

Kapitel 1

Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sind die physikalischen Grundlagen zusammengestellt, die hilfreich sind, um die Vorgänge beim lichtinduzierten Trockenätzen zu verstehen. Zusätzlich soll ein Literaturüberblick über dieses und angrenzende Gebiete gegeben werden. Zu Beginn ist ein kurzer Überblick über die Methoden der Mikro- und Nanostrukturierung gegeben, der die Motivation zur Untersuchung des lichtinduzierten Trockenätzens darstellen soll.

1.1 Methoden zur Mikro- und Nanostrukturierung

Im folgenden Abschnitt soll eine kurze Zusammenfassung der aktuellen Methoden zur Mikrostrukturierung von Materialien gegeben werden (aus [TWB94]), da das in dieser Arbeit untersuchte, lichtinduzierte Trockenätzen in diesem Bereich zur Anwendung kommen kann.

Heutzutage werden Mikrostrukturen üblicherweise hergestellt, indem ein zu strukturierendes Material mit einem Resistlack (z.B. PMMA, Polymethylmethacrylat) bedeckt wird, welches dann durch Belichtung „entwickelt“ wird. Photo-, Röntgen-, Elektronenstrahl- oder Ionenstrahlolithographie unterscheiden sich in der Art der Belichtung (im Sinne ihrer Namen). Je nach Art des Resistmaterials wird durch die Belichtung der Lack leichter löslich (Positiv-Resist), oder härter (Negativ-Resist). Dadurch können selektiv Bereiche abgelöst werden. Heutzutage wird bevorzugt der Positiv-Resist eingesetzt, da dessen Auflösung besser ist; beim Negativ-Resist können Quelleffekte auftreten. Die ungeschützten Stellen werden dann naßchemisch oder mit Plasmaätzen geätzt, oder auch nur dotiert. Gegenwärtig wird vor allem das Plasmaätzen bzw. Trockenätzen verwendet, um Strukturgrößen von kleiner $1\ \mu\text{m}$ zu erhalten. Mit dem *liftoff*-Prozeß können dünne Filme strukturiert

werden. Dabei wird das Substrat mit einem Resist bedeckt, welcher dann mithilfe von z.B. Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert bzw. entwickelt wird. Darauf wird ein dünner Film aufgedampft. Die ungewünschten Bereiche können durch Auflösen des Resists anschließend entfernt werden [CKK88]. Um einen Mikrochip herzustellen, müssen die diversen Einzelschritte vielfach wiederholt werden.

Eine komplexe Methode, die die Strukturierung von magnetischen Materialien ermöglicht, ohne die magnetischen Eigenschaften zu verändern, wurde von [NPW94] vorgeschlagen. Dazu muß jedoch ein 8-stufiger Prozeß durchgeführt werden, der mehrere naßchemische Schritte beinhaltet, um eine strukturierte Lage herzustellen. Nichtsdestotrotz konnten einkristalline, magnetische Strukturen aus Kobalt hergestellt werden, die eine laterale Auflösung von 100 nm hatten.

Das Hauptproblem beim naßchemischen Ätzen ist das Unterätzen des Resists. Naßchemisch gibt es häufig keine bevorzugte Ätzrichtung – der Film wird homogen sowohl lateral als vertikal geätzt. Beim Plasmaätzen kann man dagegen die Ätzrichtung durch den Gasdruck und die Elektrodenpotentiale beeinflussen und somit eine bevorzugt vertikale Ätzung erhalten. Ionen unterstütztes Plasmaätzen ist dabei die dominante Methode.

Im Gegensatz zu den üblichen Methoden kann das lichtinduzierte Trockenätzen eine direkte Strukturierung ohne Resist bieten. Dadurch würden bei einer technischen Anwendung sowohl das Aufbringen als auch das Entfernen des Resists entfallen. Das Prinzip dabei ist, daß ein halogenhaltiges Gas mit einem Material reagieren soll, jedoch nur in den gezielt belichteten Bereichen. Die Reaktionsprodukte sollten flüchtig, oder (z.B. durch thermische Anregung) leicht zu entfernen sein. Ein großer Vorteil ist, daß es keine Unterätzung geben wird, da die Reaktion nur an den Stellen stattfindet, an denen das Licht auf die Oberfläche trifft. Da Halogene generell sehr reaktionsfreudig sind, müssen die Ätzparameter so gewählt werden, daß die Reaktion nur an den belichteten Stellen stattfindet.

Im Folgenden werden die Reaktionen unterteilt in „dunkel“, „selektiv“ und „unselektiv“. Zur Begriffsklärung dient Abbildung 1.1. Findet eine Reaktion zwischen Gas und Oberfläche ohne äußere Einwirkung statt, wird sie Dunkelreaktion genannt. Sie kann auf der gesamten Oberfläche stattfinden. Die lichtinduzierten Reaktionen werden nach dem Ort der Anregung unterteilt. Findet eine Anregung schon in der Gasphase statt, ist sie unselektiv (Abb. 1.1b). Das angeregte Teilchen kann – limitiert durch die mittlere freie Weglänge – überall auf die Probe treffen und dort eine Reaktion auslösen. Ist ein Molekül auf der Oberfläche adsorbiert und wird dort angeregt, wird es mit großer Wahrscheinlichkeit auch dort eine Reaktion auslösen (Abb. 1.1c). Diese wird als selektiv bezeichnet. Für eine Strukturierung der Probe ist die

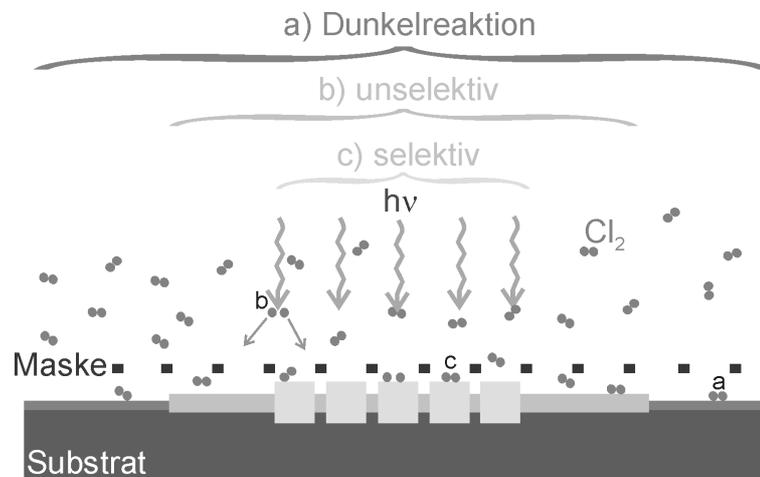


Abbildung 1.1: Reaktionen und ihre Bereiche; a) dunkel, b) lichtinduziert unselektiv, c) lichtinduziert selektiv.

selektive Reaktion nützlich, denn bei Verwendung einer Abschattungsmaske tritt sie ausschließlich in den belichteten Bereichen auf.

In dieser Arbeit wird die Reaktion von Kupfer und Kobalt mit Chlor bei verschiedenen Gaskonzentrationen, Drücken, Präparationsbedingungen und insbesondere auch Wellenlänge des Lichts untersucht. Für die Materialkombinationen Si/XeF₂ [Str97], GaAs/Cl₂ [Li92], aber auch schon Cu/Cl₂ [Raa00] wurde das lichtinduzierte Trockenätzen detailliert untersucht. Für alle Materialsysteme wurden besonders effektive Wellenlängenbereiche gefunden, die auf die Anregung adsorbierter Halogene auf den diversen Oberflächen zurückzuführen waren. Eine Übersicht von Untersuchungen mit Einzelwellenlängen (Laser) und Weißlichtmessungen ist bei [Str97] zu finden.

Am System Cu/Cl₂ wurden im Prinzip lichtinduzierte Reaktion schon mehrfach untersucht. Laser-unterstützte Messungen wurden z.B. von [SMC86, VBD88, DAB95, BrB89] bei Wellenlängen von >300 nm (308, 355, 532 nm) durchgeführt. Die Verstärkung der Reaktion durch das Licht ist hier aber vor allem auf die Erwärmung des Substrats zurückzuführen. Dagegen wurden Untersuchungen an diesem Materialsystem über einen größeren Wellenlängenbereich und speziell zu kürzeren Wellenlängen hin insbesondere von Schwentner *et al.* gemacht [LTC92, LTS93, SKS97]. Die ausführlichste Untersuchung der lichtinduzierten Reaktion wurde dabei von Raaf durchgeführt [Raa00, RaS01]. Dazu wurde auf ein poliertes Kupferplättchen eine Maske gelegt und die so präparierte Probe für eine bestimmte Zeit Chlorgas ausgesetzt und dabei belichtet. Um eine Parameterabhängigkeit zu bekommen, wurde für jeden Parameter eine neue Probe geätzt und die dadurch ent-

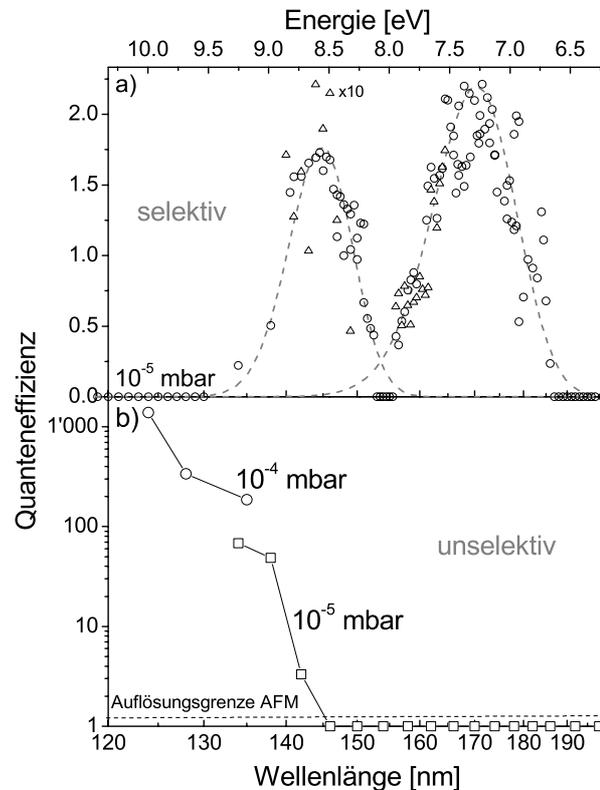


Abbildung 1.2: Wellenlängenabhängigkeit der lichtinduzierten Reaktion nach [RaS01]. a) selektive Reaktion bei einem Druck von 10^{-5} mbar, b) unselektiv, bei 10^{-4} und 10^{-5} mbar.

standenen Produkthöhen und damit das zeitliche Mittel der Reaktionsrate vermessen. Je nach Reaktionsbereich (Abb. 1.1) konnten die verschiedenen Anteile der Reaktionen so unterschieden werden. Die dabei erhaltene Wellenlängenabhängigkeit der Effizienz der Reaktion ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Daraus kann man entnehmen, daß die selektive Reaktion in breiten Banden um 145 und 170 nm besonders effektiv ist (Abb. 1.2a). Die unselektive Reaktion dagegen kann mit Wellenlängen unterhalb von 145 nm induziert werden (Abb. 1.2b), wobei sie bei kleiner werdenden Wellenlängen (also größeren Energien) um Größenordnungen stärker wird. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, daß für eine Wellenlängenabhängigkeit, wie sie in Abbildung 1.2 dargestellt ist, über 100 identische Proben, bei gleichen Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Gaskonzentration, Gasreinheit, etc.) geätzt werden müssen. Wie in Abschnitt 3.4 über die Probenpräparation beschrieben, ist dies sehr schwierig. Nichtsdestotrotz ist diese Wellenlängenabhängigkeit zum Verständnis sehr wesentlich.

Zusätzlich spielt der Chlorpartialdruck bei diesen Messungen eine Rolle. Die Dunkelreaktion ist bei einem Chlorpartialdruck von kleiner 10^{-3} mbar vernachlässigbar, wohingegen die unselektive Reaktion ab 10^{-5} mbar unterdrückt werden kann. Bei Chlorpartialdrücken von 10^{-3} – 10^{-7} mbar bleibt dagegen die Effizienz der selektiven Reaktion in der gleichen Größenordnung [Raa00].

1.2 Reaktionen von Gasen mit Metallen

In diesem Abschnitt wird eine kurze Zusammenfassung der Grundlagen für die Wechselwirkungen von Gasen und Metallen gegeben. Im Anschluß werden speziell für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien Kupfer und Kobalt mögliche Reaktionen mit Chlor oder Luft vorgestellt.

1.2.1 Allgemein

Adsorption

Ein Gasteilchen, daß sich in der Nähe einer Oberfläche befindet, wechselwirkt mit dieser und adsorbiert auf ihr mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die von den chemischen und physikalischen Gegebenheiten abhängt. In Abbildung 1.3 ist ein Potentialdiagramm für die Adsorption eines Teilchens als Funktion seines Abstandes r zur Oberfläche schematisch dargestellt. Man unterscheidet generell zwei verschiedene Arten der Adsorption, die Physisorption und die Chemisorption. Die Physisorption ist nur eine schwache van–der–Waals–Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Festkörper mit Bindungsenergien von $< 0,4$ eV/Teilchen. Der Energiegewinn E_{Phys} bei Physisorption ist also klein, der Abstand r_{Phys} zwischen Adsorbat und Oberfläche bleibt relativ groß und Teilchen und Oberfläche ändern sich kaum. Bei Chemisorption wechselwirkt dagegen das Teilchen stärker mit der Oberfläche. Der Bindungsabstand r_{Chem} ist deutlich geringer als der der Physisorption und die Bindungsenergie E_{Chem} liegt typischerweise bei 2 eV/Teilchen. Entscheidend für die Art der Adsorption ist die Energiebarriere ΔE . Liegt diese bei $E_{pot} = 0$, kann das Teilchen ohne Aufwendung weiterer Energie direkt chemisorbieren. Ist diese Barriere klein, kann einem physisorbierten Teilchen durch thermische Anregung die Energie zugeführt werden, die nötig ist, um die Barriere zu überwinden.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Adsorption stattfindet, wird mit dem Haftkoeffizienten charakterisiert. Der Zusammenhang von Haftkoeffizient S

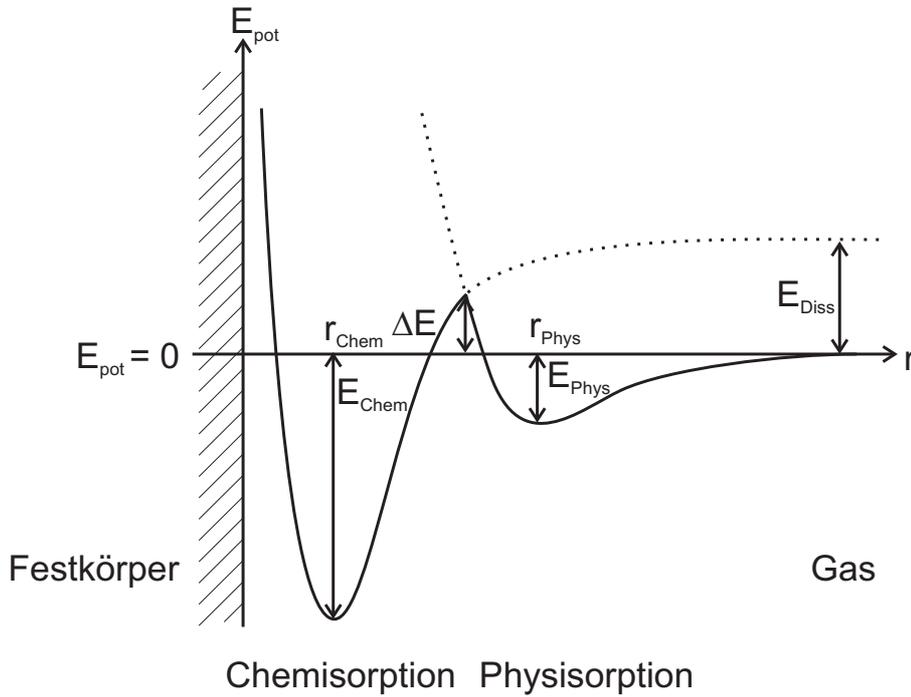


Abbildung 1.3: Potentialdiagramm für die Adsorption eines Gasteilchens auf einem Festkörper [HeG94].

und Adsorptionsrate R_{Ads} ist gegeben durch:

$$R_{Ads} = \frac{dN_{Ads}}{dt} = S \cdot Z = \frac{S \cdot p}{2\pi m k T},$$

mit Stoßzahl Z , Druck p , Temperatur T , Boltzmannkonstante k und Masse m der Gasteilchen. Der Haftkoeffizient S ist stark von der Struktur der Oberfläche und dem Bedeckungsgrad durch bereits adsorbierte Teilchen abhängig. Dies kann durch einen formalen Ansatz berücksichtigt werden:

$$S = s(n, T) \cdot f(n) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

mit n : Anzahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2 , $s(n, T)$: Haftwahrscheinlichkeit, $f(n)$: der auf eins normierte Anteil freier Adsorptionsplätze auf der Oberfläche, ΔE : Aktivierungsenergie der Adsorption pro Teilchen [HeG94].

Die Adsorptionsrate wird vielfach experimentell aus der Belegung, bzw. der Belegungsänderung von einer Oberfläche mit einem bestimmten Gas bestimmt und der Haftkoeffizient daraus berechnet [Atk90].

Desorption

Die Desorption ist im Prinzip die Umkehrung der Adsorption. Durch Adsorption kann normalerweise Energie gewonnen werden, wogegen man einem System Energie zuführen muß, um Atome oder Moleküle von einer Oberfläche zu desorbieren. Diese Energie kann thermischer Art sein, oder durch direkte elektronische Anregung erfolgen. Da die Energie der Teilchen einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgt, besitzt ein Teil der Teilchen immer genug Energie, um zu desorbieren oder adsorbieren.

Eine weitere, oft beobachtete Desorption tritt auf, wenn das Gleichgewicht des Systems, z.B. durch Änderung des Drucks oder der Gaskonzentration, gestört wird.

Analog zur Adsorption kann die Desorptionsrate (R_{Des}) als Funktion der Temperatur (T) und der Anzahl der adsorbierten Teilchen (N_{Ads}) bestimmt werden:

$$R_{Des} = -\frac{dN_{Ads}}{dt} = k_{m,0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{Des}}{kT}\right) \cdot (N_{Ads})^m,$$

In diesem Arrhenius-Ansatz ist die Reaktionskonstante $k_{m,0}$ berücksichtigt, durch die die Ordnung m der Reaktion wiedergegeben wird. Die Ordnung wird danach bestimmt, welches der geschwindigkeitbestimmende Schritt der Reaktion ist. Eine Desorption eines adsorbierten Teilchens in die Gasphase, wäre z.B. eine Reaktion 1. Ordnung. Reagieren zwei Teilchen miteinander, um erst dann zu desorbieren, wäre das eine Reaktion 2. Ordnung, wenn die Reaktion durch die Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche bestimmt ist. Der Kehrwert der Reaktionskonstante entspricht der mittleren Verweilzeit der Teilchen an der Oberfläche.

Da in dieser Arbeit Ätzungen untersucht werden, soll hier erwähnt werden, daß es unter technologischen Gesichtspunkten am besten ist, wenn die Reaktionsprodukte flüchtig sind, also desorbieren.

Diffusion

Die Bewegung von Teilchen auf einer Oberfläche oder in einem Festkörper wird als Diffusion bezeichnet. Der mittlere Weg l , den ein Teilchen in einer gewissen Zeit τ_{Sprung} zurücklegt, kann mit der *random walk*-Theorie beschrieben werden:

$$\langle l^2 \rangle = \alpha \cdot D \cdot \tau_{Sprung}.$$

α berücksichtigt in welcher Dimension die Diffusion betrachtet wird (eindimensional: $\alpha = 1/2$, zweidimensional: $\alpha = 1/4$, dreidimensional: $\alpha = 1/6$)

[Gir73]. Der Diffusionskoeffizient D genügt üblicherweise einem Arrhenius-Gesetz:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{Diff}}{kT}\right).$$

Wie schon Adsorption und Desorption, ist auch die Diffusion temperaturabhängig. D_0 ist eine stoffspezifische, temperaturunabhängige Konstante. Die Aktivierungsenergie ΔE_{Diff} liegt dabei deutlich unter der zur Desorption nötigen Energie ΔE_{Des} . Die Energiebarrieren, die von den adsorbierten Teilchen oder den Oberflächenatomen überwunden werden müssen, hängen stark von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Diffusion über Störstellen, wie Fremdatome oder entlang Stufenkanten, haben im allgemeinen niedrigere Energiebarrieren. An einer Oberfläche ändern sich also aufgrund von Adsorbaten die energetischen Gegebenheiten. Bei der Adsorption von Halogenen auf Kupfer wurde z.B. dadurch eine um drei Größenordnungen höhere Selbstdiffusion der Kupferatome beobachtet [DeR71].

Auch im Festkörpervolumen wird die Diffusion durch Korngrenzen, Fehlstellen oder Versetzungen begünstigt. Die interstitielle Diffusion, also über Zwischengitterplätze, tritt häufig auf, hängt aber stark von den beteiligten Atomen ab. Die Oxidation von Aluminium verläuft z.B. über interstitielle Diffusion, wohingegen die Oxidation von Kupfer durch Substitution von Gitterplätzen abläuft [Bäu96]. Die Diffusion von Atomen ist im Festkörper generell langsamer, als an der Oberfläche.

1.2.2 Reaktionen von Kupfer und Kobalt mit Chlor

In diesem Abschnitt sollen die aus der Literatur schon bekannten Reaktionen von Kupfer und Kobalt mit Chlor zusammengefaßt werden, da dies die Materialkombinationen sind, die in dieser Arbeit weitergehend untersucht werden.

Kupfer und Chlor

Kupfer reagiert mit Chlor unter der Bildung von Kupferchloriden:



Diese Reaktion ohne zusätzliche Belichtung wurde sehr ausführlich von Sesselmann *et al.* untersucht [SC86a, SC86b], der sowohl dünne Kupferfilme, als auch den Volumenkristall (*Bulk*) in Abhängigkeit vom Chlorpartialdruck und der Gasexpositionszeit vermessen hat. Läßt man Chlor (Cl_2) in eine Reaktionszelle, chemisorbiert eine Monolage atomares Chlor (Cl) auf der Kupferoberfläche mit einem Haftkoeffizienten nahe eins [GoL77]. Danach geht der

Haftkoeffizient auf nur 0,002 zurück [WeG83] – die Weiterreaktion und die Ausbildung einer CuCl-Schicht wurde nicht beobachtet. Es wird jedoch Cl₂, auf der CuCl-Oberfläche physisorbiert. In diesem Zustand wird es als *Precursor* für die Chemisorption betrachtet. Wenn diese Schicht perfekt passivierend wäre, würde auch bei weiterem Chlorangebot der Film nicht reagieren. An 2 μm-dicken Kupferfilmen wurde jedoch eine Reaktion, wenn auch mit kleiner Rate, beobachtet. In den ersten 50 s, reagieren 7 Monolagen (ML) mit Chlor bei einem Chlorpartialdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei einem Chlorpartialdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar sind es bereits 120 ML [SC86a]. Das stöchiometrische Verhältnis von Cu:Cl nimmt nach [SC86a] dabei mit der Entfernung von der Oberfläche, ab. Dieses Verhältnis kann bei dünnen Filmen (100 nm) an der Oberfläche bis zu 1:2 (Cu:Cl) erreichen. Dickere Filme (5 μm) überschreiten ein Verhältnis von 1:1 erst bei sehr hohen Drücken und Expositionszeiten (z.B. 1 mbar, 1 h), was von [SC86a] mit dem langsamen Kupfernachschub aus dem Volumen erklärt wurde. Die Diffusion der Kupferatome wäre folglich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. [Win85] interpretiert dagegen seine Ergebnisse so, daß die Bildung von CuCl nicht diffusionslimitiert ist. Die Rate wird danach entweder auf den Haftkoeffizienten von Chlor zurückgeführt, oder die Bildung von CuCl an der Cu–CuCl-Grenzschicht. [TKG84] vermuteten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Physisorption des *Precursor*-Zustandes, also letztendlich den Chlornachschub aus der Gasphase und den Haftkoeffizienten.

Nach [Raa00] diffundiert das Kupfer an die Oberfläche um dort mit dem Chlor zu reagieren. Erst bei sehr hohen Produktdicken ($\sim 10 \mu\text{m}$) ist diese Reaktion gehemmt. Die Diffusion verläuft dabei hauptsächlich über die Korngrenzen. Bei Temperaturen von 150 K wurde eine starke Reduzierung der Reaktionsrate gefunden [Raa00]. Bei tieferen Temperaturen ist allerdings auch das Chlorangebot aufgrund einer höheren Adsorbatdichte auf der Oberfläche höher. Da dennoch eine geringere Reaktionsrate beobachtet wurde, hat man einen weiteren Hinweis auf einen diffusionsbeschränkten Reaktionsablauf.

Zum direkten Mikrostrukturieren mittels lichtinduziertem Trockenätzen sollten die Reaktionsprodukte günstigerweise flüchtig sein. Im Fall von Cu/Cl₂ wären dazu Temperaturen ab 420 K nötig, wobei sich bei hohem Chlorangebot zuerst Cu₃Cl₃ bildet und dann desorbiert [Win85]. Unter 580 K ist Cu₃Cl₃ das einzige signifikante Desorptionsprodukt, wohingegen über 925 K CuCl dominiert. Die Reaktion von Kupfer mit Chlor bei Raumtemperatur wird also zu nichtflüchtigen Produkten führen. Ein Vorteil dabei ist, daß die Produktbildung selbst leichter zu untersuchen ist. Eine erste Kontrolle der Reaktionsprodukte kann optisch – per Auge – durchgeführt werden, weswegen in Tabelle 1.1 eine Übersicht der Farben einiger Kupferverbindungen

Verbindung	Farbe	Dichte ρ
Cu	rötlich metallisch	8,93 g/cm ³
CuCl	weiß	4,14 g/cm ³
CuCl ₂	braun/gelb	3,39 g/cm ³
CuCl ₂ (CuOH) ₂	gelbgrün	3,78 g/cm ³
CuCl ₂ (H ₂ O) ₂	blaugrün	2,45 g/cm ³
Cu ₂ O	rot	6,0 g/cm ³
CuO	schwarz	6,31 g/cm ³
CuO ₂ (H ₂ O)	braun/ braunschwarz	?
Cu ₄ O	olivgrün	?
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	grün	3,77 g/cm ³
CuCl ₂ (CuO) ₃ (H ₂ O) ₄	grün	?
Element		Atommasse
Cu		63,55 u
Cl		35,45 u
O		16,0 u

Tabelle 1.1: Farben und Dichten einiger Kupferverbindungen [Wea75, GeV93].

zusammengestellt ist.

Da die Reaktionsprodukte auf der Oberfläche verbleiben, wird es einen Höhenunterschied zwischen reiner, unreaktierter Kupferschicht und Produktschicht geben. Das Quellverhalten eines Materials a bei Reaktion mit einem Gas b zu dem Reaktionsprodukt ab , kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$h_{ab} = \frac{\rho_a h_a (1 + (m_b/m_a))}{\rho_{ab}},$$

mit h_a : Filmdicke a vor Reaktion, h_{ab} : Filmdicke Reaktionsprodukt ab , m_a : Atommasse a , m_b : Atommasse b , ρ_a : Dichte a , ρ_{ab} : Dichte ab .

Bei der Reaktion von Kupfer mit Chlor bilden sich – wie schon erwähnt – die Kupferchloride CuCl und CuCl₂. Der Tabelle 1.1 sind die dazugehörigen Dichten und Massen zu entnehmen. Ein 1 nm dicker Kupferfilm wird zu einem 3,36 nm dicken CuCl-Film, einem 5,57 nm dicken CuCl₂-Film, oder einer den genauen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechenden Linearkombination aus diesen. Bei der Reaktion „quellen“ die Produkte also aus der Oberfläche heraus.

Verbindung	Dichte ρ	Farbe
Co	8,90 g/cm ³ ($m_{Co}=58,93$ u)	silber grau metallisch
CoCl ₂	3,36 g/cm ³	blau
CoCl ₃	2,94 g/cm ³	rot oder gelb
CoO	6,45 g/cm ³	grün-braun
Co ₂ O ₃	5,18 g/cm ³	schwarz-grau
Co(OH) ₂	3,60 g/cm ³	rosarot
CoCl ₂ (H ₂ O) ₂	2,48 g/cm ³	rot-violett
CoCl ₂ (H ₂ O) ₆	1,92 g/cm ³	rot

Tabelle 1.2: Dichten und Farben einiger Kobaltverbindungen [Wea75].

Kobalt und Chlor

Kobalt reagiert mit Chlor bei Raumtemperatur bevorzugt zu CoCl₂ – die Reaktion ist exotherm: $\Delta_f H^0(\text{CoCl}_2) = -22,6$ kcal/mol. Die Bildung von CoCl ist dagegen gehemmt: $\Delta_f H^0(\text{CoCl}) = 50,3$ kcal/mol [Hil95]. CoCl₃ ist ein weiteres Reaktionsprodukt, welches aber teilweise wieder zu CoCl₂ zerfällt, weil Co³⁺ ein so starkes Oxidationsmittel ($\epsilon_0 = +1,808$ V) ist, daß es Cl⁻ zu elementarem Chlor oxidiert. Bei Raumtemperatur sublimiert CoCl₃ [Wea75]. Die Reaktion von Kobalt mit Chlor wurde bisher bei weitem nicht so detailliert untersucht, wie das für das System Kupfer/Chlor der Fall ist.

Zur Berechnung möglicher Produktdicken sind in Tabelle 1.2 die interessanten Massen und Dichten zusammengestellt. Bei der Reaktion von einem 1 nm dicken Kobaltfilm mit Chlor, Wasser oder Sauerstoff würden Produktfilme mit folgenden Dicken h entstehen:

$$\begin{aligned}
 h(\text{CoCl}_2) &= 5,84 \text{ nm} \\
 h(\text{CoCl}_3) &= 8,49 \text{ nm} \\
 h(\text{CoCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2) &= 10,1 \text{ nm} \\
 h(\text{CoCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_6) &= 19,2 \text{ nm} \\
 h(\text{CoO}) &= 3,13 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Ebenso wie bei den Kupferverbindungen, kann eine optische Kontrolle Informationen über die Reaktionsprodukte liefern. Die charakteristischen Farben einiger Kobaltverbindungen sind in Tabelle 1.2 zusammengestellt.

Um eine Vorstellung der Stärke der diversen Bindungen zu bekommen, sind in Tabelle 1.3 die Bindungsenergien der Moleküle zusammengestellt. Man bemerke die starke Bindung von CoCl₂. Da in einem Festkörper die Bindungsenergien stark verändert sind, können diese Werte nur als Anhaltspunkte dienen.

Molekül	Bindungsenergie [kcal/mol]
O–Cl	$64,29 \pm 0,03$ ^a
Co–O	88 ± 5 ^a
Cl–Cl	$58,066 \pm 0,001$ ^a
Co–Co	40 ± 6 ^a
Co–Cl	$80,7 \pm 1,5$ ^b
CoCl–Cl	99 ^b

Tabelle 1.3: Bindungsenergien von diversen Molekülen ^a[Wea75], ^b[Hi195].

1.2.3 Reaktionen von Kupfer und Kobalt mit Luft

Da in der vorliegenden Arbeit Restgase wie Sauerstoff eine Rolle spielen, sollen hier für die beiden verwendeten Metalle Kupfer und Kobalt die Reaktionen zusammengestellt werden, die bei Luftkontakt typischerweise auftreten.

Kupfer an Luft

Die Reaktion von Kupfer an Luft wurde schon vielfältig untersucht [Rho50, All52, PRD89]. Kupfer reagiert an Luft spontan unter der Bildung von Kupferoxiden. Dabei wurde sowohl die Bildung von CuO, als auch die von Cu₂O beobachtet. [Bar77] fand eine 0,5 nm dicke CuO-Schicht auf einer 2 nm dicken Cu₂O-Schicht. Eine sehr detaillierte Analyse wurde von [CRS92] durchgeführt, der die Produktbildung auf einer saubereren Kupferoberfläche nach 24 h Luftkontakt vermessen hat. Dabei wurde auf dem Kupferfilm eine 1,6 nm dicke Cu₂O-Schicht gefunden, auf der wiederum eine zweite, 0,8 nm dicke Schicht aus Kohlenwasserstoff, gebundenem Hydroxyd und Wasser, entstanden war. Die Reaktionsrate der Oxydation nimmt exponentiell mit der Zeit ab [Rho50, All52, TFS85].

N₂, CH₄, H₂O, H₂ und CO reagieren unter Normalbedingungen nicht mit Kupfer [ThM87, ECP97].

Kobalt an Luft

Ein dünner Kobaltfilm (~100 nm) reagiert an Luft mit Sauerstoff unter der Bildung von Kobaltoxyd (CoO) [SKZ92]. Diese Schicht wirkt aber passivierend und nur 2,5 nm Kobalt werden umgesetzt. Mit Auger-Tiefenanalysen wurde von [SKZ92] als einziges anderes Element Kohlenstoff gefunden, aber nur innerhalb der CoO-Schicht. Die Reaktion ergab eine Produktdicke von insgesamt 5–6 nm. Andere Reaktionen von Kobalt mit Luftbestandteilen sind im Vergleich zur Oxydation vernachlässigbar.

Kobaltchlorid an Luft

Kobaltchlorid (CoCl_2) reagiert an Luft insbesondere mit Wasser. Bei der Hydratisierung bildet sich rötliches Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat ($\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$). Dieses gibt beim Erwärmen auf nur 35°C einen Teil des chemisch gebundenen Kristallwassers wieder ab und färbt sich dabei blau. Beim weiteren Erhitzen bleibt wasserfreies, hellblaues Kobaltchlorid zurück, das an feuchter Luft wieder Wasser aufnimmt und sich dabei rötet. Aufgrund dieser Eigenschaft dient das wasserfreie Kobaltchlorid als idealer Wassernachweis bzw. Feuchteindikator in Trocknungsmitteln (Silicagel). Es ist auch als sympathetische Tinte bekannt (Geheimtinte).

1.3 Lichtinduzierte Reaktionen

Eine Reaktion kann mit Licht prinzipiell über zwei verschiedene Mechanismen induziert werden. Zum einen ist dies eine Schwingungsanregung, zum anderen eine elektronische, die – wie in dieser Arbeit – mit Photonen induziert werden kann. Die thermische Aktivierung einer Reaktion durch intensive Bestrahlung wird typischerweise mit einem Laser durchgeführt.

Für die unselektive Reaktion sind Anregungen von Teilchen in der Gasphase Auslöser, wohingegen die selektive Reaktion durch Anregung von adsorbierten Molekülen induziert wird.

1.3.1 Wechselwirkung Licht/Gas

Die Absorption von Licht kann mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma cl},$$

mit I_0 : Ausgangsintensität des Lichts, I : Intensität nach Wechselwirkung, c : Teilchenkonzentration [$\text{Teilchen}/\text{cm}^3$], l : Weg durch die Materie/Gas, σ : Absorptionswirkungsquerschnitt in cm^2 .

Je nach Energie des Lichts können dabei Elektronen angeregt werden, die dann unter Aussendung eines Photons wieder in den Grundzustand zurückfallen (Fluoreszenz), oder sie können in antibindende Zustände gelangen, die zu einer Dissoziation führen. Es kann jedoch auch zu Stößen mit anderen Teilchen kommen und zu einem strahlungslosen Übergang, oder einer Ionisation. Ein angeregtes Teilchen kann weitere Sekundärprozesse einleiten. Tabelle 1.4 soll einen Überblick geben. Durch Dissoziation können angeregte Teilchen entstehen, die man auch als Radikale bezeichnet, was insbesondere im Fall von Chlor von Interesse ist, da die Cl-Atome hochreaktiv sind.

Absorption	$A + h\nu \longrightarrow A^*$
Fluoreszenz	$A^* \longrightarrow A + h\nu$
Ionisation	$A^* \longrightarrow A^+ + e^-$
Dissoziation	$A^* \longrightarrow A_1^* + A_2^*$
	$A^* \longrightarrow A_1 + A_2$
Stoß	$A^* + A \longrightarrow A + A^*$
	$A^* + A \longrightarrow A + A$
	$A^* + B \longrightarrow A + B^*$
	$A^* + B \longrightarrow A + B$
strahlungslose Übergänge	$A^* \longrightarrow A$
Sekundärprozesse	z.B. $A^* \longrightarrow A_1, A_1 + B \longrightarrow A_1B$

Tabelle 1.4: Zusammenstellung der verschiedenen Relaxationswege, die stattfinden können nachdem ein Teilchen A durch Absorption eines Photons $h\nu$ angeregt wurde. B: anderes Teilchen, A_x : mögliche Dissoziationsprodukte, *: angeregtes Teilchen.

Spezifisch für Gase ist, daß nur eine begrenzte Zahl angeregter Zustände existieren, die charakteristisch für das Molekül sind. Es können Übergänge zwischen Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Zuständen angeregt werden, wobei die relativen Größenordnungen der dazu nötigen Energien bei $1 : 10^3 : 10^6$ liegen. Bei einem Molekül wie Chlor gibt es eine Vielzahl von Übergängen, die durch Anregung stattfinden können. Die Potentialkurven (Abb. 1.4) und der Absorptionswirkungsquerschnitt (Abb. 1.5) von Chlor geben die Informationen, die nötig sind, um zu verstehen, was bei einer Anregung mit einer bestimmten Energie passieren kann. Je nach Energie wird das Chlormolekül aus dem Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ in einen ionischen, repulsiven oder bindenden Zustand angeregt. Die dargestellten Potentiale wurden in *ab initio*-Rechnungen bestimmt [PeB81] und konnten teilweise experimentell bestätigt werden [Dou81, MGZ83].

Der Wirkungsquerschnitt in Abbildung 1.5 macht deutlich, daß die stärkste Absorption bei 135 nm stattfindet [LST86]. Zwei weitere, breite Banden liegen bei 180 und 330 nm, die aber um Größenordnungen schwächer sind [RoM80, GiB33]. Die beiden letzteren werden vertikalen Übergängen aus dem Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ in die repulsiven Zustände $^1\Pi_u$ und $^3\Pi_g$ zugeordnet [LST86]. Bei allen Banden geht man davon aus, daß angeregtes Chlor (Cl^*) entsteht. Eine kontinuierliche Messung des Wirkungsquerschnittes im Bereich von 100 bis 250 nm wurde an Chlormolekülen in einer Argon-Matrix durchgeführt (Abb. 1.6a). Die Absorptionsbanden liegen bei 132 und 180 nm

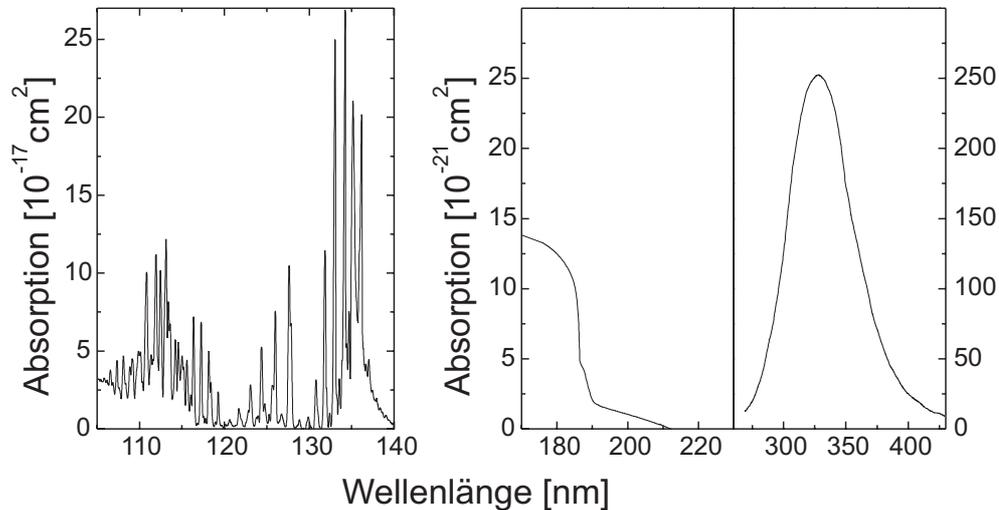


Abbildung 1.5: Absorptionswirkungsquerschnitte von Chlor. Man achte auf die verschiedenen Skalen. Im linken Bild ist die Feinstruktur der Absorptionsbanden durch Schwingungsübergänge zu sehen [LST86], rechts zwei niederenergetische Banden [RoM80, GiB33].

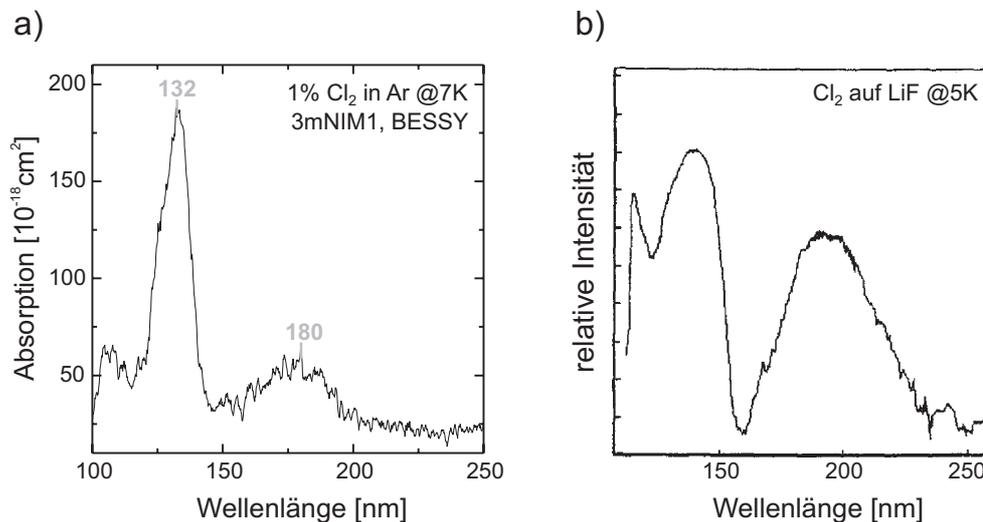


Abbildung 1.6: Absorption von Chlor; a) gemessen in einer Argon-Matrix bei 7K [WaSc], b) bei 5K auf einem LiF-Substrat kondensiert [Li92].

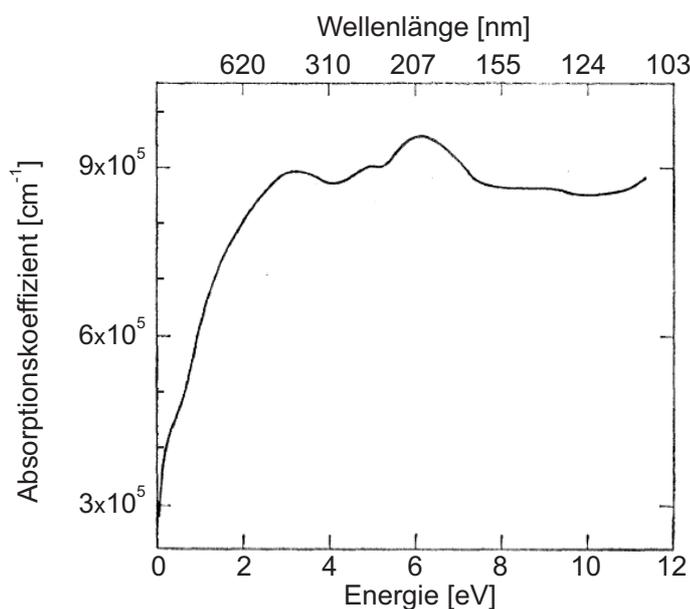


Abbildung 1.7: Absorptionsspektrum von Kobalt [YDS67].

[WaSc]. Eine weitere Absorptionsbande wurde von [Li92] bei 200 nm gefunden, der die Absorption an auf LiF kondensierten Chlormolekülen gemessen hat. Die Messung in der Matrix und auf dem LiF machen klar, daß sich die Absorption eines Moleküls in einer anderen Umgebung bzw. einem anderen Zustand (z.B. adsorbiert) stark von den Gasphasenanregungen unterscheiden kann. Am auffälligsten ist, daß sich die Absorption bei 135 nm und die bei 180 nm in der Gasphase um vier Größenordnungen unterscheiden, in der Umgebung der Matrix ist es jedoch nur noch ein Faktor vier. Die Bande bei 180 nm absorbiert um annähernd vier Größenordnungen stärker als in der Gasphase.

1.3.2 Wechselwirkung Licht/Adsorbat/Festkörper

Wird ein Teilchen, daß auf einer Oberfläche adsorbiert ist, angeregt, können mehrere Dinge geschehen. Ein vor Anregung nur physisorbiertes Teilchen kann chemisorbieren, oder mit einem anderen Teilchen auf der Oberfläche reagieren. Durch die Anregung kann aber auch eine Dissoziation stattfinden oder eine Desorption von der Oberfläche.

Für einen Festkörper gilt die gleiche phänomenologische Beschreibung der Lichtabsorption, wie bei einem Gas: das Lambert-Beer'sche Gesetz (siehe Abschnitt 1.3.1). Dabei können elektronische Übergänge zwischen den Bändern des Festkörpers angeregt werden. Dieser Prozeß spielt bei Halbleitern eine

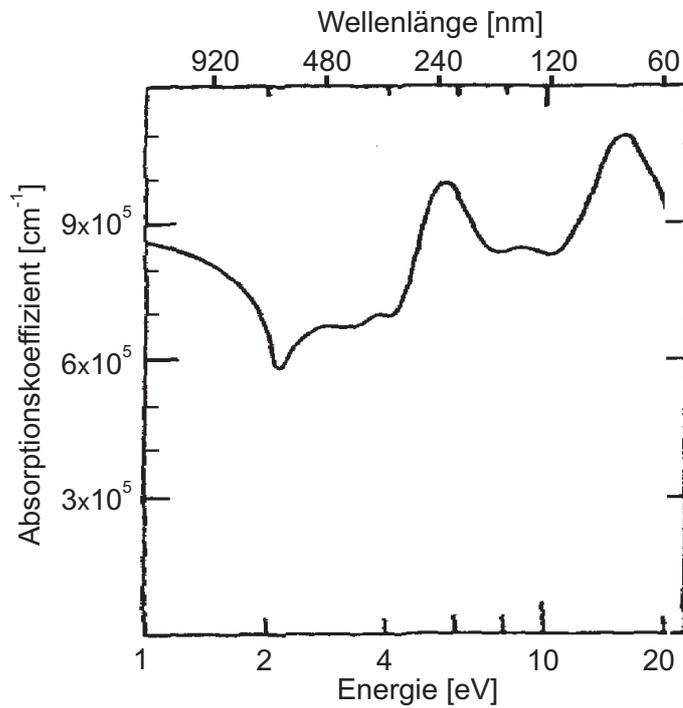


Abbildung 1.8: Absorptionswirkungsquerschnitt von Kupfer [HGK75].

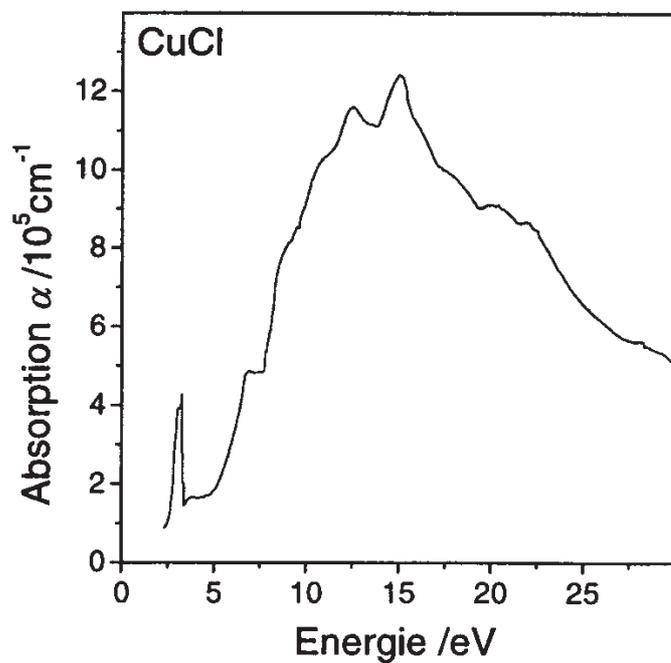


Abbildung 1.9: Absorptionsspektrum von Kupferchlorid [ISM72].

große Rolle, da dadurch Ladungsträger in das Leitungsband gelangen. In Metallen können auch Plasmonenanregungen stattfinden, also eine kollektive Anregung der Leitungselektronen. Die dazu nötige Energie liegt in der Größenordnung von 10 eV.

In dieser Arbeit interessieren die möglichen Anregungen der Metalle Kupfer und Kobalt, die – wie typisch für Metalle – breite Absorptionsbereiche haben. Der Absorptionseffizienzwert von Kobalt ist in Abbildung 1.7 dargestellt [YDS67] und der von Kupfer in Abbildung 1.8 [HGK75]. Beide Metalle haben in dem für uns interessanten Wellenlängenbereich von 120–220 nm einen relativ flachen Verlauf des Absorptionseffizienzwertes, mit einem Anstieg von 15–18% bei 205 nm (Co) bzw. 240 nm (Cu).

Da sich bei der Reaktion Produkte bilden, die auf der Oberfläche bleiben, ist es auch hilfreich deren charakteristischen Absorptionsbereiche zu kennen. Für CoCl_2 wurde eine Absorption im Bereich von 260–320 nm beobachtet [JaM69]. In Abbildung 1.9 ist das Absorptionsspektrum von CuCl wiedergegeben [ISM72], das von 120 bis 220 nm um einen Faktor fünf von $10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ auf unter $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ fällt.