenige Nanometer ist bei einer Schichtdicke von etwa 150 nm denkbar. Die Abweichung der Schichtdicke zwischen den großflächigen Proben nach der Beschichtung und nach dem Tempern könnte aber auch durch zufällige Schwankungen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beschichtungsprozessen verursacht werden, denn die Abweichungen befinden sich teilweise in der Größenordnung der Messunsicherheit. Da der Temperprozess im Vakuum bei Drücken von etwa 0,03 - 0,04 Pa durchgeführt wurde, kann der Einfluss einer nachträglichen Oxidation der Schicht während des Temperns als vernachlässigbar eingestuft werden.

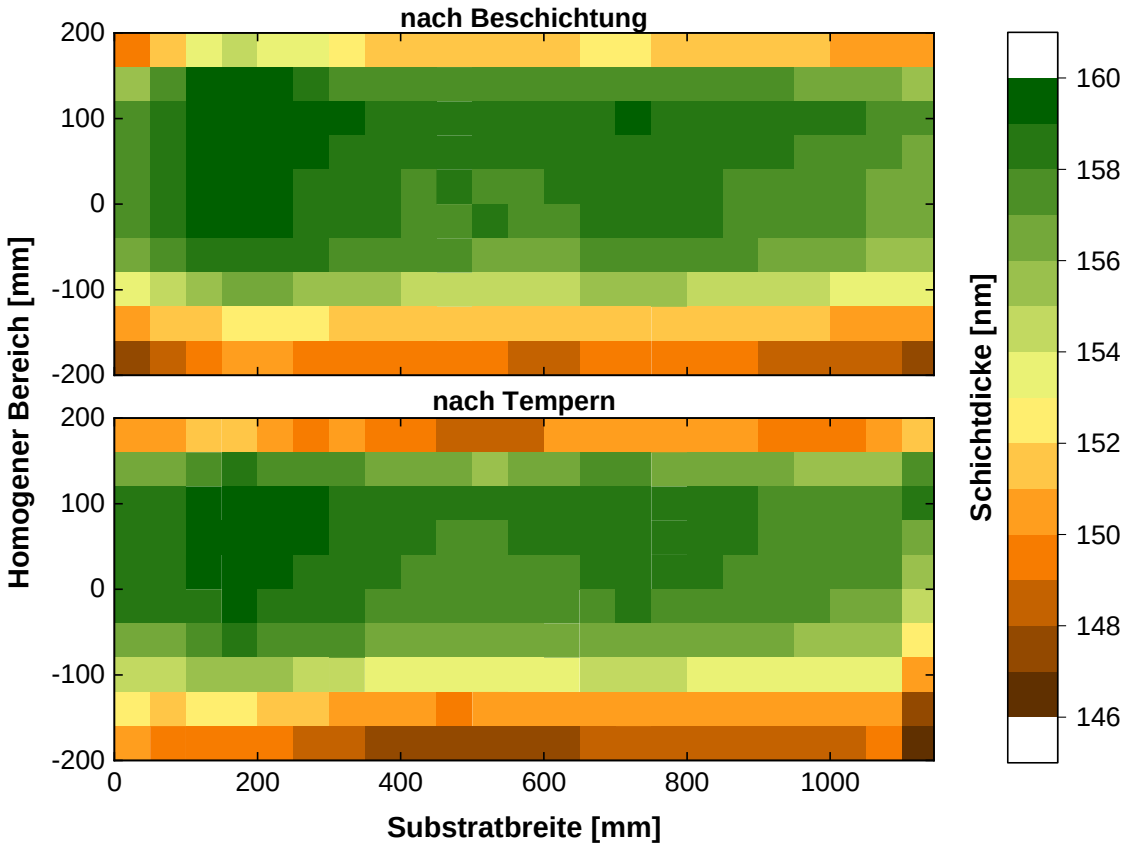


Abbildung 32: Flächige Schichtdickenverteilung nach Beschichtung und nach Tempern

### 4.3.2 Spezifischer elektrischer Widerstand

#### Im beschichteten Zustand

Die Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes nach der Beschichtung wird in Abbildung 33 dargestellt. Im mittleren Bereich ist die Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstands relativ homogen. Dieser Bereich ist nach links und oben verschoben und die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands sind in diesem Bereich höher als am Rand. Die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands in den Randbereichen sind vergleichbar mit den Kleinproben ($7{,}8 \cdot 10^{-4}$ Ωcm).

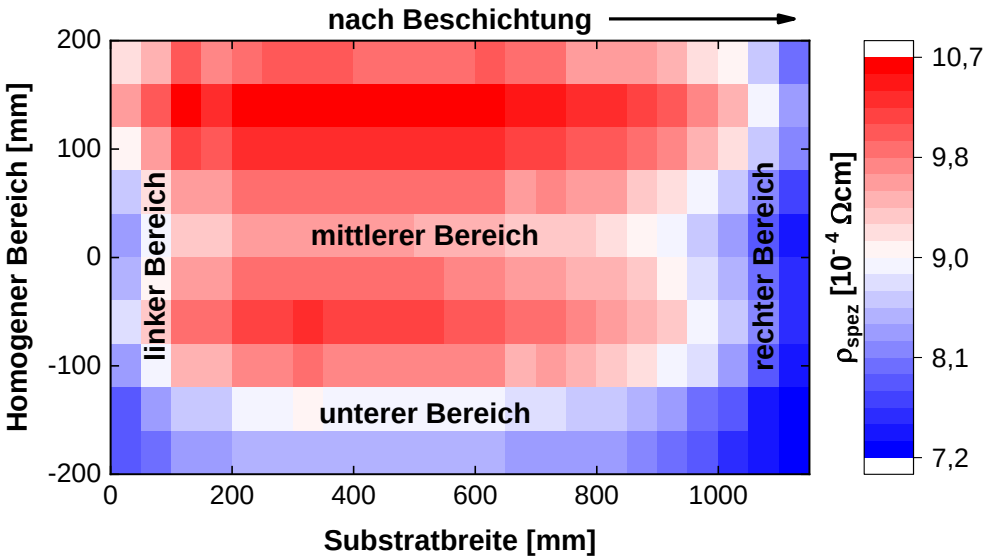


Abbildung 33: Flächige Betrachtung der Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes im homogenen Bereich nach Beschichtung; der Pfeil zeigt die Substratbewegung

In Abschnitt 4.2 wurde der prinzipielle Zusammenhang beschrieben, dass bei steigendem Sauerstofffluss der Extinktionskoeffizient sinkt. Im mittleren Bereich der großflächigen Probe wurde ein niedrigerer Extinktionskoeffizient als an den linken, rechten und unteren Randbereichen gemessen. Das legt die Vermutung nahe, dass die Randbereiche mit weniger Sauerstoff versorgt wurden.

Wie im Abschnitt 3.1.1 bereits diskutiert, könnten im unteren Bereich der Probe veränderte Strömungsverhältnisse aufgrund der Endblöcke herrschen. Der rechte Bereich stellt den Einfahr- und der linke Bereich den Ausfahrbereich des Substrates dar. Der Prozessgasfluss wurde durch eine Druckmessröhre reguliert. Bei der Vorbeifahrt des Transportwagens können sich die Druckverhältnisse im Bereich der großen Turbomolekularpumpe (Abbildung 9) ändern. Dieser Effekt wird durch eine Nachregelung des Prozessgasflusses verringert. Es besteht die Möglichkeit, dass während der Einfahrt- und Ausfahrt die Regelung des Prozessgasflusses zu langsam erfolgt. Im mittleren Bereich des Substrates wird der Prozessgasfluss vermutlich nur wenig beeinflusst und es herrschen nahezu statische Verhältnisse.

Der Extinktionskoeffizient der Kleinproben (48x48) mm² war bei gleichen Prozessparametern im Vergleich höher. Das deutet auf eine geringere Sauerstoffkonzentration in der ITO-Schicht der Kleinproben hin. Bei gleichen Prozessparametern unterscheidet sich somit die Sauerstoffkonzentration in der ITO-Schicht bei klein- und großflächiger Beschichtung. Eine mögliche Interpretation könnte ein verändertes Aspektverhältnis zwischen isolierendem Substrat und dem leitfähigen Transportwagen bei großflächiger Beschichtung sein. Dies

könnte die Plasmaeinflusszone verändern und zu den beobachteten Schichtveränderungen führen.

### Im getemperten Zustand

In Abbildung 34 ist die Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes nach dem Tempern dargestellt. Die Farbskalierung unterscheidet sich von Abbildung 33. Ein Bereich homogener Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes befindet sich im mittigen, unteren Teil des Substrates. Über die komplette Breite des Substrates wurden im Bereich von 120 mm bis 200 mm die höchsten spezifischen elektrischen Widerstände gemessen. Bei gleichem Sauerstoffffluss wurde nach dem Tempern ein spezifischer elektrischer Widerstand von $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ Ωcm bei den Kleinproben (48x48) mm² gemessen.

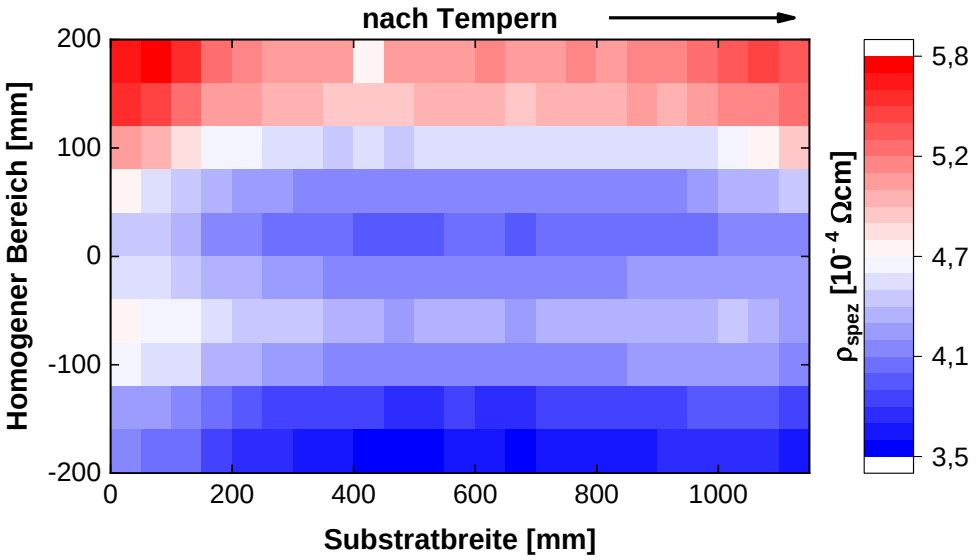


Abbildung 34: Flächige Betrachtung der Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes im homogenen Bereich nach dem Tempern; Der Pfeil zeigt die Substratbewegung

In Abbildung 35 wird die prozentuale Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch den Temperschritt dargestellt. Im mittleren Bereich wurde der spezifische elektrische Widerstand um etwa 50 % bis 60 % reduziert. Im linken, rechten und oberen Randbereich betrug die Änderung 30 % bis 40 %. Dies entspricht der Erwartung im Vorfeld, dass eine flächige Reduzierung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Tempern erzielt werden kann. Als Ursache wird von Fortunato et al. [23, S. 166-168] eine lokale Umlagerung von metallischen Ionen innerhalb von amorphen oder teilkristallinen Schichten beschrieben.

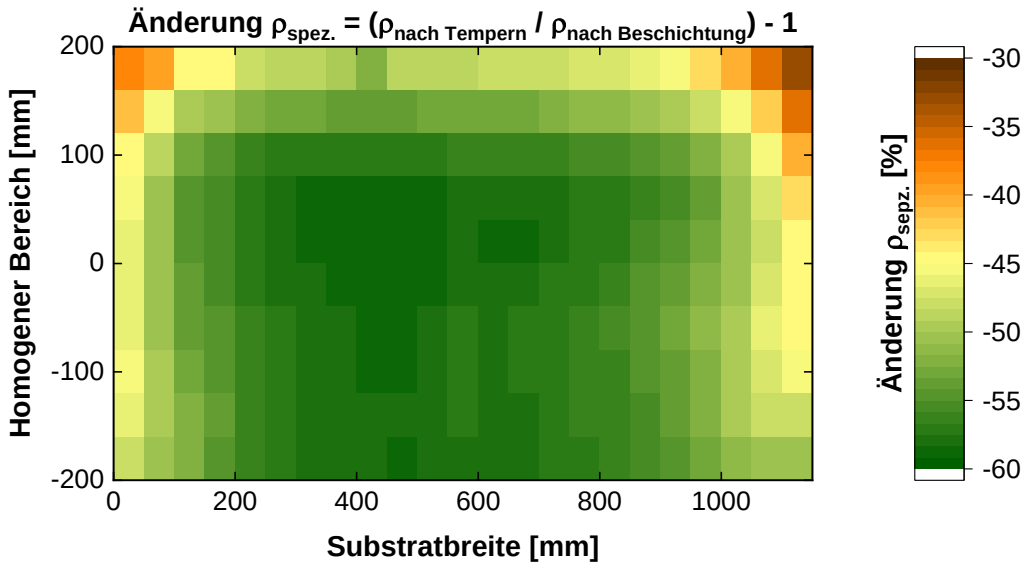


Abbildung 35: Prozentuale Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes durch Tempern

Es wurde eine prozentuale Abweichung des spezifischen elektrischen Widerstandes von ± 20 % nach der Beschichtung und ± 25 % nach dem Tempern im homogenen Schichtbereich vom arithmetischen Mittelwert festgestellt. Es besteht die Möglichkeit, dass durch eine längere Temperdauer als zehn Minuten eine geringere prozentuale Abweichung erzielt werden könnte.

Von Carreri et al. [44, S. 67] wurden Versuche mit ITO-Schichten mit höheren Temperaturen beim Tempern durchgeführt. Oberhalb von 350 °C haben sie einen signifikant niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand festgestellt. Eine Erhöhung der Temperatur beim Tempern könnte demnach auch zu geringeren prozentualen Abweichungen führen.

Durch die Untersuchungen der großflächigen Beschichtung wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Eine großflächige Beschichtung über eine Höhe von 400 mm bei einer prozentualen Abweichung der Schichtdicke von ± 5 % ist mit der MFK B möglich.
- Die Sauerstoffversorgung am Rand des großflächigen Substrates unterscheidet sich vom mittleren Bereich.
- Eine flächige Reduzierung des spezifischen elektrischen Widerstands wurde durch Tempern erreicht.
- Die Streuung des spezifischen elektrischen Widerstands ist nach dem Tempern höher als vorher.

## 4.4 Reproduzierbarkeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Reproduzierbarkeit einer Beschichtung untersucht. Für die Untersuchung wurde MFK C und ein Sauerstofffluss von 2,8 % verwendet. In Abbildung 36 werden die Ergebnisse der mehrfach durchgeführten Beschichtung bezüglich der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstandes dargestellt. Aufgrund der Lage dieses Arbeitspunktes im oxidischen Bereich der Arbeitspunktkurve (siehe Abschnitt 3.3) führen geringfügige Änderungen im Sauerstofffluss zu großen Veränderungen des spezifischen elektrischen Widerstands. Eine kritische Betrachtung der Reproduzierbarkeit wird dadurch möglich.

Die Proben 1 bis 5 wurden innerhalb eines Versuchsdurchlaufes bei konstanten Prozessparametern beschichtet. Bei Probe Nummer 1 wurde das Aufwärmen (Abschnitt 3.3) der Beschichtungsanlage ausgelassen. Im Vergleich zu den Proben nach Aufwärmen der Anlage wurde ein niedrigerer spezifischer elektrischer Widerstand bei unveränderter Schichtdicke gemessen.

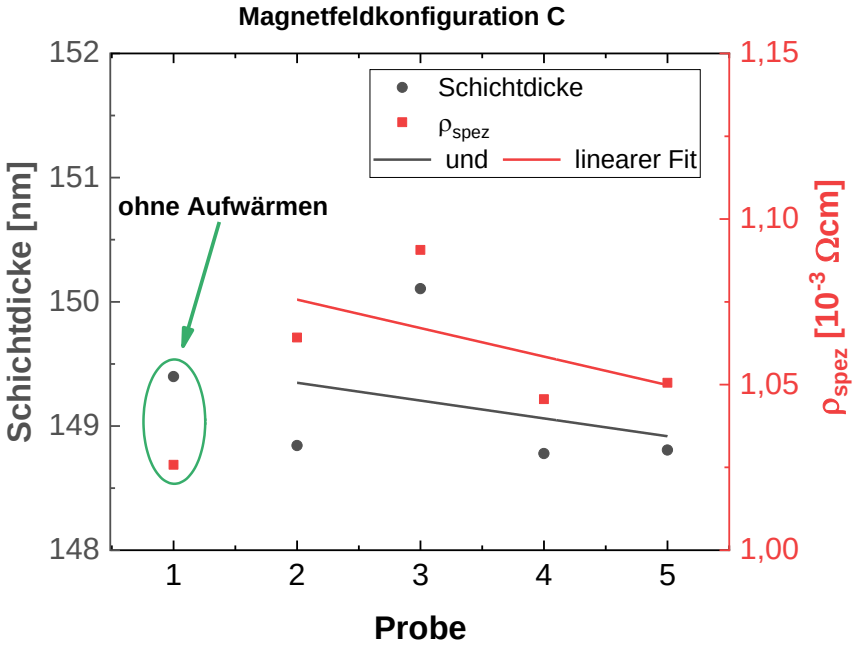


Abbildung 36: Streuung der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstands bei Reproduktionsmessungen

Die Abweichungen der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstandes (Tabelle 11) decken sich mit der Datenlage und den Erfahrungen des Fraunhofer FEP hinsichtlich Reproduzierbarkeit.

Die Abweichungen sind gering und bewegen sich in der Größenordnung der Messunsicherheit. Eine reproduzierbare und vergleichbare Beschichtung ist somit gegeben.

Tabelle 11: Streuung der Schichtdicke und des spezifischen elektrischen Widerstands bei Reproduktionsmessungen

| | Anzahl | Mittelwert | Standardabweichung |
|---|---|---|---|
| Schichtdicke [nm] | 4 | 149,14 | 0,65 |
| $\varrho_{spez}$ [$10^{-4}$ Ωcm] | 4 | 10,63 | 0,20 |

# 5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Bachelorarbeit wurden ein ITO-Rohrkathodensystem zur Beschichtung mittels DC-Magnetronsputtern im unipolaren Betrieb charakterisiert. Der Beschichtungsprozess verlief stabil und reproduzierbar. Die Anzahl der verhinderten Bogenentladungen war gering und variierte je nach MFK zwischen 5 $min^{-1}$ bis 13 $min^{-1}$. Der Einfluss der magnetischen Feldstärke, der Transportgeschwindigkeit und des Temperns auf die elektrischen und optischen Schichteigenschaften wurden für kleine und großflächige Beschichtungen untersucht. Bei den Schichten handelt es sich um 150 nm ITO. Auf die in der Motivation genannten Fragen konnten folgende Antworten gefunden werden:

1. Für den spezifischen elektrischen Widerstand wurde eine typische Arbeitspunktkurve beobachtet mit einem Minimum zwischen 1,7 % und 2,3 % Sauerstofffluss (nach Beschichtung) in Abhängigkeit von der verwendeten MFK. Der niedrigste spezifische elektrische Widerstand nach Beschichtung und nach Tempern wurde bei der geringsten magnetischen Feldstärke (MFK A) beobachtet. Durch Erhöhung des Sauerstoffflusses wurden die ITO-Schichten transparenter und der Brechungsindex nahm ab. Der niedrigste Extinktionskoeffizient nach Beschichtung wurde ebenfalls bei MFK A beobachtet.

2. Durch eine vierfache Transportgeschwindigkeit bei viermaliger Vorbeifahrt konnten die elektrischen und optischen Schichteigenschaften beeinflusst werden. Der spezifische elektrische Widerstand der ITO-Schichten wurde reduziert bei einem steigenden Extinktionskoeffizienten. Es wurde eine leicht erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger bei höheren Sauerstoffflüssen beobachtet.

3. Mit dem Rohrkathodensystem kann auch bei großflächiger Beschichtung auf (1150 x 600) $mm^2$ eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung erreicht werden. Hierbei wurde mit der MFK A ein homogener Bereich von 1150 mm Breite und 520 mm Höhe beschichtet, der eine prozentuale Abweichung der Schichtdicke von weniger als 5 % aufweist. Ein Zusammenhang zwischen der axialen Ausrichtung der MFK und der Schichtdickenverteilung wurden nachgewiesen. Die Untersuchung der Schichtdickenverteilung führte zu der Vermutung, dass die Endblöcke der Rohrkathode die Strömungsverhältnisse im unteren Bereich des Substrats beeinflussen und damit auch die Schichtdickenverteilung.

4. Durch einen Temperschritt im Vakuum konnten die elektrischen und optischen Schichteigenschaften beeinflusst werden. Der spezifische elektrische Widerstand sank und der Extinktionskoeffizient stieg nach dem Tempern an. Durch XRD-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass amorphe Schichtanteile kristallisieren konnten. Bei der großflächigen Beschichtung wurde nach dem Tempern eine höhere Streuung des spezifischen elektrischen Schichtwiderstandes beobachtet als vorher.

## Ausblick

Die Schichtabscheidung von einer Rohrkathode ist hinsichtlich der Ausnutzung des Targetmaterials effektiver als von einem planaren Target. Die Versuche der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass ITO-Schichten mit nahezu vergleichbaren elektrischen und optischen Eigenschaften zum Magnetronsputtern vom planaren Target abgeschieden werden können.

Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte eine Verringerung der axialen Schieflage der MFK sein und deren Einfluss im bipolaren Kathodenbetrieb untersucht werden. Die These, dass die Endblöcke im unteren Bereich der Rohrkathode die Strömungsverhältnisse beeinflussen, sollte überprüft werden. Eine Kompensation dieses Effekts durch Änderungen am Gaseinlass steht zur Diskussion und könnte untersucht werden.

Die Schichten mit dem niedrigsten spezifischen elektrischen Widerstand wurden mit der MFK, welche die geringste magnetische Feldstärke hat, erreicht. Die Ursache hierfür wurde im Rahmen der vorliegenden Bachelorarbeit nicht untersucht und könnte in zukünftigen Projekten thematisiert werden. Ob sich ein anderes Verhalten bei einer gesteigerten Kathodenleistung einstellt, ist ebenfalls von Interesse.

Durch Änderungen der Transportgeschwindigkeit und der Substratbewegung konnten die elektrischen und optischen Schichteigenschaften beeinflussen werden. Dies könnte eine potentielle Stellschraube zur Anpassung der Schichteigenschaften darstellen und sollte untersucht werden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Sauerstofffluss für einen minimalen spezifischen elektrischen Widerstand bei großflächiger Beschichtung im Vergleich zu kleinen Proben verschieden ist. Als möglicher Einflussfaktor steht ein verändertes Aspektverhältnis zwischen leitfähigem Transportwagen und isolierendem Glassubstrat zur Diskussion. Dies könnte Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein.

Nach dem Tempern ist die Streuung des spezifischen elektrischen Widerstandes höher als vorher. Untersuchungen zur Verbesserung des Temperprozesses hinsichtlich Temperatur und Dauer scheinen geboten und könnten in zukünftigen Projekten realisiert werden.

Die Bestimmung des Brechungsindex durch Modellrechnung mit der Software CODE kann durch inhomogene Schichten an Güte verlieren. Die Messung des Transmissions- und Reflexionsvermögens aus verschiedenen Winkeln könnte durch eine Erhöhung der Randbedingungen den Einfluss reduzieren. Eine Überprüfung könnte in zukünftige Untersuchungen erfolgen.

## Literatur


[1] Fraunhofer ISI, *Weltweiter Bedarf an Indium für ausgewählte Zukuntfstechnologien in den Jahren 2013 und 2035.* [Online] Verfügbar unter: https://de.statista.com/statistik/daten/studie/586735/umfrage/indiumnachfrage-ausgewaehlter-zukunftstechnologien-weltweit/. Zugriff am: Feb. 14 2019.

[2] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *160 Millionen LCD-Fernseher könnten mit Indium aus Bergwerkschlamm produziert werden.* [Online] Verfügbar unter: https://www.bmbf.de/de/160-millionen-lcd-fernseher-koennten-mit-indium-aus-bergwerkschlamm-produziert-werden-5546.html. Zugriff am: Feb. 14 2019.

[3] G. Kienel, K. Röll und U. Behringer, Hg., *Vakuumbeschichtung 2: Verfahren und Anlagen*. Düsseldorf: VDI-Verl., 1995.

[4] F. Hartmut, G. Kienel und H. F. Döbele, Hg., *Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*. Düsseldorf: VDI-Verl., 1995.

[5] M. Kaufmann, *Plasmaphysik und Fusionsforschung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.

[6] B. Heimke, „RF- überlagertes DC-Sputtern von transparenten leitfähigen Oxiden“. Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, TU Chemnitz, Chemnitz, 2012.

[7] K. Jousten und M. Wutz, Hg., *Wutz Handbuch Vakuumtechnik,* 11. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2013.

[8] G. Janzen, *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*. Heidelberg: Hüthig, 1992.

[9] U. Stroth, *Plasmaphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018.

[10] J. R. Roth, *Industrial plasma engineering: Vol. 2: Applications to nonthermal plasma processing*. Bristol: Institute of Physics Pub, 2001.

[11] M. Köhler, *Nanotechnologie: Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

[12] H. J. Gläser, *Dünnfilmtechnologie auf Flachglas*. Schorndorf: Hofmann, 1999.

[13] G. Franz, *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen: Beschichten und Strukturieren in der Mikrotechnik,* 2. Aufl. Berlin: Springer, 1994.

[14] M. Schulze, „Physikalische Vorgänge in gepulsten Magnetronentladungen“. Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Otto-von-Guericke, Magdeburg, 2001.

[15] B. Window und N. Savvides, „Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Jg. 4, Nr. 2, S. 196–202, 1986.

[16] J. Hüpkes, *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2005. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2006.

[17] J. Albers, *Grundlagen integrierter Schaltungen: Bauelemente und Mikrostrukturierung,* 2. Aufl. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2010.

[18] T. Fauster, *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. München: De Gruyter, 2013.

[19] J. A. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Jg. 11, Nr. 4, S. 666–670, 1974.

[20] G. C. E. Jost, *Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2013. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2014.

[21] A. Anders, „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching“, *Thin Solid Films*, Jg. 518, Nr. 15, S. 4087–4090, 2010.

[22] David S. Ginley, Hg., *Handbook of Transparent Conductors: Chapter 5: In Based TCOs (Shigesato, Yuzo)*. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2010.

[23] A. Facchetti und T. J. Marks, Hg., *Transparent electronics: From synthesis to applications, (Sammelwerk)*. Chichester, West Sussex, U.K, Hoboken, N.J: Wiley, 2010.

[24] G. Schröder und H. Treiber, *Technische Optik: Grundlagen und Anwendungen,* 11. Aufl. Würzburg: Vogel Business Media, 2014.

[25] F. L. Pedrotti, *Optik für Ingenieure: Grundlagen; mit 28 Tabellen,* 3. Aufl. Berlin: Springer, 2005.

[26] P. Barquinha, Hg., *Transparent oxide electronics: From materials to devices*. Chichester, West Sussex, U.K: Wiley, 2012.

[27] Fraunhofer FEP, *Bildmaterial ILA 900.* Verfügbar unter: https://www.fep.fraunhofer.de/de/highlights/flexibles-glas.html. Zugriff am: Feb. 04 2019.

[28] Fraunhofer FEP, *Zur Verfügung gestellte Messdaten: Magnetfeldmessungen (A, B und C) und Schichteigenschaften von ITO mittels Magnetronsputtern (DC-Mode) vom planaren Target*.

[29] Umicore und Thin Film Products, „Analyseprotokoll Target: Indiumzinnoxid“, 2007.

[30] Fraunhofer FEP, „FEP Unipolare-Bipolare Schalteinheit: UBS-C2“. Bedienungsanleitung FEP/UBS46X-SN05-D.DOC/17.06.08, Jun. 2008.

[31] GVB GmbH - Solutions in Glass, „Datenblatt gefloatetes Borosilikatglas“.

[32] Soleras advandce coating, Hg., „Broschüre: Soleras magnetbar platform“.

[33] Prof. Dr. sc. techn. Siegfried Pfüller, *Halbleitermeßtechnik,* 1. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1976.

[34] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Hoboken, New Jersey, Piscataway, New Jersey: IEEE Press Wiley-Interscience; IEEE Xplore, 2006.

[35] L. J. van der Pauw, „A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape“, *Philips Technical Review*, Nr. 20, S. 220–224, 1958.

[36] H. Czichos, T. Saito und L. Smith, *Springer handbook of materials measurement methods*. Berlin: Springer, 2006.

[37] P. A. Tipler, G. Mosca und C. Kommer, *Physik: Für Wissenschaftler und Ingenieure,* 7. Aufl. Berlin: Springer Spektrum, 2015.

[38] D. Meschede und H. Vogel, *Gerthsen Physik,* 24. Aufl. Berlin: Springer, 2010.

[39] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker,* 2. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 2009.

[40] Voit Andreas, „Fertigstellung und Qualifizierung eines Hall-Messplatzes am Beispiel von transparenten leitfähigen Schichten“. Diplomarbeit, Physikalische Technik, Westsächsische Hochschule Zwickau, Zwickau, 2009.

[41] U. Kuckartz, S. Rädiker, T. Ebert und J. Schehl, *Statistik: Eine verständliche Einführung,* 2. Aufl. Wiesbaden: Springer VS, 2013.

[42] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, *Physik für Ingenieure,* 3. Aufl., 1989.

[43] H. Kim *et al.,* „Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 86, Nr. 11, S. 6451–6461, 1999.

[44] F. C. Carreri *et al.,* „HIPIMS ITO films from a rotating cylindrical cathode“, *Surface and Coatings Technology*, Jg. 290, S. 65–72, 2016.

# A Anhang

## A.1 Versuchsübersicht

Tabelle A.1: Übersicht über alle durchgeführten Versuche (MFK = Magnetfeldkonfiguration, 4S = Vier Spitzen-Messung, H = Hall- und Van der Pauw-Messung, S = Spektrometrie, XRD = Röntgendiffraktometrie)

| | | | | Messverfahren | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch | MFK | Vorbeifahrten | Tempern | 4S | H | S | XRD |
| A001 | B | 6 | | x | | x | |
| A002 | B | 6 | | x | | x | |
| A003 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A004 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A005 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A006 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A007 | B | 1 | x | x | x | x | x |
| A008 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A009 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A010 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A011 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A012 | B | 1 | x | x | x | x | |
| A013 | B | 1 | x | x | x | x | |
| **A014** *[1] | B | 1 | x | x | | x | |
| **A015** *[1] | B | 1 | x | x | | x | |
| A016 | B | 4 | x | x | x | x | |
| A017 | A | 6 | | x | | x | |
| A018 | A | 6 | | x | | x | |
| A019 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A020 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A021 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A022 | A | 1 | x | x | x | x | x |
| A023 | A | 1 | x | x | x | x | x |
| A024 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A025 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A026 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A027 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A028 | A | 4 | x | x | x | x | |
| A029 | A | 1 | x | x | x | x | |
| A030 | A | 4 | x | x | x | x | |
| A031 | A | 4 | x | x | x | x | |
| A032 | A | 4 | x | x | x | x | |
| A033 | A | 4 | x | x | x | x | |

*[1] großflächige Beschichtung

Fortsetzung der Tabelle A.1 von Seite „Blatt 1“.

| Versuch | MFK | Vorbeifahrten | Tempern | Messverfahren 4S | H | S | XRD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A034 | C | 6 | | x | | x | |
| A035 | C | 6 | | x | | x | |
| A036 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A037 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A038 | C | 1 | x | x | x | x | x |
| A039 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A040 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A041 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A042 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A043 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A044 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A045 | C | 1 | x | x | x | x | |
| A046 | C | 4 | x | x | x | x | |
| A047 | C | 4 | x | x | x | x | |
| A048 | C | 4 | x | x | x | x | |
| A049 | C | 4 | x | x | x | x | |
| A050 | C | 4 | x | x | x | x | |
| A051 | C | 1 | | x | | x | |
| A052 | C | 1 | | x | | x | |
| A053 | C | 1 | | x | | x | |
| A054 | C | 1 | | x | | x | |
| A055 | C | 1 | | x | | x | |
| A056 | C | 1 | | x | | x | |
| A057 | - | 1 | | | | | x |

## A.2 Alle XRD-Messungen

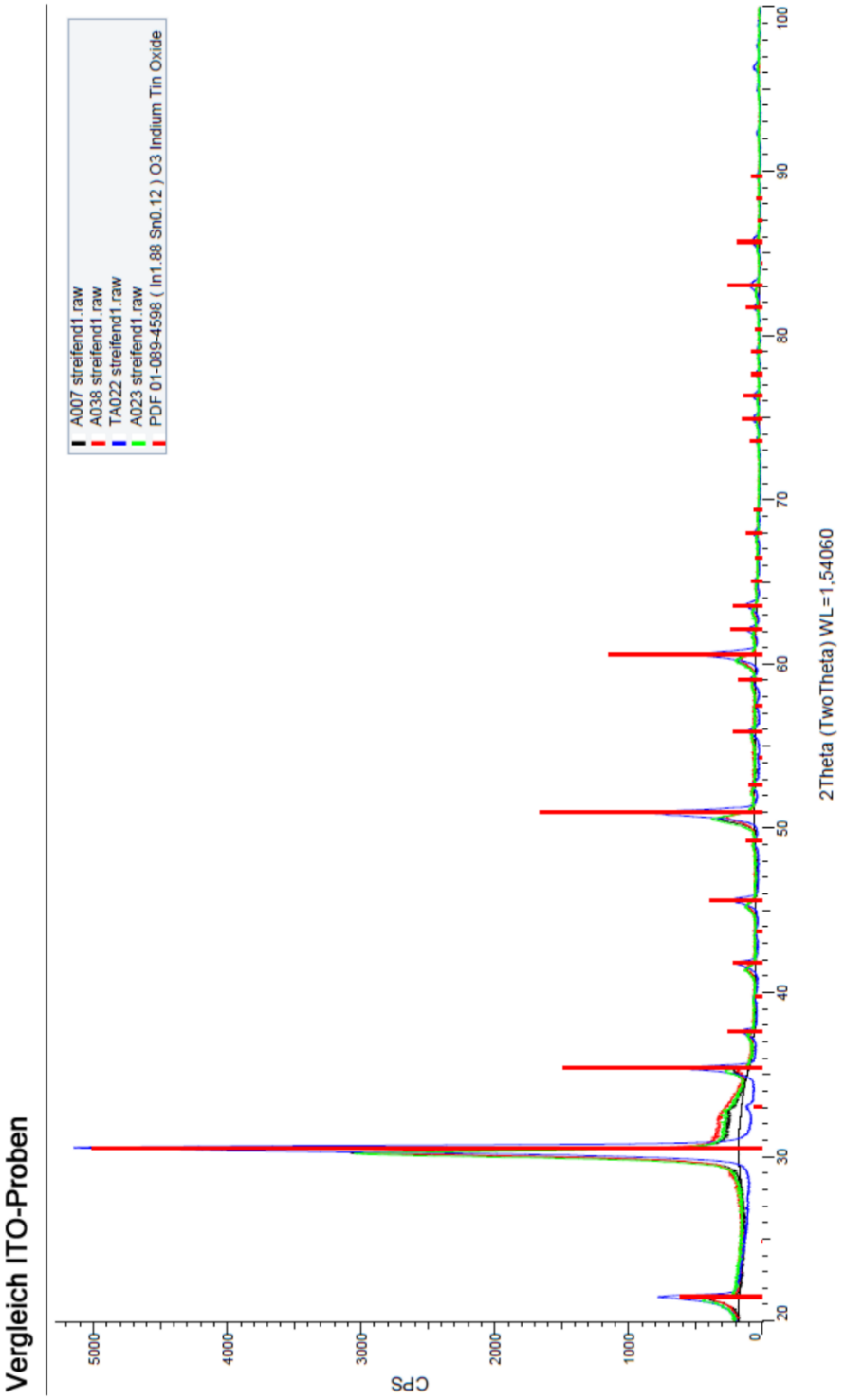


Abbildung A.1: XRD-Messung ausgewählter ITO-Schichten (150 nm), Glanzwinkel von 1 °, Detektorwinkel wurde variiert, rot eingezeichnete Balken zeigen die für ITO erwarteten Reflexe

**Pattern: PDF 01-089-4598 Radiation: 1,54060 Quality: Stern (*)**

| | |
|---|---|
| Formula | ( In1.88 Sn0.12 ) O3 |
| Name | Indium Tin Oxide |
| Name (mineral) | |
| Name (common) | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Lattice: | Kubisch | Mol. weight = | 278,1 |
| S.G.: | Ia-3 (206) | Volume [CD] = | 1039,79 |
| | | Dx = | 7,105 |
| | | Dm = | |
| | | I/Icor = | 13,020 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| a = | 10,13090 | alpha = | |
| b = | | beta = | |
| c = | | gamma = | |
| a/b = | 1,00000 | Z = | 16 |
| c/b = | 1,00000 | | |

ANX: A2X3
ICSD Collection Code: 50849
Note: Rietveld profile refinement applied
Temperature Factor: ITF
Wyckoff Sequence: e d c b (IA3-)
Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis

Struktur
Publikation: J. Solid State Chem.
Detail: volume 135, page 140 (1998)
Autoren: Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J., Roisnel, T.
Primäre Referenz
Publikation: Calculated from ICSD using POWD-12++

| | | | |
|---|---|---|---|
| Radiation: | CuKα1 | Filter: | Nicht spezifiziert |
| Wavelength: | 1,54060 | d-spacing: | |
| SS/FOM: | 999,9 (0;30) | | |

| d | 2θ | I | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,06545 | 17,494 | 3 | 2 | 0 | 0 |
| 4,13592 | 21,468 | 123 | 2 | 1 | 1 |
| 3,58181 | 24,838 | 1 | 2 | 2 | 0 |
| 2,92454 | 30,543 | 999 | 2 | 2 | 2 |
| 2,70760 | 33,057 | 13 | 1 | 2 | 3 |
| 2,53273 | 35,413 | 296 | 4 | 0 | 0 |
| 2,38788 | 37,639 | 51 | 4 | 1 | 1 |
| 2,26534 | 39,758 | 11 | 4 | 2 | 0 |
| 2,15992 | 41,787 | 43 | 3 | 3 | 2 |
| 2,06796 | 43,739 | 9 | 4 | 2 | 2 |
| 1,98683 | 45,623 | 79 | 1 | 3 | 4 |
| 1,84964 | 49,223 | 23 | 1 | 2 | 5 |
| 1,79091 | 50,950 | 331 | 4 | 4 | 0 |
| 1,73744 | 52,636 | 20 | 4 | 3 | 3 |
| 1,68848 | 54,286 | 4 | 6 | 0 | 0 |
| 1,64345 | 55,901 | 44 | 6 | 1 | 1 |
| 1,60184 | 57,486 | 10 | 0 | 2 | 6 |
| 1,56323 | 59,045 | 35 | 5 | 4 | 1 |
| 1,52729 | 60,577 | 230 | 6 | 2 | 2 |
| 1,49372 | 62,087 | 47 | 1 | 3 | 6 |
| 1,46227 | 63,577 | 43 | 4 | 4 | 4 |
| 1,43273 | 65,047 | 17 | 5 | 4 | 3 |
| 1,40490 | 66,500 | 11 | 0 | 4 | 6 |
| 1,37864 | 67,937 | 24 | 6 | 3 | 3 |
| 1,35380 | 69,360 | 13 | 6 | 4 | 2 |
| 1,28663 | 73,553 | 18 | 1 | 5 | 6 |
| 1,26636 | 74,930 | 29 | 8 | 0 | 0 |
| 1,24703 | 76,298 | 27 | 8 | 1 | 1 |
| 1,22855 | 77,658 | 16 | 8 | 2 | 0 |
| 1,21087 | 79,011 | 16 | 6 | 5 | 3 |
| 1,19394 | 80,358 | 10 | 8 | 2 | 2 |
| 1,17769 | 81,699 | 24 | 8 | 3 | 1 |
| 1,16209 | 83,036 | 51 | 6 | 6 | 2 |
| 1,14710 | 84,369 | 1 | 2 | 5 | 7 |
| 1,13267 | 85,699 | 37 | 0 | 4 | 8 |
| 1,11877 | 87,027 | 7 | 8 | 3 | 3 |
| 1,10537 | 88,353 | 8 | 2 | 4 | 8 |
| 1,09244 | 89,678 | 17 | 6 | 5 | 5 |

Abbildung A.1: Verwendete Indiumzinnoxid Referenz der PDF-Datenbank

## Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Weise noch keiner Prüfungsbehörde vor und wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

Ort, Abgabedatum Unterschrift des Verfassers