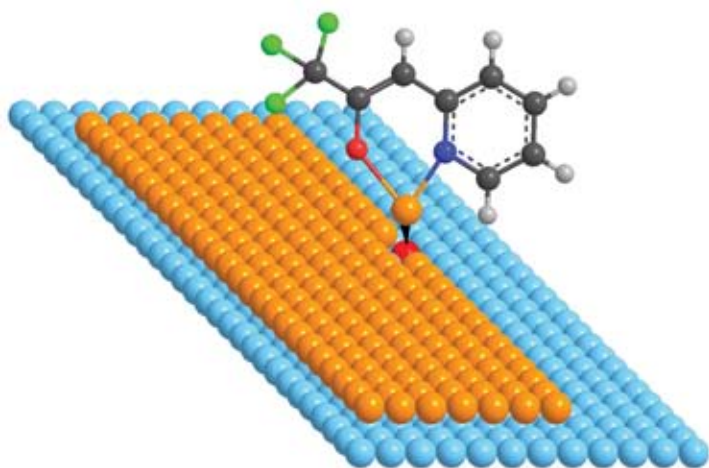


Alexander Sasinska

Atomlagenabscheidung und Modifikation metallischer Cobalt-, Nickel- und Kupferschichten sowie Titandioxidschichten



Atomlagenabscheidung und Modifikation metallischer Cobalt-, Nickel- und Kupferschichten sowie Titandioxidschichten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Alexander Sasinska

aus Frankfurt am Main



Köln

2017

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität zu Köln

Berichterstatter:	Prof. Dr. Sanjay Mathur Prof. Dr. Mathias Wickleder
Vorsitzender:	Prof. Dr. Klas Lindfors
Beisitzer:	Dr. Lisa Czypiel
Tag der mündlichen Prüfung:	29. Juni 2017

Berichte aus der Chemie

Alexander Sasinska

**Atomlagenabscheidung und Modifikation
metallischer Cobalt-, Nickel- und Kupferschichten
sowie Titandioxidschichten**

D 38 (Diss. Universität Köln)

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5534-4

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Meinen Eltern und meinen Freunden gewidmet

Von allem Geschriebenen liebe ich nur Das, was Einer mit seinem Blute schreibt. Schreibe mit Blut: und du wirst erfahren, dass Blut Geist ist.

- Friedrich Wilhelm Nietzsche, *Also sprach Zarathustra*, 1891, S. 39.

Danksagung

Als Erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für das von Anfang an große Vertrauen, welches mit der Vergabe meines Forschungsthemas verbunden war, danken.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Mathias Wickleder für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens danken. Herrn Prof. Dr. Axel Griesbeck danke ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Frau Dr. Lisa Czypiel danke ich für die Übernahme des Prüfungsbeisitzes, sowie für die gute Zusammenarbeit und hilfreichen Ratschläge.

Dr. Thomas Fischer, Erika Patzke, Dr. Corinna Hegemann, Dr. Ingo Pantenburg und Dr. Yakup Gönüllü gebührt besonderer Dank für ihre große Unterstützung bei administrativen Angelegenheiten und auch für ihre oft wichtigen Impulse und Ratschläge. Den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern Dr. Ralf Müller, Dr. Trilok Singh und Dr. Tessa Leuning möchte ich für die Einarbeitung und Vermittlung ihres Erfahrungsschatzes danken. Ferner möchte ich den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt für ihre immerwährende Unterstützung bei diversen Umbau- oder Reparaturaktionen danken. Ebenso danke ich meinen Kooperationspartnern, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit aufgelistet sind für die jeweilige Zusammenarbeit.

Darüber hinaus gebührt mein Dank dem Ministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Zuwendung im Rahmen des NANOFLEX-Verbundprojektes (Förderkennzeichen 03X0125C), wie auch den Projektpartnern *NMI Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut der Universität Tübingen*, *ADELHELM LubriCoat GmbH* und *plasma technology GmbH* für die gute Zusammenarbeit in diesem Projekt danken. Ebenso bedanke ich mich bei den Trägern des WIROX-Projektes für die finanzielle Zuwendung im Rahmen meines Forschungsaufenthaltes am CSIR, Pretoria (Südafrika). Ebenso möchte ich der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* für die finanzielle Zuwendung für die Reise zum MRS Fall Meeting 2014 danken. Ekaterina Rusakova danke ich für die professionelle Unterstützung beim Erstellen der grafischen Illustrationen.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Mathur und des Instituts für Anorganische Chemie für eine tolle Zeit. Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Freunden in Köln, allen voran Juliane Boecker für ihre Unterstützung während der Zeit des Zusammenschreibens und auch bei meinen Eltern und Freunden in meiner Heimat für ihre Treue und Zuversicht bedanken.

Kurzzusammenfassung

Die Atomlagenabscheidung gewinnt seit Beginn des neuen Jahrtausends sowohl in industrieller, als auch in akademischer Hinsicht zunehmend an Bedeutung. Die Möglichkeit, ultradünne, definierte Schichten in einem kontrollierten Verfahren auf eine Vielzahl von Substraten aufzubringen ist nicht allein für die Halbleiter-Industrie von immenser Bedeutung. Das Anwendungspotenzial reicht über biotechnologische und sensorische Anwendungen, wie Diffusionssperrschichten oder Gassensoren bis hin zur Erforschung von Solarzellen und Photohalbleitern für die nachhaltige Energiegewinnung. Die Komplexität dieses Verfahrens, welche aus den Anforderungen an die physikochemischen Eigenschaften der verwendeten Vorstufenverbindungen (Precursoren) resultiert, sowie die limitierte Zahl geeigneter Precursoren, führen jedoch zu einer begrenzten Anwendungsbreite.

Der erste Teil dieser Dissertation behandelt die Entwicklung neuer, luftstabiler Precursoren für die plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung metallischer Cobalt- und Nickelschichten unter Verwendung tridentater Enaminon-Liganden, sowie metallischer Kupferschichten durch den Einsatz bidentater Heteroarylalkenolat-Liganden. Im Falle der Enaminon-Komplexe konnte durch die Modifikation der Ligandenstruktur eine Veränderung der Koordinationsisomerie, welche sich aufgrund veränderter Kristallpackungen unmittelbar auf die Flüchtigkeit auswirkt, erreicht werden. Ein speziell für das Zusammenspiel zwischen molekularer Stabilität und Reaktivität gegenüber funktionellen Gruppen der Substratoberfläche ausgelegtes Ligandenkonzept wurde auf seine selbstlimitierenden Eigenschaften und damit auf seine Eignung als ALD-Precursor getestet. Hierbei wurden insbesondere das Gasphasenverhalten der Precursoren bei Einleitung in den Reaktor und die Zersetzungsmechanismen bei der Reaktion mit radikalischem Wasserstoffplasma untersucht. Die molekulare Stabilität der vorgestellten ALD-Precursoren ermöglichte eine direkte spektroskopische Analyse der chemisorptiven Bindung an die funktionellen Gruppen der Substratoberflächen, führte jedoch bei der Umsetzung mit Wasserstoffradikalen zur Ausbildung des Metallhydroxids durch den im Ligandengerüst vorhandenen Sauerstoff. Eine kontrollierte Rekristallisation der abgeschiedenen Schichten unter Reduktion zum metallischen und ebenso zum hydridischen Zustand konnte durch eine unmittelbar nach der Abscheidung durchgeführte Nachbehandlung mit radikalischem H_2 -Plasma erreicht werden. Die metallischen Co-, Ni- und Cu-Schichten zeichneten sich durch ihre Homogenität und Konformität entlang der Oberflächen strukturierter Substrate aus.

Der zweite Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der Herstellung von Titandioxid-Photoanodenmaterialien für die solare Wasserelektrolyse. Durch gezielte und reproduzierbare Modifikationen der Schichten sollten die spezifischen Einflüsse der Abscheidetemperaturen auf die photokatalytische Aktivität bestimmt werden. Morphologische Untersuchungen zeigten einen direkten Zusammenhang zwischen Korngröße des polykristallinen Materials und der Abscheidetemperatur. Die nachträgliche Modifikation der Titandioxidschichten mit Wasserstoff- und/oder Stickstoffplasma führt zur Teilreduktion zu substöchiometrischem TiO_2 . Bedingt durch einen von der Abscheidetemperatur abhängigen Kristallisationsgrad unbehandelter Titandioxidschichten, führt die Plasma-Modifikation zur Rekristallisation derselben unter Ausbildung definierter Defektstrukturen durch Sauerstoff-Fehlstellen und Dotierung mit Wasserstoff- und Stickstoffatomen. Diese wurden mit unterschiedlichen Plasmagaskompositionen erzeugt und in einem kombinierten Ansatz aus spektroskopischer Analytik und computergestützten Berechnungen untersucht. Dabei wurden die individuellen Beiträge der Dotieratome Wasserstoff und Stickstoff zur Defektstruktur und deren Einflüsse auf die photoelektrochemischen Eigenschaften der Titandioxidschichten ermittelt.

Abstract

Since the early 2000's, industrial and academic research interests in Atomic Layer Deposition continue to grow. Its versatility arises from the controlled growth of ultrathin and well defined material thin films on a large variety of substrates. ALD started to gain attention in the semiconductor industry, but is now demanded by a vast area of research purposes, including biotechnological and sensor applications like diffusion barriers and gas sensing materials. Current research efforts also focus on the implementation of ALD in fabrication of solar cells and photoelectrodes for sustainable energy production. However, this very elaborate technique is strongly limited to a few materials, since the number of suitable precursors is still very low.

In the first part of this thesis, a new ligand system for the self-limiting growth of conformal cobalt, nickel and copper thin films from air-stable and volatile precursors is introduced. Tridentate enaminone ligands for cobalt and nickel complexation, as well as bidentate heteroarylalkenolate ligands for copper are designed to fit the requirements of molecular stability and reactivity towards functional groups of the substrate surface. The vapor phase behavior during the reactor pulse as well as the mechanism of ligand dissociation after reaction with hydrogen radicals is investigated. It was found, that modification of the enaminone ligand-chain leads to structural isomerism, resulting in a lower crystal packing and enhanced volatility. The molecular stability allows direct spectroscopic analysis of the chemisorption behavior towards surface functional groups. However, the ligand-oxygen leads to hydroxylation of the metal atom upon hydrogen radical exposure to the chemisorbed precursor. By applying an immediate hydrogen radical treatment, the reduction of the layer to the metallic and even the hydridic state was achieved. The new precursor concept enabled homogenous film growth on complex structured substrates.

For the second part of this work, TiO₂ thin films have been deposited as photoanode materials for solar water splitting application. A well-defined modification of the defect structure in a reproducible manner was used to describe the specific effect on the water splitting properties. The particular impact of doping ALD-TiO₂ with hydrogen and nitrogen atoms was investigated by a combined approach of spectroscopic analysis and computational calculations. Morphological studies revealed a direct correlation between deposition temperature and the grain structure. Post-annealing plasma treatment with hydrogen or nitrogen plasma leads to partial reduction of titania. Upon plasma treatment, the grain structure affects the recrystallization process, which itself is affected by the deposition temperature. Particular

defect structures have been generated by using different plasma gas compositions, including oxygen vacancies as well as hydrogen/nitrogen doping. A combined spectroscopic and computational study revealed the specific impact of the dopant atoms on the water splitting properties of TiO₂.

Inhaltsverzeichnis

1) Motivation und Zielsetzung	1
2) Kenntnisstand.....	5
2.1 Allgemeines Prinzip der Atomlagenabscheidung (ALD).....	5
2.2 Filmwachstum: Unterschied zwischen ALD und CVD	7
2.3 Anforderungen und Herausforderungen an ALD-Precursoren	9
2.4 Oberflächenchemie eines ALD-Prozesses.....	12
2.5 Plasma-Enhanced ALD	17
2.6 ALD-Reaktoren: Technologie und Design.....	20
2.7 Entwicklung und Anwendungsoptionen.....	23
3) Material & Methoden.....	25
3.1 Allgemeine Arbeitsweise.....	25
3.2 Vorstufen- und Precursorsynthese	27
3.3 Materialsynthese.....	34
3.4 Analytische Methoden.....	40
4) Ergebnisse und Diskussion	45
4.1 Neue luftstabile und flüchtige Vorstufen für die Atomlagenabscheidung metallischer Cobalt-, Nickel- und Kupfer-Dünnschichten.....	45
4.1.1 Metallische Dünnschichte in der Mikroelektronik	45
4.1.2 Bisher verwendete Cobalt- und Nickelprecursoren	48
4.1.3 Ligandenkonzept.....	50
4.1.4 Precursorsynthese und Strukturbestimmung.....	52
4.1.5 Flüchtigkeit und Thermogravimetrische Untersuchungen.....	59
4.1.6 Zusammenfassung.....	62
4.1.7 Untersuchung der Precursor-Substrat Wechselwirkungen	63
4.1.8 Versuche zur Atomlagenabscheidung metallischer Nickelschichten	66
4.1.9 Plasmainduzierte Rekristallisation der Schichten.....	71
4.1.10 Metallische Filme durch Kalzinierung unter reduzierender Atmosphäre.....	81

4.1.11 Atomlagenabscheidung metallischer Kupferdünnschichten.....	84
4.1.12 Zusammenfassung.....	93
4.2 Ultradünne TiO ₂ -Schichten für die solare Wasserelektrolyse.....	95
4.2.1 Die photoelektrochemische Wasserspaltung	95
4.2.2 Titandioxid in der solaren Katalyse	98
4.2.3 Atomlagenabscheidung von TiO ₂ -Photoanodenmaterialien.....	100
4.2.4 Erzeugung der Defektstruktur durch Wasserstoffplasma	105
4.2.5 Dotierung mit Wasserstoff und Stickstoff durch Plasmabehandlung.....	116
4.2.6 Zusammenfassung.....	131
5) Ausblick	133
6) Literaturverzeichnis	137
7) Anhang.....	157
Abkürzungen und Symbole.....	175
Urheberrechtsverzeichnis	179
Erklärung.....	181
Teilpublikationen	183
Lebenslauf.....	185