



Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme
(ehemals Max-Planck-Institut für Metallforschung)
Stuttgart

Keimbildung und Wachstum metallischer Whisker

Lisa Weissmayer

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 245
April 2013

Keimbildung und Wachstum metallischer Whisker

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Lisa Weissmayer geb. Hofacker
aus Celle

Hauptberichter:	Prof. Dr. H.P. Strunk
Mitberichter:	Prof. Dr. Ir. E.J. Mittemeijer
Tag der mündlichen Prüfung:	26. April 2013

INSTITUT FÜR MATERIALWISSENSCHAFT
DER UNIVERSITÄT STUTTGART
und
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR INTELLIGENTE SYSTEME STUTTGART

Stuttgart, März 2013

Für
Michael

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2010 bis März 2013 am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart und dem Institut für Materialwissenschaft der Universität Stuttgart durchgeführt.

Zunächst möchte ich mich bei einer Reihe geschätzter Persönlichkeiten bedanken, die zum Gelingen meiner Promotionsarbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. H.P. Strunk danke ich für die Möglichkeit der Promotion und die Übernahme des Hauptberichts. Vielen Dank auch an Prof. Dr. Ir. E.J. Mittemeijer für die Übernahme des Mitberichts und Prof. Dr. F. Gießelmann für den Vorsitz des Promotionsausschusses.

Weiterhin gilt mein herzlicher Dank an dieser Stelle Prof. Dr. H.P. Strunk und Dr. Gunther Richter, die es mir ermöglichten, dieses interessante Thema in ihren Gruppen zu bearbeiten. Ihr stetiges Interesse an meiner Arbeit und die sehr gute fachliche Betreuung mit zahlreichen anregenden Diskussionen und wertvollen Ideen haben mich stets weitergebracht und unterstützt.

Allen Mitarbeitern des Dünnschichtlabors des Max-Planck-Instituts für Intelligente Systeme danke ich für das angenehme Arbeitsklima sowie die zielführenden Diskussionen während des Mittagessens und die kontinuierliche Versorgung mit Süßigkeiten. Mein besonderer Dank geht an Reinhard Völker für die vielen gesputterten Schichten und Ilse Lakemeyer für die Herstellung zahlreicher Proben in der MBE. Sehr hilfreich waren auch immer wieder interessante Diskussionen mit Christian Kappel und Wenting Huang, die sehr oft zu weiterführenden Experimenten führten. Vielen Dank ebenso an Bastian Gaedike, der mich als studentische Hilfskraft bei der Probenstrukturierung und der Auswertung der Whisker unterstützt hat.

Erwähnen möchte ich auch die Kollegen des 2. Lehrstuhls des Instituts für Materialwissenschaft der Universität Stuttgart. Auch hier ein Dankeschön für die Unterstützung und lehrreichen Gespräche.

Vanessa Dörlich, Friederike Barras, Bastian Gaedike und Dominik Zug danke ich für die Anfertigung ihrer Bachelorarbeiten auf dem Themengebiet meiner Dissertation und die hochinteressanten Ergebnisse. Bei der Betreuung konnte ich wirklich viel - nicht nur Wissenschaftliches - lernen.

Ich bin der International Max Planck Research School for Advanced Materials (IMPRS-AM) dankbar für die finanzielle Unterstützung meiner Dissertation sowie den interessanten und lehrreichen Austausch auf den Seminaren.

Ein sehr herzliches Dankeschön geht an meine Familie und besonders an meinen Mann Michael, die mich immer unterstützt, motiviert und in meinem Weg bestärkt haben.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	3
INHALTSVERZEICHNIS	5
ABSTRACT	7
ZUSAMMENFASSUNG	11
1 EINLEITUNG	15
2 GRUNDLAGEN	17
2.1 WHISKERZÜCHTUNG MITTELS PHYSIKALISCHER GASPHASENABSCHEIDUNG.....	17
2.2 DAS SUBSTRAT BEI DER PVD-BASIERTE WHISKERZÜCHTUNG.....	22
2.3 KEIMBILDUNG UND WACHSTUM AUF OBERFLÄCHEN.....	22
2.3.1 Kapillaritätstheorie.....	23
2.3.2 Ratentheorie.....	26
3 EXPERIMENTALTEIL	29
3.1 PROBENHERSTELLUNG.....	29
3.1.1 Herstellung der Substrate.....	29
3.1.2 Strukturierung der Substrate.....	31
3.1.3 Whiskerzüchtung.....	33
3.2 PROBENCHARAKTERISIERUNG.....	36
3.2.1 Rasterkraftmikroskopie.....	36
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	38
3.2.3 Quantitative Auswertung der SEM-Bilder.....	38
4 ERGEBNISSE UND AUSWERTUNG	42
4.1 DIE KOHLENSTOFFSCHICHT.....	42
4.2 ZÜCHTUNG METALLISCHER WHISKER.....	44
4.2.1 Unstrukturierte Substrate.....	44
4.2.2 Strukturierte Substrate.....	51
4.3 GEOMETRIE DER WHISKER IN FIB-LÖCHERN.....	63
5 DISKUSSION	66
5.1 VERGLEICHBARKEIT DER WHISKER AUF UNSTRUKTURIERTEN UND STRUKTURIERTEN SUBSTRATEN.....	66
5.2 DIE KEIMBILDUNG.....	67
5.2.1 Das Keimbildungsmodell.....	67
5.2.2 Zur Natur der Keimstellen auf unstrukturierten Substraten.....	69
5.2.3 Die Keimbildungsrate.....	72

5.3	DAS WHISKERWACHSTUM	73
5.3.1	<i>Die Desorption</i>	73
5.3.2	<i>Dickenwachstum</i>	74
5.3.3	<i>Längenwachstum</i>	77
5.3.4	<i>Das Aspektverhältnis</i>	79
5.3.5	<i>Stagnation des Whiskerwachstums</i>	83
5.3.6	<i>Whiskerwachstum im Kollektiv</i>	84
5.4	VERGLEICH VON SILBER- UND KUPFERWHISKERENTSTEHUNG.....	84
5.5	VERGLEICH DES WACHSTUMSVERHALTENS MIT KLASSISCHEN MODELLEN	87
6	AUSBLICK	91
7	LITERATUR	93
8	ANHANG	98
8.1	ABSCHÄTZUNG DER ÜBERSÄTTIGUNG	98
8.2	DICKEN- UND LÄNGENWACHSTUM EINES WHISKERS	99
8.2.1	<i>Berechnung der Querschnittsfläche und der Mantelfläche eines Whiskers</i>	99
8.2.2	<i>Berechnung der Flächenbelegung</i>	101
8.2.3	<i>Berechnung der charakteristischen Keimbildungszeit</i>	102
9	ERKLÄRUNG	105

Abstract

This PhD thesis contributes to clarify the nucleation and growth of metallic nanowhiskers, tiny filaments with diameters in the nanometer and lengths in the micrometer range. The nanowhiskers are grown by a physical vapor deposition (PVD) technique, established by Richter et al. [Kolb, M. et al, in *Stress-Induced Phenomena in Metallization* (Zschech, E. et al. (ed.)). **2010**. 1300, 98-105, Melville: AIP.; Richter, G., *Scripta Mater.*, **2010**. 63, 933-936.; Richter, G. et al., *Nano Lett.*, **2009**. 9, 3048-3052.; Schamel, M. et al., *Int. J. Mat. Res.*, **2011**. 102, 828-836.]. They dealt intensively with this technique in the last years and produced metallic, single crystalline and dislocation-free nanowhiskers with high strength. Main problems are the growth of the nanowhiskers at predetermined places as well as their reproducibility. Information about the nucleation and growth mechanism of the nanowhiskers minimize the named problems. With the help of nucleation and growth experiments of copper nanowhiskers – and for comparison of silver nanowhiskers - the nucleation sites and the processes that lead to growth in length and diameter were examined.

Single crystalline silicon wafers with orientations (100), (110) and (111) covered with a 60 nm thick layer of amorphous carbon served as substrates on which the nanowhiskers were grown at elevated temperatures (903-973 K) with the help of molecular beam epitaxy. Array, shape (length, diameter, angle to the substrate surface) and areal density of the grown nanowhiskers were mainly investigated by means of scanning electron microscopy.

Two kinds of substrates were used: as deposited unstructured carbon layers and carbon layers subsequently structured with holes or gold colloids. Both types of structured substrates contain artificially produced nucleation sites. Nanowhiskers growing in the holes prove the nucleation model established by Hofacker [Hofacker, L., University of Stuttgart, **2009**. Stuttgart.] and the growth of nanowhiskers on the gold colloids confirms the generalization of the nucleation model: Nanowhiskers grow at punctiform areas of increased surface energy surrounded by areas of low surface energy which inhibit the lateral growth of the nuclei.

On the unstructured substrates the areal density of nucleation sites is influenced by the morphology of the carbon layer. The nucleation sites possess – in contrast to those artificially produced – different surface energies that cause diverse free energies needed to form nuclei of critical radius and result in varying nucleation rates. The different nucleation rates weigh in an increasing areal density of nanowhiskers with increasing deposition time. Beside the free en-

ergy needed to form a nucleus of critical size the nucleation rate of the nanowhiskers is controlled by the surface diffusion of adatoms on the substrate to the nucleus, the desorption of adatoms and the deposition rate. The first three processes are thermally activated and with a constant deposition rate the nucleation rate possesses a maximum at a certain temperature, shown in a maximal areal density of nanowhiskers.

With increasing deposition time the nanowhiskers grow in length and diameter. The growth in diameter is mainly due to direct impingement of atoms from the vapor phase onto the surface of the nanowhisker. The growth in length is primarily carried out by adatoms that impinged on the carbon layer, reach the nanowhisker by surface diffusion and incorporate on the foot. With increasing hole radius and constant deposition time the growth processes lead to a decreasing aspect ratio of the nanowhiskers which was confirmed experimentally on the structured substrates. If several nanowhiskers grow on one substrate they can hinder each other in growing in length due to the overlapping diffusion fields of the adatoms on the substrate. The growth in length is reduced as the decreasing mean nanowhisker length with increasing areal density of nanowhiskers on unstructured substrates proves.

The grown silver nanowhiskers, reared in purpose of comparison, back up the general validity of the described nucleation and growth in length and diameter. Qualitatively copper and silver nanowhiskers behave the same. The grown islands between the holes and the smaller aspect ratios of the silver nanowhiskers are attributed to the shorter diffusion length of the silver adatoms on the substrate as well as their higher deposition rates compared to copper.

In the literature accepted models that describe the growth of PVD grown nanowhiskers are not able to describe the growth of the nanowhiskers grown in this PhD thesis. Dittmar and Neumann [Dittmar, W. et al., *Z. Elektrochem.*, **1960**, 37, 428-430.] and Blakely and Jackson [Blakely, J.M. et al., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3139-3149.] neglect the important contribution of the adatoms on the substrate to the growth in length. Furthermore the named models, as well as the one established by Ruth and Hirth [Ruth, V. et al., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3139-3149] reach their limits if the nanowhiskers grow in diameter by means of nucleation on their side facets, as the experimental results show in the examined case.

The PhD thesis has shown the important influence of the substrate on the growth of nanowhiskers. With known surface energies of the substrate, the surface layer and the nanowhisker material on the one hand and the activation energies for surface diffusion and desorption of the adatoms on the other hand it is possible to forecast whether nanowhiskers

nucleate and grow on a suited structured substrate. Therefore the substrate has to offer preferred nucleation sites and the interaction of surface diffusion and desorption of the adatoms must result in a faster growth in length than in diameter.

The creation of preferred nucleation sites by structuring the carbon layer is a possible way for growth of nanowhiskers at predetermined places, which is required for the application of nanowhiskers. However, further research is needed to clarify the nucleation and incorporation of additional atoms on an atomistic level.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation leistet einen Beitrag zur Aufklärung von Keimbildung und Wachstum mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition, kurz PVD) hergestellter Whisker aus Kupfer, und bei ausgewählten Züchtungsexperimenten zum Vergleich aus Silber.

Als Substrate für die Züchtung der Whisker dienten einkristalline Siliziumwafer der Orientierungen (100), (110) und (111), welche mit einer 60 nm dicken Deckschicht aus amorphem Kohlenstoff beschichtet sind. Die Whisker wurden bei erhöhten Temperaturen (903-973 K) mittels Molekularstrahlepitaxie gezüchtet. Anordnung, Form (Längen, Durchmesser, Winkel zur Substratoberfläche) und Flächendichte der gewachsenen Whisker wurden hauptsächlich mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Zweierlei Substrate wurden verwendet: mit abgeschiedener Kohlenstoffschicht unstrukturiert und nachträglich strukturiert durch Löcher oder Goldkolloide. Die Löcher sind künstlich hergestellte Nukleationsstellen, die in den Löchern entstandenen Whisker belegen das von Hofacker [Hofacker, L., Universität Stuttgart, **2009**. Stuttgart.] aufgestellte Keimbildungsmodell. Die Goldkolloide sind ebenfalls Nukleationsstellen und bestätigen die Verallgemeinerung des Keimbildungsmodells: Whisker entstehen an punktuellen Bereichen erhöhter Oberflächenenergie umgeben von Bereichen niedriger Oberflächenenergie, welche das laterale Wachstum des Keims verhindern.

Auf unstrukturierten Substraten beeinflusst die Morphologie der Kohlenstoffschicht die Flächendichte an Keimstellen. Diese Keimstellen besitzen – abweichend zu den künstlich generierten - unterschiedliche Oberflächenenergien, welche zu verschiedenen Keimbildungsarbeiten und somit Keimbildungsgeschwindigkeiten führen, was sich in einer Zunahme der Flächendichte an Whiskern mit steigender Beschichtungsdauer äußert. Neben der Keimbildungsarbeit beeinflussen die Desorption und Oberflächendiffusion der Adatome sowie die Abscheiderate die Keimbildungsgeschwindigkeit. Die ersten drei Prozesse sind thermisch aktiviert und führen bei einer konstanten Abscheiderate zu einer maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur, die sich in einer maximalen Flächendichte an Whiskern äußert.

Mit zunehmender Beschichtungsdauer wachsen die Whisker in Länge und Durchmesser. Das Dickenwachstum ist vor allem auf direktes Auftreffen der Adatome aus der Gasphase auf die Oberfläche des Whiskers zurückzuführen, das Längenwachstum hingegen erfolgt hauptsächlich durch die Einlagerung von Adatomen, die auf der Kohlenstoffschicht ankommen und über Oberflächendiffusion den wachsenden Whisker erreichen. Mit steigendem Lochdurchmesser führen die Wachstumsprozesse – übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen auf strukturierten Substraten - zu einem sinkenden Aspektverhältnis des entstehenden Whiskers bei konstanter Beschichtungsdauer. Wachsen mehrere Whisker auf einem Substrat können sie sich gegenseitig in ihrem Längenwachstum durch Überlagerung der Diffusionsfelder der Adatome auf dem Substrat behindern. Das Längenwachstum wird dadurch reduziert, wie die Abnahme der mittleren Whiskerlänge bei steigender Flächendichte an Whiskern auf unstrukturierten Substraten belegt.

Die zu Vergleichszwecken gezüchteten Silberwhisker untermauern die allgemeine Gültigkeit der Aussagen zu Keimbildung, Dicken- und Längenwachstum. Qualitativ zeigen Kupfer- und Silberwhisker gleiches Verhalten. Die Bildung von Silberinseln zwischen den Löchern und die geringeren Aspektverhältnisse der Silberwhisker sind auf die geringeren Diffusionslängen der Silberadatome auf dem Substrat sowie die höhere Desorptionsrate derselben – verglichen mit Kupfer – zurückzuführen.

In der Literatur anerkannte Modelle zum Wachstum PVD-gezüchteter Whisker sind nicht geeignet, das Wachstum der in dieser Arbeit gezüchteten Whisker zu beschreiben. Dittmar und Neumann [Dittmar, W. et al., *Z. Elektrochem.*, **1960**, 37, 428-430.] und Blakely und Jackson [Blakely, J.M. et al., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3139-3149.] vernachlässigen den wichtigen Einfluss der Diffusion der Adatome auf dem Substrat als Beitrag zum Längenwachstum. Des Weiteren stoßen die genannten Modelle, wie auch das von Ruth und Hirth [Ruth, V. et al., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3139-3149], an ihre Grenzen, wenn die Whisker durch Keimbildung auf den Seitenflächen in ihren Durchmessern zunehmen, wie die experimentellen Ergebnisse im untersuchten Fall zeigen.

Die Arbeit hat den wichtigen Einfluss des Substrats auf die Entstehung und das Wachstum der Whisker gezeigt. Mit den Erkenntnissen dieser Arbeit ist bei bekannten Oberflächenenergien von Substrat, Deckschicht und Whiskermaterial, sowie den Aktivierungsenergien von Oberflächendiffusion und Desorption der Adatome bei der Züchtungstemperatur eine Voraussage möglich, ob Whisker bei geeigneter Substratstrukturierung entstehen und wachsen können.

Dazu muss das Substrat bevorzugte Keimstellen aufweisen und das Zusammenspiel von Oberflächendiffusion und Desorption der Adatome zu einem schnelleren Längen- als Dickenwachstum führen. Mit der systematischen Herstellung bevorzugter Keimstellen durch Strukturierung der Deckschicht weist die Arbeit einen Weg für die ortsgenaue Züchtung von Whiskern auf, welcher eine wichtige Voraussetzung für deren mögliche Nutzung ist. Weitere Forschung ist allerdings erforderlich, um auf atomarem Niveau die Keimbildung und die Einbauege zusätzlicher Atome beim Wachstum zu klären.

1 Einleitung

Whisker sind fadenförmige Einkristalle mit Durchmessern im Nanometer- bis Mikrometerbereich und Längen zwischen Nanometern und Zentimetern. Der erste Bericht über sogenanntes Haarsilber stammt laut J. Webster [1] von G. Agricola [2] aus dem Jahr 1546. 1574 beschreibt L. Ercker [3] ebenfalls das Wachstum von Metallhaaren aus silberhaltigen Mineralien in Bergwerken. Aus seinem Werk [3] stammen auch erste Berichte über eine Whiskerbildung durch Reduktion von Silbererzen. In den folgenden Jahrhunderten wurden Whisker hauptsächlich durch Reduktion von Metallsulfiden und -halogeniden hergestellt (Bischof 1843 [4], V. Kohlschütter und Eydmann 1912 [5], Leroux und Friedrich 1906 [6], H.W. Kohlschütter 1932 [7], Brenner 1950er [8-12]). Brenner untersuchte diese näher und beobachtete Festigkeiten nahe den theoretischen Werten [8-9], wodurch das Interesse an den Mikrostrukturen immens stieg.

Neben den beschriebenen Reduktionsprozessen wird in jüngerer Vergangenheit – wie auch in dieser Arbeit - die physikalische Gasphasenabscheidung [13], [14] zur Whiskerzüchtung herangezogen. Mit dieser haben sich Richter et al. [14-17] in den letzten Jahren intensiv beschäftigt und gezeigt, dass der Züchtungsweg eine geeignete Methode darstellt, metallische, einkristalline und versetzungsfreie Whisker mit hohen Festigkeiten herzustellen. Problematisch gestalten sich dabei die gezielte Züchtung an vorher festgelegten Stellen sowie die Reproduzierbarkeit des Züchtungsprozesses. Ziel dieser Arbeit ist es, diese Probleme durch Informationen zu Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen der Whisker zu minimieren. Dazu werden Kupferwhisker – und zum Vergleich Silberwhisker – auf unstrukturierten und strukturierten Substraten gezüchtet und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Das Aspektverhältnis der untersuchten Strukturen musste dabei mindestens einen Wert von zwei aufweisen, damit man typisches Whisker-Verhalten messen konnte.

Eine genauere Darstellung der Methoden der Whiskerzüchtung mittels physikalischer Gasphasenabscheidung ermöglicht es, die Anforderungen zu beschreiben, die Substrate nach derzeitigem Wissen erfüllen müssen, damit Whisker wachsen. Anschließend werden die wichtigen Prozesse bei der Entstehung von Whiskern beschrieben, dazu werden die Keimbildung und das Wachstum von Adatomen auf Substraten näher betrachtet. Das darauf folgende Kapitel schildert die Herstellung und Charakterisierung der Proben und Whisker und erläutert die verwendeten Verfahren. Die Ergebnisse der Züchtungsexperimente und Mikroskopie-

untersuchungen fasst Kapitel 4 zusammen. Die Whiskerentstehung lässt sich in Keimbildung und Wachstum unterteilen. Beide werden mit Hilfe von Modellen beschrieben, die wichtige Größen und auftretende Prozesse einbeziehen und durch die Züchtungsexperimente bestätigt wurden. Die Diskussion schließt mit einem Vergleich mit anerkannten Modellen [18-20] zum PVD-basierten Wachstum von Whiskern. Im Anhang wird die Übersättigung beim Züchtungsprozess abgeschätzt und für das Dicken- und Längenwachstum eines Whiskers werden seine Querschnitts- und Mantelfläche, die Flächenbelegung und charakteristischen Keimbildungszeiten berechnet.

2 Grundlagen

Diese Arbeit basiert auf den von Richter et al. [14], Kolb und Richter [15], Schamel et al. [17] und Hofacker [21] beschriebenen Erkenntnissen zur Züchtung metallischer Whisker. Die verwendete Technik zur Whiskerzüchtung wird der physikalischen Gasphasenabscheidung zugezählt. Das von Hofacker [21] aufgestellte Keimbildungsmodell und die von Schamel [17] beschriebenen möglichen Entstehungsmechanismen von Whiskern erlauben es Anforderungen aufzustellen, die ein Substrat für die Whiskerzüchtung erfüllen muss. Für ein Verständnis der Whiskerentstehung ist es weiterhin erforderlich, die bei Keimbildung und Wachstum ablaufenden Prozesse und wichtigen Größen zu kennen, welche in der Kapillaritätstheorie und der Rantentheorie beschrieben werden.

2.1 Whiskerzüchtung mittels physikalischer Gasphasenabscheidung

Die erste mechanistische Beschreibung der Whiskerzüchtung mittels PVD stammt von Sears aus dem Jahr 1953 [13]. Er züchtete Quecksilberwhisker durch Kondensation von Quecksilberdampf auf Glasoberflächen, wobei die entstandenen Whisker bis auf eine axiale Schraubenversetzung einkristallin sind. Die Keimbildung der Whisker erfolgt nach Sears [13] an kleinen kristallinen Bereichen der sonst amorphen Glasoberfläche nach dem von Frank [22] 1949 postulierten Mechanismus. Frank [22] nimmt an, dass Schraubenversetzungen in Oberflächen zur Ausbildung dauerhafter atomarer Stufen führen, an welchen Keimbildung stattfindet. Der Kristall wächst durch Anlagerung der Atome an der Wachstumsstufe spiralförmig um die Versetzungslinie nach oben [22].

In den letzten Jahren hat sich die Arbeitsgruppe von Richter am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme in Stuttgart näher mit der Züchtung metallischer Whisker über einen PVD-Prozess beschäftigt. Die von ihnen beschriebene Züchtungsrouten [14] entspricht dabei der in dieser Arbeit verwendeten. 2009 beschrieben Richter et al. [14] zum ersten Mal die Herstellung einkristalliner, defektfreier metallischer Whisker mit Durchmessern von etwa 20 nm. Sie berichten von freistehenden, defektfreien Whiskern aus kfz-Metallen (u. A. Kupfer und Silber), gezüchtet mit Molekularstrahlepitaxie, die auffallend hohe Aspektverhältnisse aufweisen. Als Substrate dienten teilweise mit Kohlenstoff beschichtete, niedrig indizierte, einkristalline Siliziumwafer. Bei erhöhten Temperaturen von etwa $0,65 T_M$ (T_M : Schmelz-

punkt) des Schichtmaterials nukleiert der Dampf ausschließlich auf den mit Kohlenstoff beschichteten Substraten in Form von Whiskern. Dabei wachsen die Strukturen während des Beschichtens sowohl axial als auch lateral. Die genauen Durchmesser, Längen und Dichten der Whisker hängen vom jeweiligen Material ab.

Richter et al. [14] haben Whisker mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und zeigten, dass die Whiskerachse bei kfz-Metallen parallel zur $\langle 110 \rangle$ Richtung liegt. Die Seiten- und Kopfflächen des Whiskers bestehen ebenfalls aus niedrig indizierten Ebenen, bei Kupfer sind dies die $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Kristallflächen. Abbildung 2.1 stellt dies in einem mit dem Wulff-Plot [23] berechneten Gestaltsmodell eines Kupferwhiskers sowie seines Querschnitts senkrecht zur Whiskerachse schematisch dar. [14]

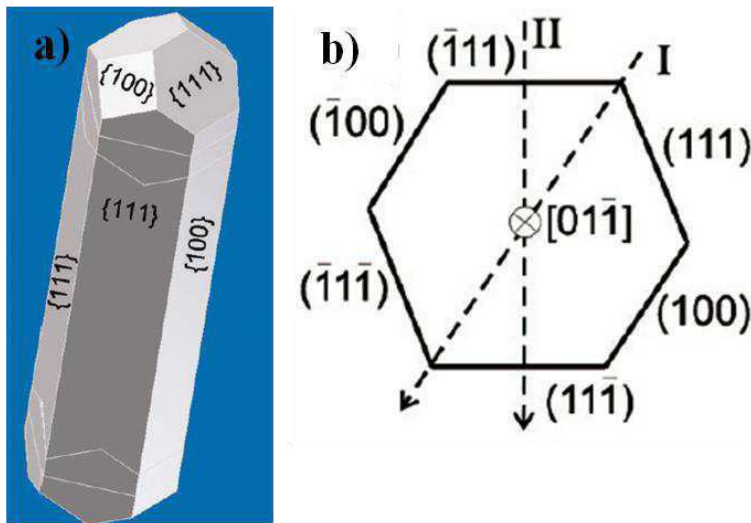


Abbildung 2.1: a) Gestaltsmodell eines Cu-Whiskers, basierend auf dem Wulff-Plot. Die Seiten- und Kopfflächen bestehen aus $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Kristallebenen. b) Ideale Whiskerform, berechnet mit den freien Oberflächenenergien von Kupfer mittels Wulff-Plot, projiziert in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. [14]

Auf Grund der Oberflächenfacettierung der Whisker vermuten Richter et al. [14] einen großen Einfluss der Oberflächenenergien bei Bildung und Wachstum der Whisker. Weiterhin sprechen sie der Kohlenstoffschicht eine essentielle Rolle bei der Whiskerentstehung zu, welche sowohl die Keimbildung als auch das Verhältnis von Längen- zu Dickenwachstum entscheidend beeinflussen könnte. Sie stützen ihre Aussage dabei auf die Ergebnisse von Gomer [24], der feststellte, dass die mit einem Halogenidprozess gezüchteten Quersilberwhisker nicht auf ebenen, sauberen Substraten wachsen. Den von Sears postulierten Mechanismus - Anlagerung der Atome an eine Schraubenversetzung - schließen Richter et al. [14] hingegen aus, da sie keine Schraubenversetzungen parallel zu den Whiskerachsen finden konnten.

Bei dem von Wagner und Ellis [25] etablierten Vapor-Liquid-Solid-Mechanismus (kurz VLS) dienen Katalysepartikel auf Substraten als Keimstellen für die Whisker, welche nach dem Wachstum an der Whiskerspitze vorzufinden sind. Bei den von Richter et al. [14] gezüchteten Whiskern befindet sich kein Katalysepartikel an der Whiskerspitze, weshalb der VLS-Mechanismus nicht zur Beschreibung der entstandenen Whisker geeignet ist [14].

In einem denkbaren Entstehungsmechanismus diffundieren nach Richter et al. [14] die Adatome auf der Kohlenstoffschicht. Die Keimbildung der Whisker erfolgt in Löchern der Kohlenstoffschicht direkt auf dem oxidierten Siliziumwafer, wie eine TEM-Querschnittsaufnahme (siehe Abbildung 2.2), welche die Grenzfläche zwischen Kupferwhiskern und (100) Siliziumsubstrat darstellt, zeigt. Die entstandenen Keime wachsen anschließend durch Diffusion der Adatome auf dem Kohlenstoff zu den Keimen, wo die Atome eingebaut werden. Das Wachstum erfolgt dabei auf Kosten des lateralen Wachstums hauptsächlich axial, da den Autoren [14] zu Folge die hohe Grenzflächenenergie zwischen Kupfer und Kohlenstoff aus energetischen Gesichtspunkten das laterale Wachstum der Keime auf Kohlenstoff unterbindet.

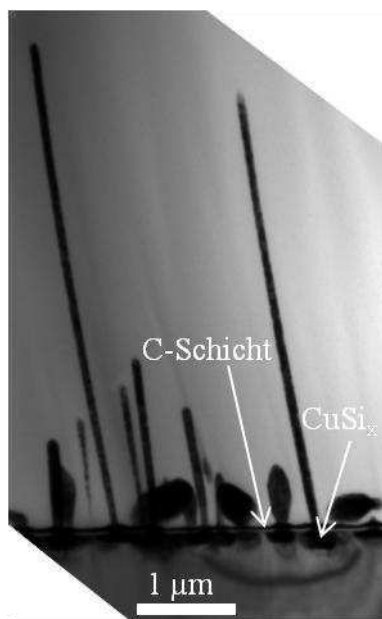


Abbildung 2.2: Bereich um den Fußpunkt von Cu-Whiskern beschichtet mit Ni. Am Fuß der Whisker kann man CuSi_x-Bildung erkennen. TEM-Querschnitt, Hellfeld [14, 17]

Basierend auf dem von Richter et al. [14] vorgeschlagenen Bildungsmechanismus hat Hofacker ein energetisches Modell zur Keimbildung der Whisker aufgestellt [21]. Darin konnte sie zeigen, dass punktuelle Bereiche hoher Oberflächenenergie (Material M_I), z.B. das Siliziumsubstrat, umgeben von Flächen niedriger Oberflächenenergie (M_{II}), z.B. der Kohlen-

stoff, energetisch bevorzugte Keimstellen für Kupferwhisker (M_{III}) sind. Auf Grund der entnetzenden Wirkung von Material M_{II} auf das Whiskermaterial ist die Bildung eines Whiskers in einem Loch mit einem geringeren Energieaufwand verbunden als die einer Insel gleichen Volumens. Erreicht der wachsende Keim die Grenzen von M_I , beschränkt die niedrige Oberflächenenergie von M_{II} das laterale Wachstum des Keims. Er wächst axial weiter, es entsteht ein Whisker. Wie die in Tabelle 2.1 aufgeführten Oberflächenenergien zeigen, sollte eine Deckschicht aus amorphem Kohlenstoff auf Siliziumwafern für die Züchtung von Kupfer- und Silberwhiskern geeignet sein.

Tabelle 2.1: Oberflächenenergien verschiedener Materialien.

Material		Oberflächenenergie γ [J/m ²]	Methode
amorpher Kohlenstoff		$\gamma = 0,0434 \text{ J/m}^2$	Messung des Benetzungsverhaltens [26]
Kupfer		T = 1173 K: $\gamma = 1,755 \pm 0,089 \text{ J/m}^2$	wire zero creep [27]
	$\gamma = 1,37 \text{ J/m}^2 - 0,00046 \text{ J/m}^2\text{K} \cdot (T - T_m)$	T = 923 K: $\gamma = 1,57 \text{ J/m}^2$	wire zero creep [28]
Silber		T = 1080-1140 K: $\gamma = 1,205\text{J/m}^2 \pm 0,026\text{J/m}^2$	compensation method of zero creep [29]
Silizium	rekonstruierte und relaxierte Geometrie mit niedrigster Energie	Si (100): $\gamma = 1,41 \text{ J/m}^2$ Si (110): $\gamma = 1,70 \text{ J/m}^2$ Si (111). $\gamma = 1,36 \text{ J/m}^2$	Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit lokaler Dichtenäherung (LDA) [30]
Gold		$\gamma(0 \text{ K}) = 1,50 \text{ J/m}^2$ $\gamma(1337 \text{ K}) = 1,333 \text{ J/m}^2$	Berechnung der Oberflächenenergie aus Messungen der flüssigen Oberflächenspannung [31]

Nach Richter et al. [14] und dem Keimbildungsmodell [21] hat die Kohlenstoffschicht eine wichtige Rolle bei der Whiskerentstehung. Dieser Umstand hat Schamel et al. [17] dazu veranlasst, deren Einfluss genauer zu untersuchen. Sie konnten durch Ausweitung der PVD-basierten Whiskerzüchtung auf andere Substrate nachweisen, dass die in Bezug auf das Whiskermaterial entnetzende Eigenschaft des Kohlenstoffs entscheidend für die Bildung und das Wachstum von Whiskern ist. Auf Basis der von ihnen beschriebenen Erkenntnisse zur Rolle der Kohlenstoffschicht [17] sowie den Ergebnissen von Richter et al. [14], Kolb und Richter [15] und dem Keimbildungsmodell von Hofacker [21] stellten Schamel et al. [17] einen hypothetischen Mechanismus für die Entstehung metallischer Whisker mittels PVD auf:

- Die Metallatome kondensieren auf einem geeigneten Substrat, wobei eine erhöhte Temperatur des Substrats erforderlich ist, um die Oberflächendiffusion der Adatome zu gewährleisten.
- Entsprechend dem Keimbildungsmodell [21] muss das Substrat aus mindestens zwei Oberflächenbereichen bestehen. Auf den punktuellen Bereichen hoher Oberflächenenergie (M_I) scheiden sich die Metallatome ab, der umgebende Bereich niedriger Oberflächenenergie (M_{II}) sollte die Oberflächendiffusion der Adatome zu den Keimen unterstützen.
- Die Atome bilden im Bereich M_I einen Keim und wachsen zum Whisker. Atome, die auf M_{II} kondensieren, tragen durch Diffusion zu M_I zum Whiskerwachstum bei.
- Erreicht der wachsende Whiskerkeim durch laterales Wachstum die Grenzen von M_I , so ist auf Grund der hohen Grenzflächenenergie zwischen M_I und den Adatomen sein weiteres laterales Wachstum behindert, es entsteht ein Protowhisker.
- Das Längenwachstum erfolgt sowohl durch direktes Auftreffen der Atome auf die Seitenflächen der Whisker als auch durch Diffusion der Adatome zum Protowhisker. Erreicht die Whiskerlänge die Diffusionslänge der Atome - dies ist bei längeren Beschichtungszeiten der Fall - ist die Wachstumsrate konstant. Es ist ungeklärt, ob der Einbau der Atome am Fuß oder am Kopf des Whiskers erfolgt.
- Eine höhere Abscheiderate führt zu Keimbildung an den Seitenflächen der Whisker und dadurch zu einem zusätzlichen lateralen Wachstum.

2.2 Das Substrat bei der PVD-basierten Whiskerzüchtung

Die in dieser Arbeit verwendeten Whiskermaterialien, Kupfer und Silber, diffundieren bei erhöhten Temperaturen (850-1000 K) schnell in Silizium [32], wie die Diffusionskoeffizienten für die intrinsische Diffusion von Kupfer bzw. Silber in Silizium in Tabelle 2.2 zeigen. Dies macht das Beschichten der Siliziumwafer mit einer Diffusionsbarriere erforderlich. Die nach dem Keimbildungsmodell für die Keimbildung der Whisker nötige inhomogene amorphe Kohlenstoffschicht wirkt bei der Diffusion von Kupfer und Silber in Silizium als Diffusionsbarriere [33-35].

Tabelle 2.2: Diffusionskoeffizienten für die intrinsische Diffusion von Kupfer und Silber in Silizium.

	$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$	$D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$	gültiger Temperaturbereich
Kupfer in Silizium [36]	$D = 3,0 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{0,18\text{eV}}{kT}\right)$	$D(923\text{K}) = 3,1 \cdot 10^{-5}$	265 K-1173 K
Kupfer in Silizium [37]	$D = 4,7 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{0,43\text{eV}}{kT}\right)$	$D(923\text{K}) = 2,1 \cdot 10^{-5}$	673 K-1173 K
Silber in Silizium [32]	$D = 0,6 \exp\left(-\frac{1,15\text{eV}}{kT}\right)$	$D(973\text{K}) = 6,6 \cdot 10^{-7}$	773 K-1573 K

2.3 Keimbildung und Wachstum auf Oberflächen

Der von Schamel et al. [17] postulierte Mechanismus zur Entstehung von Whiskern legt es nahe, die auftretenden Prozesse in Keimbildung und Wachstum zu unterteilen. Nach Richter et al. [14], Schamel et al. [17] und dem Keimbildungsmodell [21] beeinflussen die Oberflächenenergien der beteiligten Materialien die Keimbildung, während die Oberflächendiffusion der Adatome sowohl bei der Keimbildung als auch beim Wachstum eine Rolle spielt. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass auch die Desorption der Adatome in den Entstehungsprozess eingreift, indem sie die Adatomanzahl minimiert.

In der Literatur sind zwei Ansätze gebräuchlich, die Keimbildung und das Wachstum von Adatomen auf Substraten zu beschreiben. Der thermodynamische Ansatz, die sogenannte Kapillaritätstheorie, basiert auf einer phänomenologischen Beschreibung nach Bauer von 1958 [38-39]. Sie nimmt an, dass die Abscheidung im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt und legt das Verhalten von Flüssigkeiten zu Grunde, Oberflächen- und Grenzflächenenergien

von Schicht und Substrat dienen zur Beschreibung des Wachstumsmodus. Der kinetische Ansatz hingegen - die Ratentheorie [40], [41] - berücksichtigt verschiedene, bei Keimbildung und Wachstum auftretende atomare Prozesse.

2.3.1 Kapillaritätstheorie

Die Kapillaritätstheorie erlaubt es, den wichtigen Einfluss der Oberflächen- und Grenzflächenenergien auf das Whiskerwachstum zu verstehen. Bauer [38] hat die Kristallabscheidung auf Oberflächen thermodynamisch untersucht. Basierend auf energetischen Überlegungen hat er die Bildung von Schichten in drei Wachstumsmodi unterteilt, veranschaulicht in Abbildung 2.3. Frank-van der Merwe-Wachstum tritt vor allem bei starker Bindung der Adatome zum Substrat auf, die Monolagen bilden sich nacheinander aus. Beim Volmer-Weber-Wachstum wachsen kleine stabile Cluster auf Grund starker Adatom-Adatom-Bindungen in drei Dimensionen. Es entstehen Inseln auf dem Substrat. Wachsen Inseln erst nach der Bildung einer oder weniger Monolagen auf dem Substrat, spricht man von Stranski-Krastanov-Wachstum [42]. Verantwortlich für den Wechsel von Lagen- zu Inselwachstum sind u. a. elektronische Wechselwirkungen zwischen Schicht und Substrat [43] und/oder Verspannungen auf Grund von Fehlpassungen zwischen Schicht und Substrat [44]. Die Kapillaritätstheorie ist nur im thermodynamischen Gleichgewicht gültig und erlaubt keine quantitativen Aussagen über das Wachstum. Von Vorteil ist die allgemeine Gültigkeit der qualitativen Aussagen [38].

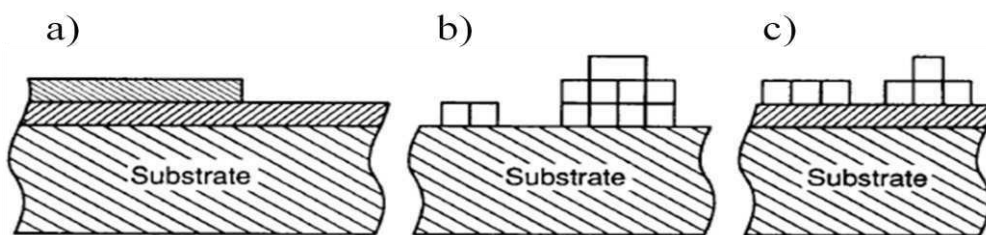


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi, a) Frank-van der Merwe-Wachstum, b) Volmer-Weber-Wachstum, c) Stranski-Krastanov-Wachstum. [42]

Thermodynamisch beschreibt eine Änderung der Gibbs-Energie ΔG die bei der Schichtbildung auftretende heterogene Keimbildung. Dabei wird der Keim als Tropfen angenähert (siehe Abbildung 2.4), die Berechnungen gelten deswegen streng genommen nur für Flüssigkeiten mit isotroper Oberflächenenergie.

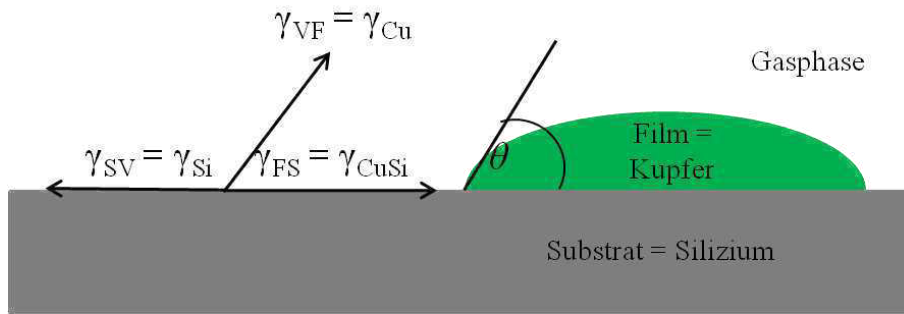


Abbildung 2.4: Tropfenförmiges Modell eines Keims, nach [45].

Die Änderung der Gibbs-Energie am Beispiel einer Kupferabscheidung auf einem Siliziumsubstrat setzt sich nach [46] additiv aus der Änderung der chemischen Gibbs-Energie ΔG_{Vol} pro Einheitsvolumen und den Oberflächenenergien γ_i zusammen,

$$\Delta G = V_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Vol}} + A_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Cu}} + A_{\text{CuSi}} \gamma_{\text{CuSi}} - A_{\text{CuSi}} \gamma_{\text{Si}} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die Funktion in Gleichung 2.1 durchläuft bei der kritischen Keimgröße (ab dieser Größe ist ein Keim stabil und wächst unter Energieminimierung weiter) ein Maximum, ΔG_0 . Diese Energie muss für die Bildung eines Keims kritischer Größe aufgebracht werden, nach Volmer und Weber [47] hat Gibbs sie als Keimbildungsarbeit bezeichnet. Die kritische Keimgröße bedingt ein kritisches Keimvolumen V_{krit} , ab welchem der gebildete Keim die Energie des Systems erniedrigt, dabei wird ΔG in Gleichung 2.1 negativ.

Bedingt durch das kritische Keimvolumen müssen ausreichend Atome im Loch vorhanden sein, damit sich ein Keim bilden kann. Für die Keimbildungsgeschwindigkeit v_K bedeutet dies, dass sie neben der beschriebenen benötigten Keimbildungsarbeit ΔG_0 (dass sich ein Keim aus den Atomen bildet) noch von der thermisch aktivierten Oberflächendiffusion der Atome zur Keimstelle und der Desorptionsrate abhängt. Für die Keimbildungsgeschwindigkeit gilt nach [48]

$$v_K \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT_S}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT_S}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Ads}}}{kT_S}\right), \quad \text{Gl. 2.2}$$

dabei ist E_{Diff} die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion, $E_{\text{Ads}} (> 0)$ die Adsorptionsenergie, T_S die Substrattemperatur und k die Boltzmannkonstante.

Im mechanischen Gleichgewicht folgt aus dem Kräftegleichgewicht der Grenzflächenenergien (vgl. Abbildung 2.4) die Young-Gleichung,

$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SF}} + \gamma_{\text{VF}} \cos \theta. \quad \text{Gl. 2.3}$$

Der Index V steht dabei für die Gasphase, F bezeichnet den Film, S das Substrat und θ den Benetzungswinkel zwischen Film und Substrat.[49]

Damit es zu Wachstum bei der Gasphasenabscheidung kommt muss eine Übersättigung vorliegen, da ansonsten kein Nettofluss zum Substrat erfolgt [42]. Das in dieser Arbeit vorgestellte Keimbildungsmodell [21] berücksichtigt, dass die Herstellung der Whisker folglich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt und bezieht die Übersättigung durch die Überlegungen von Markov und Kaischew [50] mit ein. Sie [50] berücksichtigten den Einfluss der Übersättigung auf den auftretenden Wachstumsmodus durch den Term

$$-\frac{\Delta\mu}{2k_{\text{hkl}}b^2}, \quad \text{Gl. 2.4}$$

wobei $k_{\text{hkl}}b^2$ die Fläche, die einem Adatom in der Grenzfläche zur Verfügung steht, beschreibt. Die Übersättigung ξ ist über

$$\Delta\mu = kT_s \ln \xi \quad \text{Gl. 2.5}$$

mit dem Unterschied des chemischen Potentials $\Delta\mu$ eines Atoms im gasförmigen Zustand und eines Adatoms verknüpft [50]. Für die modifizierte Young-Gleichung folgt

$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SF}} + \gamma_{\text{VF}} \cos \theta - \frac{\Delta\mu}{2k_{\text{hkl}}b^2}. \quad \text{Gl. 2.6}$$

Nach Vook [45] bestimmt das Verhältnis von Adsorptionsrate $R_a(T_s)$ zu Desorptionsrate $R_d(T_s)$ bei der Substrattemperatur T_s die Übersättigung ξ ,

$$\xi = \frac{R_a(T_s)}{R_d(T_s)}. \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die Desorptionsrate kann man aus dem Dampfdruck $p_d(T_s)$ nach

$$R_d = \alpha \frac{p_d(T_s)}{\sqrt{2\pi mkT_s}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

berechnen [42]. Der Koeffizient α beschreibt dabei den Anteil an Molekülen, die auf der Oberfläche adsorbiert werden. Für den Dampfdruck gilt näherungsweise

$$p_d(T_s) \approx kT_s \left(\frac{2\pi mkT_s}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left[2 \sinh \left(\frac{h\nu}{kT_s} \right) \right]^3 \cdot \exp \left(-\frac{E_{\text{Ads}}}{kT_s} \right), \quad \text{Gl. 2.9}$$

wobei m die Molekülmasse, ν die Schwingungsfrequenz des Adatoms, E_{Ads} die Adsorptionsenergie, k die Boltzmannkonstante und h das Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnen [42].

Eine Abschätzung der Übersättigung (siehe Anhang 8.1) bei der Whiskerzüchtung im untersuchten System führte zu Werten zwischen $6 \cdot 10^{-8}$ für Kupfer auf amorphem Kohlenstoff und $7,8 \cdot 10^{-7}$ bis $1,9 \cdot 10^{-2}$ für Kupfer auf Silizium. Problematisch bei der Abschätzung ist der starke Einfluss der Adsorptionsenergie. Unterschiede von 0,2 eV ändern die Übersättigung um eine Größenordnung. Da die Substratoberfläche sowohl aus Kohlenstoff als auch aus Silizium besteht, kann man davon ausgehen, dass die Abscheidung nahe dem Gleichgewicht erfolgt. Die Übersättigung muss allerdings größer 1 sein, da die Ergebnisse zeigen, dass sich Material abscheidet.

2.3.2 Ratentheorie

Die Beschreibung atomistischer Prozesse bei Keimbildung und Wachstum ermöglicht eine kinetische Betrachtung. Abbildung 2.5 veranschaulicht die wichtigsten Prozesse, die dabei auftreten können.

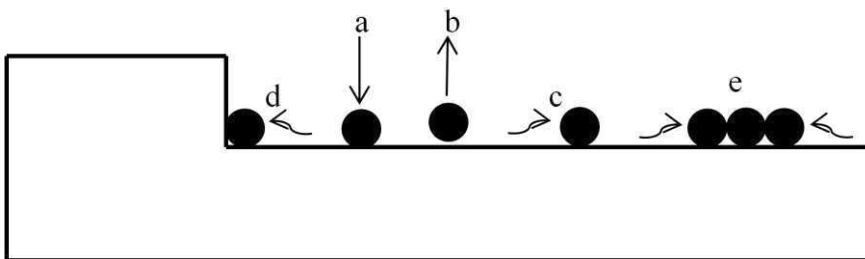


Abbildung 2.5: Prozesse, die beim Bedampfen auf der Substratoberfläche stattfinden. a) Adsorption, b) Desorption, c) Diffusion, d) Anlagerung an Oberflächenstufe, e) Keimbildung, nach [51].

Ankommende Atome können adsorbieren (a) und anschließend desorbieren (b). Adsorbierte Atome diffundieren auf der Oberfläche (c), lagern sich an Oberflächenstufen an (d) oder es lagern sich mehrere adsorbierte Atome zusammen und bilden Keime (e). Verschiedene Prozesse führen zum Wachstum von Schichten. Einzelne Atome oder kleine Gruppen von Adatomen diffundieren über die Oberfläche, treffen auf Keime und bilden stabile Inseln. Auch direkt aus der Gasphase auftreffende Atome können zum Wachstum beitragen indem sie sich an bereits vorhandene Keime anlagern. [40]

Die verschiedenen Prozesse weisen charakteristische Zeiten auf. Die mittlere Verweildauer τ_a eines Adatoms auf der Substratoberfläche ergibt sich zu

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_{\text{Des}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Ads}}}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2.10}$$

dabei beschreibt $E_{\text{Ads}} (> 0)$ die Aktivierungsenergie, die ein Adatom bei der Desorption überwinden muss, ν_{Des} die Desorptionsfrequenz, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannkonstante. Innerhalb der Verweildauer der Adatome können sich Keime bilden. Die charakteristische Keimbildungszeit τ_{KB} [41] ist das geometrische Mittel der Monolagenankunftszeit τ_{M} und der mittleren Sprungzeit bei Diffusion τ_{D} ,

$$\tau_{\text{KB}} = (\tau_{\text{M}} \tau_{\text{D}})^{0,5}. \quad \text{Gl. 2.11}$$

Die Monolagenankunftszeit berechnet sich aus der Aufdampfrate Φ_{Auf} und der Anzahl N_0 an Atomen pro Einheitsfläche in einer Anordnung mit dichtester Packung,

$$\tau_{\text{M}} = \frac{N_0}{\phi_{\text{Auf}}}. \quad \text{Gl. 2.12}$$

Für die mittlere Sprungzeit bei Oberflächendiffusion gilt

$$\tau_{\text{D}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right) = \frac{1}{\nu_{\text{Diff}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right), \quad \text{Gl. 2.13}$$

wobei τ_0 die Sprungzeit eines Adatoms bezeichnet und der inversen Diffusionsfrequenz eines Adatoms ν_{Diff} entspricht. Die Oberflächendiffusion erfolgt durch ungerichtete, sog. „random-walk“-Bewegungen der Adatome auf der Substratoberfläche, wobei sie die Aktivierungsenergie E_{Diff} überwinden müssen [52]. Die temperaturabhängige Diffusionskonstante D hängt neben der Aktivierungsenergie und der absoluten Temperatur T vom Abstand a zwischen zwei Plätzen auf der Oberfläche sowie der Diffusionsfrequenz ν_{Diff} ab,

$$D = \frac{\nu_{\text{Diff}} a^2}{4} \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right). \quad \text{Gl. 2.14}$$

Die Diffusionsfrequenz wird über die Debye-Frequenz ν_{D} angenähert und kann nach [53] aus der Debye-Temperatur θ_{D} und dem Planckschen Wirkungsquantum h berechnet werden,

$$\nu_{\text{D}} = \frac{\theta_{\text{D}} 2k\pi}{h}. \quad \text{Gl. 2.15}$$

Betrachtet man die beschriebenen Prozesse zeitabhängig, so kommt man zu der von Venables und Frankl aufgestellten Ratentheorie [40-41]. Sie beschreibt die einzelnen atomaren Prozesse bei Keimbildung und Wachstum mit Ratengleichungen, wobei jeder Prozess mit nur einer physikalischen Größe beschrieben wird. In dieser Arbeit wird nur die Rate für die Teilchendichte an Adatomen auf der Oberfläche näher betrachtet. Die Differentialgleichung für den einfachsten Fall - nur die Desorption reduziert die Adatomanzahl - lautet

$$\frac{dn_1}{dt} = \phi_{\text{Auf}} - \frac{n_1}{\tau_a}, \quad \text{Gl. 2.16}$$

wobei n_1 die Anzahl an Adatomen pro Fläche, t die Zeit und ϕ_{Auf} die Aufdampfrate beschreibt [40]. Ist $t \gg \tau_a$ ergibt sich als Lösung für die Differentialgleichung [54],

$$n_1 = \phi_{\text{Auf}} \tau_a. \quad \text{Gl. 2.17}$$

3 Experimentaltteil

Das Kapitel erklärt zunächst die Schritte bei der Substratherstellung sowie die Züchtung der Whisker und beschreibt dabei die experimentellen Methoden und verwendeten Parameter näher. Anschließend wird die Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoffschichten und vor allem der entstandenen Whisker betrachtet, wobei auf die wichtigen Details der verwendeten Verfahren - Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie - näher eingegangen wird.

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Herstellung der Substrate

Die Basis aller in dieser Arbeit hergestellten Proben sind 275 μm dicke, einkristalline Siliziumwafer der Orientierungen (100), (110) und (111). Diese Wafer werden mittels Kathodenzerstäuben mit einer 60 nm dicken Deckschicht aus Kohlenstoff belegt.

Das Kathodenzerstäuben zählt zu den PVD-Verfahren und erfolgt in einer Kammer mit Anfangs-Hochvakuum von Drücken zwischen 10^{-4} und 10^{-8} Pa [55]. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Dioden-Sputtersystems. Dabei besteht das Target aus dem schichtbildenden Material und wird als Kathode geschaltet, das zu beschichtende Substrat stellt die Anode dar. Anode und Kathode befinden sich in einer Vakuumkammer, die mit Argon mit einem Druck von 0,5 Pa befüllt wird. Wird ein negatives Potenzial, in unserem Fall 360 V, an das Target angelegt, zündet eine Glimmentladung, der sich einstellende Strom beträgt 260 mA. Die entstehenden positiven Argonionen werden auf das Target beschleunigt. [55], [56] Beim Auftreffen schlagen sie Atome oder Moleküle durch Impulsübertrag aus der Targetoberfläche heraus. Diesen Vorgang bezeichnet man als Sputtereffekt und das Target wird abgesputtert. Ob und mit welcher Ausbeute Atome dabei aus der Oberfläche des Targets herausgelöst werden, hängt von Impuls und Größe des auftreffenden Teilchens sowie dem Targetmaterial ab. [57]

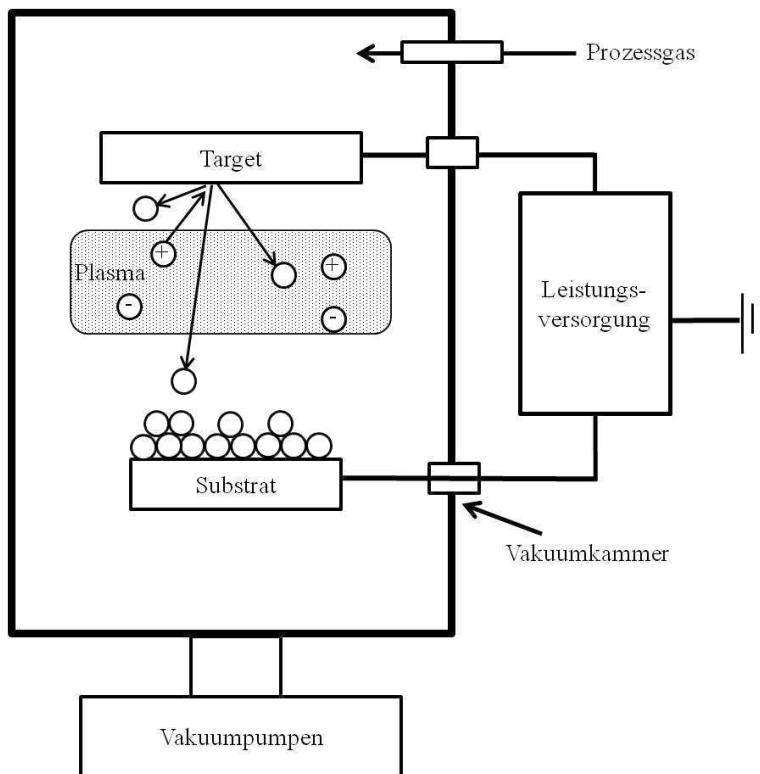


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Dioden-Sputtersystems, nach [55].

Zur Herstellung der Schichten wurde ein Hochvakuum-Magnetronsputtergerät (Eigenbau mit Mightymak-Kathode) verwendet, da in diesem höhere Sputterraten erzielt werden können, indem dem elektrischen Erregerfeld senkrecht ein Magnetfeld überlagert ist. Die Kombination der Felder konzentriert die Plasmaelektronen direkt über der Targetoberfläche und führt durch höhere Ionenstromdichten zu einer gesteigerten Ionisations- und damit Sputterrate. Das Substrat befindet sich gegenüber dem Target und wird durch den Fluss der herausgeschlagenen Ionen beschichtet. [56]

Bei einigen der hergestellten Schichten wurde eine negative Vorspannung (Bias), am Substrat beim Magnetronsputtern des Kohlenstoffs angelegt, man spricht von Ionenplattieren. Wie Kapitel 4.1 zeigt, beeinflusst der Bias die Rauheit der Kohlenstoffschicht und dadurch die Whiskerentstehung, indem sich eine Plasmawolke vor dem Substrat bildet, welche die Ionen-dichte erhöht. Der daraus resultierende kontinuierliche Ionenbeschuss führt unter anderem zu einem verringerten Einbau von Restgasatomen, dichteren Schichtstrukturen und gleichmäßigeren Oberflächen. [58]

Vor dem Aufbringen der Deckschichten wurde ein Teil der Siliziumwafer durch Sputterätzen gesäubert, der andere Teil wurde direkt mit Kohlenstoff beschichtet. Beim Sputterätzen agiert

der Wafer als Target, durch Impulsübertrag schlagen Inertgasionen Atome aus dessen Oberfläche heraus, der Wafer wird von Oberflächenverunreinigungen befreit. [57]

Die Dicke der hergestellten Kohlenstoffschichten ermittelt ein Dektak 8, ein Profilometer der Firma Veeco, mit einer Genauigkeit von wenigen Nanometern. Das Dektak fährt mit einer Diamantspitze, die einen Radius von 5 μm hat und mit einer Kraft von 0,098 N (10 mg) aufliegt, die Oberfläche der Probe ab. Zur Messung der Schichtdicke ist eine scharfe Kante der Schicht erforderlich. Dazu wird auf dem Wafer vor der Beschichtung mit Kohlenstoff eine gerade Linie mit einem wasserfesten Filzstift gezogen. Nach dem Beschichten wird die Linie angekratzt, mit Ethanol vorgereinigt und im Ultraschallbad vollständig abgelöst. Die so entstandene scharfe Kante der Kohlenstoffschicht verwendet das Dektak zur Schichtdickenmessung.

3.1.2 Strukturierung der Substrate

Durch Strukturierung der Substratoberflächen wurden bei einem Teil der Substrate gezielt Nukleationsstellen für die Whisker erzeugt. Die Strukturierung erfolgte auf zwei Wegen: Löcher, die in die Kohlenstoffschicht geschnitten wurden, und Goldkolloide, die auf die Kohlenstoffschicht aufgebracht wurden.

3.1.2.1 Löcher

Zum Schneiden der Löcher auf einigen der mit 60 nm Kohlenstoff beschichteten Siliziumwafer wurde ein Rasterionenmikroskop (engl. Focused Ion Beam, im Folgenden FIB) verwendet. Dieses erlaubt neben der Abbildung von Oberflächen - die in dieser Arbeit nicht verwendet wird - eine gezielte Strukturierung auf Nanometerebene. Die minimale Lochgröße, die das Gerät schneiden kann, ist dabei auf einen Radius von 40 nm beschränkt. Problematisch bei der Strukturierung mittels FIB ist die sogenannte Strahlschädigung. Während des kontinuierlichen Abtragens der Oberfläche der Probe werden Galliumionen in die Probe implantiert, was bis zur Amorphisierung der Oberfläche führen kann.

Das Arbeitsprinzip eines FIB ist dabei dem eines Rasterelektronenmikroskops (engl. Scanning Electron Microscope, SEM) sehr ähnlich: Dem Elektronenstrahl im SEM entspricht im FIB ein Gallium-Ionenstrahl, welcher die Probenoberfläche abtrastert. Eine Flüssigmetallionenquelle erzeugt dabei die Galliumionen, elektrostatische Linsen fokussieren sie auf die Probe. Treffen Ionen auf die Probenoberfläche auf, kommt es je nach Masse der Probenatome sowie

der Energie der auftreffenden Ionen zu elastischen und inelastischen Stoßprozessen. Sie führen zu Herauslösen der Atome durch Sputtern, Defekten in der Probe, Sekundärelektronen, Röntgenstrahlen oder Fotoemission. Zur vergrößerten Abbildung der Probenoberfläche werden aufgrund einfacher Detektion hauptsächlich Sekundärelektronen verwendet. [59]

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Aufbau der Substrate bevor und nachdem sie mit dem FIB strukturiert wurden. Es wurden Löcher mit Solldurchmessern von 80 nm bis 380 nm in die Deckschichten bis in das darunterliegende Silizium geschnitten. Bei diesem Vorgehen ist es überflüssig, die Substrate vor dem Aufbringen der Deckschicht durch Sputtercleaning zu reinigen, da die Böden der Löcher unterhalb der ursprünglichen Oberfläche der Siliziumwafer liegen. Die Lochanordnungen sind von geätzten Rahmen umgeben, welche die Stellen nach dem Beschichten mit dem Whiskermaterial wieder auffindbar machen. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft eine so hergestellte Struktur.

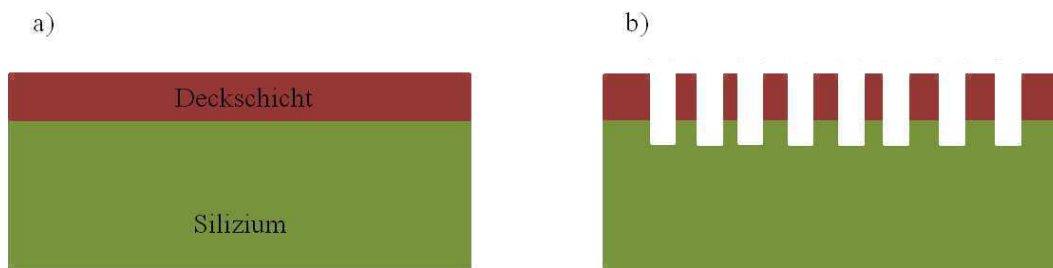


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der verwendeten Substrate, a) unstrukturiert, b) mit dem FIB strukturiert.

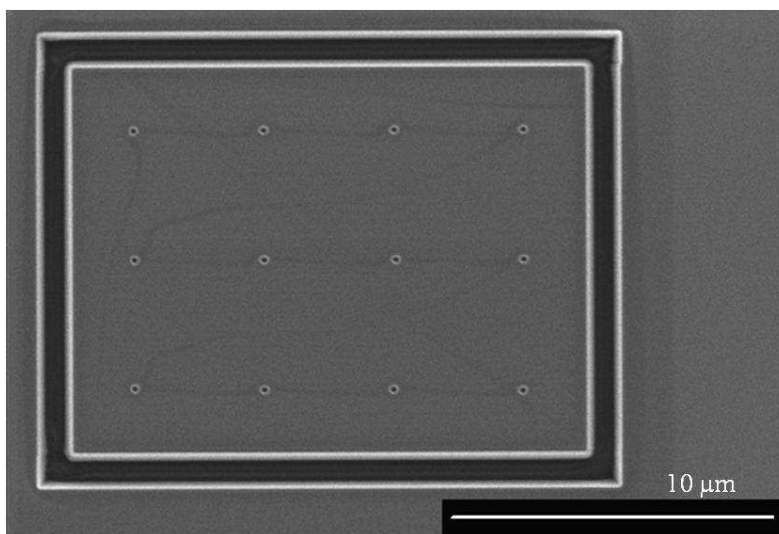


Abbildung 3.3: Mit dem Rasterionenmikroskop strukturiertes Si-C-Substrat, Lochdurchmesser 80 nm.

3.1.2.2 Goldkolloide

Goldkolloide werden als weiterer Weg zur gezielten Erzeugung von Nukleationsorten verwendet. Dazu wurden auf die 60 nm dicken Kohlenstoffschichten Goldkolloide mit einem Durchmesser von 50 nm aufgebracht. Die wässrige Kolloidlösung wird auf die Oberfläche pipettiert und bei 100 °C auf einer Heizplatte getrocknet, Abbildung 3.4 zeigt schematisch die strukturierte Probe. Für einen Vergleich von Anzahl und Position der Goldkolloide und der gezüchteten Whisker hat Dörlich [60] die mit Goldkolloiden bedeckten Proben mit einem FIB-geätzten Raster versehen (siehe Abbildung 3.5). Die einzelnen Felder sind jeweils 10 µm lang und 6 µm breit.



Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der mit Goldkolloiden strukturierten Substrate.

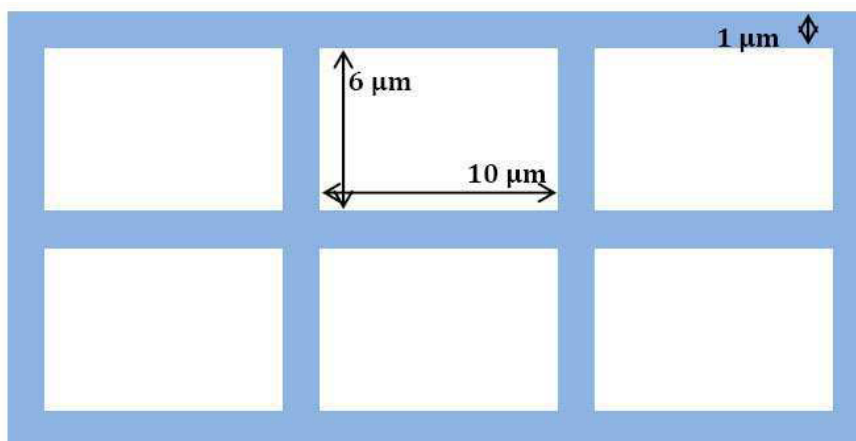


Abbildung 3.5: FIB-Raster auf den mit Goldkolloiden beschichteten Substraten.

3.1.3 Whiskerzüchtung

Zur Züchtung der Whisker werden alle Proben in einer Ultrahochvakuumanlage für Molekularstrahlepitaxie (engl. Molecular Beam Epitaxy, kurz MBE) bei 903 K bis 943 K bzw. 973 K mit Kupfer respektive Silber bedampft. Die Molekularstrahlepitaxie zählt zu den Verfahren

der physikalischen Gasphasenabscheidung, das Grundprinzip ist Verdampfen im Ultrahochvakuum (UHV) [61]. Der Ausgangsdruck liegt bei der verwendeten MBE-Anlage im Bereich von 10^{-8} Pa. Große Vorteile des MBE-Prozesses verglichen mit anderen Verdampfungsprozessen liegen in der guten Kontrolle des Molekülstroms und der Wachstumsbedingungen. [62]

Eine MBE-Anlage besteht typischerweise aus zwei Teilen: der Wachstumskammer und der Einschleuskammer, siehe Abbildung 3.6. Die Schleuse ermöglicht das Ein- und Ausbauen der Proben, ohne das UHV in der Wachstumskammer zu beeinträchtigen. In der Wachstumskammer befinden sich die Verdampferquellen, der Manipulator, auf dem die Probe befestigt ist, sowie ein Schwingquarz. Der Schwingquarz, ein piezoelektrischer Quarzkristall, dient zur Kontrolle und Messung der Schichtdicke und Schichtdickenrate, der verwendete Schwingquarz besitzt eine minimale Auflösung von $0,005 \text{ \AA/s}$. Der in der Wachstumskammer vorhandene Manipulator heizt und rotiert die zu beschichtende Probe. [61] Das Heizen erfolgt im Fall der benutzten MBE über einen Widerstandsheizler, mit welchem Temperaturen von bis zu 1273 K erreicht werden. Für eine homogenere Abscheidung rotiert die Probe während des Beschichtungsprozesses.

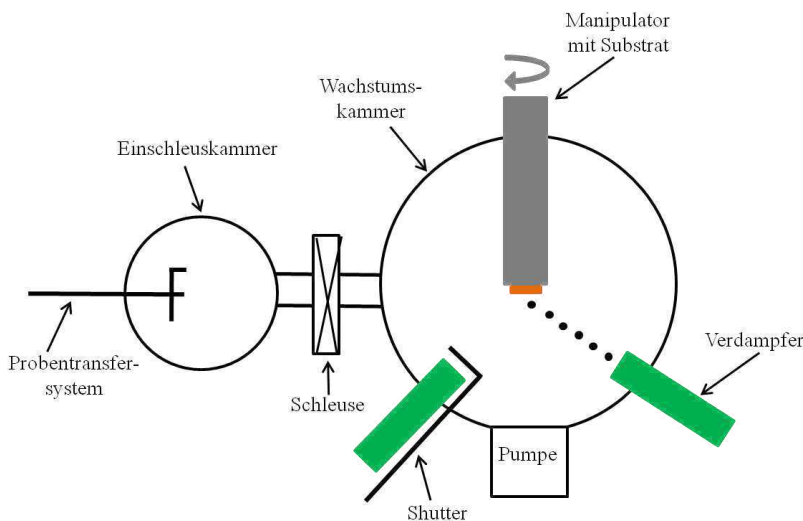


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau einer MBE-Anlage, nach [61].

Das Verdampfen der Metalle zur Herstellung der Whisker erfolgte mittels Effusionszellen, da diese stabile, gut zu regelnde Aufdampfraten liefern. Vor den Zellen befinden sich Blenden, sog. Shutter, zum Sperren des Molekularstrahls (siehe Abbildung 3.6). Die Effusionszelle ist ein mit Heizdrähten umwickelter Tiegel, in der das Material durch Erhitzen verdampft wird -

wobei Temperaturen bis etwa 2073 K erreicht werden können - und durch eine kleine Blende die Zelle verlassen kann. Durch die Blende ist der Gleichgewichtsdampfdruck in der Zelle und somit der Molekularstrahl im Wesentlichen unabhängig vom Füllstand der Zelle.

Bevor der Atomstrom auf die Substrate trifft, werden diese 30 Minuten auf Beschichtungs-temperatur gehalten. Dies stellt sicher, dass das gesamte Substrat die gewünschte Temperatur aufweist. Beim Beschichten beträgt die Abscheiderate im Allgemeinen 0,5 Å/s, bei den mit Goldkolloiden strukturierten Proben 0,2 Å/s. Die resultierenden nominellen Schichtdicken variieren je nach Beschichtungsdauer. Ein Spezialfall stellt die Untersuchung des Einflusses der Beschichtungsdauer auf die Whiskerentstehung dar. Dazu wurden die Proben fünf Mal bei 923 K mit jeweils 30 nm Kupfer beschichtet. Tabelle 3.1 fasst die Standardparameter bei der Herstellung der unterschiedlichen Proben zusammen.

Tabelle 3.1: Wichtige Parameter bei der Herstellung der verschiedenen Proben.

	unstrukturierte Proben	FIB-strukturierte Proben	mit Au-Kolloiden strukturierte Proben
Orientierungen der Siliziumwafer	(100), (110), (111)	(100), (110), (111)	(100)
Reinigung der Siliziumwafer durch Sputterätzen	teilweise	nein	nein
Dicke der Kohlenstoffschicht	60 nm	60 nm	60 nm
Verwendetes Whiskermaterial	Kupfer	Kupfer, Silber	Kupfer
Aufdampfrate in der MBE	0,5 Å/s	0,5 Å/s	0,2 Å/s
Beschichtungstemperatur	903 K, 923 K, 943 K	903 K, 923 K (Cu), 973 K (Ag)	923 K
Nominelle Schichtdicke	360 nm Ausnahme: Einfluss der Beschichtungsdauer: 5×30 nm bei 923 K	360 nm	20 nm

3.2 Probencharakterisierung

Die Oberflächenbeschaffenheit der gesputterten Kohlenstoffschichten wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Charakterisierung der gezüchteten Whisker (Länge, Durchmesser, Winkel zur Oberfläche) erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop, dessen Aufnahmen einen Großteil der experimentellen Ergebnisse liefern und quantitative Auswertungen ermöglichen. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse ist es deshalb sinnvoll, vor der Beschreibung der quantitativen Auswertung der SEM-Aufnahmen zunächst die Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie zu erklären.

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, kurz AFM) wird in dieser Arbeit zur Oberflächenanalyse der mittels Kathodenzerstäuben hergestellten Kohlenstoffschichten verwendet. Im Unterschied zu den optischen Mikroskopieverfahren arbeitet ein AFM ohne Linsen. Eine feine Spitze tastet die Oberfläche ab und erstellt ein Höhenprofil, die Schärfe der Spitze bestimmt dabei das Auflösungsvermögen des Mikroskops.[63] Das Messprinzip beruht auf der Messung der van der Waals-Kräfte zwischen Probe und Spitze, man erhält dreidimensionale Informationen der Probenoberflächen.[64]

Abbildung 3.7 zeigt den schematischen Aufbau eines AFM. Die zu vermessende Probe befindet sich auf einem Piezoumwandler, einer piezoelektrischen Keramik, die sich bei Anlegen einer Potenzialdifferenz ausdehnt. Mit Hilfe genauer elektrischer Signale sind Bewegungen in atomaren Dimensionen möglich, die zur Verschiebung der Probe in x-, y- und z-Richtung verwendet werden. [65]

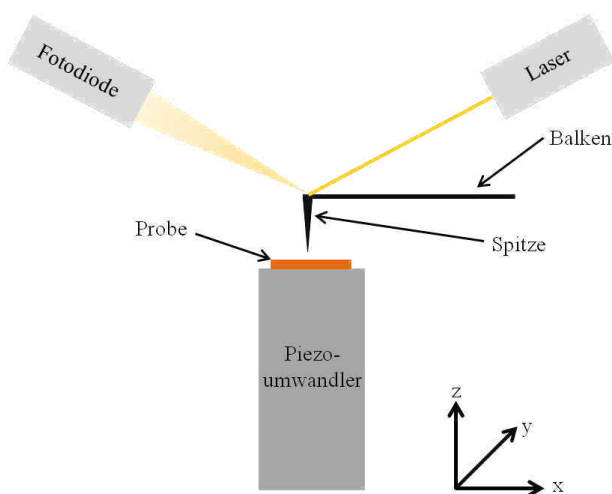


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops, nach [65].

Die Bilddarstellung erfolgte bei den durchgeführten Messungen im pulsierenden Kontaktmodus (engl. intermittent-contact AFM, kurz IC-AFM). Zur topografischen Messung der Probe wird beim IC-AFM der Balken in Oszillation versetzt und der Probenoberfläche angenähert. Dabei durchläuft die Spitze ausgehend von einem kraftfreien Bereich zuerst den Bereich attraktiver Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe und anschließend den repulsiver. Als Amplitudensollwert wurde bei den durchgeführten Messungen 10 nm festgelegt, dieser soll während der Messung aufrecht erhalten werden. Beim Abscannen der Probe bedingt eine veränderte Proben topografie eine Änderung der Amplitude. Diese Abweichung wird von einem Regelkreis durch Änderung des Piezoelements ausgeglichen. Die Bewegungen des Piezoelements werden als Messsignal erfasst und in Höhendifferenzen der Probenoberfläche umgerechnet. [65]

Das aufgezeichnete Oberflächenprofil wurde in dieser Arbeit durch den quadratischen Mittenrauwert R_q wiedergegeben, der sehr empfindlich auf einzelne Störungen des Profils, wie z. B. Spitzen oder Riefen reagiert. Mathematisch gesehen, und in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt, handelt es sich um den quadratischen Mittelwert der Profilabweichungen des Profils $Z(x)$ von der mittleren Linie [66],

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx}. \tag{Gl. 3.1}$$

Der quadratische Mittenrauwert beschreibt die untersuchten Oberflächen objektiv und zusammenfassend und lässt einen einfachen Vergleich zu.

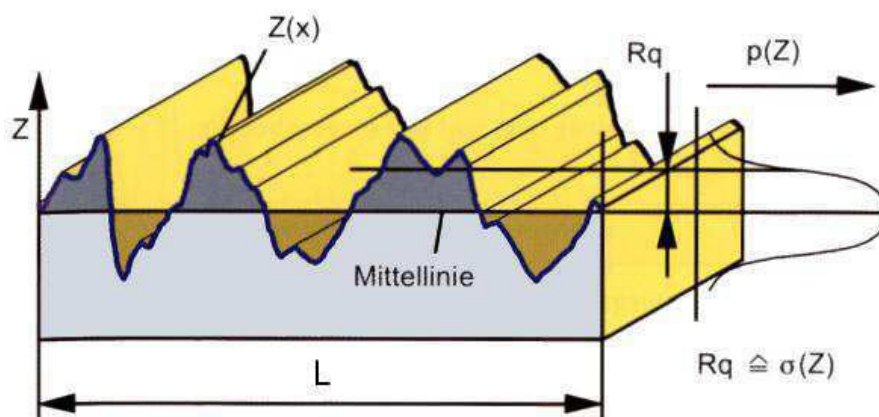


Abbildung 3.8: Quadratischer Mittenrauwert R_q , [66].

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die gezüchteten Whisker wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Das in dieser Arbeit verwendete Zeiss Leo 1530 VP Gemini ist ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop, bei dem eine thermische Feldemissionskathode, ein sogenannter Schottky-Emitter, den benötigten Elektronenstrahl erzeugt, welcher mit Hilfe elektromagnetischer Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert wird und diese abrastert. [67]

Die Bildgebung erfolgte hauptsächlich durch Sekundärelektronen (SE), welche durch inelastische Stöße der Primärelektronen mit der Probe entstehen. Sie haben niedrige Energien von weniger als 50 eV und stammen aus oberflächennahen Bereichen (Tiefe \approx 5-50 nm) nahe dem Auftreffpunkt des Primärstrahls, wodurch sie sehr gute Oberflächeninformationen liefern. Die Oberflächentopografie kann mit Hilfe von Sekundärelektronen gut dargestellt werden, da der Anteil austretender Sekundärelektronen vom Winkel zwischen Primärstrahl und lokaler Probenoberfläche abhängt. [67]

Statt des klassischen Everhart-Thornley-Detektors für Sekundärelektronen verfügt das verwendete SEM über einen Inlens-Detektor. Dies ist ein reiner Sekundärelektronendetektor der sich im Strahlengang oberhalb der Objektivlinse befindet und nur Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen des Primärstrahlzentrums detektiert und daher sehr gut für die Darstellung von Oberflächen geeignet ist. Auf Grund der geometrischen Anordnung im Strahlengang und der Kombination mit einer elektromagnetischen/elektrostatischen Linse hat der Inlens-Detektor eine sehr hohe Detektionseffizienz [68]. Diese ermöglicht bei großen Vergrößerungen, wie zur Darstellung der Whisker benötigt, Bilder hoher Auflösung. Problematisch ist die Aufnahme gekippter Proben, da dies den Austrittswinkel der Elektronen ändert und weniger Sekundärelektronen den Detektor erreichen. Mit dem Inlens Detektor aufgenommene Bilder wirken - bedingt durch die Blickrichtung des Detektors (senkrecht auf die Probe) - relativ flach und zeigen nur einen geringen Topografiekontrast. [68] Die experimentell hergestellten Metallabscheidungen sind jedoch auf Grund des hohen Materialkontrasts gut von den nichtmetallischen Substraten zu unterscheiden. Sie erscheinen deutlich heller als das nichtbeschichtete Substrat.

3.2.3 Quantitative Auswertung der SEM-Bilder

Für genauere Aussagen zu Keimbildung und Wachstum der Whisker ist es sinnvoll, den Einfluss verschiedener Parameter auf die Entstehung der Whisker zu quantifizieren. Aus diesem Grund wurden in den aufgenommenen SEM-Bildern je nach Fragestellung Längen, Durch-

messer und Anzahl an Whisker pro Fläche bestimmt. Die Auswertung der Aufnahmen unterscheidet sich für unstrukturierte und strukturierte Substrate bedingt durch die unterschiedlichen Zahlen an auswertbaren Whiskern pro Probe.

3.2.3.1 Unstrukturierte Substrate

Zur quantitativen Auswertung der auf unstrukturierten Substraten entstandenen Whisker wurde die Whiskerdichte w (Anzahl an Whiskern/Fläche) sowie die Länge der Whisker l ermittelt. Dazu wurden 40 SEM-Aufnahmen der Oberfläche jeder Probe mit dem Programm Leica QWin ausgewertet. Für die Berechnung der Whiskerdichte nach

$$w = \frac{n}{A} \quad \text{Gl. 3.2}$$

muss die Anzahl n an Whiskern auf jeder Aufnahme sowie die ausgewertete Fläche A bekannt sein. Nicht vollständig in der Aufnahme liegende Whisker zählen zur Hälfte.

Ebenfalls erlaubt das Programm, die Längen l_i der Whisker zu messen. Nach Hillerich [69] stehen die Whisker unter einem Winkel von 35° geneigt zur Oberflächennormalen. Dies erfordert eine Korrektur der gemessenen Längen l_i . Die mittlere reale Whiskerlänge l_{korrr} ergibt sich aus

$$l_{\text{korrr}} = l_i \cdot \frac{1}{\cos 55^\circ} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Bei der Whiskerdichte ist es sinnvoll, den arithmetischen Mittelwert \bar{w} für die jeweilige Substratorientierung und –temperatur zu bestimmen, als Fehler ist die Standardabweichung geeignet. Die mittlere Länge wird durch den Median bestimmt, der experimentell bestimmte Fehler beim Ausmessen der Whisker beträgt etwa ± 30 nm.

3.2.3.2 FIB-strukturierte Substrate

Für quantitative Aussagen zur Entstehung von Whiskern in künstlich hergestellten Löchern der Kohlenstoffschicht, auch in Abhängigkeit des Lochdurchmessers, werden bei jedem Whisker Länge und Durchmesser auf SEM-Aufnahmen gemessen.

SEM-Aufnahmen sind zweidimensionale Projektionen dreidimensionaler Sachverhalte, was die Längenbestimmung aus SEM-Aufnahmen problematisch macht. Nach Schopf [70] ist es möglich, die wahre Länge l_i des Whiskers durch Messen seiner Länge und des Winkels zur

Bildhorizontalen α unter zwei Kippwinkeln der Probe, in dieser Arbeit 0° und 25° , zu bestimmen (vgl. Abbildung 3.9). Je Whisker werden sechs Messwerte ermittelt: die Längen l_0 und l_{25} , die Winkel α_0 und α_{25} zur Berechnung der wahren Whiskerlänge sowie die Durchmesser d_0 und d_{25} , aus denen der arithmetische mittlere Whiskerdurchmesser d_i berechnet wird.

Abbildung 3.10 stellt exemplarisch das Ausmessen eines Whiskers dar. Bild 3.10 a) zeigt dabei den Whisker unter 0° Probenkippwinkel, bei 3.10 b) ist derselbe Whisker unter einem Kippwinkel von 25° aufgenommen.

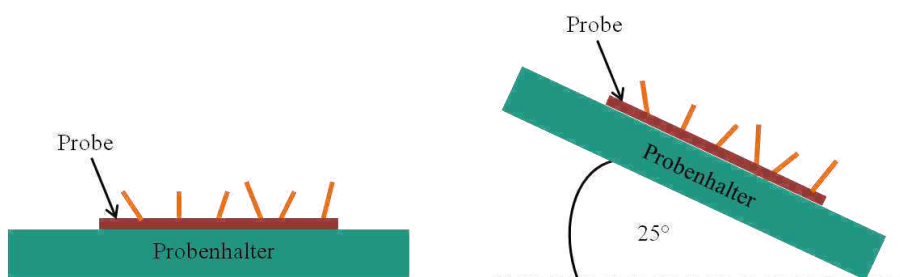


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Längenmessung von Whiskern.

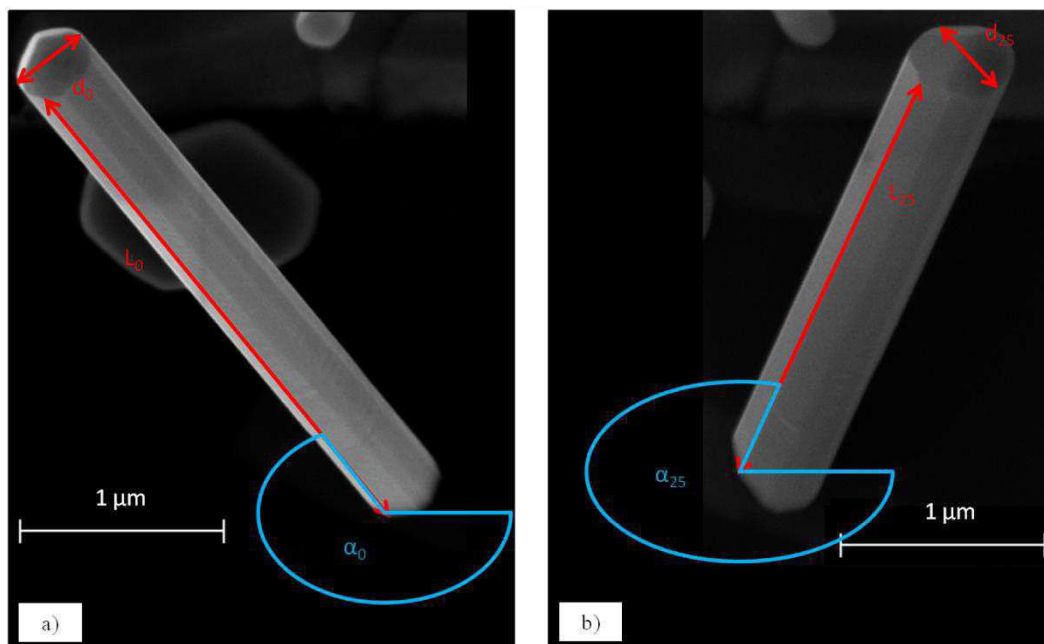


Abbildung 3.10: Messwerte eines Whiskers a) unter 0° Probenkippwinkel und b) desselben Whiskers unter 25° zur Bestimmung von wahrer Länge und Durchmesser.

Beim Ausmessen der Whisker entstehen Messungenauigkeiten. Für eine aussagekräftige Darstellung ist es erforderlich, die Größe des Fehlers zu kennen. Die Messungenauigkeit wird in dieser Arbeit experimentell abgeschätzt, indem die Längen l_i und Durchmesser d_i von zehn

Whiskern je vier Mal bestimmt wurden. Mit Hilfe der arithmetischen Mittelwerte \bar{x}_i der einzelnen Whiskerlängen und -durchmesser konnten die Messfehler σ_i jedes Whiskers durch die Standardabweichung berechnet werden. Der arithmetische Mittelwert der zehn Messfehler σ_i ist die Messungenauigkeit σ . Sowohl für die gemessenen Längen l_0 und l_{25} als auch für die Durchmesser d_0 und d_{25} erhält man aufgerundet einen Messfehler von $\sigma = \pm 20$ nm. Der Messfehler ist auf Grund der höheren Vergrößerung der SEM-Bilder verglichen mit denen der unstrukturierten Substrate geringer.

Aus der gemessenen Whiskerlänge l_0 unter 0° Probenkippwinkel (vgl. Abbildung 3.10) und der berechneten Whiskerlänge l_i kann man weiterhin den Winkel des Whiskers zur Substratoberfläche berechnen,

$$\gamma = \arccos\left(\frac{l_0}{l_i}\right). \quad \text{Gl. 3.4}$$

4 Ergebnisse und Auswertung

Ihrer wichtigen Rolle bei der Whiskerzüchtung wegen wird zunächst die Kohlenstoffschicht näher untersucht. Es folgen die Ergebnisse der an unstrukturierten Substraten durchgeführten Wachstumsexperimente. Sie zeigen den Einfluss von Siliziumorientierung, Sputtercleaning, Beschichtungstemperatur, Rauheit der Kohlenstoffschicht sowie der Beschichtungsdauer auf Bildung und Wachstum von Kupferwhiskern. Die Züchtung von Kupferwhiskern auf FIB-strukturierten Substraten belegt das Keimbildungsmodell von Hofacker [21]. Das Wachstumsverhalten der Whisker wird für verschiedene Substratorientierungen und -temperaturen als Funktion der Lochgröße verfolgt. Die Züchtung von Silberwhiskern in den FIB-Löchern zeigt den Einfluss des Whiskermaterials bei der Whiskerentstehung auf. Kupferwhisker auf Goldkolloid-strukturierten Substraten beweisen die mögliche Verallgemeinerung des Keimbildungsmodells und zeigen, wie eine statistische Anordnung der Keimstellen die Whiskerentstehung beeinflusst. Abschließend wird dargestellt, dass die Gestalt der gewachsenen Whisker dem Gestaltsmodell von Richter et al. [14] folgt und sich rein energetisch Hilfe der inversen Wulff-Konstruktion verstehen lässt.

4.1 Die Kohlenstoffschicht

Gaedike hat in seiner Bachelorarbeit [71] die Morphologie der Kohlenstoffschicht auf (100) Si-Substraten an Hand der Rauheit mit dem AFM untersucht und den Einfluss auf die Whiskerentstehung nachgeprüft. Dazu hat er auf den mittels Sputtercleaning gereinigten Siliziumsubstraten mit Hilfe des Ionenplattierens durch Anlegen verschiedener Vorspannungen (0 V bis 200 V) 60 nm dicke Kohlenstoffschichten mit unterschiedlichen Rauheiten hergestellt. Die Beschichtungsdauer wurde dabei je nach verwendeter Vorspannung variiert, da diese, wie Abbildung 4.1 zeigt, die Schichtdicke beeinflusst. Abbildung 4.2 zeigt die Änderung der Rauheit (definiert als quadratischer Mittenrauwert nach Gleichung 3.1) in Abhängigkeit der angelegten Vorspannung. Abbildung 4.2 zeigt die bei den jeweiligen Vorspannungen erhaltenen arithmetischen Mittelwerte der Rauheit sowie ihre Streuung, dargestellt durch die Standardabweichung. Bei jeder Vorspannung wurde die Rauheit an drei Proben an jeweils fünf Stellen gemessen. Die Rauheit nimmt bis zu einer Vorspannung von 100 V stark ab, es bildet sich eine gleichmäßigere Oberfläche aus. Eine weitere Spannungserhöhung führt zu keiner weiteren Minimierung der Rauheit, sie bleibt auf einem konstanten Wert von etwa $0,26 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$.

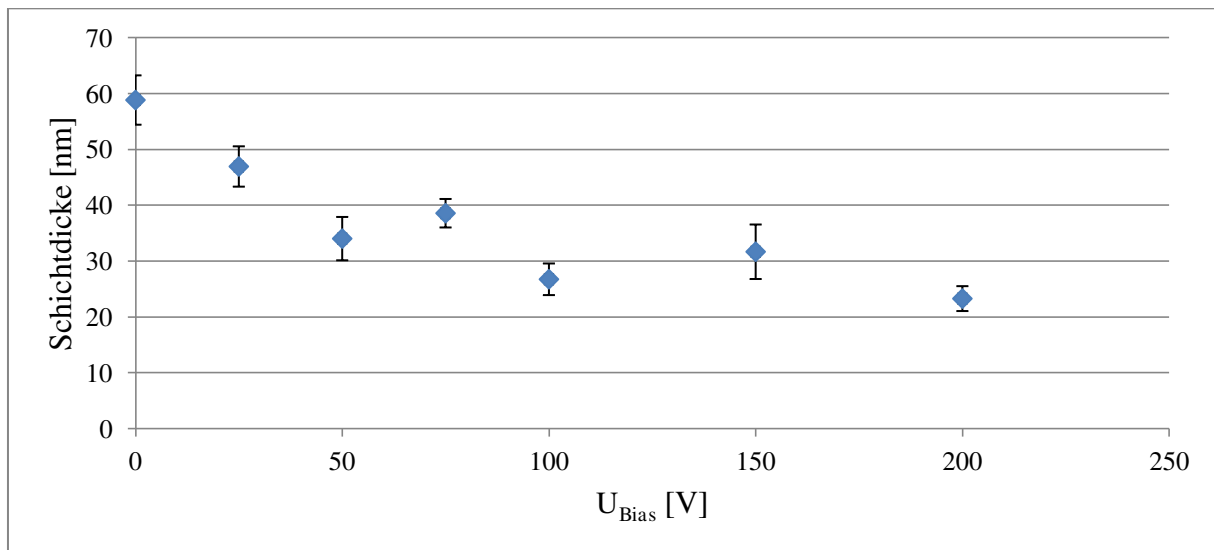


Abbildung 4.1: Verlauf der Kohlenstoffschichtdicke als Funktion der angelegten negativen Vorspannung, Beschichtungszeit 27 Minuten 10 Sekunden. [71]

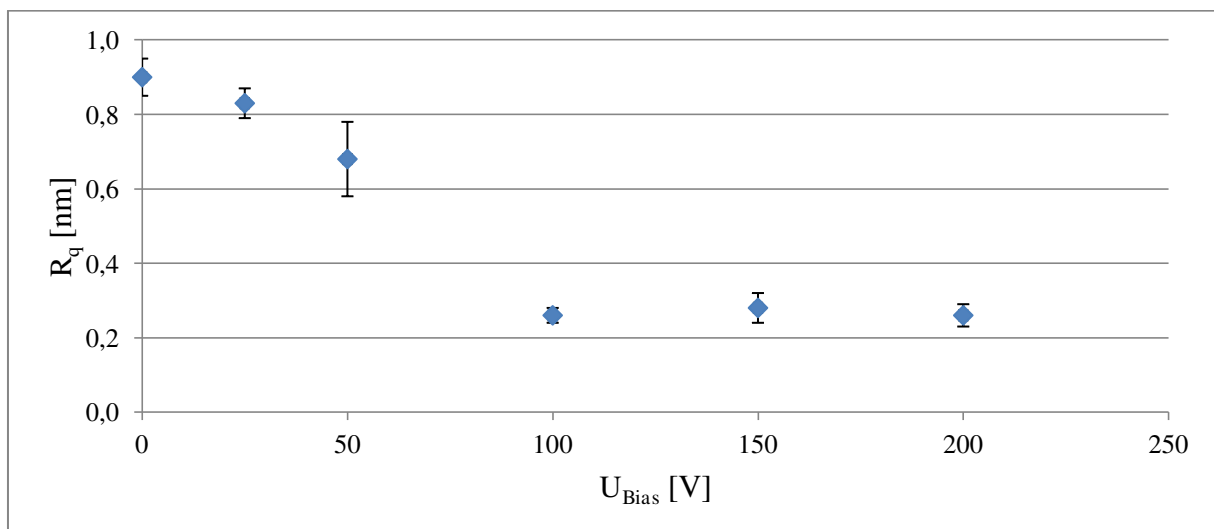


Abbildung 4.2: Verlauf des quadratischen Mittenrauwwerts R_q als Funktion der angelegten negativen Vorspannung der ionenplattierten Kohlenstoffschichten, Schichtdicke ca. 60 ± 4 nm. Zur Messung der Rauheiten wurde ein AFM der Firma Bruker eingesetzt. [71]

4.2 Züchtung metallischer Whisker

4.2.1 Unstrukturierte Substrate

4.2.1.1 Whiskerdichte und Abhängigkeit von Wachstumsparametern

Abbildung 4.3 zeigt, dass Sputtercleaning für alle Substratorientierungen die Dichte an entstandene Whiskern erhöht. Das Verhalten ist auch in den SEM-Aufnahmen zu erkennen: In Abbildung 4.4 a) erfolgte, anders als in Abbildung 4.4 b), Sputtercleaning vor dem Aufbringen des Kohlenstoffs. Es sind deutlich mehr Whisker zu erkennen, die aber kürzer sind.

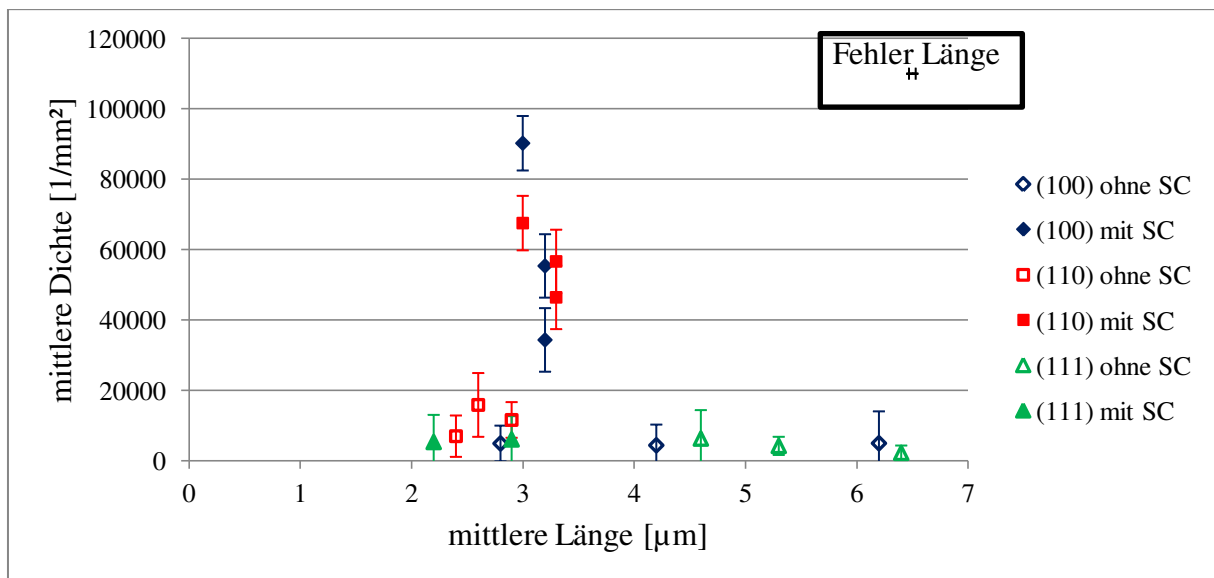


Abbildung 4.3: Einfluss von Substratorientierung und Sputtercleaning (SC) auf den Verlauf der Dichte an gewachsenen Whiskern als Funktion ihrer Länge. (360 nm Cu auf 60 nm C, 0,5 Å/s Cu bei 923 K).

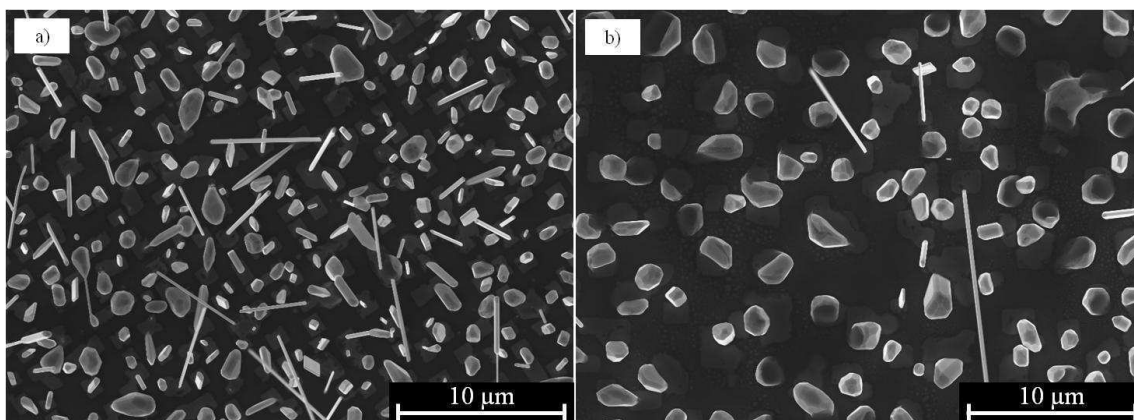


Abbildung 4.4: Kupferwhisker auf Si (100) Substraten beschichtet mit 60nm Kohlenstoff, 360 nm Cu bei 923 K. a) mit Sputtercleaning, b) ohne Sputtercleaning.

Auf Grund der besseren Statistik durch höhere Whiskerdichten werden im Folgenden nur noch Ergebnisse von Proben mit Sputtercleaning betrachtet.

Wie Abbildung 4.5 zeigt, steigert eine höhere Rauheit der Kohlenstoffschicht die Whiskerdichte und somit die Keimbildung der Whisker durch eine erhöhte Flächendichte an Keimstellen. Bei Rauheiten größer 0,7 nm nimmt die Whiskerdichte sprunghaft zu.

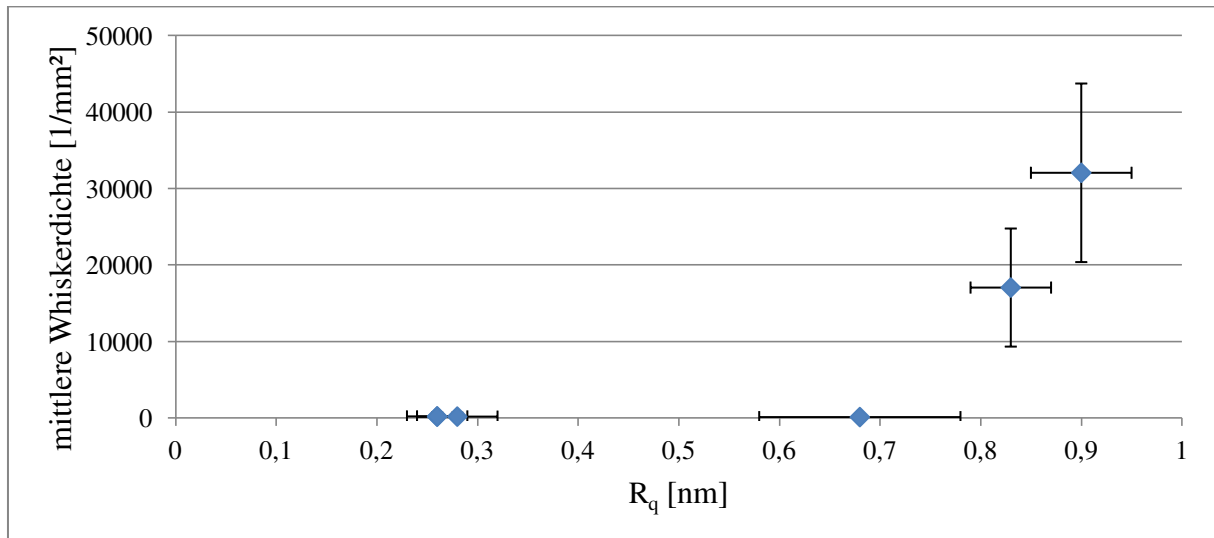


Abbildung 4.5: Einfluss des quadratischen Mittenrauwertes auf die Dichte an Whiskern, Si (100) Substrate gereinigt mit Sputtercleaning, 60 nm C, 360 nm Cu bei 923 K.

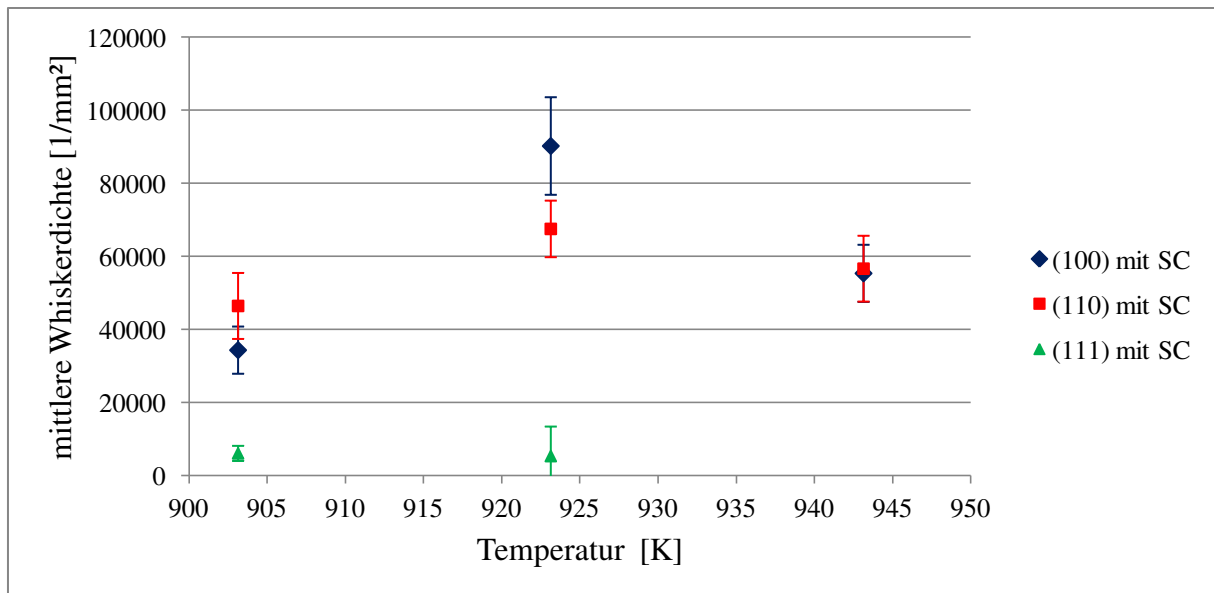


Abbildung 4.6: Verlauf der mittleren Dichte an Whiskern als Funktion der Substrattemperatur, Siliziumoberflächen gereinigt durch Sputtercleaning. (360 nm Cu auf 60 nm C).

Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss der Beschichtungstemperatur auf die Whiskerdichten. Mit steigender Temperatur durchlaufen sie für (100)- und (110)-orientierte Substrate ein Maximum. Weiterhin wachsen auf den (100)- und (110)-Substraten für die beiden untersuchten Temperaturen deutlich mehr Whisker. Dies deutet darauf hin, dass die Substratorientierung die Zahl an Keimstellen beeinflusst. Wie Kapitel 5.2.2 näher ausführt, ist eine durch die (111) Struktur der unterliegenden Si-Oberfläche modifizierte Morphologie der Kohlenstoffschicht denkbar, die weniger Keimstellen für Whisker anbietet.

4.2.1.2 Änderung der mittleren Whiskerlänge

Wie Abbildung 4.3 zeigt, erniedrigt Sputtercleaning unabhängig von der Substratorientierung die mittlere Whiskerlänge der entstandenen Whisker. Des Weiteren zeigen die Experimente für alle Substratorientierungen tendenziell die geringste Whiskerlänge bei 923 K Substrattemperatur (vgl. Abbildung 4.7). Die unabhängig von der Substratorientierung vergleichbaren mittleren Whiskerlängen weisen darauf hin, dass das Wachstum einmal gebildeter Whisker unabhängig von der Substratorientierung ist.

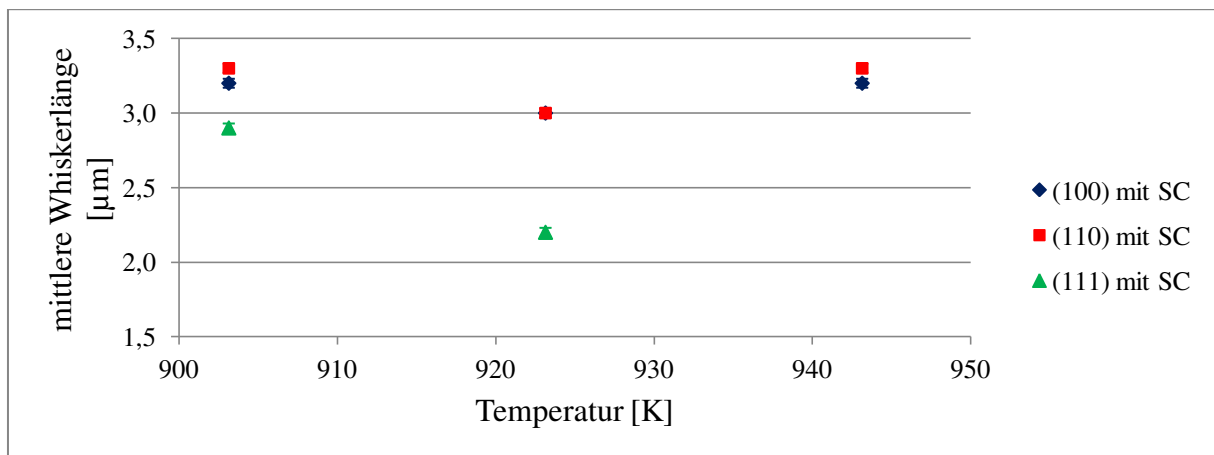


Abbildung 4.7: Verlauf der mittleren Länge der Whisker als Funktion der Substrattemperatur, Siliziumoberflächen gereinigt durch Sputtercleaning. (360 nm Cu auf 60 nm C)

4.2.1.3 Zusammenhang zwischen Whiskerdichte und -länge

Wie Abbildung 4.3 zeigt, führt Sputtercleaning zu einer höheren Whiskerdichte bei geringeren mittleren Längen der Whisker. Substratorientierung und –temperatur zeigen den gleichen Zusammenhang zwischen Whiskerdichte und –länge, wie der Vergleich von Abbildung 4.6 und 4.7 deutlich macht: Für Si (100)- und Si (110)-Substrate erreicht die Whiskerdichte bei 923 K ein Maximum, die mittlere Länge ist bei dieser Temperatur minimal.

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Whiskerdichten und Längen ist ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit, da er auf temperaturabhängige Prozesse wie z.B. Oberflächendiffusion und Desorption der Adatome bei Whiskerbildung und Wachstum hindeutet.

4.2.1.4 Einfluss der Beschichtungsdauer

Eine interessante Frage ist, wie sich die Whiskerdichte und -länge mit der Beschichtungsdauer verändert. Dazu hat Zug in seiner Bachelorarbeit [77] fünf (100)-orientierte, unstrukturierte Substrate in fünf Beschichtungsperioden für jeweils zehn Minuten mit 30 nm Kupfer bedampft. Zuvor wurden mit dem FIB Raster mit Feldgrößen von $23\ \mu\text{m}$ mal $18\ \mu\text{m}$ in die Substratoberfläche geschnitten. Diese ermöglichen es, nach jedem Beschichtungsschritt dieselben Probenstellen im SEM zu untersuchen und dabei Anzahl und Länge der vorhandenen Whisker zu bestimmen.

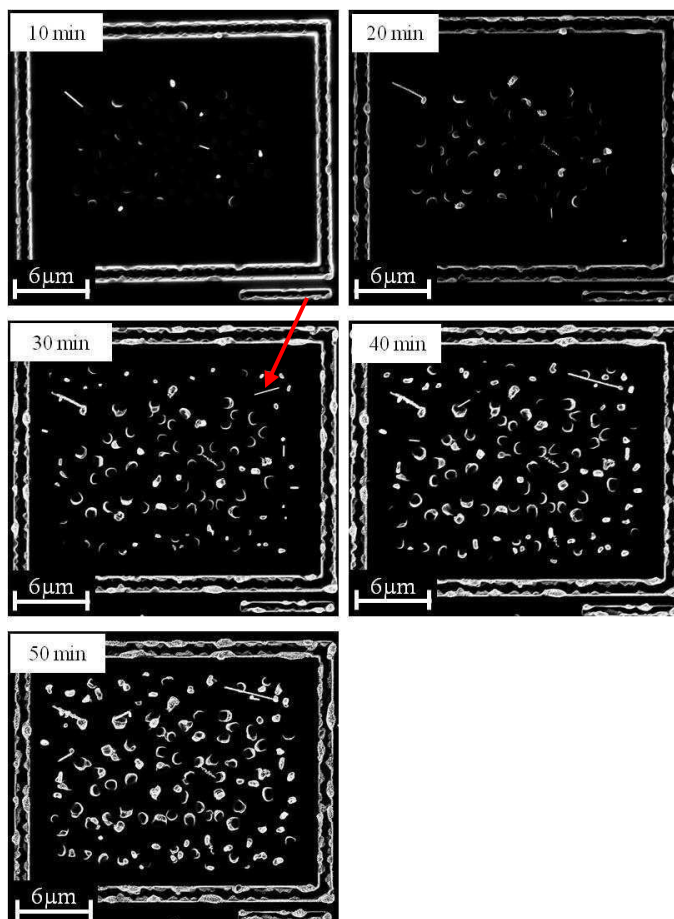


Abbildung 4.8: SEM-Aufnahmen desselben Feldes jeweils nach den aufeinanderfolgenden zehnmütigen Wachstumsperioden. Si (100)-Substrat, 60 nm Kohlenstoff nach Sputtercleaning, $0,5\ \text{\AA}/\text{s}$ Cu bei 923 K Substrattemperatur. Der rote Pfeil markiert einen nach 30 Minuten neu entstandenen Whisker. [77]

Die Bilder in Abbildung 4.8 zeigen jeweils dasselbe Feld nach den fünf aufeinanderfolgenden Beschichtungsperioden. Bereits der visuelle Eindruck zeigt, dass die Anzahl an Whiskern mit zunehmender Beschichtungszeit ansteigt. Des Weiteren findet man neue Whisker nur an Stellen, an denen nach dem vorhergehenden Beschichtungsschritt keine Kupferabscheidung vorhanden war (siehe das mit dem roten Pfeil markierte Beispiel). Die quantitative Auswertung der mittleren Whiskerdichte zeigt Abbildung 4.9, berechnet als arithmetischer Mittelwert der Dichten der einzelnen Proben. Bei der Keimbildung treten Inkubationszeiten auf (siehe Kapitel 5.2.2), worauf die mit der Beschichtungsdauer ansteigende Whiskerdichte deutlich hinweist. Ab 30 Minuten Beschichtungsdauer flacht der Anstieg der Whiskerdichte sichtbar ab.

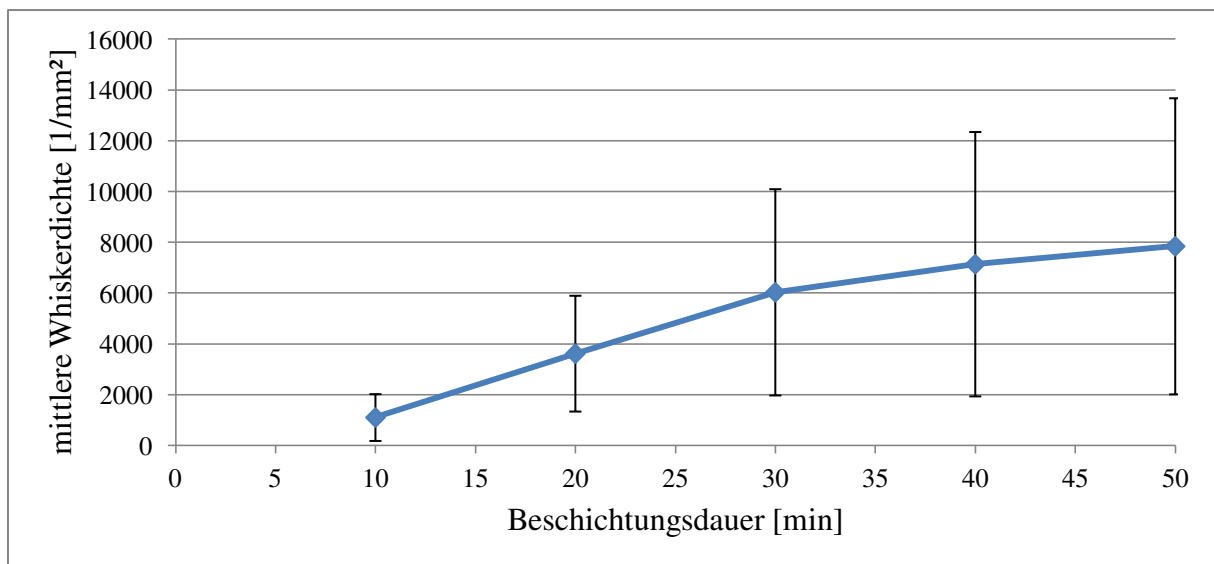


Abbildung 4.9: Einfluss der Beschichtungsdauer auf die Dichte an Whiskern (Beschichtungstemperatur 923 K, 60 nm Kohlenstoff auf Si (100), 0,5 Å/s Cu), nach [77].

Interessant ist, die nach dem letzten Zyklus erreichte Whiskeranzahldichte von 7850 Whiskern/mm² mit der nach unterbrechungsfreier Züchtung für 50 Minuten zu vergleichen. Ohne Unterbrechung des Züchtungsvorgangs erhält man etwa 75000 Whisker/mm². Wie weitere Ergebnisse zeigen (siehe Abbildungen 4.12 und 4.13) führt das zwischenzeitliche Herausnehmen der Proben aus der Vakuumanlage zur Oxidation der Kupferoberflächen und unterbindet das weitere Wachstum von Whiskerkeimen und Whiskern bei fortgeführter Beschichtung.

Vergleicht man die Längen und Durchmesser von Whiskern nach zehnminütiger Beschichtung mit 0,5 Å/s Kupfer (nominell 30 nm Kupfer) und 50 minütiger Beschichtung (nominell 150 nm Kupfer) ohne zwischenzeitliches Herausnehmen an Hand kumulierter Häufigkeitsverteilungen (vgl. Abbildungen 4.10 und 4.11), erkennt man deutlich, dass die Whisker im Laufe

der Beschichtung sowohl länger als auch dicker werden. Die mediane Länge steigt von etwa $1\ \mu\text{m}$ auf ca. $5\ \mu\text{m}$, der mediane Durchmesser von ca. $120\ \text{nm}$ auf ca. $160\ \text{nm}$.

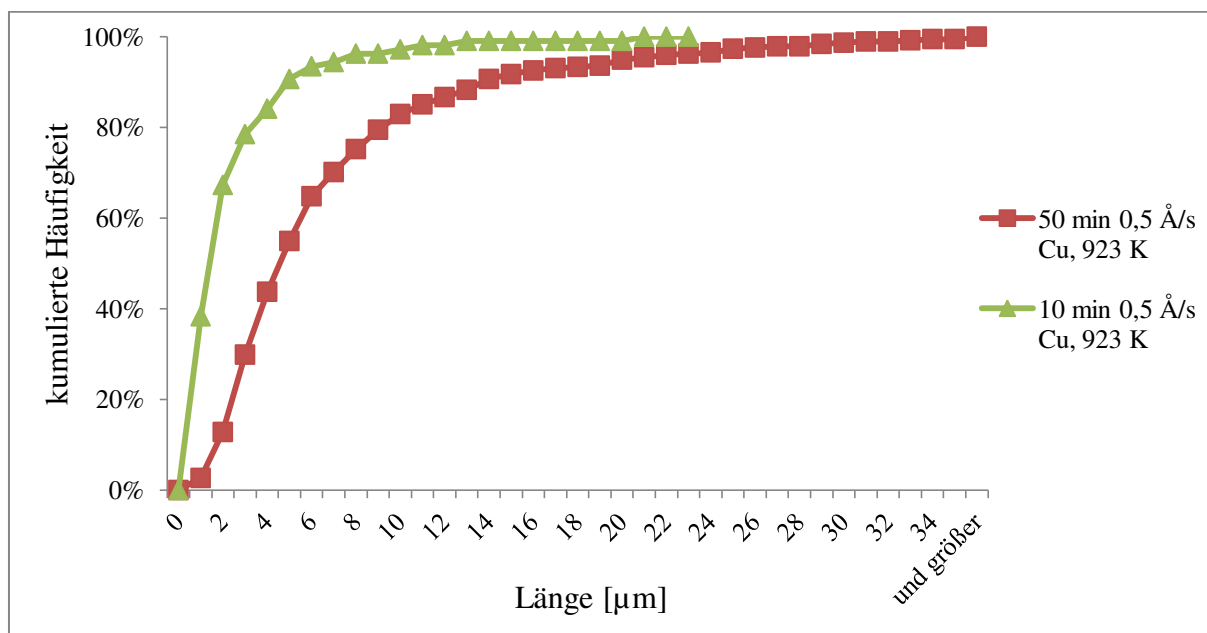


Abbildung 4.10: Kumulative Häufigkeitsverteilung der Whiskerlängen nach zehn Minuten (grün) und 50 Minuten (rot) kontinuierlichem Beschichten mit $0,5\ \text{\AA}/\text{s}$ Kupfer bei $923\ \text{K}$ auf (100) -Substraten, $60\ \text{nm}$ Kohlenstoff, Sputtercleaning.

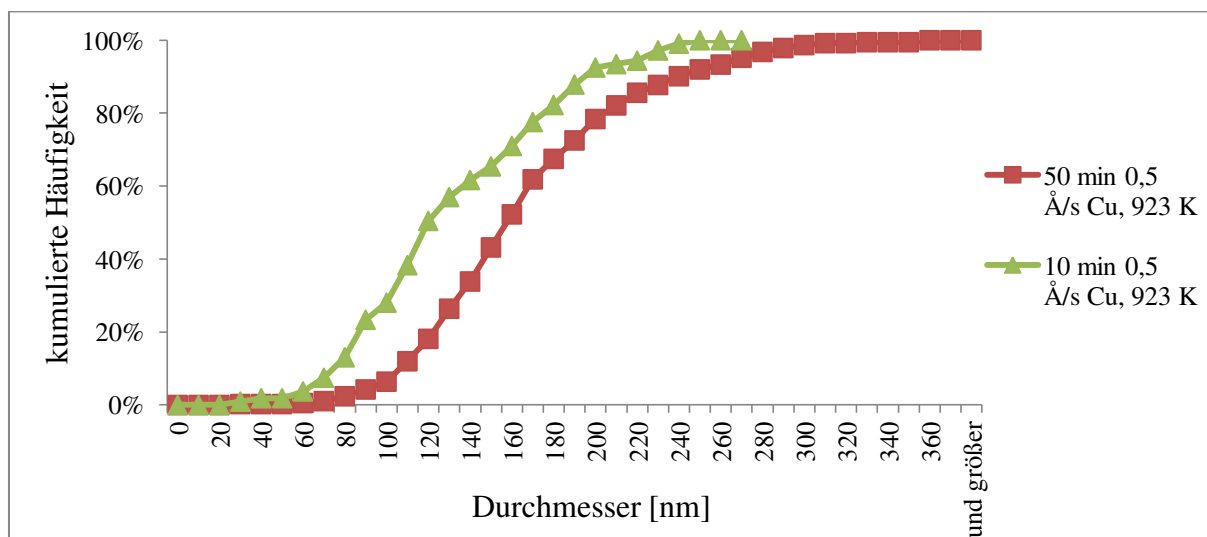


Abbildung 4.11: Kumulative Häufigkeitsverteilung der Whiskerdurchmesser nach zehn Minuten (grün) und 50 Minuten (rot) kontinuierlichem Beschichten mit $0,5\ \text{\AA}/\text{s}$ Kupfer bei $923\ \text{K}$ auf (100) -Substraten, $60\ \text{nm}$ Kohlenstoff, Sputtercleaning.

Betrachtet man einen Whisker, der im Zyklus 20 bis 30 Minuten entstanden ist, erneut nach 40 und 50 Minuten Beschichtungsdauer (Abbildung 4.12), so fällt auf, dass sich auf seiner

Oberfläche bei den folgenden Abscheidungen Inseln gebildet haben, die mit zunehmender Zeit wachsen (vgl. 30 zu 50 Minuten). Die Länge des gebildeten Whiskers verändert sich dabei nicht. Auch die anderen gewachsenen Whisker zeigen dieses Verhalten: Das Längenwachstum aller im ersten Beschichtungsschritt entstandenen Whisker stagniert in den folgenden Beschichtungsschritten, wie die arithmetischen Mittelwerte der gemessenen Längen als Funktion der Beschichtungszeit in Abbildung 4.13 im Rahmen der Messungenauigkeiten zeigen.

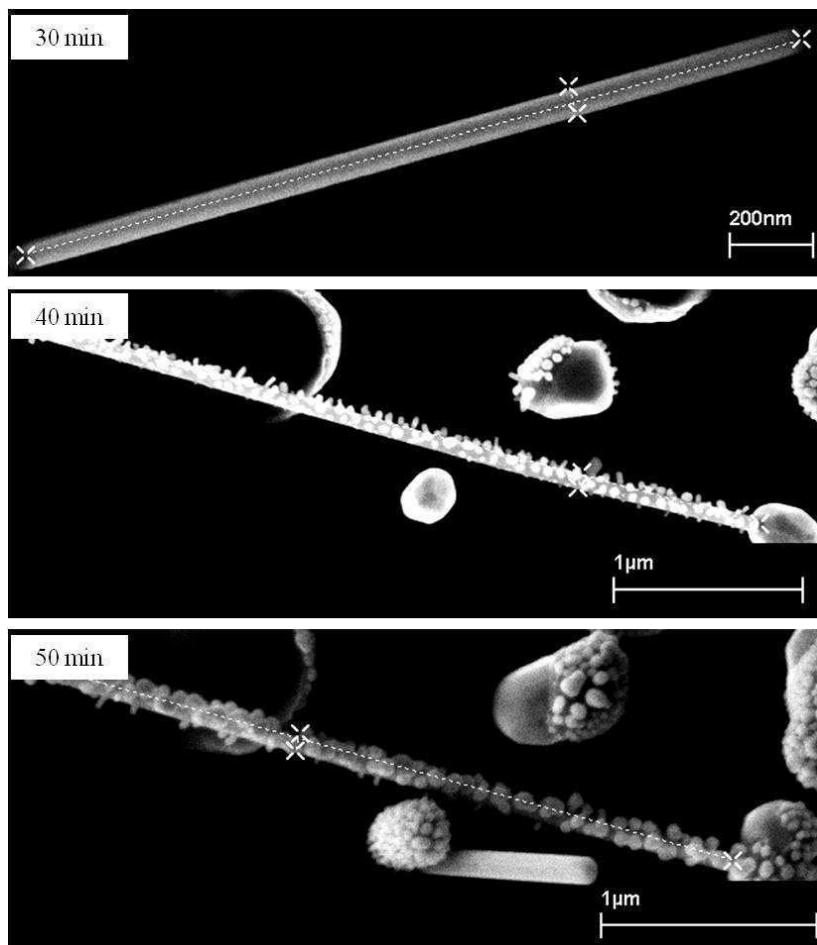


Abbildung 4.12: Kupferwhisker, gebildet im Zyklus 20-30 Minuten zu zwei weiteren Beschichtungsdauern (60 nm Kohlenstoff auf Si (100), 0,5 Å/s Cu bei 923 K). Zwischen der Aufnahme nach 30 Minuten und nach 40 Minuten hat der Whisker seine Orientierung zum Substrat geändert. Dies führt fälschlicherweise zum Eindruck, dass der Whisker nach 40 Minuten deutlich länger als nach 30 Minuten ist. Die gestrichelten Linien und Kreuze resultieren aus der Vermessung des Whiskers am SEM. [77]

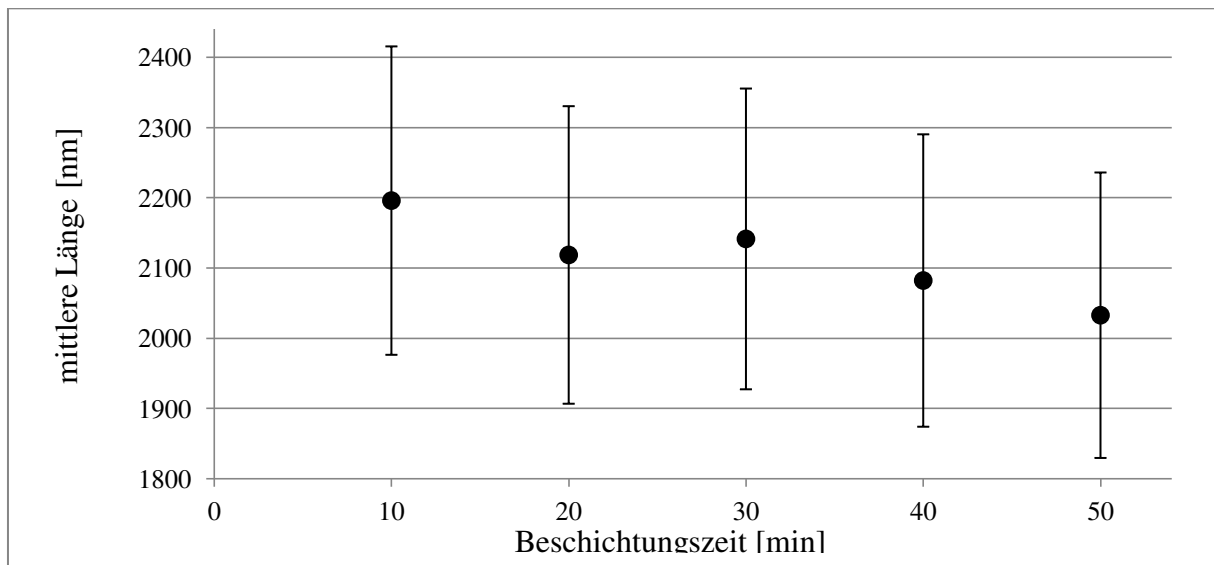


Abbildung 4.13: Mittlere Länge der in der ersten Beschichtungsperiode gewachsenen Whisker als Funktion der Beschichtungszeit. (Si (100), Sputtercleaning, 60 nm C, 0,5 Å/s Cu bei 923 K). [77]

4.2.2 Strukturierte Substrate

4.2.2.1 Substratstrukturierung mittels FIB

Wahre Größen der Löcher

Die Ist-Tiefe der geschnittenen Löcher wurde im Mittel zu $6290 \text{ nm} \pm 131 \text{ nm}$ bestimmt. Bei einer Deckschicht von 60 nm bestehen die Lochböden somit sicher aus Silizium. Für die Messung wurden die Löcher mit dem Rasterionenmikroskop entlang der m-n-Linie in Abbildung 4.14 aufgeschnitten. Kippt man die Probe um 25° , wie in Abbildung 4.15 geschehen, so ist es möglich, die Tiefe der Löcher zu messen. Die Deckschicht aus Kohlenstoff ist in dieser Aufnahme auf Grund der geringen Vergrößerung nicht zu erkennen.

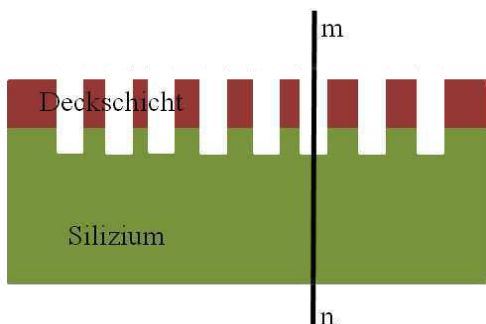


Abbildung 4.14: Schematische Abbildung zur Erklärung des Anschneidens der FIB-Löcher. Die Löcher werden entlang der m-n-Linie angeschnitten.

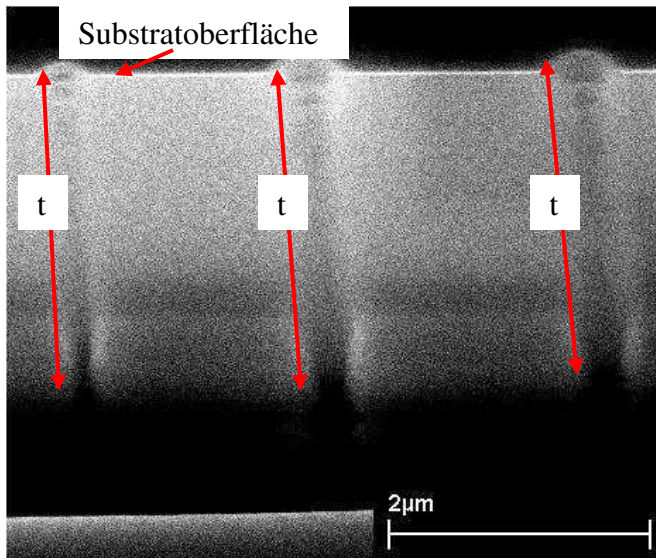


Abbildung 4.15: Querschnitt eines FIB-strukturierten Substrates entlang der in Abbildung 4.14 verzeichneten m-n-Linie. Zu erkennen sind die FIB-Löcher, die Lochtiefen sind mit den roten Pfeilen markiert.

Die Ist-Durchmesser $d_{\text{Loch,exp}}$ sind die arithmetischen Mittelwerte der einzelnen, am SEM ausgemessenen Löcher mit den Durchmessern $d_{\text{Loch,exp},i}$. Von 20 Löchern jeder Lochgröße wurde zwei Mal der Durchmesser gemessen. Die Fehler der Ist-Durchmesser beschreibt die mit der Standardabweichung berechnete Größe Δd . Tabelle 4.1 stellt die ermittelten Lochdurchmesser ihren Sollwerten gegenüber.

Tabelle 4.1: Soll- und Ist-Durchmesser der FIB-Löcher.

d_{Soll} [nm]	$d_{\text{Loch,exp}} \pm \Delta d$ [nm]
80	83 ± 7
120	88 ± 6
140	307 ± 15
220	313 ± 17
300	427 ± 25
380	424 ± 29

Keimbildung in den FIB-Löchern

Abbildung 4.16 zeigt den Einfluss der Lochgröße auf die Bildung von Kupferwhiskern. In 4.16a) haben die Löcher einen Durchmesser von 88 nm, in 4.16 b) von 424 nm. Eine für die Aufklärung des Keimbildungsprozesses sehr interessante Tatsache ist, dass sich unabhängig von der Lochgröße die Kupferatome bevorzugt in den Löchern oder den umgebenden Rah-

men, deren Böden ebenfalls aus Silizium bestehen, abgeschieden haben. Vergleicht man die Abscheidungen in Löchern gleicher Größe auf unterschiedlich orientierten Siliziumsubstraten (Abbildung 4.16 a), Abbildung 4.17 a) und b)) erkennt man, dass die Orientierung des Siliziumsubstrates die Keimbildung des Kupfers prinzipiell nicht beeinflusst. Unabhängig von der Orientierung hat sich in den Löchern bevorzugt Kupfer abgeschieden, auf dem umgebenden Kohlenstoff hingegen ist fast keine Abscheidung zu erkennen.

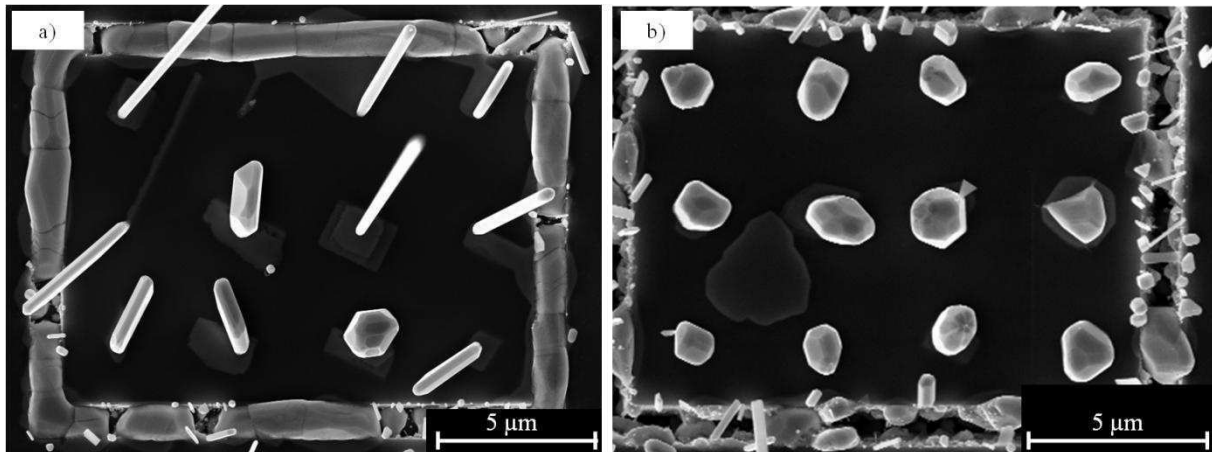


Abbildung 4.16: Mit 360 nm Kupfer bei 923 K beschichtete, FIB strukturierte Si (100) Substrate (60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning) a) Lochdurchmesser 88 nm b) Lochdurchmesser 424 nm.

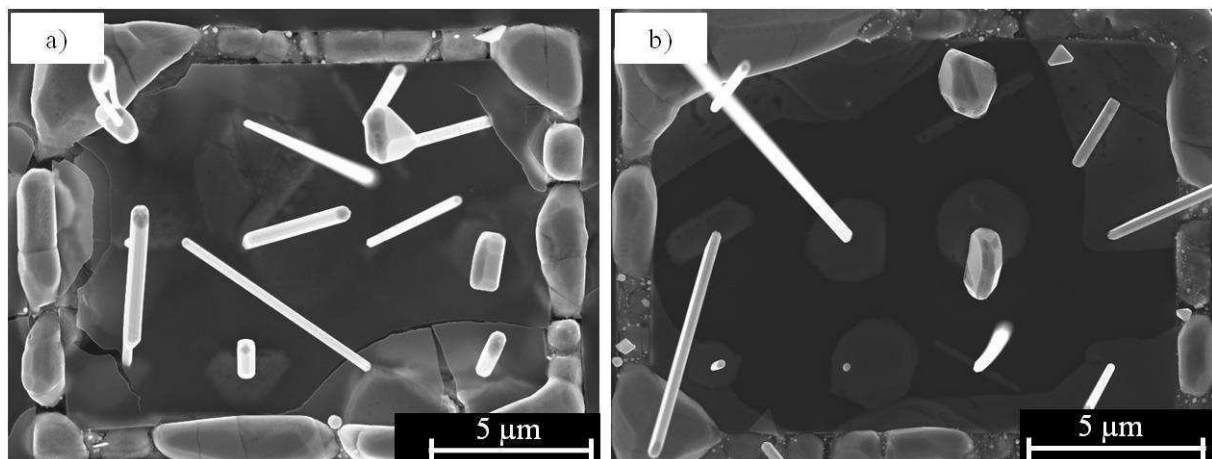


Abbildung 4.17: Mit 360 nm Kupfer bei 923 K beschichtete FIB-Strukturen, Lochdurchmesser 88 nm, 60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning. a) Si (110)-Substrat; b) Si (111)-Substrat.

Hinweise zur Keimbildung der Whisker in den Löchern der Kohlenstoffschicht können erwartet werden, wenn man den Whiskerfuß direkt analysiert. Abbildung 4.18 zeigt einen FIB-Schnitt durch einen Whiskerfuß. Der Whisker ist während des Schneidens abgebrochen, was allerdings für die Untersuchung des Fußes nicht von Bedeutung ist. Es ist zu erkennen, dass

der Whisker unterhalb der ursprünglichen Oberfläche der Kohlenstoffschicht (roter Pfeil) verdickt ist. Der Durchmesser des unter der Oberfläche befindlichen Fußes ist mit etwa 650 nm (grüner Pfeil) deutlich größer als der des ursprünglichen Lochs (83 nm), der Fuß geht etwa 4 μm (orangener Pfeil) ins Substrat hinein. Das gesamte Loch scheint durch die Beschichtung mit Kupfer aufgefüllt, es sind keine Hohlräume zu erkennen. Die vollständige Auffüllung des Lochs deutet darauf hin, dass Whisker vom Fuß aus wachsen.

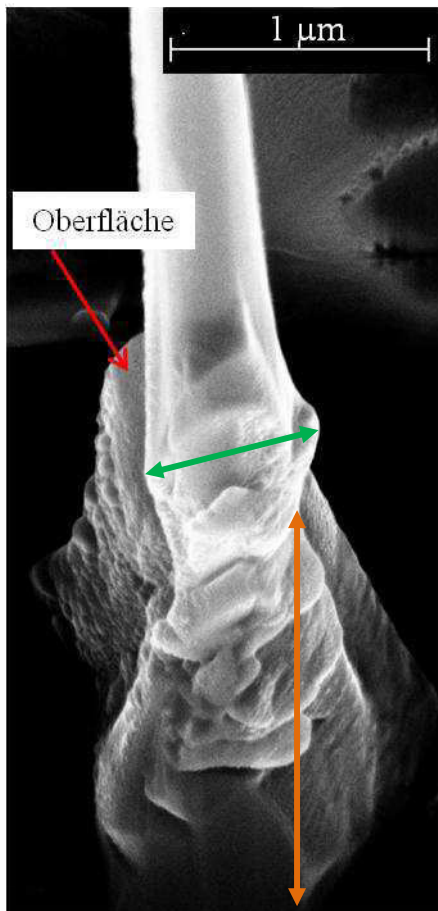


Abbildung 4.18: Whiskerfuß nach dem Anschneiden mit dem FIB. Si (100), 60 nm Kohlenstoff, 360 nm Kupfer bei 923 K.

Wachstum der Whisker

Wie Abbildung 4.16 zeigt, beeinflusst die Lochgröße das Wachstum der gebildeten Whisker: In den kleineren Löchern in Abbildung 4.16 a) sind viele Whisker zu sehen, wohingegen sich in größeren Löchern (Abbildung 4.16 b) nur Inseln gebildet haben. Dieser Sachverhalt macht quantitative Aussagen zum Wachstum von Whiskern in künstlich hergestellten Löchern der Kohlenstoffschicht interessant – aufbauend auf der quantitativen Auswertung der SEM-Bilder.

Neben dem bereits aufgezeigten Einfluss der Lochgröße kommen noch die Substratorientierung und die Substrattemperatur als Parameter infrage, die das Wachstum der Whisker in den FIB-Löchern beeinflussen können. Zur Behandlung dieser Fragen dienen zwei Größen:

- mittleres Aspektverhältnis A_m
- Wahrscheinlichkeit p_{Whisker} , dass die in einem Loch gewachsene Struktur als Whisker zu erkennen ist, im Folgenden als 'Whiskerwahrscheinlichkeit' bezeichnet

Bei allen Proben wurden für jede Lochgröße i Whisker ausgemessen. Diese Daten ermöglichen es, die Aspektverhältnisse A_i der i Whisker zu bestimmen, welche die Grundlage zur Berechnung des mittleren Aspektverhältnisses A_m (arithmetischer Mittelwert) darstellen. Mit der Länge l_i und dem Durchmesser d_i sowie den Messfehlern $\pm \Delta l$ und $\pm \Delta d$ resultiert für jeden Whisker ein Aspektverhältnis von

$$A_i \pm \begin{matrix} \Delta A_{\max} \\ \Delta A_{\min} \end{matrix} .$$

Durch Bildung der arithmetischen Mittelwerte erhält man für jede Probe je Lochgröße ein mittleres Aspektverhältnis von

$$A_m \pm \begin{matrix} \Delta A_{\max} \\ \Delta A_{\min} \end{matrix} . \quad \text{Gl. 4.1}$$

Ist das Aspektverhältnis A_i jedes Whiskers bekannt, so kann die Wahrscheinlichkeit (p_{Whisker}) berechnet werden, dass in einem Loch der r Rahmen einer Lochgröße ein Whisker entsteht. Sie ergibt sich aus der Anzahl an Whiskern in einem Rahmen, n_r , dividiert durch die Anzahl an Keimstellen (hier Löcher) des Rahmens, a_r . Gemittelt über alle r Rahmen gleicher Lochgröße bei einer Probe erhält man die Wahrscheinlichkeit $\overline{p_{\text{Whisker}}}$,

$$\overline{p_{\text{Whisker}}} = \frac{\sum_{r=1}^r (p_{\text{Whisker}})_r}{r} . \quad \text{Gl. 4.2}$$

Sie beschreibt, wie wahrscheinlich es im Mittel ist, dass in einem Loch bestimmter Größe auf der untersuchten Probe ein Whisker zu erkennen ist.

Nun zur Frage des Einflusses der Substratorientierung und der Lochgröße auf das Whiskerwachstum. Die Abbildungen 4.19 bis 4.22 zeigen, dass die Aspektverhältnisse der Whisker

und die Whiskerwahrscheinlichkeiten mit sinkendem Lochdurchmesser ansteigen. Keinen signifikanten Einfluss hingegen hat die Orientierung des Siliziumwafers auf diese Größen. Daher beschränken sich die weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Substrattemperatur und des Whiskermaterials auf (100) orientierte Siliziumsubstrate.

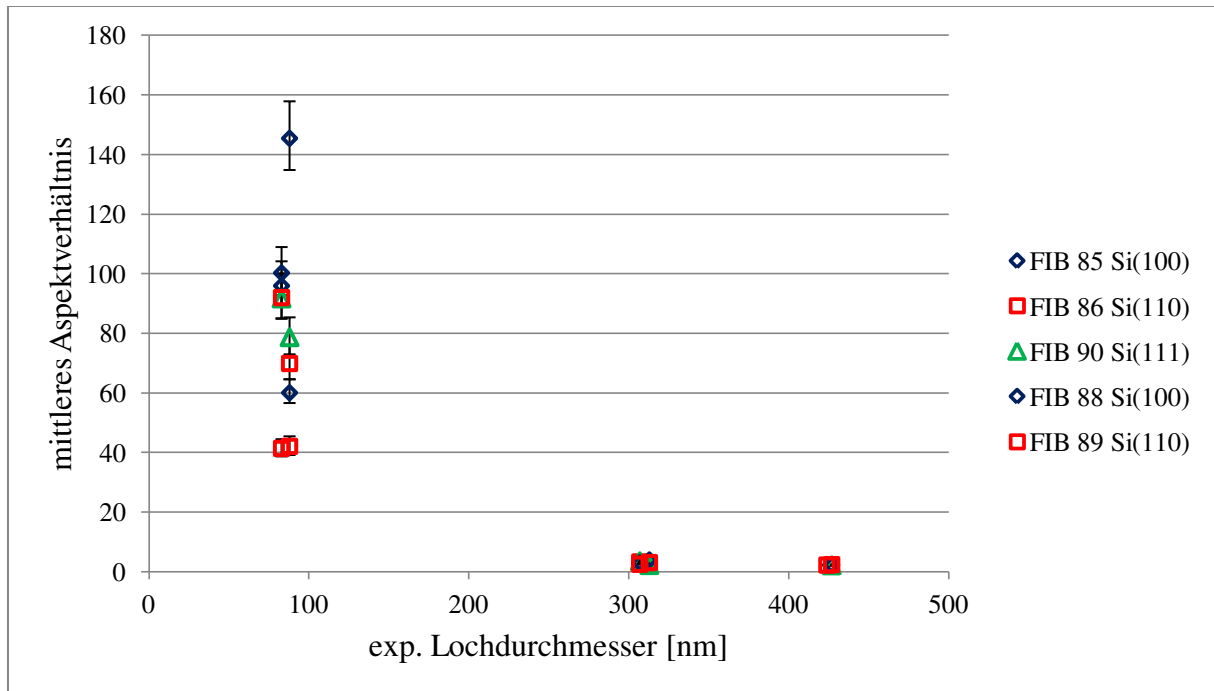


Abbildung 4.19: Einfluss des Lochdurchmessers und der Substratorientierung auf das mittlere Aspektverhältnis der gewachsenen Whisker. Alle Proben wurden bei 923 K mit 360 nm Kupfer beschichtet.

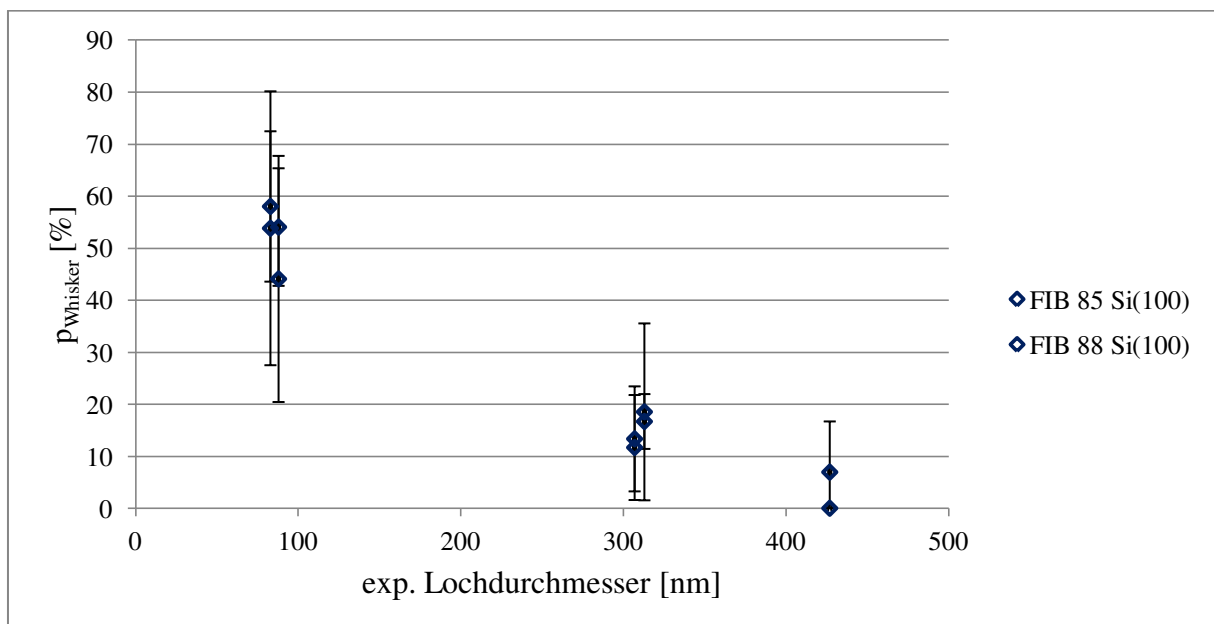


Abbildung 4.20: Einfluss des Lochdurchmessers auf die Whiskerwahrscheinlichkeit für Si (100)-Substrate. Alle Proben wurden bei 923 K mit 360 nm Kupfer beschichtet.

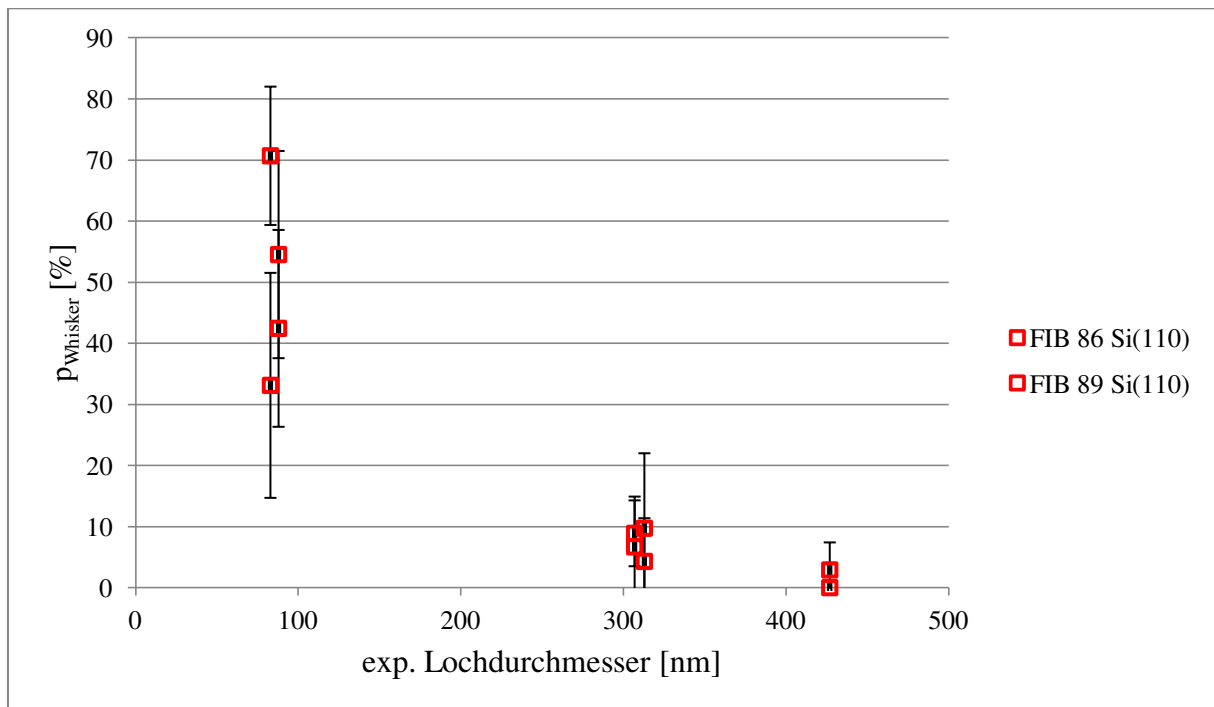


Abbildung 4.21: Einfluss des Lochdurchmessers auf die Whiskerwahrscheinlichkeit für Si (110)-Substrate. Alle Proben wurden bei 923 K mit 360 nm Kupfer beschichtet.

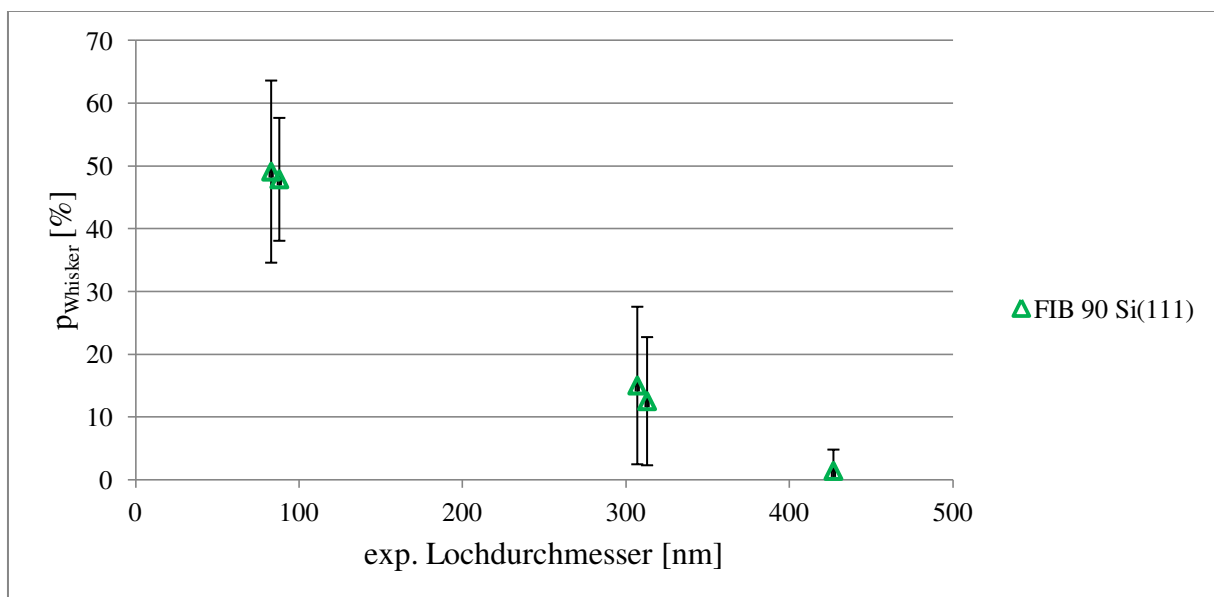


Abbildung 4.22: Einfluss des Lochdurchmessers auf die Whiskerwahrscheinlichkeit für Si (111)-Substrate. Die Probe wurde bei 923 K mit 360 nm Kupfer beschichtet.

Als nächstes wird der Einfluss der Substrattemperatur für verschiedene Lochgrößen auf das Whiskerwachstum behandelt, siehe Abbildungen 4.23 und 4.24. Sowohl das mittlere Aspektverhältnis als auch die Whiskerwahrscheinlichkeit bei einer Lochgröße zeigen keinen Trend

für die verschiedenen Substrattemperaturen. Die Streuung der Werte ist mit der bei verschiedenen Substratorientierungen vergleichbar.

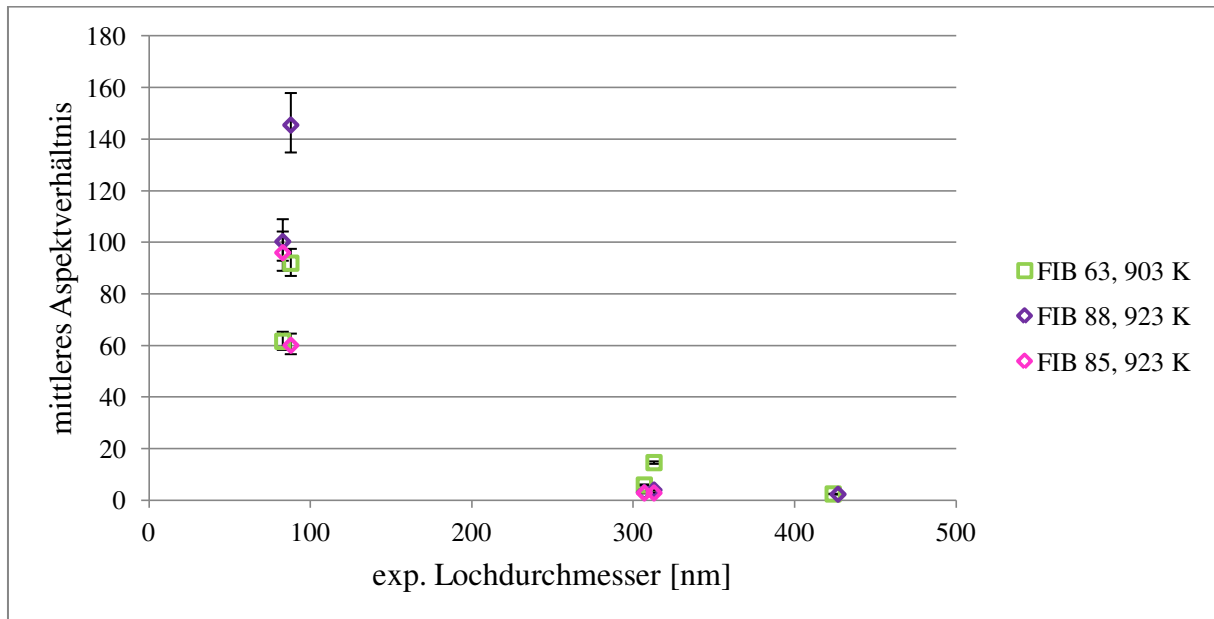


Abbildung 4.23: Einfluss der Substrattemperatur und des Lochdurchmessers auf das mittlere Aspektverhältnis der Whisker. Si (100)-Substrate, 360 nm Kupfer.

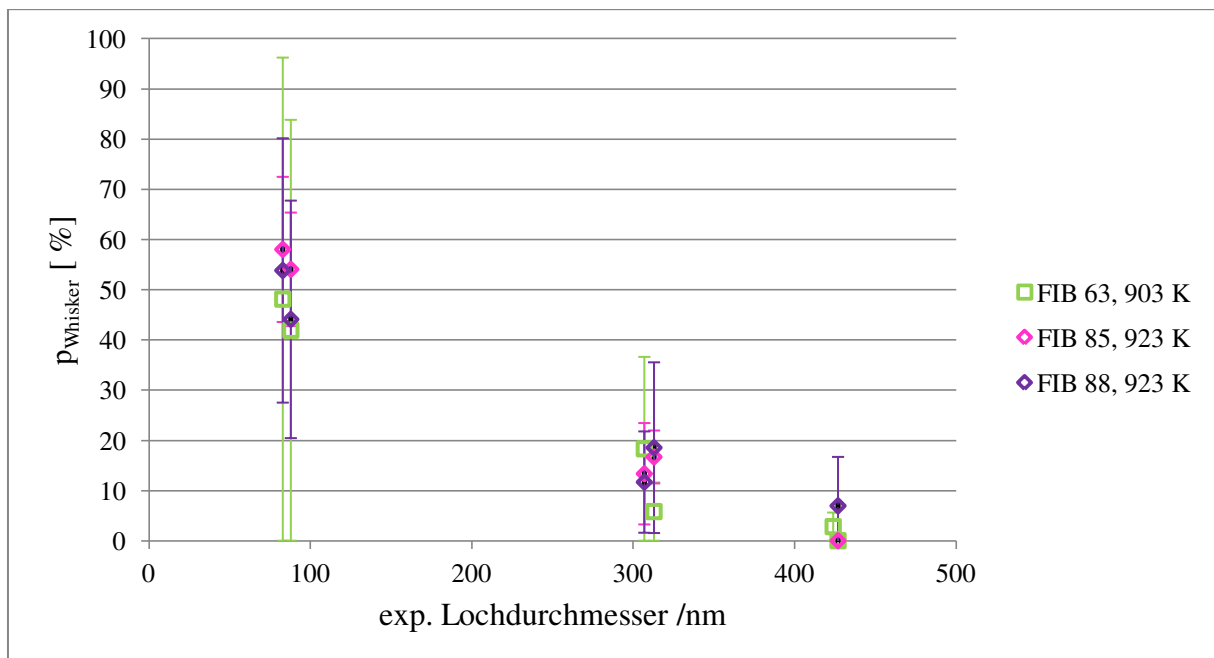


Abbildung 4.24: Einfluss der Substrattemperatur und des Lochdurchmessers auf die Whiskerwahrscheinlichkeit, Si (100)-Substrate, 360 nm Kupfer.

Die Abbildungen 4.25 und 4.26 zeigen den Einfluss des Lochdurchmessers auf die mittleren Durchmesser der gewachsenen Kupferwhisker. Die mittleren Whiskerdurchmesser nehmen mit wachsendem Lochdurchmesser zu (vgl. Abbildung 4.25) und sind stets größer als der

Lochdurchmesser (vgl. Abbildung 4.26). Die mittleren Whiskerdurchmesser sind die arithmetischen Mittelwerte der Durchmesser der einzelnen Whisker. Die Standardabweichung zeigt die Streuung der Werte an.

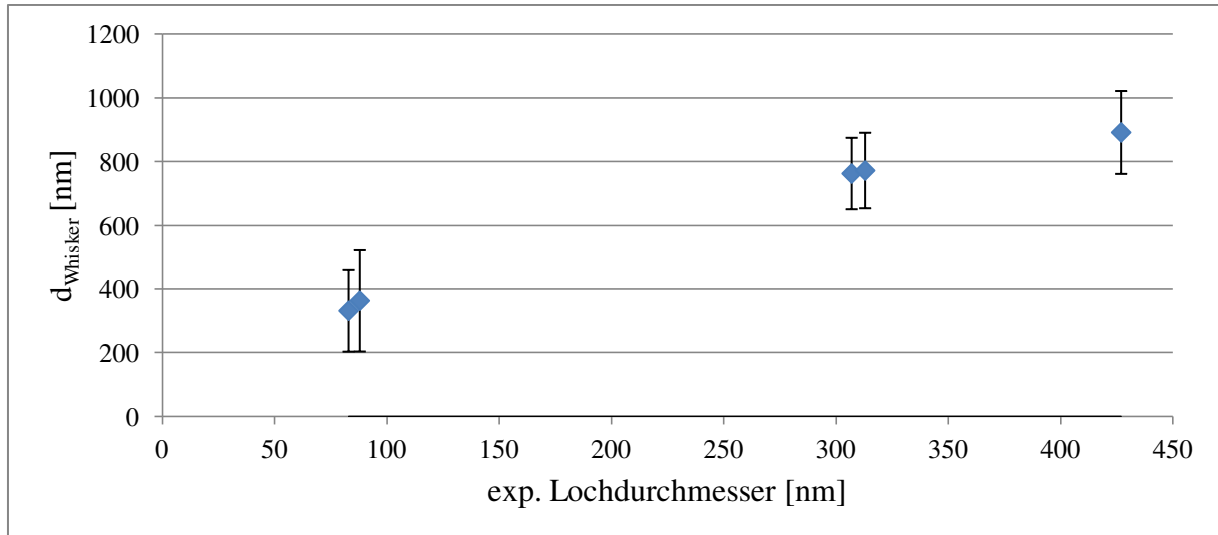


Abbildung 4.25: Die Durchmesser der Kupferwhisker nehmen mit steigendem Lochdurchmesser zu. Si (100) – Substrate, kein Sputtercleaning, 60 nm Kohlenstoff, 360 nm Kupfer.

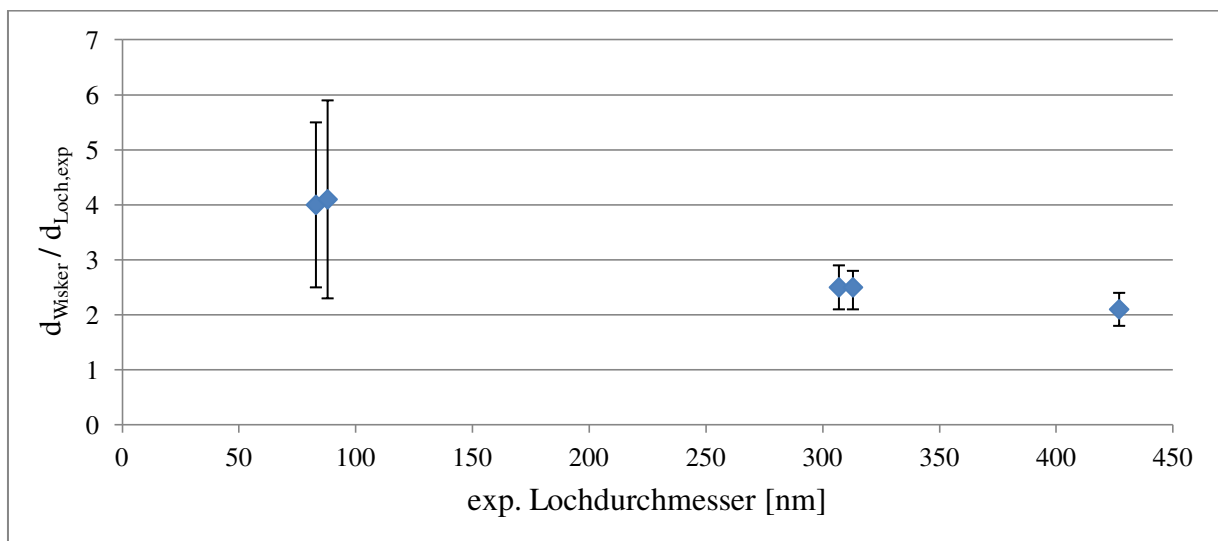


Abbildung 4.26: Verhältnis von Whisker- zu Lochdurchmesser als Funktion des Lochdurchmessers für Kupferwhisker, Si (100)-Substrate, kein Sputtercleaning, 60 nm Kohlenstoff, 360 nm Kupfer.

Richter et al. [14] haben festgestellt, dass Kupferwhisker auf unstrukturierten Substraten im Mittel einen Winkel γ größer 60° zur Substratoberfläche aufweisen. Dieses Ergebnis gab Anlass, auch die Winkel für die in den Löchern gewachsenen Kupferwhisker zu messen. Wie

Abbildung 4.27 zeigt stehen die Whisker, unabhängig von Lochgröße und Substratorientierung, im Mittel unter einem Winkel von 60° bis 75° zur Oberfläche.

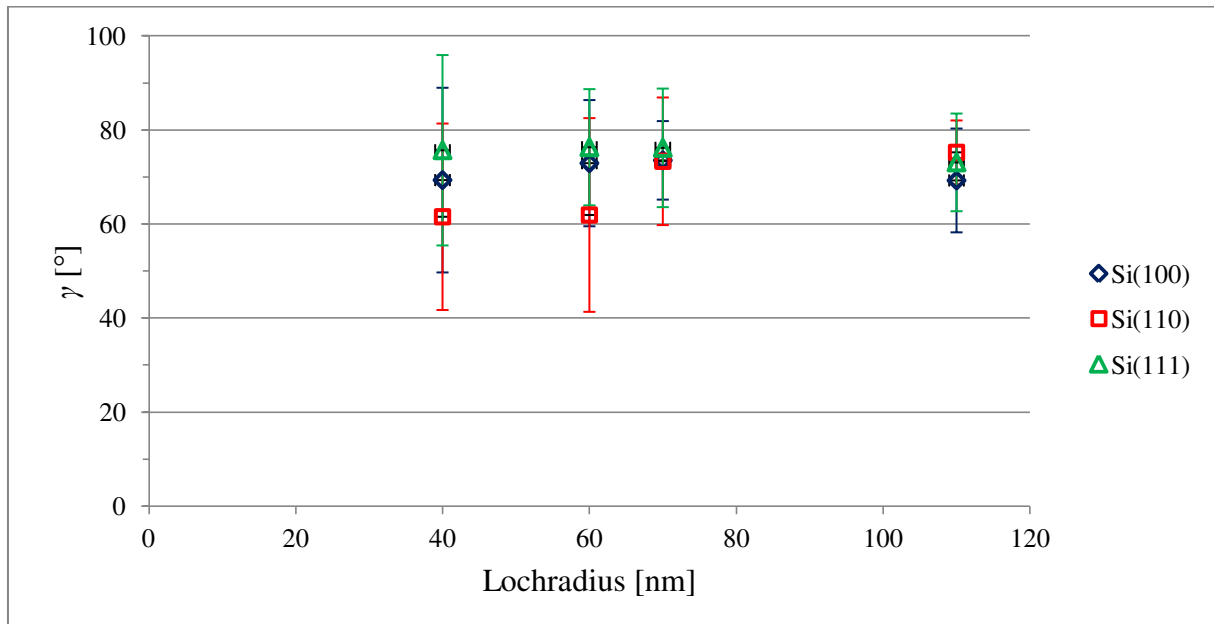


Abbildung 4.27: Winkel zwischen Whisker und Substratoberfläche in Abhängigkeit der Lochgröße für die Substratorientierungen (100), (110) und (111). 60nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning, 360 nm Cu bei 923 K.

Silberwhisker

Ersetzt man das Material Kupfer durch Silber, zeigt sich qualitativ ein ähnliches Verhalten (vgl. Abbildung 4.28). Wie bei Kupfer hat sich in allen Löchern Silber abgeschieden, allerdings treten teilweise auch zwischen den Löchern Silberabscheidungen auf. Des Weiteren sind die Kupferwhisker etwa $25\ \mu\text{m}$ lang, die Silberwhisker hingegen nur etwa $3\ \mu\text{m}$.

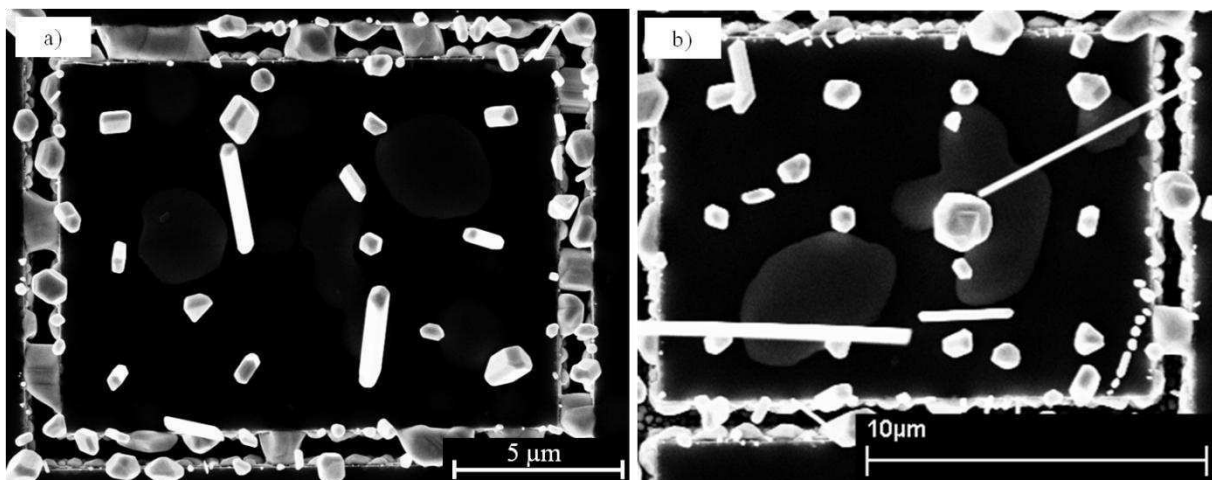


Abbildung 4.28: Mit 360 nm Silber bei 973 K beschichtete, FIB-strukturierte Si (100) Substrate (60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning) a) Lochdurchmesser 88 nm b) Lochdurchmesser 313 nm.

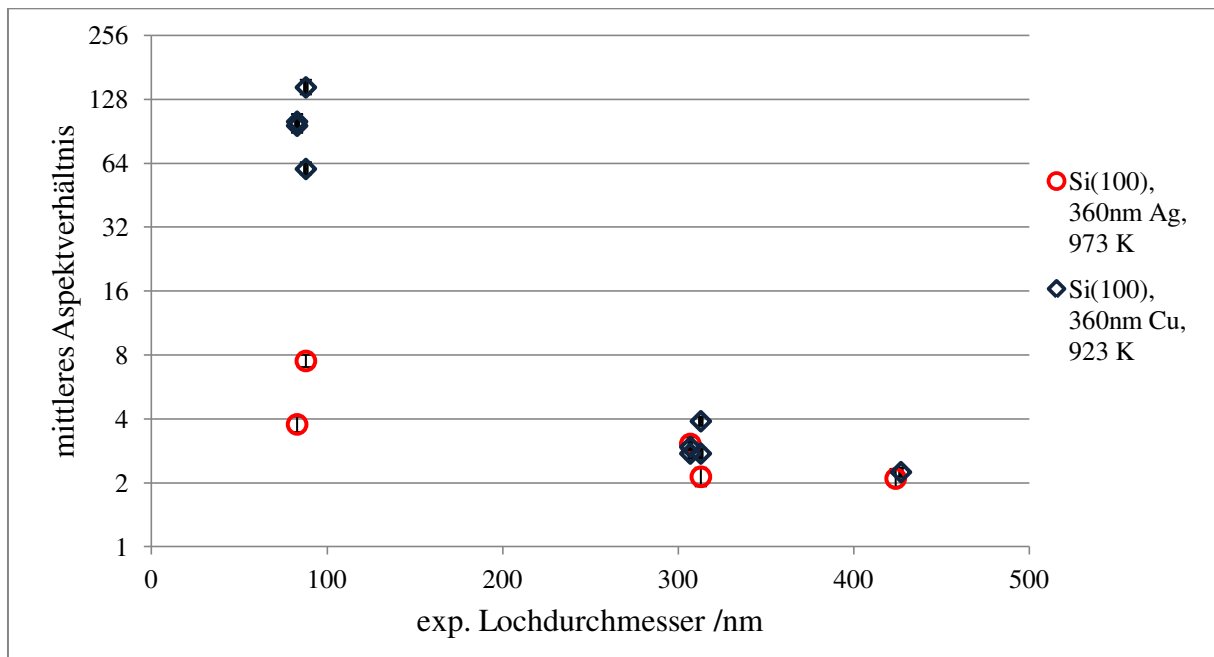


Abbildung 4.29: Einfluss von Whiskermaterial und Lochdurchmesser auf das mittlere Aspektverhältnis der entstandenen Whisker, Si (100)-Substrate mit 60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning.

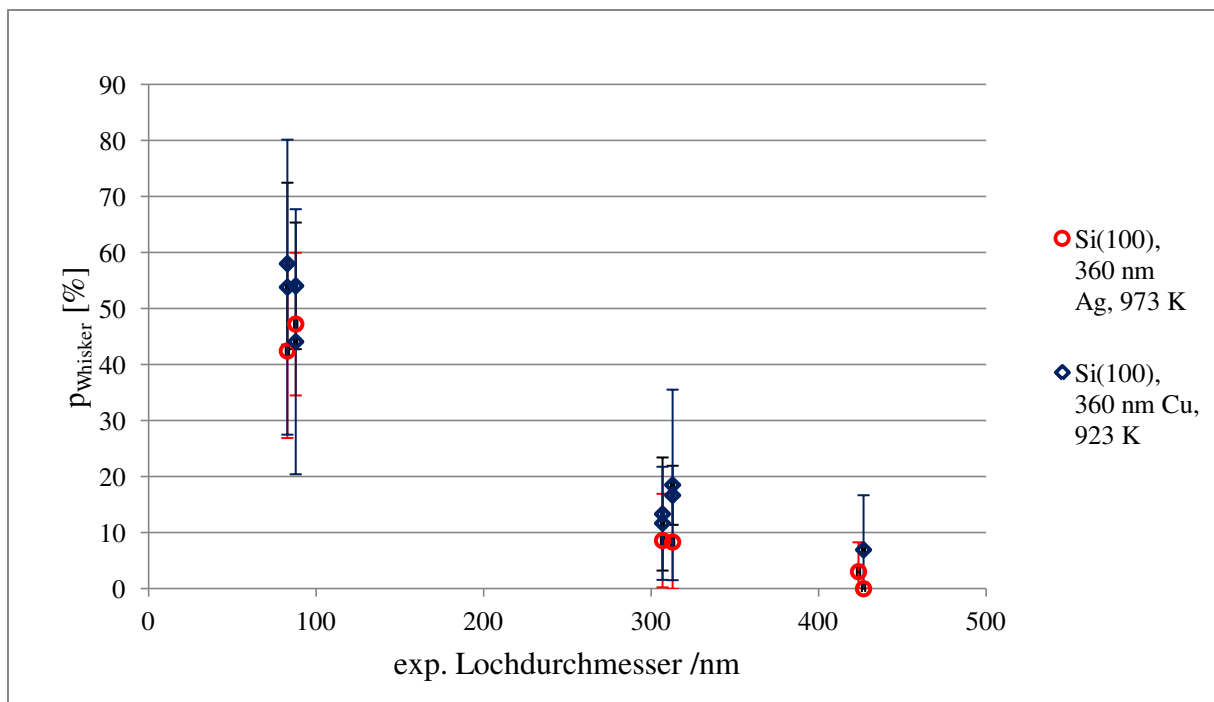


Abbildung 4.30: Einfluss des Whiskermaterials auf die Whiskerwahrscheinlichkeit als Funktion des Lochdurchmessers. Si (100)-Substrate mit 60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning.

Die mittleren Aspektverhältnisse der Silberwhisker sind bei kleinen Löchern deutlich geringer als die der Kupferwhisker (Abbildung 4.29). Auch die Whiskerwahrscheinlichkeit in einem

Loch ist für Silberwhisker niedriger (Abbildung 4.30). In Löchern mit Durchmessern bis zu 100 nm liegt die Wahrscheinlichkeit für Silberwhisker zwischen 40 % und 50 %, für Kupferwhisker hingegen meistens zwischen 50 % und 60 %. Für beide Materialien nimmt sie annähernd linear ab, bei Kupfer bis unter 20 %, bei Silber sogar bis unter 10 %.

4.2.2.2 Substratstrukturierung durch Goldkolloide

Dörlich [60] hat 2011 die Bildung und das Wachstum von Kupferwhiskern auf Substraten untersucht, bei denen sie die Kohlenstoffoberfläche mit Goldkolloiden strukturiert hat. Diese Strukturierung lieferte weitere Hinweise auf Bedingungen, die für die Bildung eines Whiskers erforderlich sind und zeigt den Einfluss statistisch angeordneter Keimstellen auf das Wachstumsverhalten.

Abbildung 4.31 zeigt in einer Montage zweier überlagerter SEM-Bilder eine Probenstelle, bei der weiße Punkte die Kolloidteilchen zeigen, die durchsichtig-blauen Bereiche die danach aufgebrauchte 20 nm dicke Kupferschicht.

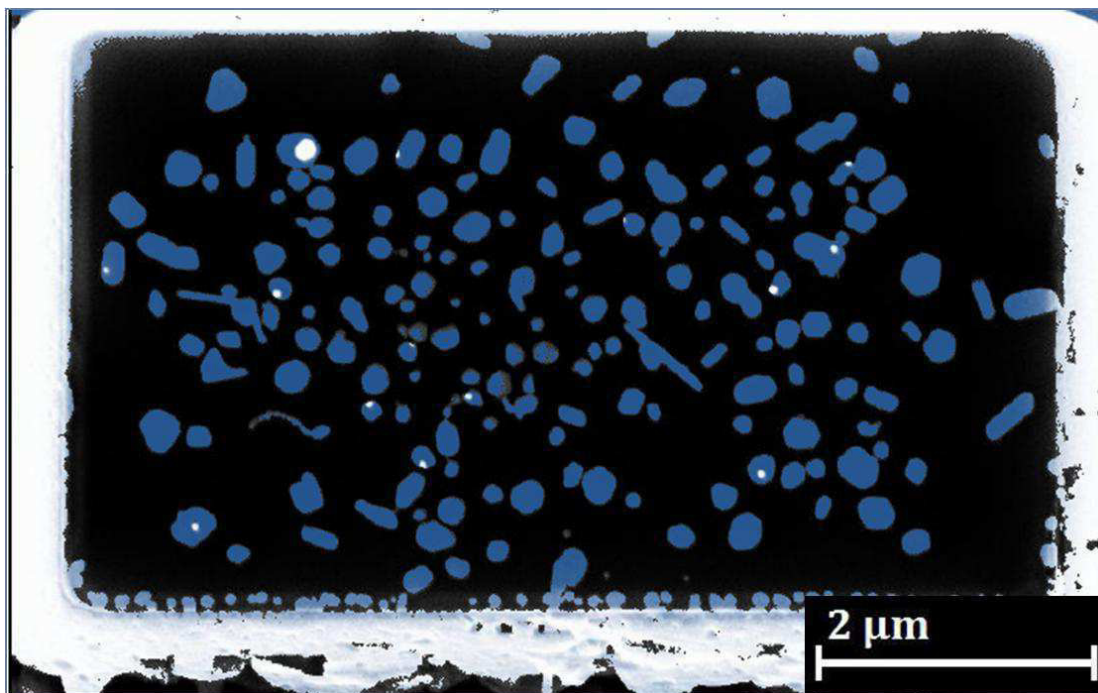


Abbildung 4.31: Montage zweier SEM-Bilder nach Goldkolloid- und anschließender Kupferabscheidung. Weiß dargestellt sind die Kolloidteilchen (Durchmesser 50 nm), die durchsichtig-blauen Bereiche zeigen die anschließende Kupferabscheidung. (Si (100), 60 nm C, darauf Goldkolloide, 20 nm Cu bei 923 K). [60]

Anhand solcher Bilder hat Dörlich die Anzahl an Goldkolloiden ermittelt, auf denen ein Whisker gewachsen ist. Die bei den FIB-strukturierten Substraten verwendete Whiskerwahrscheinlichkeit ist auch hier zum Vergleich der gewachsenen Whisker geeignet,

$$p_{\text{Whisker}}^{\text{Kolloide}} = \frac{\text{Anzahl Whisker auf Goldkolloiden}}{\text{Anzahl Goldkolloide je Feld}}. \quad \text{Gl. 4.3}$$

Abbildung 4.32 zeigt die Whiskerwahrscheinlichkeit als Funktion der Anzahl an Goldkolloiden je untersuchtem Feld. Man erkennt, dass bei einer geringen Goldkolloidanzahl im Feld auf bis zu 50 % der Kolloide Whisker entstanden sind. Bei steigender Kolloidanzahl nimmt der Anteil drastisch ab.

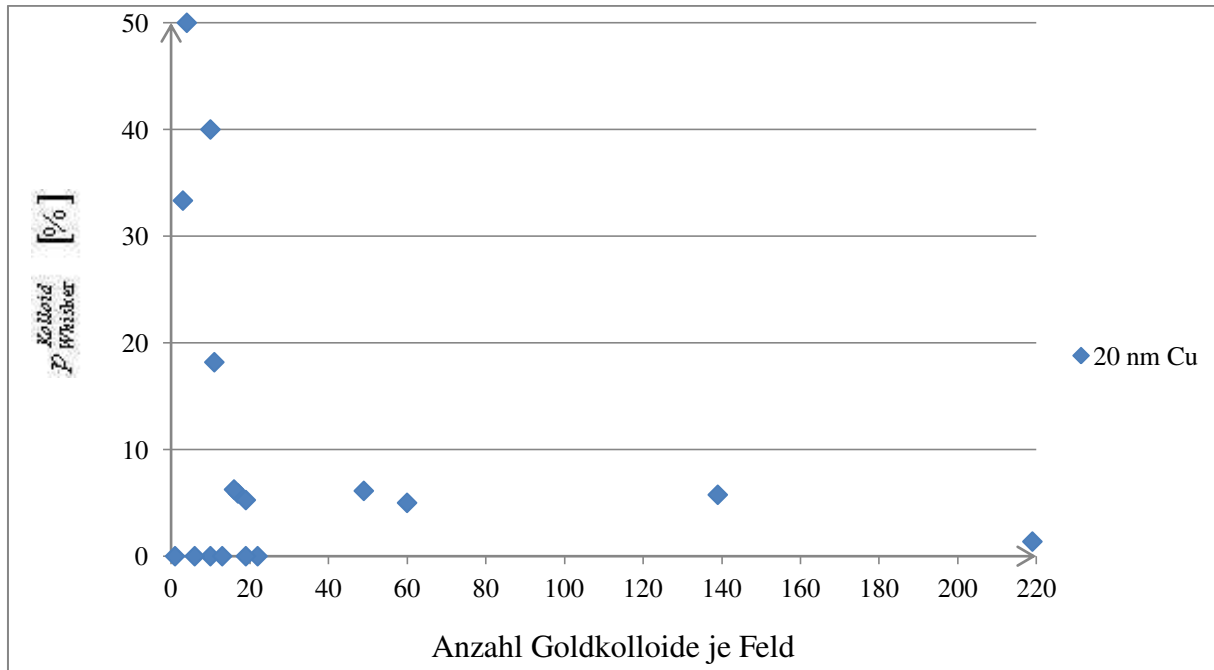


Abbildung 4.32: Whiskerwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Goldkolloidanzahl je Feld. Si (100)-Substrate, 60 nm Kohlenstoff, Goldkolloide mit 50 nm Durchmesser, 20 nm Kupfer. [60]

4.3 Geometrie der Whisker in FIB-Löchern

Für die Beschreibung der folgenden Ergebnisse zur Whiskerform ist es hilfreich, sich nochmals die Wulff-Konstruktion [23] anhand der Oberflächenenergien ins Gedächtnis zu rufen. 1901 beschrieb Wulff [23], dass das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien eines Kristalls dem Verhältnis des Abstands der Facetten vom Zentrum des Kristalls entspricht. Sein Postulat führte zur sog. Wulff-Konstruktion, mit welcher es möglich ist, die Form eines Kristalls im thermodynamischen Gleichgewicht zu bestimmen, siehe Abbildung 4.33.

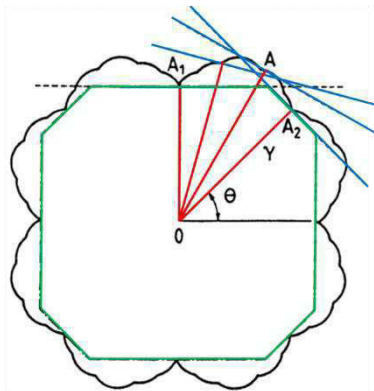


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung der Wulff-Konstruktion. Die Oberflächenenergie ist in Polarkoordinaten als Funktion des Winkels θ aufgetragen. Die grüne Linie zeigt die Gleichgewichtsform des Kristalls, nach [72]

Es stellt sich die Frage, ob die in FIB-Löchern entstandenen und die auf unstrukturierten Substraten gewachsenen Kupferwhisker die gleiche Geometrie aufweisen. Die Form der Whisker auf unstrukturierten Substraten wird durch das von Richter et al. aufgestellte Gestaltsmodell (vgl. Abbildung 2.1) beschrieben.

Abbildung 4.34 zeigt Querschnitte (rot eingezeichnet) der in FIB-Löchern gewachsenen Whisker. Die durchgeführte grafische Bestimmung der Facettenabstände vom Kristallmittelpunkt zeigt in Kombination mit der inversen Wulff-Konstruktion, dass die Facetten der in FIB-Löchern gewachsenen Whisker aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Flächen bestehen. Das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien der gewachsenen Whisker wurde zu $1,23 \pm 0,11$ bestimmt und entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem von $\gamma_{\{100\}}/\gamma_{\{111\}} = 1,3$ [73].

Des Weiteren ist durch das Ausmessen der Whisker am SEM der mittlere Winkel zwischen Whisker und Oberfläche bekannt. Nach Abbildung 4.27 beträgt dieser unabhängig von der Lochgröße 60° - 75° .

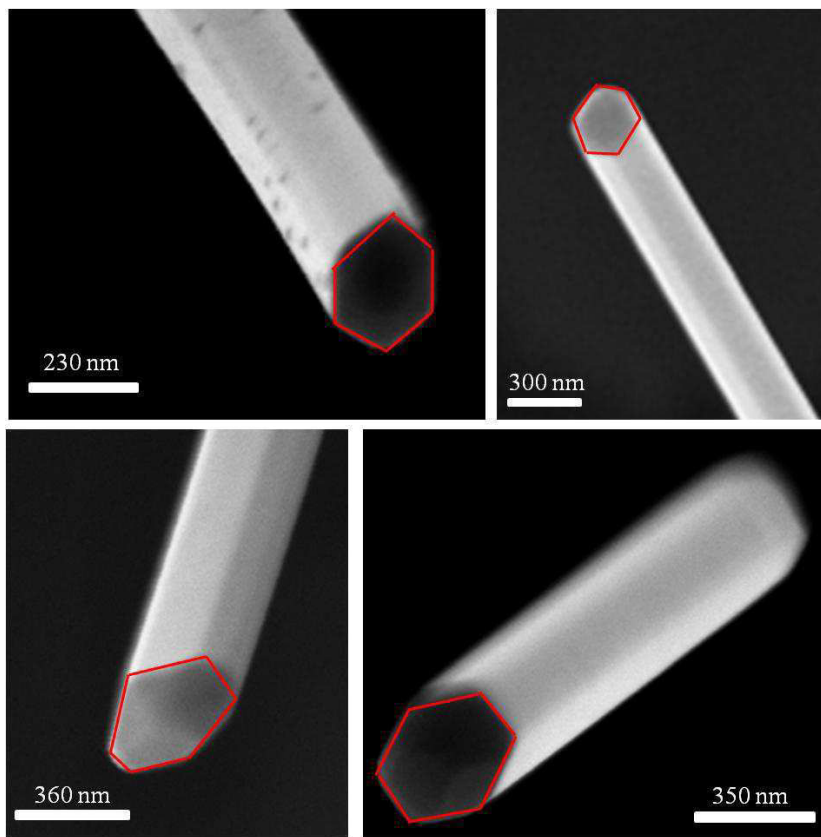


Abbildung 4.34: SEM-Aufnahmen von Kupferwhiskern, die in FIB-Löchern entstanden sind. Rot eingezeichnet ist der anhand der Aufnahmen grafisch bestimmt Querschnitt.

5 Diskussion

Die Ergebnisse legen nahe, die Whiskerentstehung im diskutierten System an Hand von zwei Aspekten zu behandeln: der Keimbildung und dem Wachstum.

Die Whisker wurden auf zwei Arten von Substraten gezüchtet. Damit die Annahme gerechtfertigt ist, dass Keimbildung und Wachstum der Whisker auf beiden Substraten jeweils den gleichen Mechanismen folgen, wird zunächst ihre vergleichbare Form belegt, bevor die einzelnen Mechanismen von Keimbildung und Wachstum näher am Fall des Kupfers diskutiert werden. Silberwhisker zeigen analoges Verhalten bei Entstehung und Wachstum; die aufgezeigten Prozesse sind also übertragbar.

Die Betrachtung der Keimbildung erfolgt im Wesentlichen auf energetischer Basis, wobei das bestehende Keimbildungsmodell (Kapitel 5.2.1) bestätigt und um kinetische Aspekte erweitert wird. Das untersuchte System weist eine geringe Übersättigung (nahe 1, siehe Anhang 8.1) auf. Es befindet sich damit nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb es möglich ist, mit energetischen Argumenten zu arbeiten. Das Whiskerwachstum dagegen wird im Wesentlichen von kinetischen Prozessen bestimmt. Dicken- und Längenwachstum werden dabei getrennt behandelt. Dickenwachstum resultiert aus direktem Auftreffen der Atome aus der Gasphase und Einbau in die Mantelfläche des Whiskers. Längenwachstum erfolgt durch die Oberflächendiffusion der Adatome auf der Substratoberfläche zum wachsenden Whisker. Beides wird durch eine Oxidation der Whiskerflächen an Luft unterbunden. Wachsende Whisker im Kollektiv, beeinflussen sie sich gegenseitig im Wachstum.

Das Kapitel schließt mit einem Vergleich des aufgestellten Wachstumsverhaltens mit klassischen, in der Literatur anerkannten mathematischen Modellen zum Whiskerwachstum durch PVD [18-20]. Dabei zeigt sich, dass die historischen Modelle nicht geeignet sind, das Wachstumsverhalten der in dieser Arbeit gezüchteten Whisker zu beschreiben.

5.1 Vergleichbarkeit der Whisker auf unstrukturierten und strukturierten Substraten

Mit der inversen Wulff-Konstruktion wurde gezeigt (vgl. Kapitel 4.3), dass die Seitenflächen der in FIB-Löchern entstandenen Kupferwhisker – wie die Kupferwhisker auf unstrukturierten Substraten – aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Flächen bestehen. Das von Richter et al. [14] aufgestellte Gestaltsmodell für Kupferwhisker (vgl. Kapitel 2.1) beschreibt auch die in FIB-Löchern gewachsenen Whisker.

Des Weiteren weisen Kupferwhisker in FIB-Löchern und solche auf unstrukturierten Substraten die gleiche Orientierung zum Substrat auf. Sie stehen unter einem Winkel von minimal 60° zum Substrat (vgl. Abbildung 4.27, [14]).

Die Ergebnisse bestätigen die vergleichbare Form von Kupferwhiskern auf strukturierten und unstrukturierten Substraten. Es kann angenommen werden, dass die Keimbildung und das Wachstum der Whisker auf beiden Substraten nach den gleichen Prinzipien verläuft.

5.2 Die Keimbildung

Es ist deutlich geworden, dass die Keimbildung der Whisker energetisch bestimmt ist. Das wirft die Frage nach der Natur der Keimstellen in den verschiedenen Züchtungsvarianten auf. Die Keimbildungsraten verlangen allerdings nach kinetischen Prozessen, die von Oberflächendiffusion und Desorption der Adatome mitbestimmt werden.

5.2.1 Das Keimbildungsmodell

Das Keimbildungsmodell [21] der Bildung von Whiskern (aus Material M_{III}) geht von einem Substrat aus, dessen Oberfläche Bereiche zweier verschiedener Oberflächenenergien aufweist (M_I und M_{II}). Die Oberflächenenergien der drei beteiligten Materialien müssen dabei dem Zusammenhang

$$\gamma_{M_{III}} < \gamma_{M_{III}} < \gamma_{M_I} \quad \text{Gl. 5.1}$$

folgen. Die vom Whiskermaterial benetzten Bereiche (M_I) sind von einer entnetzenden Matrix (M_{II}) umgeben. Keime bilden sich bevorzugt wegen der Benetzung in den Bereichen M_I , wohingegen die entnetzenden Bereiche das laterale Wachstum der Keime begrenzen.

Abbildung 5.1 a skizziert dieses Modell anhand eines Substratverbundes. Der benetzende Bereich in der entnetzenden Schicht besteht aus einem Loch, welches sich bis auf das benetzbare Substrat erstreckt. Im Loch entsteht demzufolge bei Beschichtung mit dem Material M_{III} ein Keim, der schließlich das Loch vollständig ausfüllt. Daraus entwickelt sich bei weiterem Wachstum der Whisker (Abbildung 5.1 b). Später diskutierte Abweichungen von diesem Modell betreffen die Bildung einer Insel und lochfreie entnetzende Schichten (vgl. Kapitel 5.2.2).

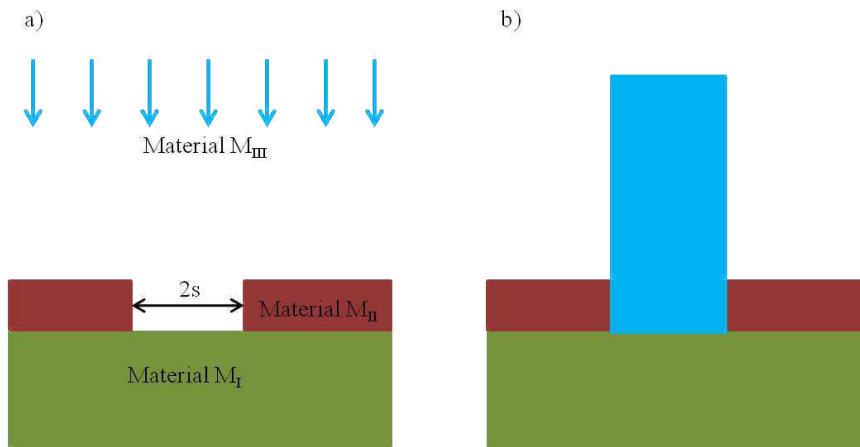


Abbildung 5.1: a) Schematische Darstellung des Substrats. b) Substrat aus a) nach dem Beschichten, wobei ein Whisker entstanden ist.

Die Abschätzung beruht auf einem energetischen Vergleich zwischen Insel und Whisker, wobei sie das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten und Volumengleichheit von Insel und Whisker annimmt. Die Energiedifferenz ΔE zwischen Whisker und Insel als Funktion des Benetzungswinkels ist

$$\Delta E = E_{\text{Insel}} - E_{\text{Whisker}}, \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit der Energie E_{Whisker} des Whiskers und E_{Insel} der Insel. Die Energien von Insel und Whisker ergeben sich aus Gleichung 2.1 für die Änderung der Gibbs-Energie bei heterogener Keimbildung. Die Änderung der chemischen Gibbs-Energie ΔG_{Vol} kann auf Grund der angenommenen Volumengleichheit von Insel und Whisker vernachlässigt werden.

Damit sich Material beim Beschichtungsprozess abscheidet, muss die Übersättigung größer 1 sein. Mit der modifizierten Young-Gleichung (Gleichung 2.6) erhält man

$$\Delta E = \pi s^2 z(\theta), \quad \text{Gl. 5.3}$$

wobei $z(\theta)$ alle vom Benetzungswinkel zwischen Whiskermaterial M_{III} und Substrat M_I abhängigen Größen zusammenfasst. Abbildung 5.2 stellt die Funktion $z(\theta)$ in Abhängigkeit des Benetzungswinkels für Kupfer als M_{III} , amorphen Kohlenstoff als M_{II} und Si (100) als M_I dar. Für $z(\theta)$ größer Null ist die Entstehung eines Whiskers energetisch günstiger als die Entstehung einer Insel. Bis zu einem Benetzungswinkel von etwa 157° bilden sich bevorzugt Whisker in den Löchern der Kohlenstoffschicht. Da Kupfer Silizium benetzt ($\theta < 90^\circ$), wachsen Kupferwhisker.

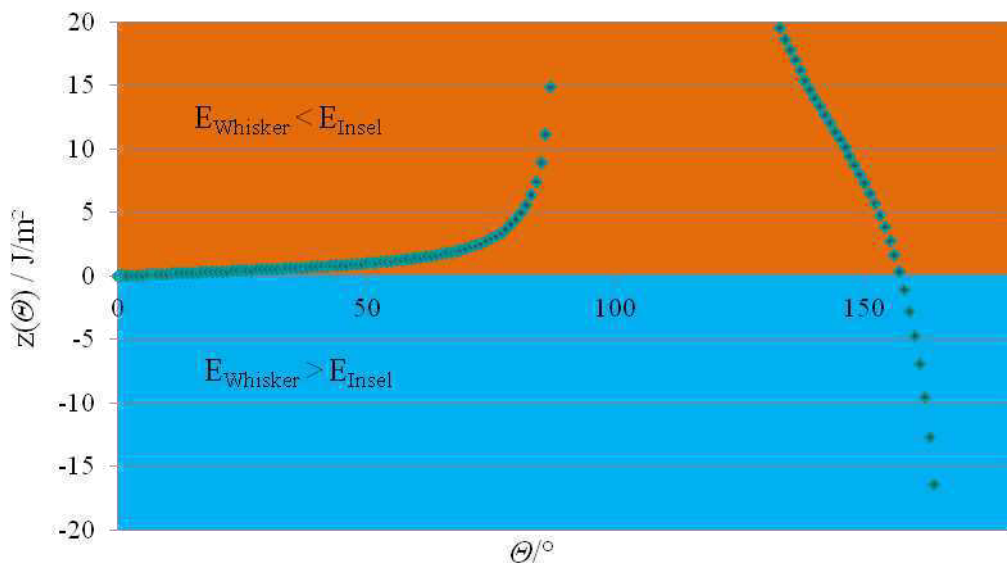


Abbildung 5.2: $z(\theta)$ als Funktion des Benetzungswinkels θ für die Bildung von Kupferwhiskern auf Si (100)-Substraten, welche mit einer löchrigen Kohlenstoffschicht beschichtet sind. [21]

5.2.2 Zur Natur der Keimstellen auf unstrukturierten Substraten

Im vorhergehenden Kapitel wurden durch Strukturierung der Substrate in Gestalt von Löchern die energetischen Bedingungen für Whiskerbildung künstlich geschaffen. Eine wichtige Frage nach der Natur der Keimstellen folgt aus dem Befund, dass Whiskerbildung auch auf unstrukturierten Substraten erfolgt, d.h. in unserem Fall auf durchgehend mit einer amorphen Kohlenstoffschicht belegten Siliziumsubstraten.

Zur Diskussion lässt sich für eine potentielle Keimstelle am einfachsten allgemein definieren, dass diese ein punktueller Bereich hoher Oberflächenenergie umgeben von einer Oberfläche mit sehr niedriger Energie ist. Die Ergebnisse von Gaedike [71] zu den Rauheiten der Kohlenstoffschichten liefern Hinweise zur Natur solcher Keimstellen auf unstrukturierten Substraten.

Kohlenstoffbindungen können sp^2 (Grafit) oder sp^3 hybridisiert (Diamant) vorliegen. Diese unterschiedlichen Modifikationen weisen verschiedene Oberflächenenergien auf (siehe Tabelle 5.1). In amorphen Kohlenstoffschichten, hergestellt durch Kathodenerstäuben, liegen beide Hybridisierungsanteile vor [74-75]. Messungen mittels Röntgenfotoelektronenspektroskopie und Ramanspektroskopie bestätigten dies auch für die hier verwendeten amorphen Kohlenstoffschichten [76]: Unterschiedliche Bereiche bestehen aus verschiedenen Hybridisierungsanteilen. Der sp^3 Volumenanteil beträgt im Mittel etwa 20% .[76]

Auch Silizium liegt sp^3 hybridisiert vor. Nimmt man an, dass sich Kohlenstoff in den ersten Atomlagen eher isomorph, also bevorzugt sp^3 hybridisiert anlagert, dann aber mit steigender Schichtdicke der sp^2 -Anteil steigt, sollte - bedingt durch die verschiedenen Oberflächenenergien der beiden Kohlenstoffhybridisierungen – die Oberflächenenergie mit steigender Schichtdicke abnehmen. Wegen der rauen Kohlenstoffschichten (vgl. Abbildung 4.2) [71] variiert die Schichtdicke - und damit die Oberflächenenergie - ortsabhängig, wie Abbildung 5.3 schematisch zeigt.

Punktuelle Bereiche, die eine höhere Oberflächenenergie als die des umgebenden Kohlenstoffs aufweisen (z.B. 1, 2 und 3 in Abbildung 5.3), erfüllen Ungleichung 5.1 und sind nach dem Keimbildungsmodell geeignete Keimstellen für Whisker. Allerdings führen die unterschiedlichen Oberflächenenergien der Keimstellen nach Gleichung 2.1 zu verschiedenen Keimbildungsarbeiten: Je höher die Oberflächenenergie ist, desto geringer ist die Keimbildungsarbeit.

Die abnehmende Whiskerdichte bei sinkender Rauheit (Abbildung 4.5) deutet darauf hin, dass die Anzahl an Keimstellen, d.h. Bereiche 1, 2 und 3 in Abbildung 5.3, mit sinkender Rauheit der Kohlenstoffschicht abnimmt. Die steigende Vorspannung führt neben der Abnahme der Rauheit (vgl. Abbildung 4.2) vermutlich – wie Mattox an Tantalschichten gezeigt hat – zu dichteren Schichten, wie die sinkende Schichtdicke bei konstanter Beschichtungsdauer (vgl. Abbildung 4.1) schließen lässt.

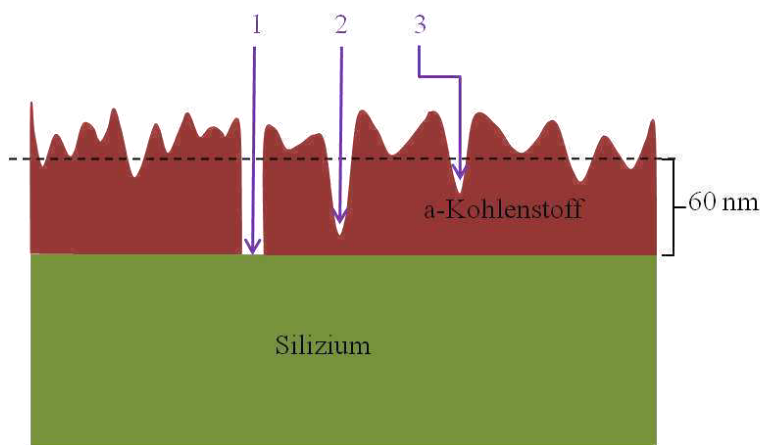


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung einer rauen Kohlenstoffschicht auf einem Si-Substrat. Denkbar sind verschiedene Keimstellen für Whisker mit unterschiedlichen Oberflächenenergien γ_{Si} , γ_1 und γ_2 , nach [77]

Tabelle 5.1: Oberflächenenergien von Kohlenstoff in der Diamantmodifikation.

Oberfläche	Hinweise	Oberflächenenergie γ [J/m ²]	Methode
$C_{\text{Diamant}} \{100\}$	rekonstruierte und relaxierte Geometrie mit niedrigster Energie	5,71	Dichtfunktionaltheorie (DFT) mit lokaler Dichtenäherung (LDA) [30]
$C_{\text{Diamant}} \{100\}$		5,93	
$C_{\text{Diamant}} \{111\}$		4,06	
C_{Grafit}		0,0548	Kontaktwinkelmessung [78]

Auch der Einfluss der Siliziumorientierung auf die Flächendichte an Whiskern geht vermutlich auf unterschiedlich dichte und raue Kohlenstoffsichten und dementsprechend verschiedene Flächendichten an Keimstellen zurück. Durch den beim Sputtercleaning gewollten Materialabtrag sind Änderungen in der Oberflächentopografie der Siliziumsubstrate vorstellbar. Laut Bean et al. [79] steigt die Oberflächenrauheit an und nach Robinson [80] modifiziert das ioneninduzierte Aufrauen die Oberflächenstruktur. Es kann zur Ausbildung einer Nanostruktur kommen, wobei sich sogenannte Wellenformen oder Punkte bilden [81]. Die Nanostrukturierung resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen der Aufrauung der Oberfläche durch den Beschuss mit Argonionen und der Glättung der Oberfläche durch verschiedene Relaxationsmechanismen wie z.B. der Oberflächendiffusion [81]. Für Siliziumsubstrate ist die Ausbildung einer Nanostruktur durch Sputtern bekannt. Nach Gago et al. [82] führt Sputtercleaning von Si (100) Substraten bei Raumtemperatur zur Ausbildung von Punkten auf der Oberfläche, welche von einem etwa 2 nm dicken amorphem Film bedeckt sind. Brown [83] hat weiterhin herausgefunden, dass Si (100) und Si (111) Substrate bei vergleichbaren Sputterbedingungen deutlich unterschiedliche Nanostrukturen ausbilden.

Die Ergebnisse von Gago et al. [82] und Brown [83] geben Anlass zu der Annahme, dass sich die Siliziumwafer nach dem Sputtercleaning je nach ihrer Orientierung in der Oberflächenmorphologie unterscheiden. Diese verschiedenen Oberflächen der Siliziumwafer führen zu einem unterschiedlichen Anlagerungsverhalten beim anschließenden Beschichten mit Kohlenstoff. Es ist vorstellbar, dass die Kohlenstoffsichten ebenfalls unterschiedliche Morphologien aufweisen, welche verschiedene Dichten an Keimstellen für Whisker bedingen.

5.2.3 Die Keimbildungsrate

Zur kinetischen Betrachtung der Keimbildung wird die Keimbildungsgeschwindigkeit (Gleichung 2.2) herangezogen,

$$v_K \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT_s}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Diff}}}{kT_s}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{Ads}}}{kT_s}\right),$$

welche die zeitbestimmenden Größen bei der Keimbildung enthält: die Keimbildungsarbeit, die Oberflächendiffusion der Adatome sowie ihre Desorption. Genau genommen muss auch die Aufdampftrate berücksichtigt werden, da diese aber für den gesamten Versuch konstant ist, kann sie unberücksichtigt bleiben.

Die Whiskerdichte korreliert mit der Keimbildungsgeschwindigkeit. Im Folgenden werden Einflussfaktoren diskutiert.

- i. Desorption und Oberflächendiffusion der Adatome sind thermisch aktivierte Prozesse (vgl. Gleichung 2.2). Bei niedrigen Temperaturen limitiert die Oberflächendiffusion die an der Keimstelle ankommende Atomanzahl, bei hohen Temperaturen reduziert sich die Anzahl an Adatomen auf Grund der Desorption. Aus den beiden gegenläufigen Prozessen resultiert eine maximale Keimbildungsgeschwindigkeit und damit Whiskeranzahldichte bei einer bestimmten Temperatur. Diese maximale Keim- und somit Whiskeranzahl pro Fläche wird auf unstrukturierten Substraten dem Experiment zu Folge bei 923 ± 10 K beobachtet (vgl. Abbildung 4.6).
- ii. Verschiedene Keimbildungsarbeiten führen bei konstanter Temperatur zu verschiedenen Keimbildungsgeschwindigkeiten. Geht man davon aus, dass die Energien für Adsorption und Oberflächendiffusion für die verschiedenen Keimstellen für ein System Adatom-Substrat feste Werte aufweisen, bestimmt bei konstanter Temperatur allein die Keimbildungsarbeit die Keimbildungsgeschwindigkeit. Die Keimbildungsarbeit hängt dabei von der Oberflächenenergie der Keimstellen ab (vgl. Gleichung 2.1). Je höher die Oberflächenenergie der Keimstelle - γ_{Si} in Gleichung 2.1 – und dadurch niedriger die Keimbildungsarbeit ist, desto geringer ist die Keimbildungszeit bei gleicher Keimfläche. Da die Keimstellen auf unstrukturierten Substraten, wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, verschiedene Oberflächenenergien aufweisen, dauert die Keimbildung an verschiedenen Keimstellen unterschiedlich lange. Mit steigender Beschichtungsdauer bilden sich auch Whisker an Keimstellen mit höhe-

rer Keimbildungsarbeit, die zum Ansteigen der Whiskerdichte führen (vgl. Abbildung 4.9).

5.3 Das Whiskerwachstum

Die Experimente zeigen, dass die Whiskerdurchmesser und -längen mit der Beschichtungsdauer zunehmen (vgl. Abbildung 4.10 und 4.11).

Für das Dickenwachstum ist eine Keimbildung erforderlich, gefolgt von der Anlagerung von Atomen auf den Seitenflächen des Whiskers. Mögliche Quellen für Atome sind direktes Auftreffen aus der Gasphase auf die Whiskeroberfläche oder Auftreffen der Atome auf die Substratoberfläche, gefolgt von Diffusion auf die Seitenflächen des Whiskers. Das Längenwachstum erfolgt durch Einbau der Atome am Whiskerfuß, wie TEM-Experimente von Huang [84] zeigen. Die Adatome treffen auf die Substratoberfläche auf, erreichen den Whisker durch Oberflächendiffusion - wie der spätere Vergleich von Kupfer- und Silberwhiskern zeigt (vgl. Kapitel 5.4) - und werden am Whiskerfuß eingebaut. Für das beobachtete Dickenwachstum nimmt diese Arbeit deshalb an, dass es sich durch direktes Auftreffen der Atome ergibt. Der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus der Züchtung von Kupferwhiskern auf FIB-strukturierten Substraten belegt die Annahmen. Die Berechnungen von Dicken- und Längenwachstum eines Whiskers ermöglichen es, sein theoretisches Aspektverhältnis als Funktion von Beschichtungsdauer und Lochradius zu berechnen. Die experimentellen und berechneten Aspektverhältnisse zeigen vergleichbare Abhängigkeiten vom Lochdurchmesser.

Dicken- und Längenwachstum gemein ist die Desorption, die die Zahl der für das Wachstum zur Verfügung stehenden Adatome reduziert. Es ist deshalb sinnvoll, vorbereitend zuerst die Desorption zu behandeln.

Zum Ende dieses Kapitels werden wir noch darauf eingehen, dass eine Oxidation der Whiskeroberfläche weiteres Wachstum unterbindet und sich mehrere wachsende Whisker gegenseitig beeinflussen.

5.3.1 Die Desorption

Nach Auftreffen der Atome auf der Oberfläche desorbieren die Adatome oder werden in den wachsenden Whisker eingebaut. Im stationären Gleichgewicht, ohne Berücksichtigung des Whiskerwachstums, erlaubt es die Ratentheorie, die Anzahl an adsorbierten Atomen pro Ein-

heitsfläche, n_1 , zu berechnen. Mit den Gleichungen 2.10 und 2.17 ergibt sich für die Anzahl adsorbierter Atome

$$n_1 = \phi_{\text{Auf}} \frac{1}{\nu_{\text{Des}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Ads}}}{kT}\right). \quad \text{Gl. 5.4}$$

Die experimentell verwendete Aufdampftrate beträgt $\Phi_{\text{Auf}} = 0,5 \text{ \AA/s} = 4,23 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2\text{s}}$. Die

Desorptionsfrequenz ν_{Des} eines Atoms ist nach [85] vergleichbar mit der Größenordnung seiner Gitterschwingungen und etwa $10^{13} 1/\text{s}$. Die Adsorptionsenergie von Kupfer auf Kohlenstoff sowie die verwendete Beschichtungstemperatur und resultierende Anzahl an Adatomen listet Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Aktivierungsenergie für die Desorption von Kupfer auf amorphem Kohlenstoff, Beschichtungstemperatur und nach Gleichung 5.4 berechnete Anzahl adsorbierter Adatome.

	Kupfer
$E_{\text{Ads,a-C}} [\text{eV}]$	1,8 [86]
$T [\text{K}]$	923,15
$n_1 \left[\frac{\text{Atome}}{\text{m}^2} \right]$	$2,98 \cdot 10^{18}$

Für das Whiskerwachstum wird nun angenommen, dass alle auf der Oberfläche nach der Desorption verbleibenden Adatome in den wachsenden Whisker eingebaut werden. Das fortgeführte Bedampfen mit der Rate Φ_{Auf} hält die Anzahl an adsorbierten Atomen pro Einheitsfläche konstant bei n_1 . Dies bedingt einen konstanten Zufluss an Atomen pro Zeiteinheit zum Whisker, definiert als Nettozuflussrate Φ , von

$$\Phi = \frac{n_1}{1\text{s}} = 2,98 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2\text{s}}.$$

5.3.2 Dickenwachstum

Diese Arbeit nimmt für das Dickenwachstum an, dass Atome auf die Oberfläche des Whiskers auftreffen und einen Keim bilden, der wächst und eine neue Mantellage erzeugt. Zudem gehen die Berechnungen davon aus, dass sich der Whisker direkt bei Beschichtungsbeginn,

d.h. zur Zeit $t = 0$, gebildet hat, wobei sein aktueller Durchmesser dem Lochdurchmesser r_{Loch} entspricht ($r_{\text{ist}}(t = 0) = r_{\text{Loch}}$).

Das Bedampfen der Substrate mit Kupfer erfolgt in der verwendeten MBE-Anlage unter einem Winkel von 45° . Man kann in erster Näherung davon ausgehen, dass durch die Rotation des Substrathalters Atome auf alle Seiten des Whiskers auftreffen, da die Whisker einen Winkel von mindestens 60° zur Substratfläche aufweisen. Die Anzahl an Atomen n_{Netto} , die zum Wachstum beitragen, ergibt sich aus der Oberfläche des Whiskers A_{OF} und der Nettozuflussrate Φ ,

$$n_{\text{Netto}} = A_{\text{OF}} \cdot \Phi. \quad \text{Gl. 5.5}$$

Die Form des Whiskers lässt sich mit dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Gestaltsmodell eines Kupferwhiskers (vgl. Abbildung 2.1) beschreiben. Sein Querschnitt ist ein Prisma mit sechseckiger Grundfläche. Im Unterschied zum Gestaltsmodell wird die Whiskerspitze bei den Berechnungen als ebene Fläche angenähert und entspricht dem Querschnitt.

Die Oberfläche A_{OF} eines Whiskers mit dem aktuellen Durchmesser r_{ist} und der Höhe h setzt sich additiv aus seiner Mantelfläche A_{M} und der Fläche der Whiskerspitze, A_{Spitze} , zusammen,

$$A_{\text{OF}} = A_{\text{M}} + A_{\text{Spitze}}. \quad \text{Gl. 5.6}$$

Wie die Berechnungen in Anhang 8.2.1 zeigen, gilt für die Oberfläche des Whiskers näherungsweise

$$A_{\text{OF}} = 4 \cdot 1,5 \cdot r_{\text{ist}} \cdot h + 2 \cdot 1,2 \cdot r_{\text{ist}}^2 \quad \text{Gl. 5.7}$$

und für seine Mantelfläche

$$A_{\text{M}} = 4 \cdot 1,5 \cdot r_{\text{ist}} \cdot h. \quad \text{Gl. 5.8}$$

Eine neue Mantellage benötigt die Anzahl $n_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}}$ an Atomen:

$$n_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}} = A_{\text{M}} \cdot e_{\text{M}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

Der Faktor e_{M} berücksichtigt dabei die Anzahl an Atomen pro Fläche, im Folgenden bezeichnet als Flächenbelegung. Die Berechnung der Flächenbelegung befindet sich in Anhang 8.2.2,

für die Mantelfläche beträgt sie $e_{\text{M}} = 1,62 \cdot 10^{19} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}$.

Die Ausbildung einer Lage dauert unter Berücksichtigung der charakteristischen Keimbildungszeit $\tau_{\text{KB}}^{\text{Dicke}}$ (Berechnung siehe Anhang 8.2.3)

$$t_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}} = \frac{n_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}}}{n_{\text{Netto}}} + \tau_{\text{KB}} = \frac{4r_{\text{ist}} \cdot h \cdot 1,5 \cdot e}{(4r_{\text{ist}} \cdot h \cdot 1,5 + 2r_{\text{ist}}^2 \cdot 1,2) \cdot \Phi} \text{ s} + \tau_{\text{KB}}^{\text{Dicke}}. \quad \text{Gl. 5.10}$$

Aus der Zeit $t_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}}$, die zur Bildung einer Lage benötigt wird, kann die Wachstumsgeschwindigkeit v_{Dicke} berechnet werden,

$$v_{\text{Dicke}} = \frac{1}{t_{\text{ILage}}^{\text{Dicke}}} \left[\frac{\text{Lagen}}{\text{s}} \right]. \quad \text{Gl. 5.11}$$

Abbildung 5.4 zeigt den theoretischen Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion des Lochdurchmessers unter der Annahme, dass die Höhe des Whiskers konstant = 1 ist. Diese Annahme ist zulässig, da in Gleichung 5.10 der erste Term des Nenners bei typischen Höhen im μm -Bereich und Lochradien im nm -Bereich deutlich größer ist als der zweite Term. Der zweite Term des Nenners kann vernachlässigt werden, was erlaubt, die Höhe h zu kürzen. Übereinstimmend mit den Erwartungen ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Lochgröße und beträgt 0,2 Lagen/s.

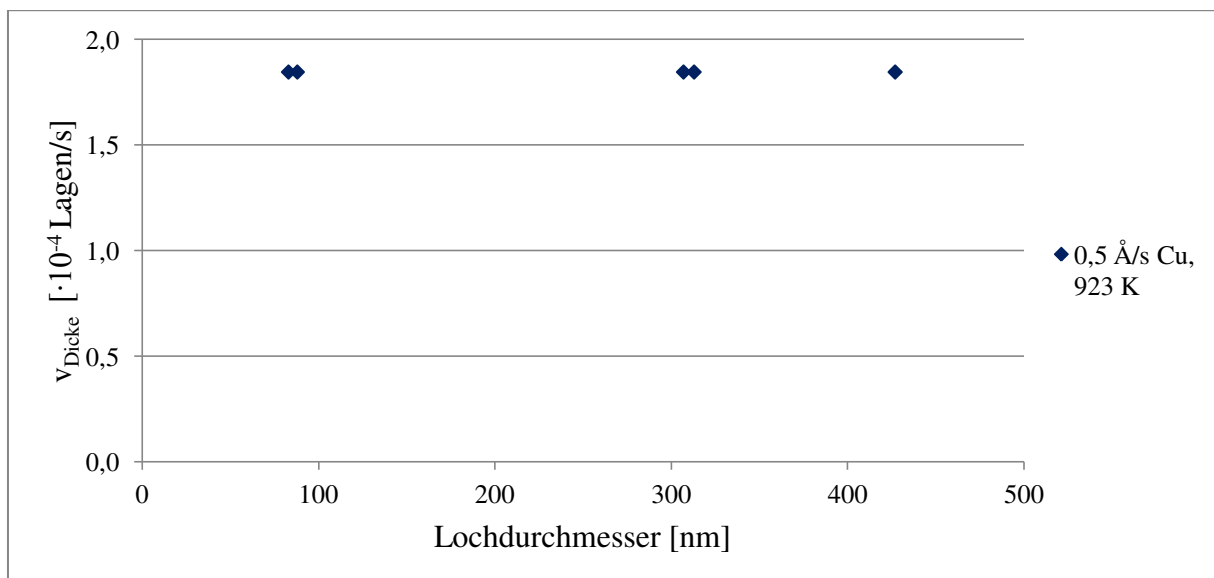


Abbildung 5.4: Berechnete Wachstumsgeschwindigkeit des Whiskerdurchmessers als Funktion des Lochdurchmessers für Kupferwhisker, $0,5 \text{ \AA/s}$ Cu bei 923 K .

Mit einem Atomdurchmesser $d_{\text{Atom,Cu}} = 280 \text{ pm}$ [87] beträgt die Durchmesserzunahme pro Lage $\Delta d_{\text{ILage}} = 2d_{\text{Atom,Cu}}$. Für die Anzahl N_{Dicke} an Lagen, die sich pro Sekunde bilden, folgt

$$N_{\text{Dicke}} = \frac{1s}{t_{\text{Dicke}}^{\text{ILage}}}, \quad \text{Gl. 5.12}$$

und der neue Durchmesser des Whiskers zur Zeit t , d_t , beträgt

$$d_t = d_{t-1s} + N_{\text{Dicke}} \Delta d_{\text{ILage}}. \quad \text{Gl. 5.13}$$

Der aktuelle Whiskerdurchmesser zur Zeit t wird benötigt, um den Verlauf des Aspektverhältnisses für verschiedene Lochradien zu unterschiedlichen Beschichtungszeiten zu berechnen und den Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen.

5.3.3 Längenwachstum

Die Berechnung des Längenwachstums geht - analog zu der des Dickenwachstums – ebenfalls davon aus, dass sich der Whisker bei Versuchsbeginn, d.h. zur Zeit $t = 0$, gebildet hat. Weiterhin ist es zur Berechnung des Längenwachstums nötig, die Diffusionslänge der Kupferatome auf der Kohlenstoffschicht zu kennen. Zug [77] hat in seiner Arbeit gezeigt, dass Kupferatome auf der Kohlenstoffoberfläche bei 923 K bis zu $3,1 \mu\text{m}$ diffundieren, um bevorzugte Keimstellen zu erreichen. Betrachtet man die mit dem FIB geschnittene Anordnung der Löcher, so erkennt man, dass es bei einem Diffusionsradius von $3,1 \mu\text{m}$ zu einer Überlagerung der Diffusionsfelder der einzelnen Keimstellen kommt. Vereinfachend nimmt das Modell an, dass jedes Atom zu der ihm nächsten bevorzugten Keimstelle diffundiert. Es ergibt sich ein quadratisches Diffusionsfeld mit einer Kantenlänge von $2 \mu\text{m}$, siehe Abbildung 5.5.

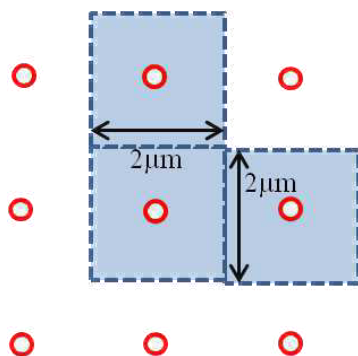


Abbildung 5.5: Diffusionsfelder (hellblau dargestellt) eines Whiskers in einem FIB-Loch mit dem Radius r_{Loch} (roter Kreis).

Für die Fläche, von der ankommende Atome zum Wachstum beitragen, A_D , gilt bei Löchern mit dem Radius r_{Loch} folglich

$$A_D = (2 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2 - \pi r_{\text{Loch}}^2, \quad \text{Gl. 5.14}$$

Die Anzahl n_{Netto} an Atomen, die pro Sekunde zu Wachstum führen, ergibt sich mit der Nettozuflussrate Φ zu

$$n_{\text{Netto}} = A_D \cdot \Phi = \left[(2 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2 - \pi r_{\text{Loch}}^2 \right] \cdot \Phi. \quad \text{Gl. 5.15}$$

Geht man davon aus, dass der Kupferwhisker lagenweise entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung in die Höhe wächst, benötigt man bei einem Whisker prismatischen Querschnitts mit dem Radius r_{Loch} und der Querschnittsfläche A_{Spitze} pro Lage $n_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}}$ Atome,

$$n_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}} = A_{\text{Spitze}} \cdot e_{\{110\}} = 2r_{\text{Loch}}^2 \cdot 1,2 \cdot e_{\{110\}}, \quad \text{Gl. 5.16}$$

dabei beschreibt $e_{\{110\}}$ die Flächenbelegung (siehe Anhang 8.2.2, Tabelle 8.2). Die Fläche der neuen Lagen bleibt beim Längenwachstum unabhängig vom aktuellen Durchmesser des Whiskers r_{ist} , da das Modell Fußwachstum annimmt und der Durchmesser des Whiskerfuß vom Lochradius vorgegeben ist. Aus der Anzahl an Atomen, die pro Sekunde zum Wachstum führen, n_{Netto} , der Zahl benötigter Atome für die Bildung einer Lage, $n_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}}$, und der charakteristischen Keimbildungszeit für die Bildung einer Höhenlage, $\tau_{\text{KB}}^{\text{Höhe}}$ (Berechnung siehe Kapitel 8.2.3), ist die Zeit für die Bildung einer Lage zugänglich,

$$t_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}} = \frac{n_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}}}{n_{\text{Netto}}} = \frac{2r_{\text{Loch}}^2 \cdot 1,2 \cdot e_{\{110\}}}{\left[(2 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2 - \pi r_{\text{Loch}}^2 \right] \cdot \Phi} \text{ s} + \tau_{\text{KB}}^{\text{Höhe}}. \quad \text{Gl. 5.17}$$

Für die Längenwachstumsgeschwindigkeit gilt

$$v_{\text{Höhe}} = \frac{1}{t_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}}} \left[\frac{\text{Lagen}}{\text{s}} \right], \quad \text{Gl. 5.18}$$

welche, wie Abbildung 5.6 zeigt, antiproportional zum Quadrat des Lochdurchmessers ist.

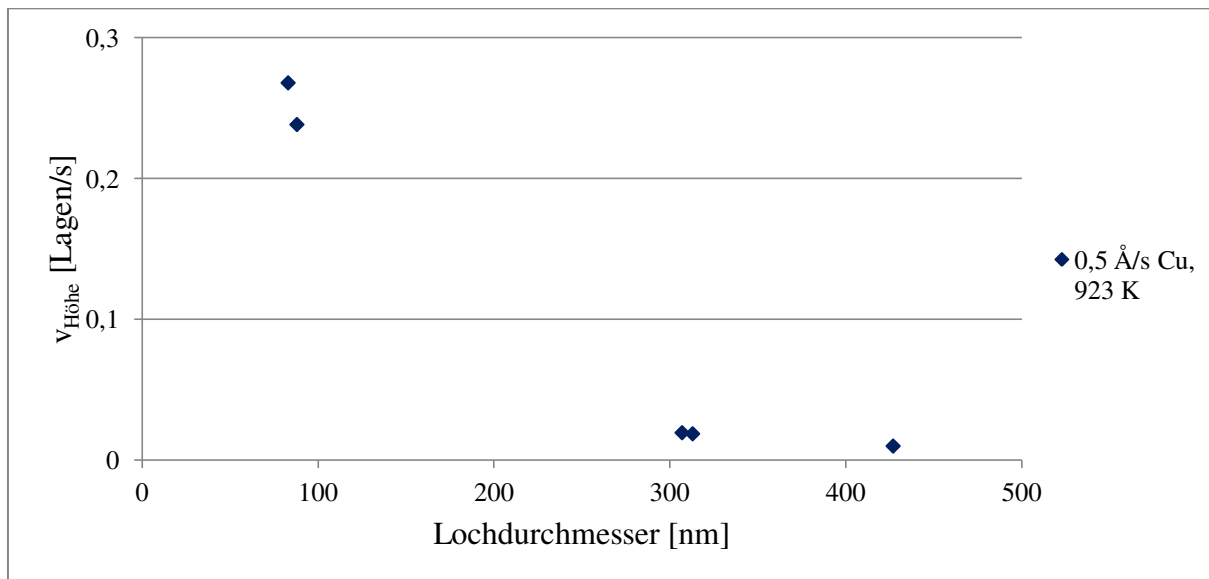


Abbildung 5.6: Berechnete Geschwindigkeit des Längenwachstums als Funktion des Lochdurchmessers, 0,5 Å/s Cu 923 K.

Die Längenzunahme Δl_{ILage} des Whiskers pro Lage entspricht dem Atomdurchmesser d_{Atom} ,

$$\Delta l_{\text{ILage}} = d_{\text{Atom}} \cdot$$

Mit diesem und der Anzahl an Lagen, $N_{\text{Länge}}$, die pro Sekunde entstehen,

$$N_{\text{Länge}} = \frac{1\text{s}}{t_{\text{ILage}}^{\text{Höhe}}} \cdot \quad \text{Gl. 5.19}$$

kann man die Länge l_t des Whiskers zur Zeit t berechnen,

$$l_t = N_{\text{Länge}} \cdot t \cdot \Delta l_{\text{ILage}} \cdot \quad \text{Gl. 5.20}$$

In Kombination mit dem nach Gleichung 5.13 berechneten Whiskerdurchmesser ist das Aspektverhältnis zur Zeit t – auch als Funktion des Lochradius - zugänglich. Dies ermöglicht einen Vergleich mit Daten aus den Züchtungsexperimenten.

5.3.4 Das Aspektverhältnis

Das Aspektverhältnis eines Whiskers zur Zeit t , der in einem Loch mit dem Radius r_{Loch} gewachsen ist, kann man aus den Gleichungen 5.13 und 5.20 berechnen,

$$A_t = \frac{l_t}{d_t} \cdot$$

Interessant ist es, die theoretischen und experimentellen Verläufe der Aspektverhältnisse von Kupferwhiskern, gezüchtet bei 923 K, als Funktion der Lochgröße nach einer Beschichtungsdauer von 3600 s zu vergleichen (siehe Abbildung 5.7). Theoretisches und experimentelles Aspektverhältnis zeigen qualitativ den gleichen Trend. Das Aspektverhältnis sinkt mit steigendem Lochdurchmesser, was auf die sinkende Längenwachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Dickenwachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Quantitativ zeigt der berechnete Verlauf des Aspektverhältnisses dem potenziellen Fit zu Folge (pinke Linie) eine Durchmesserabhängigkeit, die sich durch

$$A_{\text{theoret}} \sim d^{-2,018}$$

beschreiben lässt. Die potenziellen Fits der gezüchteten Kupferwhisker stimmen gut mit den experimentellen Datenpunkten überein und zeigen eine Durchmesserabhängigkeit zwischen $d^{-2,055}$ und $d^{-2,614}$. Im Mittel ist

$$A_{\text{m,exp}} \sim d^{-2,41 \pm 0,23}.$$

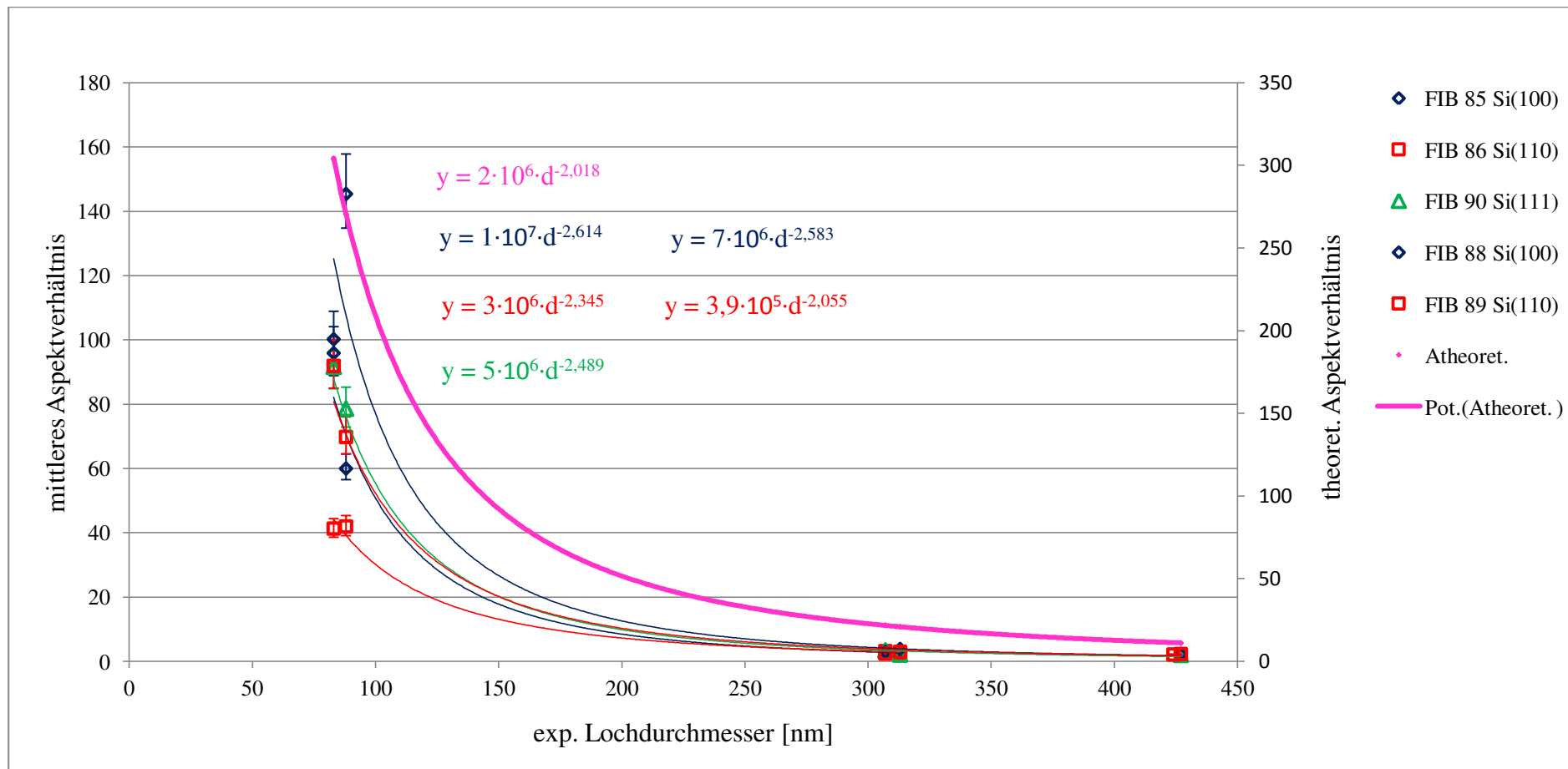


Abbildung 5.7: Potenzieller Fit der experimentell erhaltenen mittleren Aspektverhältnisse und des theoretischen Aspektverhältnisses als Funktion des Lochdurchmessers, 60 nm Kohlenstoff, kein Sputtercleaning, 360 nm Kupfer bei 923 K.

Die vergleichbaren Durchmesserabhängigkeiten von Theorie und Experiment belegen das beschriebene Dicken- und Längenwachstum. Die Abweichungen sind neben den in den Rechnungen getätigten Annahmen auf die Streuung der Aspektverhältnisse der Whisker gleicher Lochgröße - dargestellt durch die Fehlerbalken in Abbildung 5.7 - zurückzuführen. Vermutlich sind Dicken- und Längenwachstumsgeschwindigkeiten nicht, wie berechnet, für alle Whisker gleicher Lochgröße identisch. Unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten könnten daraus resultieren, dass

- ein Teil der Adatome vermutlich zu anderen Keimstellen diffundiert und somit die Längenwachstumsgeschwindigkeit verringert. Dies erklärt auch die deutlich höheren Absolutwerte der berechneten Aspektverhältnisse.
- die Oberfläche der Whisker vermutlich an Luft vor der SEM-Untersuchung oxidiert (vgl. Kapitel 5.3.5). Dies erhöht den Whiskerdurchmesser und bedingt ein geringeres Aspektverhältnis.
- die Keimbildung in verschiedenen Löchern vermutlich nach unterschiedlichen Zeiten – im Unterschied zur berechneten Keimbildung zu Beschichtungsbeginn – einsetzt und damit die maximale Dicke und Länge der Whisker reduziert.

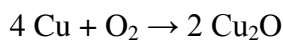
Das Aspektverhältnis als Funktion der Lochgröße zeigt nur das Verhalten von Whiskern, die in Löchern gewachsen sind. Deshalb ist es interessant, die Wahrscheinlichkeit, dass eine Struktur als Whisker zu erkennen ist, näher zu betrachten. Auch sie nimmt mit steigender Lochgröße ab (siehe Abbildungen 4.20 bis 4.22). Der Grund liegt im Verhalten des Aspektverhältnisses: Mit steigender Lochgröße nimmt den Berechnungen zu Folge das maximal erreichbare Aspektverhältnis bei gleicher Beschichtungsdauer ab (siehe Abbildung 5.7). Da sich vermutlich nicht alle Whisker zu Beginn des Versuchs bilden – die Wachstumszeit sinkt –, steigt mit zunehmender Lochgröße die Wahrscheinlichkeit für Abscheidungen, die das kritische Aspektverhältnis von zwei nicht erreichen und somit nicht als Whisker zu erkennen sind.

Zusammenfassend kann folglich festgehalten werden, dass alle Faktoren, die das Aspektverhältnis erhöhen, auch die Wahrscheinlichkeit maximieren, dass in einem Loch ein Whisker wächst (Aspektverhältnis > 2).

5.3.5 Stagnation des Whiskerwachstums

Unterbrechung des Wachstumsprozesses und die Untersuchung an Luft führen dazu, dass das Längenwachstum einmal gebildeter Whisker stark behindert wird (vgl. Abbildung 4.13) und Inseln auf der Whiskeroberfläche entstehen (vgl. Abbildung 4.12). Das stagnierende Wachstum gebildeter Whisker ist möglicherweise auf die Bildung einer passivierenden Kupferoxid-schicht auf den freiliegenden Kupferflächen zurückzuführen.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, zunächst kurz den Oxidationsprozess von Kupfer näher zu betrachten. An Luft reagiert Kupfer mit Sauerstoff bei Raumtemperatur nach



zu Kupfer(I)-oxid [88] mit typischen Schichtdicken von 10-20 nm [89]. Eine Quantifizierung der Passivität einer Oxidschicht erlaubt das Pilling-Bedworth-Verhältnis PBV,

$$\text{PBV}_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Cu}_2\text{O}} \rho_{\text{Cu}}}{z \cdot M_{\text{Cu}} \rho_{\text{Cu}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 5.21}$$

bei bekannten Molmassen M und Dichten ρ von Metalloxid und Metall und der Anzahl z an Metallatomen pro Metalloxid [88], [90]. Bei gleichem Molmasse-Dichte-Verhältnis zwischen Metalloxid und Metall, d.h. einem Pilling-Bedworth-Verhältnis von 1, ist die Oxidschicht perfekt passivierend und verhindert die weitere Oxidbildung [88]. Mit einem PBV von 1,7 [88] liegt Kupfer(I)-oxid im Bereich schützender Schichten, die PBVs zwischen eins und zwei aufweisen [90]. Die gebildete passivierende Oxidschicht verhindert die für das weitere Whiskerwachstum nötige Diffusion von Kupferatomen durch die Oxidschicht nahezu. Es können keine Kupferatome mehr in den Whisker eingebaut werden, das Wachstum ist unterbunden und das ankommende Kupfer lagert sich in Form von Inseln auf der Oxidschicht an, wie in Abbildung 4.12 zu sehen.

Auch die von Zug festgestellten Unterschiede in den mittleren Whiskerdichten und -längen (vgl. Kapitel 4.2.1.4) zwischen fünf aufeinanderfolgenden Zyklen von zehnminütigem Beschichten und direktem Bedampfen für 50 Minuten sind auf die beschriebene Oxidation zurückzuführen. Durch das stagnierende Wachstum sinkt die mittlere Länge, weil gebildete Whisker nicht weiterwachsen. Da auch das Wachstum entstandener Whiskerkeime durch die Oxidation unterbunden wird, minimiert sich die Anzahl an Whiskern, die als solche im SEM erkennbar sind und damit die Whiskerdichte.

5.3.6 Whiskerwachstum im Kollektiv

Wachsen mehrere Whisker auf einem Substrat, so behindern sie sich gegenseitig in ihrem Wachstum: Eine gestiegene Flächendichte an Whiskern geht auf unstrukturierten Substraten mit kürzeren Whiskern einher (Abbildungen 4.3, 4.6 und 4.7); mit steigender Dichte an Goldkolloiden sinkt die Anzahl an Kolloiden, auf denen ein Whisker gewachsen ist (vgl. Abbildung 4.32). In beiden Fällen minimiert eine gestiegene Flächendichte an Keimstellen die effektive Größe der Diffusionsfelder für Adatome, die zu Längenwachstum und dessen Geschwindigkeit beitragen. Mit konstanter Dickenwachstumsgeschwindigkeit sinkt daher das Aspektverhältnis.

5.4 Vergleich von Silber- und Kupferwhiskerentstehung

Die Bildung von Silberwhiskern kann prinzipiell mit dem Keimbildungsmodell beschrieben werden. In allen Löchern scheidet sich Silber ab (vgl. Abbildung 4.28). Allerdings finden sich gewisse Unterschiede, die auf die geringere Diffusionslänge des Silbers zurückzuführen sind. Diese verursacht Silberinseln zwischen den Löchern sowie geringere Aspektverhältnisse und Whiskerwahrscheinlichkeiten (vgl. Abbildung 4.29 und 4.30) bei gleichen Lochgrößen. Es ist daher sinnvoll, zunächst die Diffusionslängen näher zu beschreiben.

Nach Venables [52] beeinflussen die Oberflächendiffusion D sowie die mittlere Verweildauer τ_a die Diffusionslänge x ,

$$x = \sqrt{D \tau_a} . \quad \text{Gl. 5.22}$$

Mit Gleichung 2.14 für die zweidimensionale Oberflächendiffusion und Gleichung 2.10 für die mittlere Verweildauer eines Adatoms folgt

$$x = \frac{a}{2} \sqrt{\frac{\nu_{\text{Diff}}}{\nu_{\text{Des}}}} \sqrt{\exp \frac{E_{\text{Ads}} - E_{\text{Diff}}}{kT}} , \quad \text{Gl. 5.23}$$

wobei in dieser Arbeit angenommen wird, dass die Desorptionsfrequenzen der beiden Materialien vergleichbar sind, $\nu_{\text{Des}}^{\text{Cu}} \approx \nu_{\text{Des}}^{\text{Ag}} \approx 10^{13}$ [85]. Die Diffusionsfrequenzen entsprechen den Debyefrequenzen und werden nach Gleichung 2.15 berechnet. Die Strecke a zwischen zwei Plätzen ist für beide Materialien gleich, da die Atome auf dem gleichen Substrat diffundieren. Mit den in Tabelle 5.3 gelisteten Werten kann man das Verhältnis der Diffusionslängen von Kupfer zu Silber, $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Ag}}$, abschätzen zu

$$\frac{x_{\text{Cu}}}{x_{\text{Ag}}} \approx 320.$$

Gl. 5.24

Zug [77] hat für Kupferadatomer auf amorphem Kohlenstoff eine Diffusionslänge von 3,1 μm gemessen, womit sich für Silber eine Diffusionslänge von etwa 10 nm ergibt.

Tabelle 5.3: Aktivierungsenergien für die Diffusion und Desorption von Kupfer bzw. Silber auf amorphem Kohlenstoff sowie Debye-Temperatur und Frequenz der Materialien.

	Kupfer	Silber
E_{Diff} [eV]	0,4 [86]	0,4 [91]
E_{Ads} [eV]	1,8 [86]	0,95 [91]
Θ_{D} [K]	346 [92]	231 [92]
ν_{Diff} [1/s]	$4,515 \cdot 10^{13}$ [nach Gl. 2.15]	$2,813 \cdot 10^{13}$ [nach Gl. 2.15]

Die geringe Diffusionslänge von Silberatomen auf amorphem Kohlenstoff ($x_{\text{Ag}} \approx 10$ nm) erklärt die beobachtete Bildung von Silberinseln zwischen den Löchern (siehe Abbildung 4.28). Adatome, die weiter als die Diffusionslänge vom Loch entfernt sind, können nicht zu diesem diffundieren und zur Bildung eines Whiskers beitragen. Stattdessen bilden sie durch heterogene Keimbildung Inseln auf der Substratoberfläche. Erreichen die Adatome innerhalb ihrer Aufenthaltsdauer keine Keimstelle (Loch, geeignete Stelle auf der Kohlenstoffschicht, andere Cu-Abscheidung) desorbieren sie. Dies erklärt den in Abbildung 4.28 zu sehenden Abstand zwischen Inseln und Whisker, welcher größer als die Diffusionslänge von Silber (10 nm) ist.

Die niedrigeren Aspektverhältnisse der Silberwhisker bei gleicher Lochgröße (vgl. Abbildung 4.29) resultieren aus der geringeren Diffusionslänge der Silberatome auf der Substratoberfläche verglichen mit der von Kupferatomen. Diese reduziert die Anzahl an Silberatomen, die für das Wachstum zur Verfügung stehen.

Die Diffusionslänge x der Adatome auf dem Substrat bedingt unter der Annahme radialsymmetrischer Diffusion eine Diffusionsfläche A_{Diff} von

$$A_{\text{Diff}} = \pi(r_{\text{Loch}} + x)^2 - \pi r_{\text{Loch}}^2 = 2\pi r_{\text{Loch}} x + \pi x^2.$$

Gl. 5.25

Die regelmäßige Anordnung der Löcher führt dabei zu einer maximalen Diffusionslänge von $x_{\max} = (2\mu\text{m})^{0,5} \cdot r_{\text{Loch}}$. Die Diffusionslänge der Kupferatome ist mit $3,1 \mu\text{m}$ [77] größer als die maximale Diffusionslänge, die der Silberatome mit 10 nm geringer. Es ergeben sich die folgenden die Diffusionsflächen für Kupfer- und Silberatome,

$$A_{\text{Diff,Cu}} = (2\mu\text{m})^2 - \pi r_{\text{Loch}}^2 \quad \text{Gl. 5.26}$$

und

$$A_{\text{Diff,Ag}} = 2\pi r_{\text{Loch}} x_{\text{Ag}} + \pi x_{\text{Ag}}^2 \quad \text{Gl. 5.27}$$

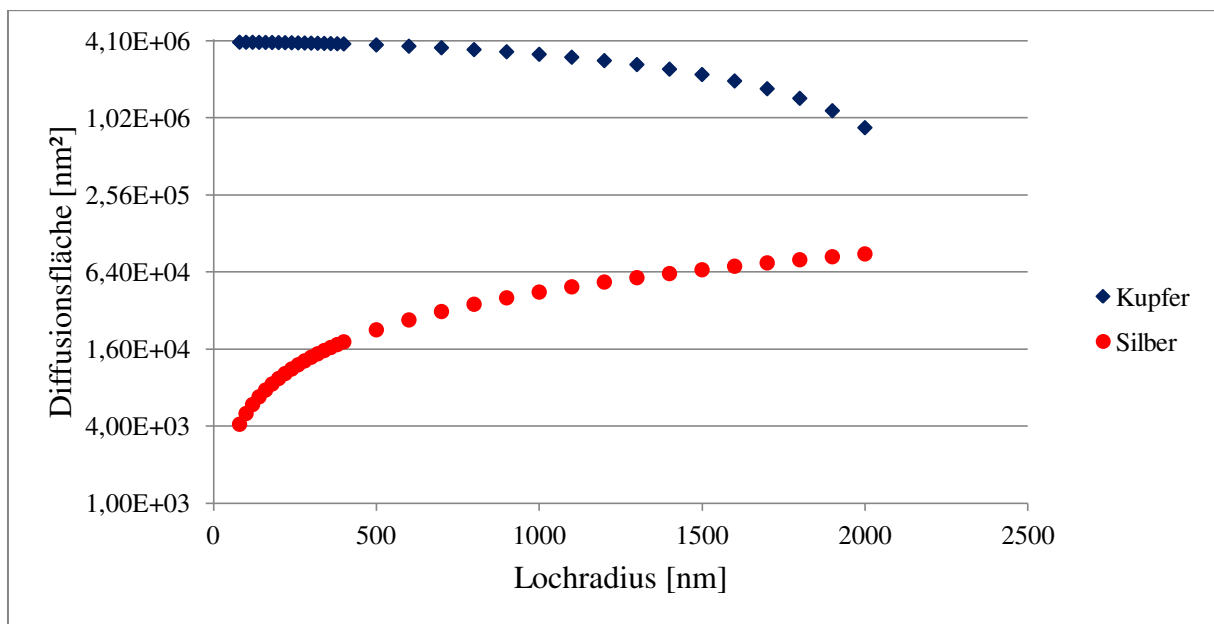


Abbildung 5.8: Verlauf der Diffusionsfläche für Silber und Kupfer als Funktion des Lochdurchmessers.

Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf der in den Gleichungen 5.26 und 5.27 berechneten Diffusionsflächen als Funktion des Lochradius. Während die Diffusionsfläche für Kupferatome mit zunehmender Lochgröße sinkt, steigt sie für Silberatome an. Durch die Annäherung der Diffusionsflächen gleicht sich die Anzahl an Adatomen, die zum Längenwachstum beitragen, mit steigender Lochgröße an. Die Längendifferenzen zwischen Kupfer- und Silberwhiskern, $\Delta l_{\text{Whisker}} = l_{\text{Whisker,Cu}} - l_{\text{Whisker,Ag}}$ nehmen ab. Mit Dickenwachstumsgeschwindigkeiten, welche unabhängig von der Lochgröße sind (vgl. Abbildung 5.4), ergibt sich die beobachtete Annäherung der Aspektverhältnisse von Kupfer- und Silberwhiskern mit steigender Lochgröße.

Die geringeren Whiskerwahrscheinlichkeiten der Silberwhisker sind, wie in Kapitel 5.3.4 beschrieben, eine Folge der geringeren Aspektverhältnisse derselben.

5.5 Vergleich des Wachstumsverhaltens mit klassischen Modellen

In der Literatur sind eine Reihe von kinetischen Theorien zur Beschreibung des Längenwachstums von Whiskern bekannt. Besondere Beachtung findet dabei die von Ruth und Hirth [20] aufgestellte kinetische Theorie zum diffusionsgesteuerten Wachstum von Whiskern durch Kondensation von Dampf. Sie basiert auf den von Dittmar und Neumann [19] aufgestellten und Blakely und Jackson [18] verfeinerten Ableitungen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, zunächst diese näher zu betrachten.

Bei ihren Modellen gehen Dittmar und Neumann [19] und Blakely und Jackson [18] davon aus, dass Whisker durch Auftreffen der Atome aus dem übersättigten Dampf auf den Whisker gefolgt von Oberflächendiffusion der Adatome entlang der Seitenflächen der Whisker zur Senke an der Whiskerspitze [18] oder zu den Senken an Whiskerspitze und -fuß [19] wachsen. Adatome, die nicht innerhalb ihrer Verweildauer eine Senke erreichen, desorbieren. Eine Diffusion der Adatome vom Substrat auf die Seitenflächen der Whisker wird dabei ausgeschlossen. Mit den getroffenen Annahmen berechnen die Autoren für den Anfang einen exponentiellen Verlauf des Längenwachstums (siehe Abbildung 5.9, $\beta = 0$). Hat die Whiskerlänge die mittlere Diffusionslänge der Adatome erreicht, so geht das Wachstum in einen linearen Verlauf über, da die Anzahl an Adatomen, die zum Wachstum beitragen, konstant bleibt.

Die von Dittmar und Neumann [19] und Blakely und Jackson [18] aufgestellten Modelle zum Whiskerwachstum weisen entscheidende Differenzen zu den Interpretationen dieser Arbeit auf. Im Unterschied zu den Annahmen dieser Autoren werden die gezüchteten Whisker durch Oberflächendiffusion der Adatome auf dem Substrat zum wachsenden Whisker länger. Dies zeigt der Einfluss der Diffusionslänge der Adatome auf dem Substrat auf das Längenwachstum der Whisker (vgl. Kupferwhisker vs. Silberwhisker, Kapitel 5.4). Auch die unterbliebene Bildung von Kupferinseln zwischen den in den FIB-Löchern gewachsenen Kupferwhiskern ist nur mit einer Diffusion der Adatome des Substrates zum Whisker und dortigem Einbau zu erklären. Da unsere experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächendiffusion der Adatome auf dem Substrat einen überwiegenden Beitrag zum Längenwachstum der Whisker liefert, werden die Theorien von Dittmar und Neumann [19] und Blakely und Jackson [18] nicht weiter betrachtet.

Ruth und Hirth [20] haben die Kinetik des diffusionskontrollierten Wachstums von Whiskern unter Berücksichtigung der Adatomdiffusion vom Substrat auf den Whisker genauer beleuch-

tet, wobei sie annehmen, dass die Whisker durch Einbau der Atome an der Spitze in die Länge wachsen. Ihrer Vorstellung folgend können Atome aus zwei verschiedenen Quellen zum Wachstum des Whiskers beitragen:

- i) Atome, die auf die Seitenflächen der Whisker auftreffen, können zur Spitze diffundieren und dort eingebaut werden.
- ii) Adatome, die sich innerhalb ihrer Diffusionslänge um den Whiskerfuß befinden, können zu diesem diffundieren, auf die Whiskerflächen wechseln und durch Oberflächendiffusion an der Spitze eingebaut werden.

Abbildung 5.9 zeigt den Verlauf der Whiskerlänge h mit steigender Wachstumszeit t . Dabei enthält β den Einfluss der Oberflächendiffusion vom Substrat auf den Whisker, welcher das Wachstum maßgeblich nur im Anfangsstadium beeinflusst. Bei großem Beitrag der Adatome des Substrates ($\beta > 1$) nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit nicht wie bei Dittmar und Neumann und Blakely und Jackson ($\beta = 0$, kein Beitrag der Adatome auf dem Substrat) in den Anfangsstadien mit der Zeit zu, sondern sie nimmt ab. Verantwortlich für dieses Verhalten ist die bei $\beta > 1$ mit steigender Whiskerlänge sinkende Anzahl an Adatomen, die die Spitze erreichen. Bei Whiskern, die kürzer als die mittlere Diffusionslänge der Adatome auf dem Substrat sind, können sowohl die Adatome des Substrats als auch die der Mantelfläche die wachsende Whiskerspitze erreichen und dort eingebaut werden. Übersteigt die Whiskerlänge die mittlere Diffusionslänge der Adatome, so tragen nur Adatome aus einem konstanten Längenbereich hinter der Spitze zum Längenwachstum bei, das Wachstumsverhalten wird linear.

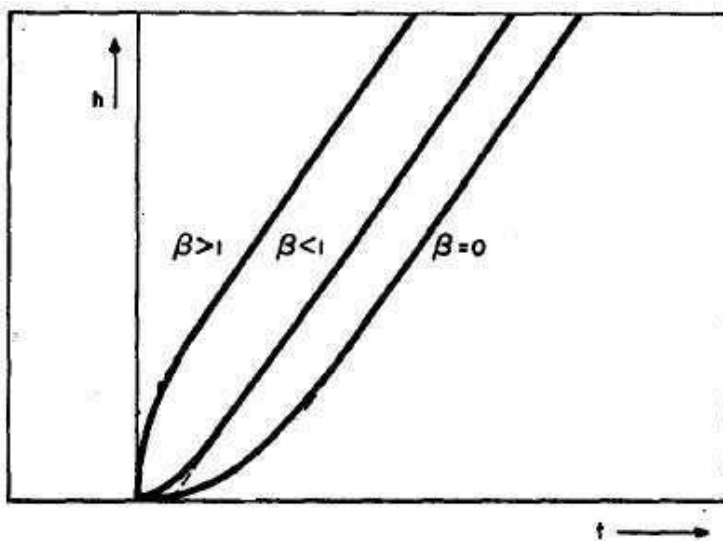


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Whiskerlänge als Funktion der Wachstumszeit, nach [20]. Der Parameter β beschreibt den Beitrag der Oberflächendiffusion vom Substrat auf den Whisker.

Das Diffusionsfeld auf dem Substrat wird wie bei Ruth und Hirth [20] auch in dieser Arbeit berücksichtigt, jedoch ist das Diffusionsfeld nicht – wie in deren Rechnungen – kreisförmig, sondern seine Form und maximale Größe sind durch die Anordnung der FIB-Löcher bestimmt. Des Weiteren gibt es im untersuchten System mehrere Resultate, die gegen einen Diffusionsstrom von Adatomen vom Substrat auf den Whisker und den Einbau der Adatome an der Spitze sprechen.

- i) Die Geometrie der Whisker im untersuchten System deutet auf einen Einbau am Fuß hin. Legt man die Vorstellungen von Ruth und Hirth [20] zu Grunde – Diffusion der Adatome vom Substrat auf den Whisker, Einbau der Adatome an der Spitze -, so müssten die Whisker, deren Länge die mittlere Diffusionslänge der Adatome auf dem Whisker übersteigt, bedingt durch Keimbildung der Adatome auf den Seitenflächen eine Verdickung am Fuß aufweisen. Im untersuchten System zeigen die Whisker dies nicht, ihr Querschnitt ist über die gesamte Whiskerlänge konstant.
- ii) Ein Diffusionsstrom von Adatomen vom Substrat auf die Seitenflächen der Whisker erhöht die Adatomkonzentration auf diesen Flächen. Dies sollte bei der Berücksichtigung von Dickenwachstum durch Keimbildung auf den Seitenflächen das Dickenwachstum auf Kosten des Längenwachstums erhöhen.
- iii) Ist der Whiskerfuß – worauf die Ergebnisse im untersuchten System hindeuten – eine Senke für die diffundierenden Adatome, ist es unwahrscheinlich, dass die Adatome vom Substrat auf die Seitenflächen der Whisker gelangen. Sie werden bereits am Fuß in den wachsenden Whisker eingebaut.

Wie bereits Dittmar und Neumann [19] und Blakely und Jackson [18] haben auch Ruth und Hirth [20] das Dickenwachstum der Whisker in ihrer Wachstumsregel nicht berücksichtigt. Sie stellen allerdings fest, dass hohe Übersättigungen zu Keimbildungen auf den Seitenflächen der Whisker und somit einem lateralen Wachstum führen. Tritt dieses auf – wie in dieser Arbeit die Zunahme der Whiskerdurchmesser mit steigender Beschichtungszeit zeigt -, ist das Modell von Ruth und Hirth [20] nicht mehr geeignet, das Wachstumsverhalten zu beschreiben. Da die beobachtete Durchmesserzunahme nicht, wie oben ausgeführt, durch die Anlagerung von Adatomen des Substrates erfolgen kann, ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Adatome auf der Mantelfläche zu Dickenwachstum führen. Ruth und Hirths Theorie [20],

dass auch die Adatome der Mantelflächen zu Längenwachstum führen, ist bei dem beobachteten Anstieg der Durchmesser nicht haltbar.

Der Vergleich der Annahmen von Ruth und Hirth [20] mit den in dieser Arbeit getroffenen zeigt die Differenzen in den Wachstumsmechanismen auf und begründet, warum das von Ruth und Hirth [20] aufgestellte Modell nicht geeignet ist, das Wachstum der gezüchteten Whisker zu erklären.

6 **Ausblick**

Die Arbeit liefert energetische Gründe für die Keimbildung der Whisker und zeigt die kinetischen Prozesse auf, welche zum Wachstum der Strukturen führen. Es ist damit möglich, Materialsysteme auszuwählen, bei denen Whisker entstehen sollten. Neben Kupfer- und Silberwhiskern sollten unter anderem auf Siliziumsubstraten, beschichtet mit amorphem Kohlenstoff, auch Eisenwhisker wachsen.

Einige Fragestellungen zur Whiskerentstehung konnten im zeitlichen Rahmen dieser Dissertation nicht abschließend geklärt werden und sollten in zukünftigen Experimenten näher untersucht werden.

Offen bleibt, wie die Adatome aus atomistischer Sicht am Whiskerfuß eingelagert werden. Eine Vorstellung wäre, folgend aus dem experimentellen Befund, dass die Grenzfläche Substrat-Whisker inkohärent ist. Nach Balluffi et al. [93] und Russell [94] können inkohärente Grenzflächen Leerstellenquellen sein. Wäre auch die Grenzfläche Whiskerfuß-Substrat eine solche Grenzfläche, ist dort die Gleichgewichtsleerstellenkonzentration im Vergleich zum Volumen erhöht. Damit ergibt sich ein entsprechender Leerstellenstrom an die Oberfläche, d.h. die von der Kohlenstoffschicht am Whisker ankommenden Kupferatome können in das Volumen des Whiskerfußes eingebaut werden. Dabei diffundieren die Kupferatome entlang der Grenzfläche Whiskerfuß-Substrat in das Volumen des Whiskerfuß, da die Diffusion entlang Grenzflächen gegenüber Volumendiffusion erhöht ist [95]. Wird die Diffusion der Adatome entlang der Grenzfläche Whiskerfuß-Substrat unterbunden, zum Beispiel durch die Bildung einer Oxidschicht auf dem Whisker wie in Kapitel 5.3.5 beschrieben, ist kein weiteres Wachstum des Whiskers möglich.

Weiterhin sollte der atomare Aufbau der natürlichen Keimstellen auf unstrukturierten Substraten genauer untersucht werden. Detaillierte Informationen zur Struktur der Keimstellen sollten weitere Hinweise zum Aufbau von Keimstellen für Whisker liefern. Ein denkbare Experiment, das aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, ist, einen Querschnitt des Whiskerfußes auf unstrukturierten Substraten zu präparieren. Untersucht man diesen mit Hilfe der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie zum Beispiel mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie, sollte es möglich sein festzustellen, aus welchen Materialien die Keimstellen bestehen.

Die Strukturierung der Substrate mittels FIB ermöglicht einen Weg zur Züchtung von Whiskern an vorherbestimmten Orten. Sie ist allerdings sehr zeitintensiv und die Substratoberfläche wird durch den Ionenstrahl geschädigt. Aus diesen Gründen sollten alternative Strukturierungsmethoden in Betracht gezogen werden, die eine schnellere und möglichst schädigungsfreie Strukturierung der Kohlenstoffschicht ermöglichen.

7 Literatur

1. Webster, J., *Metallographia or history of metals*. 1671, London: Walter Kittelby.
2. Agricola, G., *De natura fossilium libri X*. 1546, Chemnitz: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
3. Ercker, L., Beschreibung allerfürnemisten Mineralischen Ertzt unnd Bergwercks arten, wie dieselbigen, unnd eine jene in Sonderheit der Natur und Eigenschafft nach, auff alle Metale Probirt. In fünf Bücher verfast. 1574, Prag: Georg Schwartz.
4. Bischof, G., Einige Bemerkungen über die Bildung der Gangmassen. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 1843(1): S. 285-297.
5. Kohlschütter, V. and Eydmann, E., Über Bildungsformen des Silbers. II) Das Haarsilber. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 1912. **390**(1/3): S. 340-364.
6. Friedrich, K. and Leroux, A., Silber und Schwefelsilber. *Metallurgie*, 1906. **3**: S. 361-371.
7. Kohlschütter, H.W., Über den Mechanismus der Haarsilberbildung auf Silbersulfig. 5. Mitteilung über topochemische Umsetzungen. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1932. **38**(6): S. 345-353.
8. Brenner, S.S., The growth of whiskers by the reduction of metal salts. *Acta Metallurgica*, 1956. **4**(1): S. 62-74.
9. Brenner, S.S., Tensile strength of whiskers. *Journal of Applied Physics*, 1956. **27**(12): S. 1494-1491.
10. Brenner, S.S. and Sears, G.W., Mechanism of whisker growth. 3. Nature of growth sites. *Acta Metallurgica*, 1956. **4**(3): S. 268-270.
11. Brenner, S.S., Growth and properties of whiskers. *Science*, 1958. **128**(3324): S. 569-575.
12. Brenner, S.S., Metal whiskers. *Scientific American*, 1960. **203**(1).
13. Sears, G.W., Mercury whiskers. *Acta Metallurgica*, 1953. **1**(4): S. 457-459.
14. Richter, G., Hillerich, K., Gianola, D.S., Mönig, R., Kraft, O. and Volkert, C.A., Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition. *Nano Letters*, 2009. **9**(8): S. 3048-3052.
15. Kolb, M. and Richter, G., Growth of single crystalline copper nanowhiskers in: *Stress-Induced Phenomena in Metallization* (Zschech, E., Ho, P.S. and Ogawa, S. (Hrsg.)). Vol. **1300**. 2010, Melville: American Institute of Physics. S. 98-105
16. Richter, G., Fabrication of freestanding gold nanotubes. *Scripta Materialia*, 2010. **63**(9): S. 933-936.
17. Schamel, M., Schopf, C., Linsler, D., Haag, S.T., Hofacker, L., Kappel, C., Strunk, H.P. and Richter, G., The filamentary growth of metals. *International Journal of Materials Research*, 2011. **102**(7): S. 828-836.
18. Blakely, J.M. and Jackson, K.A., Growth of crystal whiskers. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **37**(2): S. 428-430.
19. Dittmar, W. and Neumann, K., Wachstumsgeschwindigkeit und Verdampfungsgeschwindigkeit von nadelförmigen Kaliumkristallen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1960. **64**(2): S. 297-305.
20. Ruth, V. and Hirth, J.P., Kinetics of diffusion-controlled whisker growth. *Journal of Chemical Physics*, 1964. **41**(10): S. 3139-3149.
21. Hofacker, L., Whiskerwachstum auf strukturierten Oberflächen. Diplomarbeit, Institut für Materialwissenschaft, Universität Stuttgart, 2009. Stuttgart

-
22. Frank, F.C., The influence of dislocations on crystal growth. *Discussions of the Faraday Society*, 1949(5): S. 48-54.
 23. Wulff, G., Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung von Krystallflächen. 1901. **34**: S. 449-530.
 24. Gomer, R., Field emission from mercury whiskers. *Journal of Chemical Physics*, 1958. **28**(3): S. 457-464.
 25. Wagner, R.S. and Ellis, W.C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 1964. **4**(5): S. 89-90.
 26. Dynes, P.J. and Kaelble, D.H., Surface-energy analysis of carbon-fibres and films. *Journal of Adhesion*, 1974. **6**(3): S. 195-206.
 27. Hoage, J.H., Surface tension studies on uranium and copper. Other Information: Orig. Receipt Date: 31-DEC-63, General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, 1963, Richland, Washington
 28. Udin, H., Shaler, A.J. and Wulff, J., The surface tension of solid copper. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1949. **185**(2): S. 186-190.
 29. Digilov, R.M., Zadumkin, S.N., Kumykov, V.K. and Khokonov, K.B., Measurement of surface-tension of refractory-metals in solid-state. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1976. **41**(5): S. 979-982.
 30. Stekolnikov, A.A., Furthmüller, J. and Bechstedt, F., Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction. *Physical Review B*, 2002. **65**(11): S. 115318 1-10.
 31. Tyson, W.R. and Miller, W.A., Surface free-energies of solid metals - estimation from liquid surface-tension. *Surface Science*, 1977. **62**(1): S. 267-276.
 32. Rollert, F., Stolwijk, N.A. and Mehrer, H., Solubility, diffusion and thermodynamic properties of silver in silicon. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1987. **20**(9): S. 1148-1155.
 33. Purser, R.G., Strane, J.W. and Mayer, J.W., Amorphous-carbon as a diffusion barrier to copper. *Materials Reliability in Microelectronics Iii*, 1993. **309**
 34. Karakaya, I. and Thompson, W.T., Ag-C (Silver-Carbon) in: *Binary Alloy Phase Diagrams* (Massalski, T.B. (Hrsg.)). Vol. **1**. 1990: William W. Scott, Jr.
 35. Kröger, H., Ronning, C., Hofsäss, H., Neumaier, P., Bergmaier, A., Görgens, L. and Dollinger, G., Diffusion in diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, 2003. **12**(10-11): S. 2042-2050.
 36. Istratov, A.A., Flink, C., Hieslmair, H., Weber, E.R. and Heiser, T., Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon. *Physical Review Letters*, 1998. **81**(6): S. 1243-1246.
 37. Hall, R.N. and Racette, J.H., Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium silicon and gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 1964. **35**(2): S. 379-397.
 38. Bauer, E., Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1958. **110**: S. 372-394.
 39. Bauer, E., Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. II. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1958. **110**: S. 395-431.
 40. Venables, J.A., Rate equation approaches to thin-film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine*, 1973. **27**(3): S. 697-738.
 41. Frankl, D.R. and Venables, J.A., Nucleation on substrates from vapour phase. *Advances in Physics*, 1970. **19**(80): S. 409-456.
 42. Van Der Merwe, J.H., Theoretical considerations in growing uniform epilayers. *Interface Science*, 1993. **1**(1): S. 77-86.

43. Dowben, P.A., Onellion, M. and Kime, Y.J., The influence of metal substrates on the electronic states of metal overlayers *Scanning Microscopy*, 1988. **2**(1): S. 177-196.
44. Merwe, J.H.v.d., Recent Developments in the Theory of Epitaxy in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V* (Vanselow, R. and Howe, R. (Hrsg.)). 1984, Berlin Heidelberg: Springer Verlag
45. Vook, R.W., Structure and growth of thin films vacuum evaporation. *International Metals Reviews*, 1982. **27**(4): S. 209-245.
46. Ohring, M., *Film Formation and Structure in: The Materials Science of Thin Films*. 1992, San Diego: Academic Press, Inc.
47. Volmer, M. and Weber, A., Germ-formation in oversaturated figures. *Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 1926. **119**(3/4): S. 277-301.
48. Wilke, K.-T., *Kristallzüchtung*. Vol. **2**. 1988, Frankfurt/Main: Harri Deutsch.
49. Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1805. **95**: S. 65-87.
50. Markov, I. and Kaischew, R., Influence of the supersaturation on the mode of thin film growth. *Kristall und Technik*, 1976. **11**(7): S. 685-697.
51. Richter, G., Charakterisierung der Keimbildung und des Wachstums dünner Pd-Schichten auf der SrTiO₃ (001)-Oberfläche. Dissertation, Fakultät Chemie, Universität Stuttgart, 2000. Stuttgart
52. Venables, J.A., *Thermodynamics versus kinetics in: Introduction to surface and thin film processes*. 2000, Cambridge: Cambridge University Press
53. Wedler, G., Die statistische Theorie der Materie in: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Vol. **5**. 2004, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA. S. 761
54. Venables, J.A., Atomic processes in crystal growth. *Surface Science*, 1994. **299**(1-3): S. 798-817.
55. Thornton, J.A. and Greene, J.E., *Sputter Deposition Processes in: Handbook of deposition technologies for films and coatings - Science, Technology and Applications* (Bunshah, R.F. (Hrsg.)). Vol. **2**. 1994, Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications
56. Mäschtig, K., *Das Sputtering-Verfahren in: Dünnschicht Technologie – Allgemeine Grundlagen und Methoden der Dünnschicht-Technik zur Oberflächenvergütung*. 1988, Frankfurt am Main: SYNTEXT Gesellschaft für Kommunikation mbH
57. Chapman, B. and Mangano, S., *Introductions to Sputtering in: Handbook of thin-film deposition processes and techniques – Principles, Methods, Equipment and Applications* (Schuegraf, K.K. (Hrsg.)). 1988, Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications
58. Münz, W.-D. and Jehn, H., *Grundlagen und technische Realisation von PVD-Verfahren in: Hartstoffschichten zur Verschleißminderung* (Fischmeister, H. and Jehn, H. (Hrsg.)). 1987, Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag. S. 138-139
59. Orloff, J., Utlaut, M. and Swanson, L., *Interactions of ions with solids in: High Resolution Focused Ion Beams - FIB and its applications*. 2003, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers
60. Dörlich, V., *Wachstum von Kupferwhiskern auf strukturierten Substraten*. Bachelorarbeit, Institut für Materialwissenschaft, Universität Stuttgart, 2011. Stuttgart

-
61. Ledentsov, N.N., Basics of MBE Growth in: Growth Processes and Surface Phase Equilibria in Molecular Beam Epitaxy. Vol. **156**. 1999, Berlin Heidelberg: Springer Verlag
 62. Hermann, M.A. and Sitter, E., Introduction in: Molecular Beam Epitaxy-Fundamentals and Current Status. Vol. **29**. 1996, Berlin Heidelberg: Springer Verlag
 63. Eaton, P. and West, P., Introduction in: Atomic Force Microscopy. 2010, Oxford: Oxford University Press
 64. Kaupp, G., Atomic Force Microscopy in: Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching – Application to Rough and Natural Surfaces. 2006, Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag
 65. Eaton, P. and West, P., AFM Modes in: Atomic Force Microscopy. Vol. **1**. 2010, Oxford: Oxford University Press
 66. Volk, R., Rauheitsmessung Theorie und Praxis. 2005, Berlin Wien Zürich: Beuth Verlag GmbH. S. 11 ff.
 67. Watt, I.M., The electron microscopy family in: The principles and practice of Electron Microscopy 1997, Cambridge: Cambridge University Press
 68. Ackermann, J., Elektronenoptik, Vakuumsystem und Detektion in: Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA (VP) und ULTRA. 2004: Carl Zeiss SMT Ltd
 69. Hillerich, K., Metallische Whisker Wachstum und Eigenschaften. Diplomarbeit, Institut für Metallkunde, Universität Stuttgart, 2007. Stuttgart
 70. Schopf, C., Mechanische Eigenschaften von metallischen Whiskern. Diplomarbeit, Institut für Materialwissenschaft, Universität Stuttgart, 2010. Stuttgart
 71. Gaedike, B., Mikrostruktur von Kohlenstoffschichten und Wachstum von Kupferwhiskern. Bachelorarbeit, Institut für Materialwissenschaft, Universität Stuttgart, 2012. Stuttgart
 72. Lüth, H., Morphology and structure of surfaces and interfaces in: Surfaces and interfaces of solid materials. Vol. **3**. 1998, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag. S. 81ff.
 73. Rodriguez, A.M., Bozzolo, G. and Ferrante, J., Multilayer relaxation and surface energies of fcc and bcc metals using equivalent crystal theory. Surface Science, 1993. **289**(1–2): S. 100-126.
 74. Lascovich, J.C., Giorgi, R. and Scaglione, S., Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous-carbon structure by XPS and XAES. Applied Surface Science, 1991. **47**(1): S. 17-21.
 75. Logothetidis, S., Gioti, M., Patsalas, P. and Charitidis, C., Insights on the deposition mechanism of sputtered amorphous carbon films. Carbon, 1999. **37**(5): S. 765-769.
 76. Kappel, C., Raman- und XPS-Messungen an amorphen Kohlenstoffschichten, persönliche Mitteilung, 2012, Stuttgart.
 77. Zug, D., Zeitlicher Verlauf des Wachstums von Kupferwhiskern. Bachelorarbeit, Institut für Materialwissenschaft, Universität Stuttgart, 2012. Stuttgart
 78. Wang, S.R., Zhang, Y., Abidi, N. and Cabrales, L., Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. Langmuir, 2009. **25**(18): S. 11078-11081.
 79. Bean, J.C., Becker, G.E., Petroff, P.M. and Seidel, T.E., Dependence of residual damage on temperature during Ar⁺ sputter cleaning of silicon. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(3): S. 907-913.
 80. Robinson, M.T., Theoretical aspects of monocrystal sputtering in: Sputtering by particle bombardment I (Behrisch, R. (Hrsg.)). Vol. **47**. 1981, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. S. 77-78

81. Ziberi, B., Cornejo, M., Frost, F. and Rauschenbach, B., Highly ordered nanopatterns on Ge and Si surfaces by ion beam sputtering. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009. **21**(22): S. 224003-224017.
82. Gago, R., Vazquez, L., Cuerno, R., Varela, M., Ballesteros, C. and Albella, J.M., Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering. *Applied Physics Letters*, 2001. **78**(21): S. 3316-3318.
83. Brown, A.D., Studies of ion sputtered Si(111) surfaces. Dissertation, John Hopkins University, 2005. Baltimore, Maryland
84. Huang, W., Foot growth of Cu nanowhiskers, persönliche Mitteilung, 2013, Stuttgart.
85. Uhlenbusch, J., Niedertemperaturplasmen in: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5 Gase Nanosysteme Flüssigkeiten* (Bergmann, L. and Schaefer, C. (Hrsg.)). Vol. **2**. 2006, Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG. S. 209
86. Zhdanov, G.S., Surface and volume diffusion during condensation of copper on carbon. *Soviet Physics – Solid State*, 1983. **25**(3): S. 462-465.
87. Hoppe, A., Silber: Kenndaten. 2012, [cited 26.11.2012]. Available from: <http://www.periodensystem.info/elemente/silber>.
88. Pilling, N.B. and Bedworth, R.E., The oxidation of metals at high temperatures. *Journal of the Institute of Metals*, 1923. **29**: S. 529-582.
89. Langli, L., Yihong, K., Yang, J.C. and Guangwen, Z., Influence of the surface morphology on the early stages of Cu oxidation. *Applied Surface Science*, 2012. **259**: S. 791-798.
90. Callister, W.D.J., Corrosion and degradation of materials in: *Materials science and engineering an introduction*. Vol. **6**. 2003, New York: John Wiley & Sons, Inc.
91. Lewis, B., Migration and capture processes in heterogeneous nucleation and growth. 2. Comparison with experiment. *Surface Science*, 1970. **21**(2): S. 289-306.
92. Moruzzi, V.L., Janak, J.F. and Schwarz, K., Calculated thermal-properties of metals. *Physical Review B*, 1988. **37**(2): S. 790-799.
93. Balluffi, R.W., Allen, S.M. and Carter, W.C., Nucleation in: *Kinetics of materials*. 2005, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. S. 475
94. Russell, K.C., Nucleation in solids - the induction and steady-state effects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1980. **13**(3-4): S. 205-318.
95. Shewmon, P., High diffusivity paths in: *Diffusion in solids*. Vol. **2**. 1989, Warrendale, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society
96. Wieser, M.E. and Berglund, M., Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2009. **81**(11): S. 2131-2156.
97. Kemmann, H., Muller, F. and Neddermeyer, H., AES, LEED and TDS studies of Cu on Si(111)7X7 and Si(100)2X1. *Surface Science*, 1987. **192**(1): S. 11-26.
98. Dürr, H., Wendelken, J.F. and Zuo, J.K., Island morphology and adatom energy barriers during homoepitaxy on Cu(001). *Surface Science*, 1995. **328**(1-2): S. L527-L532.
99. Wulfhekel, W., Lipkin, N.N., Kliewer, J., Rosenfeld, G., Jorritsma, L.C., Poelsema, B. and Comsa, G., Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111). *Surface Science*, 1996. **348**(3): S. 227-242.

8 Anhang

8.1 Abschätzung der Übersättigung

Die Übersättigung berechnet sich nach Gleichung 2.7 aus der Adsorptionsrate $R_a(T_S)$ sowie der Desorptionsrate $R_d(T_S)$. Der Koeffizient α wird näherungsweise als 1 angesetzt. Für die Adsorptionsrate wird die experimentell während des Wachstumsexperiments vom Schwingquarz bestimmte Aufdampfrate von $0,5 \frac{\text{Å}}{\text{s}} = 4,23 \cdot 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}}$ eingesetzt. Die Desorptionsrate wird nach Gleichung 2.8 berechnet, wobei sich die Molekülmasse nach

$$m = \frac{M}{N_A} \quad \text{Gl. 8.1}$$

aus der Molmasse M und der Avogadrokonstanten N_A berechnen lässt. Tabelle 8.1 listet die für die Berechnung der Desorptionsrate nötigen Größen auf. Bei einer Substrattemperatur von 923 K erhält man als Ergebnis für die Desorption von Kupfer auf amorphem Kohlenstoff eine

Desorptionsrate von $R_{d,a-C}(T_S) \approx 7,08 \cdot 10^{25} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}}$, für Kupfer auf Silizium zwischen

$$R_{d,Si}(T_S) \approx 5,44 \cdot 10^{24} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}} \quad (E_{\text{Ads}} = 2,0 \text{ eV}) \quad \text{und} \quad R_{d,Si}(T_S) \approx 2,28 \cdot 10^{20} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

($E_{\text{Ads}} = 2,8 \text{ eV}$). Es ergeben sich Übersättigungen von $\xi_{\text{Cu},a-C} = 6 \cdot 10^{-8}$ und $\xi_{\text{Cu},Si} = 7,8 \cdot 10^{-7}$

bis $\xi_{\text{Cu},Si} = 1,9 \cdot 10^{-2}$.

Tabelle 8.1: Für die Berechnung der Desorptionsrate von Kupfer auf amorphem Kohlenstoff sowie Silizium nötige Größen.

Größe	Wert
Molmasse M	63,546 g/mol [96]
Desorptionsfrequenz ν_{Des}	10^{13} 1/s [85]
Adsorptionsenergie von Cu auf a-C $E_{\text{Ads}}(\text{Cu auf a-C})$	1,8 eV [86]
Adsorptionsenergie von Cu auf Si $E_{\text{Ads}}(\text{Cu auf Si (100)})$	$2,4 \pm 0,4$ eV [97]
Substrattemperatur T_S	923 K (experimenteller Wert)

8.2 Dicken- und Längenwachstum eines Whiskers

8.2.1 Berechnung der Querschnittsfläche und der Mantelfläche eines Whiskers

Die Oberfläche A_{OF} eines Whiskers mit dem aktuellen Durchmesser r_{ist} und der Höhe h setzt sich additiv aus seiner Mantelfläche A_M und der Fläche der Whiskerspitze A_{Spitze} zusammen,

$$A_{OF} = A_M + A_{Spitze}. \quad \text{Gl. 8.2}$$

Für die Mantelfläche eines Whiskers mit dem Umfang U gilt

$$A_M = U \cdot h. \quad \text{Gl. 8.3}$$

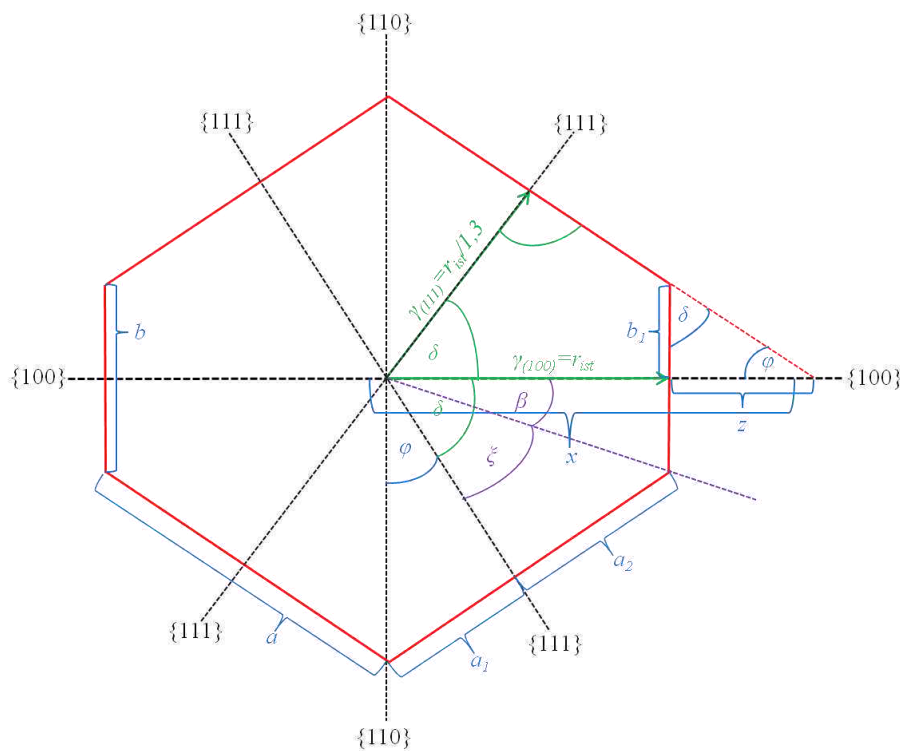


Abbildung 8.1: Schematische Zeichnung der Querschnitts eines Kupferwhiskers mit $\gamma_{\{100\}}/\gamma_{\{111\}} = 1,3$.

Abbildung 8.1 zeigt schematisch den prismatischen Whiskerquerschnitt. Der Umfang setzt sich aus den Längen a der Facetten mit $\{100\}$ -Orientierung und den Längen b der Facetten mit $\{111\}$ -Orientierung zusammen,

$$U = 4a + 2b. \quad \text{Gl. 8.4}$$

Als aktueller Radius r_{ist} des Whiskers wird der Abstand zwischen seinem Mittelpunkt und der Facette mit $\{100\}$ -Orientierung definiert (siehe Abbildung 8.1). Nach [73] beträgt das Ver-

hältnis der Oberflächenenergien von (100)-Flächen, $\gamma_{(100)}$, zu (111)-Flächen, $\gamma_{(111)}$, für Kupfer etwa 1,3. Mit

$$r_{\text{ist}} = \gamma_{(100)} \quad \text{Gl. 8.5}$$

folgt für den Abstand zwischen Mittelpunkt des Whiskers und (111)-Facetten

$$\gamma_{(111)} = \frac{r_{\text{ist}}}{1,3}. \quad \text{Gl. 8.6}$$

Für die Strecke x gilt

$$x = \frac{r_{\text{ist}}}{1,3 \cos \delta}. \quad \text{Gl. 8.7}$$

Mit

$$z = x - r_{\text{ist}} \quad \text{Gl. 8.8}$$

und

$$b_1 = z \tan \varphi \quad \text{Gl. 8.9}$$

erhält man für

$$b = 2b_1 = 2r_{\text{ist}} \tan \varphi \left(\frac{1}{1,3 \cos \delta} - 1 \right). \quad \text{Gl. 8.10}$$

Für die Strecke a gilt

$$a = a_1 + a_2 = \frac{r_{\text{ist}} \tan \varphi}{1,3} + \frac{r_{\text{ist}} \tan \xi}{1,3} = \frac{r_{\text{ist}}}{1,3} (\tan \varphi + \tan \xi). \quad \text{Gl. 8.11}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 8.4, 8.10 und 8.11 in 8.3 erhält man für die Mantelfläche des Whiskers in Abhängigkeit des aktuellen Radius r_{ist}

$$A_{\text{M}} = 4r_{\text{ist}} h \left[\frac{\tan \varphi + \tan \xi}{1,3} + \tan \varphi \left(\frac{1}{1,3 \cos \delta} - 1 \right) \right]. \quad \text{Gl. 8.12}$$

Für die Fläche der Whiskerspitze gilt

$$A_{\text{Spitze}} = 2r_{\text{ist}}^2 \left[\tan \varphi \left(\frac{1}{1,3 \cos \delta} - 1 \right) + \frac{1}{1,3^2} (\tan \varphi + \tan \xi) \right]. \quad \text{Gl. 8.13}$$

Für die Berechnung der Mantel- und Spitzenfläche des Whiskers benötigt man verschiedene Winkel. Der Winkel δ zwischen (100)- und (111)-Richtung ist bekannt und beträgt $54,7^\circ$. Für den Winkel φ gilt

$$\varphi = 180^\circ - 90^\circ - \delta = 35,3^\circ, \quad \text{Gl. 8.14}$$

der Winkel β ergibt sich zu

$$\beta = \arctan \frac{b}{2r_{\text{ist}}} = 13,2^\circ \quad \text{Gl. 8.15}$$

und mit $\xi = \delta - \beta$ gilt

$$\xi = 41,5^\circ. \quad \text{Gl. 8.16}$$

Mit den Gleichungen 8.12 bis 8.16 erhält man für die Oberfläche eines Whiskers als Funktion des Radius näherungsweise

$$A_{\text{OF}} = 4 \cdot 1,5 \cdot r_{\text{ist}} \cdot h + 2 \cdot 1,2 \cdot r_{\text{ist}}^2 \quad \text{Gl. 8.17}$$

und für die Mantelfläche

$$A_{\text{M}} = 4 \cdot 1,5 \cdot r_{\text{ist}} \cdot h. \quad \text{Gl. 8.18}$$

8.2.2 Berechnung der Flächenbelegung

Die Flächenbelegung e beschreibt die Anzahl an Atomen pro Fläche. Tabelle 8.2 listet die Werte von Kupfer für die verschiedenen Orientierungen auf.

Tabelle 8.2: Flächenbelegungen für unterschiedlich orientierte Kupferflächen

$e_{\{100\}}$ [Atome/m ²]	$e_{\{110\}}$ [Atome/m ²]	$e_{\{111\}}$ [Atome/m ²]
$7,7 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	$1,78 \cdot 10^{19}$

Die Mantelfläche des Whiskers besteht aus {100}- und {111}-Flächen. Der Anteil $w_{\{100\}}$ an {100}-Flächen ist

$$w_{\{100\}} = \frac{2a}{2a + 4b} = 0,1606, \quad \text{Gl. 8.19}$$

für den Anteil $w_{\{111\}}$ an {111}-Flächen gilt

$$w_{\{111\}} = \frac{4b}{2a + 4b} = 0,8394. \quad \text{Gl. 8.20}$$

Die Flächenbelegung der Mantelfläche e_M ergibt sich damit zu

$$e_M = \left(0,1609 \cdot 7,7 \cdot 10^{18} + 0,8394 \cdot 1,78 \cdot 10^{19}\right) \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2} = 1,62 \cdot 10^{19} \frac{\text{Atome}}{\text{m}^2}.$$

Die Flächenbelegung der Querschnittsfläche entspricht $e_{\{110\}}$.

8.2.3 Berechnung der charakteristischen Keimbildungszeit

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.12 und 2.13 in Gleichung 2.11 erhält man für die charakteristische Keimbildungszeit bei der Bildung einer neuen Lage

$$\tau_{\text{KB}} = \left[\frac{N_0}{\phi_{\text{Auf}} \nu_{\text{Diff}}} \exp\left(\frac{E_{\text{Diff}}}{kT}\right) \right]^{0,5}. \quad \text{Gl. 8.21}$$

Tabelle 8.3 fasst die für die Berechnung nötigen Werte sowohl für das Dicken- als auch das Längenwachstum sowie die ermittelten Keimbildungszeiten zusammen.

Tabelle 8.3: Daten zur Berechnung der charakteristischen Keimbildungszeiten bei Dicken- und Längenwachstum nach Gleichung 8.21.

Größe	Dickenwachstum	Längenwachstum
Atome pro Einheitsfläche $N_0 \left[\frac{\text{Atome}}{\text{m}^2} \right]$	$1,62 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{19}$
Aufdampftrate $\phi_{\text{Auf}} \left[\frac{\text{Atome}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$	$4,23 \cdot 10^{18}$	$4,23 \cdot 10^{18}$
Debyetemperatur $\Theta_D [\text{K}]$	346 [92]	346 [92]
Diffusionsfrequenz $\nu_{\text{Diff}} \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$	$4,515 \cdot 10^{13}$ (nach Gl. 2.15)	$4,515 \cdot 10^{13}$ (nach Gl. 2.15)
Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion $E_{\text{Diff}} [\text{eV}]$	Cu auf Cu: Cu{100} = 0,36 [98] Cu{111} = 0,03 [99] gemittelt mit Flächenanteilen $w_{\{100\}}$ und $w_{\{111\}}$: $E_{\text{Diff}} = 0,083 \text{ eV}$	Cu auf a-C: 0,4 [86]
charakteristische Keimbildungszeit $\tau_{\text{KB}} [\text{s}]$	$4,9 \cdot 10^{-7}$ (nach Gl. 8.21)	$3,0 \cdot 10^{-6}$ (nach Gl. 8.21)

9 Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 11.03.2013



Lisa Weissmayer

