

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise dargestellt, mit der das lichtinduzierte Trockenätzen untersucht wurde. Es werden sowohl die experimentellen Möglichkeiten im Labor, wie auch der Meßaufbau bei BESSY II vorgestellt.

Ein Fourier Transform Infrarot Spektrometer (FTIR) wurde als Analysemöglichkeit getestet und die dabei entstandenen Spektren werden schon in diesem Kapitel vorgestellt, da sich herausstellte, daß die Methode für die geplanten *in situ* Analysen während der Ätzung nicht einsetzbar war.

2.1 Methode

Eine Probe wird in einer Reaktions- bzw. Ätzzelle bei verschiedenen, definierten Bedingungen Chlorgasfluß ausgesetzt. Dort ist eine Belichtung mit Weißlicht oder variierbaren Wellenlängen möglich. Eine schematische Darstellung des Experiments ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Um den Einfluß des Lichtes auf die Reaktion zu messen, wurden prinzipiell zwei verschiedene Methoden verwendet. Zum einen kann vor der Belichtung auf ein Substrat eine Maske gelegt werden und nach der Ätzung die Höhenunterschiede zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen mit einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope (AFM)) vermessen werden.

Zum anderen wurden die Reaktionsraten direkt mit Hilfe eines Schwingquarzaufbaus vermessen. Hierbei wird die charakteristische Eigenfrequenz eines Quarzes verwendet, um eine Masseänderung festzustellen [Sau59]. Dampft man z.B. ein Material auf einen Quarz, wird dieser schwerer und die Frequenz des Quarzes nimmt ab. Diese Eigenschaft wird in fast allen Präparationskammern zur Dickenbestimmung aufgedampfter Filme genutzt. Aber auch zur Untersuchung von Reaktionen kamen Schwingquarze schon

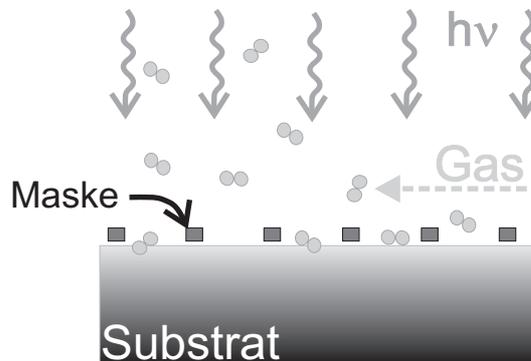


Abbildung 2.1: Prinzip des lichtinduzierten Trockenätzens. Auf ein Substrat wird eine Maske gelegt, durch die bei Belichtung ein Teil der Oberfläche abgeschattet wird. Über die Probe wird kontinuierlich Gas (Cl_2 , Ar) geleitet.

zum Einsatz [HSV99].

Um eine Ätzung mit dieser Methode zu untersuchen, muß auf einen Quarz das zu ätzende Material aufgedampft werden (siehe Abschnitt 3.4.2). In der Reaktionszelle wird dann die Frequenzänderung während des Experiments in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Druck, Temperatur, Licht) gemessen.

2.2 Laborexperiment

Im Labor steht ein Aufbau zur Verfügung, mit dem Ätzexperimente mit Weißlicht und natürlich ohne Licht – also Dunkelätzungen – durchgeführt werden können. Parameter wie Druck, Gasdurchfluß und Halogenkonzentration sind dabei variierbar.

Für Trockenätzexperimente braucht man eine Ätzelle, durch die Gas geleitet werden kann, eine Gasmischkammer (MK), um das Halogen in der richtigen Konzentration mit einem Trägergas mischen zu können, und eine Lichtquelle.

2.2.1 Ätzaufbau mit Deuteriumlampe

Im Labor wird als Lichtquelle eine Deuteriumlampe (Cathodeon F03) eingesetzt, welche Licht im Vakuumultravioletten Spektralbereich (VUV) emittiert. Sie ist mit einem Quarzfenster verschlossen, was den Spektralbereich auf 150 bis 500 nm beschränkt. Da die Lampe nur divergentes Licht aussendet, wurde sie in einer Vakuumkammer installiert, in der ihr Licht von einem

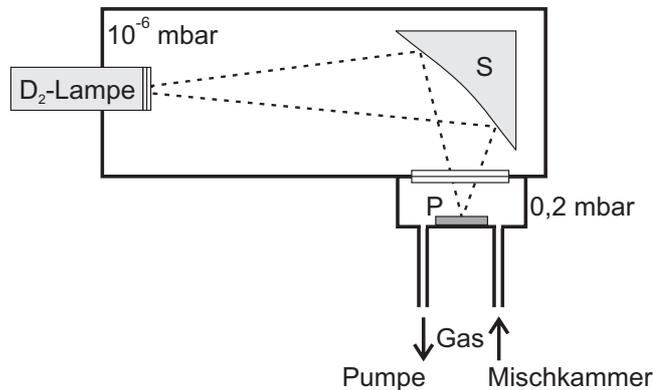


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Spiegelkammer des Laborexperiments mit Deuteriumlampe (D_2 -Lampe). Das Licht wird von einem elliptischen Spiegel (S) auf die Probe (P) fokussiert, die sich in der – durch ein MgF_2 -Fenster abgetrennten – Ätzzelle befindet.

elliptischen Spiegel auf die Probe fokussiert wird (Abb. 2.2). Die Spiegelkammer ist von der Ätzzelle durch ein MgF_2 -Fenster (Transmission nur oberhalb von 120 nm) getrennt. Die Lampe wird im Vakuum betrieben, da ein Teil des VUV ansonsten von der Luft absorbiert werden würde. Das Spektrum der Lampe wird in Abschnitt 3.1 besprochen.

Als Ätzgas wurde in dieser Arbeit durchweg Chlor eingesetzt. Dieses muß kontinuierlich und gleichmäßig durch die Reaktionszelle geleitet werden. Der Chlorpartialdruck liegt häufig in der Größenordnung von nur 10^{-5} mbar, was zum Regeln des Durchflusses schwer handhabbar ist. Deshalb wurde das Chlor mit einem Trägergas verdünnt. Wie vorherige Experimente zeigten [Raa00], ist u.a. Argon dafür geeignet. Das Halogen und das Trägergas wurden vor der Ätzung in der Gasmischkammer in der gewünschten Konzentration gemischt. Es wurde ein Chlorgasgemisch von 1% Cl_2 in Argon mit einer Reinheit von 99,9999% eingesetzt (Cl_2 selbst nicht näher spezifiziert). Das zum Verdünnen verwendete Argon hat die gleiche Reinheitsklasse (6.0).

2.2.2 Gasmischkammer

Die hier verwendete Gasmischkammer (Abb. 2.3) ist eine kleine Vakuumapparatur aus Edelstahl. Ein System aus acht Metall-Ventilen und einem Massenflußregler (MFC, mass flux controller) ermöglichen, daß die Kammer – mit nur einer Turbopumpe und einer Vorpumpe gepumpt – zum Ätzen eingesetzt werden kann. Außerhalb der Ätzzeit wird die Kammer auf einen Basisdruck von 10^{-7} mbar gepumpt (Ventile V_1 , V_2 , V_6 und MFC geöffnet).

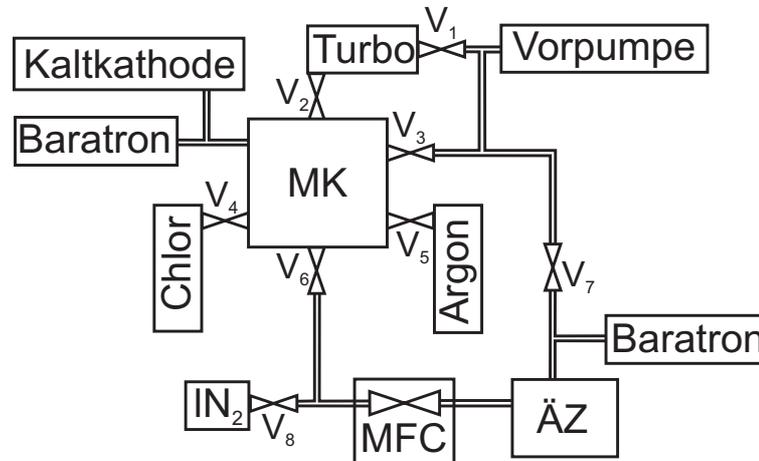


Abbildung 2.3: Schema der Gasmischkammer MK und Zuleitungen mit Ventilen und Gasflußregler MFC zu Ätzzelle ÄZ und Pumpen.

Beim Anmischen werden die gewünschten Gasmengen aus den Druckflaschen durch Öffnen der Ventile V_4 und V_5 in die Mischkammer (MK) gefüllt, wobei alle anderen Ventile geschlossen sind. Mithilfe von V_3 kann ein Teil des Gases wieder abgepumpt werden. Während des Ätzens ist V_6 geöffnet, der MFC regelt den Gasdurchfluß und mit V_7 kann der Druck in der Ätzzelle (ÄZ) eingestellt werden. Die Vorpumpe pumpt das Gas also aus der Mischkammer durch die Ätzzelle. Schließlich können Teile der Kammer separat mit flüssigem Stickstoff (LN_2) über V_8 belüftet werden. Die Ätzzelle selbst besteht aus Edelstahl, der Druck wird mithilfe eines Baratrons (bis 10 mbar) kontrolliert und der Durchfluß des Gases vom MFC geregelt.

Arbeitet man mit Halogenen, so muß man besonderen Wert darauf legen, daß die Vakuumapparaturen möglichst wasserfrei sind und keine korrosionsanfälligen Materialien verwendet werden. Hervorzuheben ist die Notwendigkeit, Viton als Dichtmaterial zwischen den Vakuumbauteilen zu verwenden. Kupferringe - die zuvor in den Mischkammern als Dichtungen verwendet wurden - passivieren nicht ausreichend und verbrauchen dadurch kontinuierlich Halogen. Wird das vernachlässigt, ändert sich die Gaskonzentration während des Experiments und das Halogen muß regelmäßig nachgefüllt werden. Das führt letztendlich zu durchkorrodierten Bauteilen und nicht reproduzierbaren Ätzungen.

Als Druckmessgeräte werden Kaltkathoden für den niedrigen Druckbereich (bis 10^{-10} mbar) und Baratrons für die hohen Druckbereiche eingesetzt (1 bis 1000 mbar). Kaltkathoden sind geeignet, solange man nicht einen „Full Range“-Meßkopf verwendet, da im Druckbereich $> 2 \cdot 10^{-2}$ mbar Piraniele-

mente eingesetzt werden, die korrosionsanfällig sind.

Bevor Gas in die Apparatur geleitet wird, wird diese ~ 3 Tage bei 40°C ausgeheizt, wenn ein MFC im Aufbau integriert ist, ansonsten ~ 2 Tage bei 100°C , um das Wasser von den Kammerwänden zu desorbieren. Vor der ersten Ätzung müssen die Oberflächen außerdem passiviert werden. Dazu wird die Kammer mehrmals mit Halogen-Gas gespült.

Die Laborapparatur wurde vorwiegend für Vorexperimente eingesetzt. Ein Nachteil des Aufbaus ist, daß in ihm nur extern präparierte Proben geätzt werden können, die vor der Ätzung Luftkontakt haben. Eine Reproduzierbarkeit der Ätzungen konnte hier jedoch durch einen Umbau der Apparatur mit korrosionsunempfindlichen Bauteilen erreicht werden. Ebenso wurde in ihr die Möglichkeit geschaffen, die Schwingquarzmethode zu testen. Detaillierte Messungen wurden dann bei BESSY II durchgeführt.

2.3 Experiment BESSY II

Möchte man photoneninduzierte Reaktionen untersuchen, ist es wichtig, Licht mit variabler Energie zur Verfügung zu haben. Für unsere Experimente wird Licht im Bereich von 120 nm bis 400 nm, mit einem Fluß von ca. 10^{12} Photonen/s benötigt. Diese Anforderungen werden von einem Synchrotron erfüllt, und die Experimente wurden schließlich am 3m-NIM-1 (3 meter normal incidence monochromator) bei BESSY II durchgeführt. Im folgenden Abschnitt wird der Monochromatoraufbau vorgestellt und anschließend der Meßaufbau für die Ätzexperimente.

2.3.1 Monochromator 3m-NIM-1

Der Monochromator 3m-NIM-1 [RNP01] kam schon bei BESSY I zum Einsatz und ist an einem Dipolmagneten bei BESSY II zum Dezember 2001 wieder aufgebaut worden. Er beruht auf dem Prinzip eines „off Rowland circle normal incidence“ Monochromators. In der schematischen Zeichnung (Abb. 2.4) sind die wichtigsten optischen Komponenten dargestellt. Das vom Dipol kommende Licht wird vom wassergekühlten, toroidalen Spiegel M1 fokussiert. Der elliptische Spiegel M2, fokussiert den Zwischenfokus (ZF) mit einer Verkleinerung von 1:10 auf den Eintrittsspalt und reflektiert das Licht dabei mit einem Winkel von $4,5^\circ$ aus der Einfallsebene auf das Reflektionsgitter (G). Dieses hat eine Brennweite von 3 m. Die Position des Spiegels M3 entscheidet darüber, welches der drei zur Verfügung stehenden Strahlrohre mit Licht versorgt wird. Zwei Experimente sind mit einem Austrittsspalt und einem Refokussierspiegel ausgestattet. Die Besonderheit unseres Aufbaus ist,



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Monochromators 3m-NIM-1. Mit Gitter G, Eintrittsspalt ES, Zwischenfokus ZF und Spiegeln M1, M2 und M3.

daß die Probe am Ort des Gitterfokus ist und sich dadurch eine maximale Flußnutzung ergibt.

Es stehen zwei sphärische Reflektionsgitter zur Verfügung, eines mit 2400 Strichen/mm und eines mit 600 Strichen/mm, wobei das 600er Gitter im April 2003 durch ein neues ersetzt wurde. Durch einen extern bedienbaren Mechanismus können die Gitter gewechselt werden. Computergesteuert kann die gewünschte Energie eingestellt werden. Ein Schrittmotor rotiert und translatiert das Gitter dazu gleichzeitig, wobei dieses kugelgelagert auf Schienen geführt wird. Die hier vorgestellten Experimente bei BESSY II wurden alle mit dem 600er Gitter durchgeführt, welches eine Dispersion von 0,6 nm/mm im Fokus hat. Es ist mit Al/MgF₂ beschichtet und deckt den Energiebereich von 2–25 eV ab, was einem Wellenlängenbereich von 620–50 nm entspricht. Die Spektren des Monochromators sind in Abschnitt 3.1.1 beschrieben und im Abschnitt 3.2 werden einige Probleme aufgezeigt, die durch den teilweise instabilen Gitterantrieb zustande kommen.

2.3.2 Ätzkammer mit Schwingquarz

Die bei BESSY II eingesetzte Apparatur sollte die Möglichkeit bieten, Proben *in situ* präparieren zu können und die Reaktionsraten als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes während des Ätzzvorgangs zu messen. Dies wurde mit einem UHV-Aufbau ermöglicht, in dem eine Verdampferkammer mit einem Schwingquarzaufbau in einer Ätzzelle über einen Transfermechanismus kombiniert wurde (siehe Abb. 2.5).

In die Präparationskammer (Basisdruck $2 \cdot 10^{-8}$ mbar) können durch eine Schleuse Proben in die Apparatur eingeschleust werden, ohne daß die gesamte Kammer belüftet werden muß. Metallfilme können mit einem Elektronenstrahlverdampfer auf die Quarze gebracht werden. Zwischen Verdampfer und Substrat ist eine variable Blende eingebaut. Vor eine Blende mit größerer Öffnung (2,5 mm) kann eine kleinere (1,5 mm) geschoben werden, was es möglich macht, bei jedem neuen Substrat den Filmdurchmesser zu wählen.

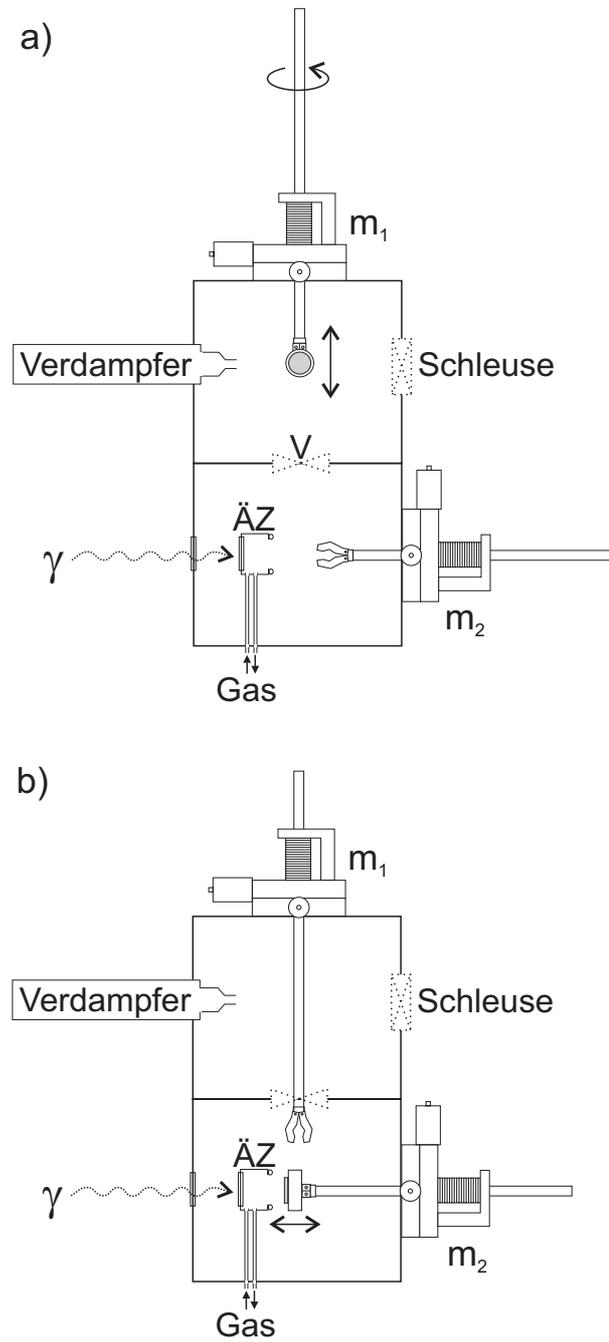


Abbildung 2.5: Experimenteller Aufbau bei BESSY II. Oben: Probe in Position zur Filmpräparation; Unten: Probe kurz vor Schließen der Ätzzelle. Details der Probenübergabe sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

Eine detaillierte Beschreibung der Präparation selbst kann in Abschnitt 3.4.2 nachgelesen werden.

Die Präparationskammer ist mit einem Plattenventil (V) von der Hauptkammer abtrennbar. Insbesondere die Ätzzelle kann so vor Luft geschützt werden. In der Hauptkammer können mit einem Massenspektrometer Restgasanalysen durchgeführt werden. Zwischen der Präparationskammer und der Hauptkammer kann die Probe mit Hilfe eines *Wobblesticks* (m_1) transferiert werden. In beiden Kammerteilen besteht die Möglichkeit, die Frequenz eines Schwingquarzes auszulesen. Aufgrund des Übergabemechanismus ist es jedoch nicht möglich, den Schwingquarz – wie üblich – mit Wasser zu kühlen.

Der empfindlichste Teil eines Schwingquarzaufbaus ist die Kontaktierung des Quarzes. Kleinste Änderungen der Erdung oder Erschütterungen führen zu Sprüngen in der Frequenz. Da die Probe im UHV transferierbar sein sollte, wurden Steckkontakte auf dem Probenhalter und dem Probenhalterstempel verwendet. Der Schwingquarz ist mit einer Kontaktfeder auf dem Probenhalter befestigt. Um Korrosion in der Ätzzelle zu verhindern, wurden nur Schraub- oder Klemmkontakte benutzt und als Materialien Edelstahl und Teflon eingesetzt. In Abbildung 2.6a) ist der Probenhalter bei der Übergabe von Manipulator m_1 zu m_2 dargestellt. Während einer Ätzung wird der Probenhalterteller mit dem Probenhalter von Manipulator m_2 vitongedichtet an die Ätzzelle gepresst (Abb. 2.6b). An Probenhalter und Probenhalterteller befinden sich jeweils kleine Magneten (M) zur Halterung.

Ein Steuergerät der Firma Maxtek (TM-400) wird zum Auslesen der Frequenz der Schwingquarze verwendet. Der Dickenvariationsbereich des Gerätes liegt bei 0,5% der Grundfrequenz des Quarzes (in unserem Fall 6 MHz), was die maximal meßbare Filmstärke nach oben limitiert. Vom Meßrechner aus kann das Steuergerät mithilfe eines neu erstellten LabView-Programmes bedient und die Meßdaten können ausgelesen werden. Das Programm ist im Anhang A.1 zu finden.

Um jegliche Möglichkeit einer Verunreinigung des Monochromators mit Halogenen zu vermeiden, wurde im (nicht dargestellten) Übergangsbereich zur Hauptkammer ein Fensterventil eingebaut. Als Fenstermaterial wurde MgF_2 gewählt. Dieses wurde dann auch in der Ätzzelle verwendet, um unsere Kammer zu schützen. Das Ventil wird nur geöffnet, um den Übergangsbereich auszuhetzen, danach wird der Druck mithilfe einer kleinen Ionengetterpumpe (Varian Star Cell, 25 l/s Pumpleistung) gehalten. Bei Bedarf kann ein Quarzfilter in den Strahlengang geschoben werden. Die daraus resultierenden Spektren sind in Abschnitt 3.1.1 diskutiert.

Die obligatorische Gasmischkammer ist über Zuleitungen mit der Ätzzelle verbunden. Als Besonderheit wurde hier ein Gasflußregler (Firma Aera, FC-D980C) eingebaut. Er wurde speziell für uns angefertigt, um die niedrigen

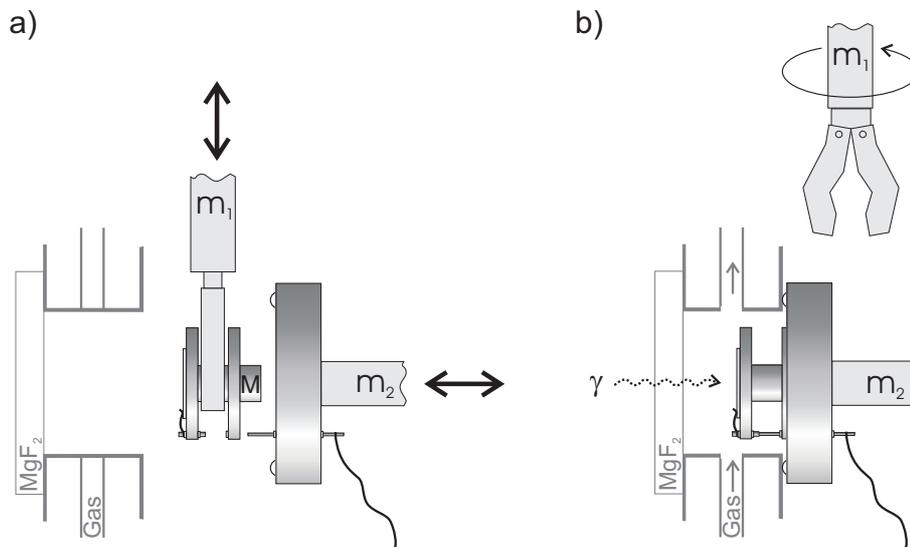


Abbildung 2.6: Übergabe der Probe beim Transfer von Präparationskammer zu Ätzzelle. a) Probenhalter bei Übergabe von Manipulator m_1 zu m_2 b) Probe in Ätzzposition bei geschlossener Ätzzelle.

Halogenflüsse von 1 bis 10 sccm ($s \cdot cm^3$) regeln zu können. Dies war hilfreich, um Schwankungen in Druck und Fluß in der Ätzzelle beim Nachregeln zu verhindern. In der Gasmischkammer liegt der Basisdruck bei $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ansonsten ist der Aufbau identisch zu der im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Labor-Mischkammer.

2.4 Analysemöglichkeiten

2.4.1 Optisches Mikroskop

Zur ersten Untersuchung der Proben steht ein optisches Mikroskop (Firma Reichert-Jung, Modell Polivar) zur Verfügung. Diverse Objektive mit einer maximalen Vergrößerung von 1:500 können verwendet werden. Es eignet sich gut, um die Qualität der Probenoberfläche und der Ätzung zu beurteilen. Inhomogenitäten und Kratzer, die durch die Probenpräparation entstanden sind, können genauso analysiert werden, wie Inhomogenitäten der Ätzung. Mit dem Mikroskop wird auch die Größe des Ätzflecks bestimmt. Besonders hilfreich sind Aufnahmen mit dem Interferenzfilter, da dieser Höhenunterschiede hervorhebt. Um die Höhenunterschiede genau zu vermessen, wird ein AFM eingesetzt. Die Größen der Aufdampfflecken wurden dagegen mithilfe eines kleineren Mikroskops mit einer Vergrößerung von 1:1, 1:2 und 1:3 und

einem Okularmikrometer ausgemessen.

2.4.2 AFM

Zur quantitativen Analyse der Oberflächen und der Ätzstrukturen wird ein AFM (Rasterkraftmikroskop) benutzt. Das AFM der Firma Burleigh hat den Vorteil, unter Normalbedingungen zu arbeiten. In Kombination mit einem einfachen Mikroskop wird so eine genaue Positionsbestimmung auf der Probe möglich. Ein weiterer Vorteil ist, daß ein zeitraubender Transfer ins Vakuum entfällt. Dafür besteht aber die Möglichkeit, daß die Reaktionsprodukte während der Messung an Luft weiterreagieren.

Es können Flächen von maximal $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$ vermessen werden, wobei die Höhenauflösung um so besser wird, je kleiner der Scanbereich ist. Eine Auflösung von z.B. 1 nm erhält man bei einem Scanbereich von $(1,4 \times 1,4) \mu\text{m}^2$. Um Höhenanalysen durchzuführen, können mithilfe eines Auswerteprogramms „*Linescans*“ (Höhenprofile) über die Probe dargestellt werden.

2.4.3 FTIR

Ein Fourier Transform Infrarot Spektrometer (FTIR) (Firma Bruker, IFS 55 EQUINOX) sollte zur Analyse der Reaktionsprodukte eingesetzt werden. Diese Methode ist nicht nur geeignet, zerstörungsfrei Produkte zu analysieren, sondern ermöglicht unter bestimmten Bedingungen auch die Beobachtung während des Experiments.

Um eine FTIR-Messung prinzipiell zu verstehen, sollte man wissen, daß für eine Aufnahme eines Spektrums immer mindestens zwei Messungen durchgeführt werden. Zuerst wird ein Referenzspektrum aufgenommen, indem Charakteristiken der Lichtquellen, der optischen Komponenten und des Strahlengangs durch die Luft enthalten sind. Anschließend wird ein Vergleichsspektrum aufgenommen, in dem die durch die Probe entstandene Absorption oder Streuung als Unterschied erkennbar ist. Das resultierende Transmissions- oder Reflektionsspektrum, daß man durch Division von Proben- mit Referenzspektrum erhält, zeigt dann für ein Material charakteristische Absorptionsbanden.

Kupferchloride haben sehr breite Absorptionsbanden im Fernen Infrarot, wodurch die Notwendigkeit entstand, das Spektrometer für diesen Spektralbereich umzurüsten. In Abbildung 2.7 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Standardmäßig können mit diesem Spektrometer transparente Proben in Transmission (T) vermessen werden. Für Reflektionsmessungen (R), mußte ein externer Strahlengang aufgebaut werden. Um Intensitätsverluste zu

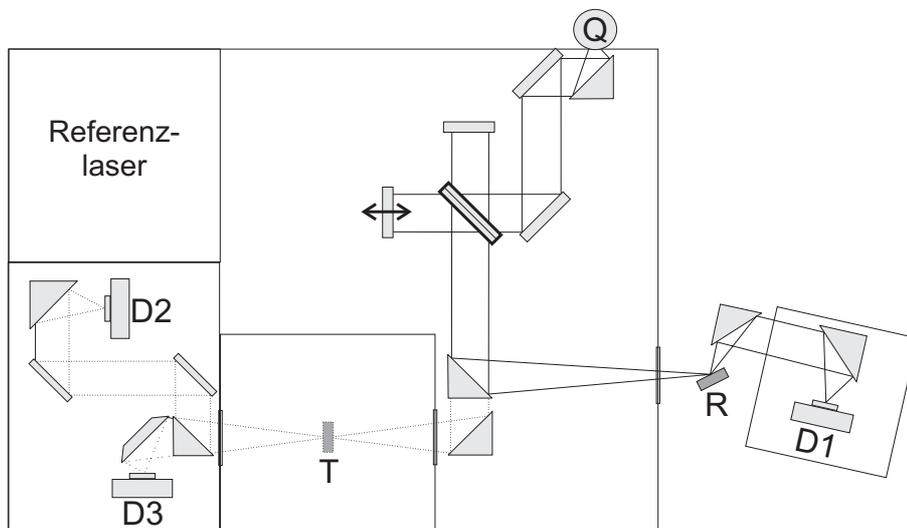


Abbildung 2.7: Schema FTIR-Spektrometer. Mit Lichtquelle Q, internen Detektoren D₂ und D₃ zur Messung in Transmission (T) und externem Detektor D₁ für Reflektionsmessungen (R).

minimieren, wurde der Probenhalter so nah wie möglich an dem Spektrometerausgang installiert, wobei der Reflektionswinkel variiert werden kann. Ein kurzbrennweitiger Spiegel wurde zur optimalen Winkelausnutzung direkt nach der Probe positioniert. Als Detektor (D) kam ein für das Ferne Infrarot spezialisierter DTGS-Detektor zum Einsatz und ein Globalar (glühender Siliziumcarbidstift) dient als Infrarotlichtquelle (Q).

Um im Bereich des Fernen Infrarots messen zu können, muß als Strahlteiler eine Mylarfolie eingesetzt werden. Diese hat den Nachteil, daß ihre Transmission sehr gering ist. Für gleiche Zählraten, muß also sehr viel länger gemessen werden. Es mußte auch ein Referenzlaser höherer Intensität in das Spektrometer eingebaut werden, da es eine Schwellenzählrate für den Laser gibt, ab der das Spektrometer den Strahlteiler überhaupt akzeptiert. Außerdem wurde auch ein Globalar mit höherem Photonenfluß eingebaut.

Da Wasser im Bereich des Fernen Infrarots starke Absorptionsbanden hat, muß das Spektrometer entweder evakuiert, oder mit Trockenluft gespült werden. Aufgrund des gewünschten variablen Aufbaus wurde eine Trockenluftspülung (Firma Whatman) gewählt. Nach jedem Probenwechsel muß der Meßaufbau, je nach erforderlicher Genauigkeit, ausreichend lange gespült werden. Dabei muß ein Kompromiß gefunden werden zwischen ausreichender Spülung und Dauer, da die Spektren auch von Einflüssen, wie Temperatur, Lichtquellenstabilität, etc. abhängen. Besonders kritisch ist das bei dem Wechsel von Referenz zur Probe. Deshalb wurde ein kleiner Schlitten hinter

einer Blende für den Probenhalter im Reflektionsaufbau eingebaut. Diesen kann man von außen verschieben, um zwischen der Referenz (Substrat) und der Probe (Substrat + Film) zu wechseln.

In der Literatur gibt es vielfältige Untersuchungen zu den diversen Kupferchloridbanden [DeG66, MaS80, BaR89, WWB01]. Zusätzlich wurden eigene Referenzspektren der Kupferchloride gemessen. Dazu wurde CuCl- und CuCl₂-Pulver auf transparentes Klebeband aufgebracht und in Transmission vermessen. Da CuCl₂ extrem hygroskopisch ist, wurde das Pulver in einer *Glovebox* mit Stickstoffspülung zwischen zwei Klebestreifen aufgebracht. In Abbildung 2.8 sind zum Vergleich die Pulver-Spektren von CuCl und CuCl₂ aufgetragen. Das CuCl-Pulver absorbiert (im Transmissionsspektrum Minima), bei 65, 125 und 175 cm⁻¹, welche sich teilweise mit den aus der Literatur bekannten Absorptionen bei 74 und 172 cm⁻¹ [PHC66], 110, 116, 168, 234, 298, 394 und 420 cm⁻¹ [MaS80] und 417 cm⁻¹ [LJH62] identifizieren lassen. Das CuCl₂-Pulver zeigte Absorptionsbanden bei 125, 180, 285 und eine sehr breite bei 420 cm⁻¹, die durch Hydratisierung noch verstärkt wird. Aus der Literatur sind Banden bei 127 cm⁻¹ [WWB01], 358 cm⁻¹ [BaR89], 416 und 496 cm⁻¹ [LJH62] bekannt. Die geringe Transmission bei größeren Wellenzahlen (Wellenlänge in cm⁻¹) ist wahrscheinlich auf Streuung zurückzuführen. Die vorliegenden Messungen sollten lediglich dazu dienen, die chemische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu charakterisieren. Zur Unterscheidung von CuCl und CuCl₂ eignet sich z.B. die Bande bei 277 cm⁻¹.

Zur genaueren Analyse der Hydratisierung von CuCl₂ wurde Pulver dünn auf einen Klebestreifen aufgebracht, aber nicht mit einer schützenden 2. Klebestreifenlage versehen. Diese Probe wurde dann in Transmission vermessen, wobei alle 30 s ein Spektrum aufgenommen wurde. In Abbildung 2.9 sind drei Spektren dargestellt. Man sieht, wie sich innerhalb von Minuten die Banden deutlich verschieben. Insbesondere die etwas breitere Bande bei 125 cm⁻¹ teilt sich in eine Bande bei 100 cm⁻¹ und eine bei 135 cm⁻¹. Zusätzlich absorbiert der Film fast über den ganzen Bereich stärker. Die Absorptionsbanden bei 180 und 420 cm⁻¹ verstärken sich am deutlichsten, sind also charakteristisch für die Hydratisierung.

Um nun an einer Kupferprobe die Reaktionsprodukte vermessen zu können, wurde ein sehr dicker Kupferchloridfilm geätzt, wobei die Dunkelreaktion überwog. Dieser wurde in Reflektion vermessen. In Abbildung 2.10 ist das Verhältnis von der reflektierten Intensität von geätzter Probe und Referenzprobe dargestellt. Als Referenzprobe diente ein poliertes Kupferplättchen. Das Spektrum wurde mit einer Auflösung von 16 cm⁻¹ aufgenommen und über 50 Spektren gemittelt. Vergleicht man die Minima mit den Referenzmessungen in Abb. 2.8, kommt man zu dem Schluß, daß vorwiegend CuCl gebildet wurde.

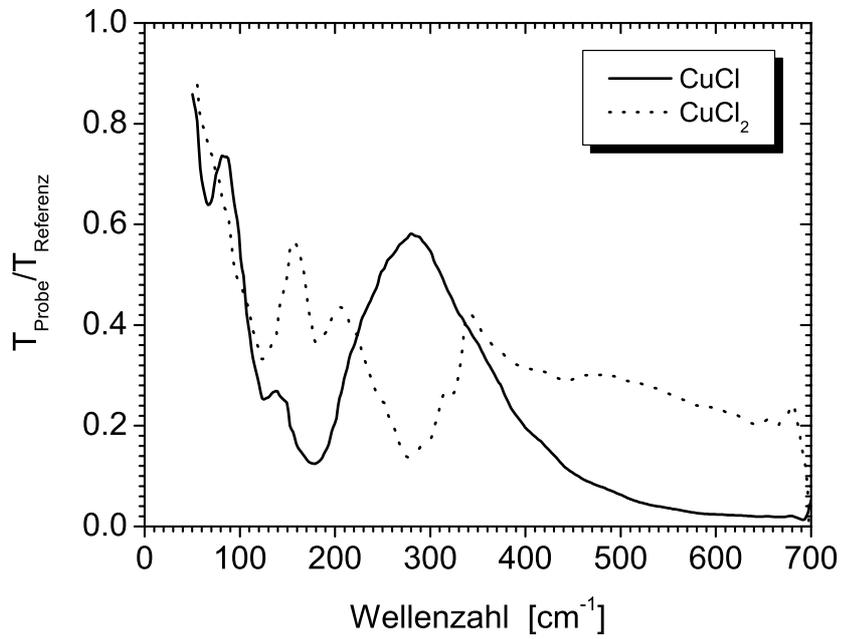


Abbildung 2.8: Transmissionmessungen von CuCl- und CuCl₂-Pulver.

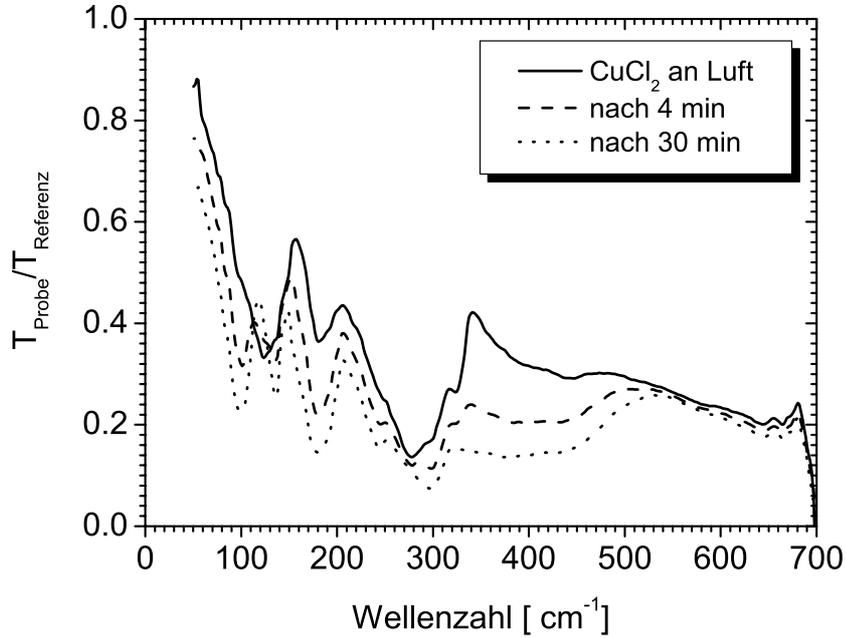


Abbildung 2.9: Transmissionsspektren von CuCl₂ nach unterschiedlich langem Luftkontakt.

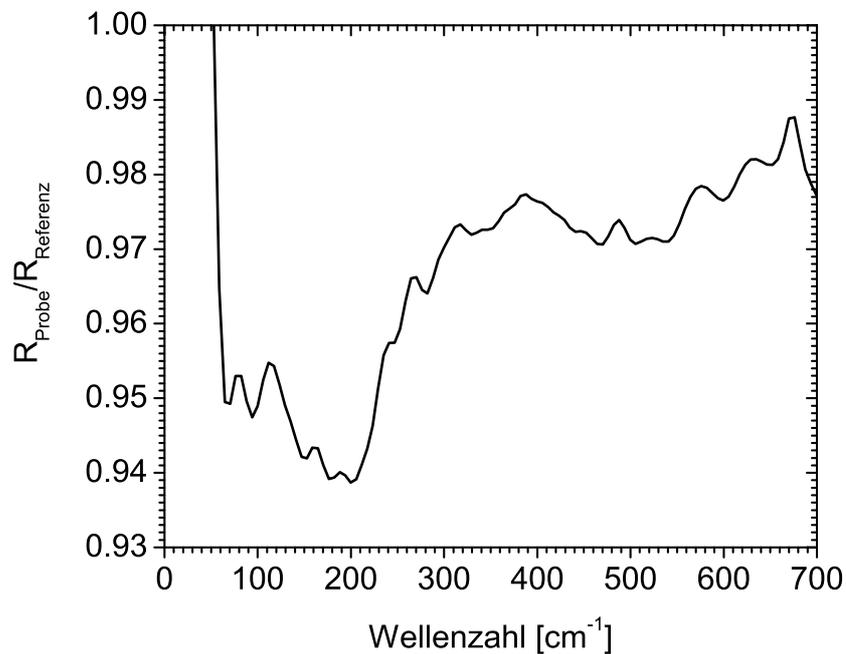


Abbildung 2.10: Reflektionsspektrum einer geätzten Kupferprobe.

Einen dicken (>100 nm) Kupferchloridfilm kann man mithilfe eines Klebebandes (am Besten „Scotch-Tape“) vom Substrat abziehen. Dünnere Filme kann man nur mechanisch von der Oberfläche kratzen. Von den so präparierten Produktfilmen können dann auch Transmissionsspektren aufgenommen werden. Eine solche Messung ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Der Produktfilm war so dick, daß die Transmission bei 128 und 197 cm^{-1} auf fast Null zurückgeht. Das Spektrum läßt in Übereinstimmung mit der Reflektionsmessung auf CuCl schließen. Jedoch sind die Banden bei 298 und 410 cm^{-1} ein Hinweis auf CuCl_2 , welches längeren Luftkontakt hatte (siehe Abb. 2.9).

Ursprünglich sollte das FTIR für Analysen während einer Ätzung eingesetzt werden. Die sehr breiten und schwachen Absorptionsbanden, hätten jedoch zur Folge, daß nur sehr dicke Filme sinnvoll zu messen gewesen wären, was gegen einen Einsatz dieser Meßmethode während einer Ätzung sprach.

Um möglichst viel Material anzubieten und damit die minimal meßbare Filmstärke zu optimieren, könnte die Messung in Reflektion bei streifendem Einfall durchgeführt werden. Doch auch diese Maßnahme wäre nicht ausreichend. Da das Experiment bei Gasfluß mit einem Druck von $\sim 0,2$ mbar durchgeführt wird, würde ein Reflektionsexperiment an der Oberfläche der Probe zusätzlich eine störende Gasabsorption enthalten. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, sind Ellipsometriemessungen. Absorption in der Gasphase

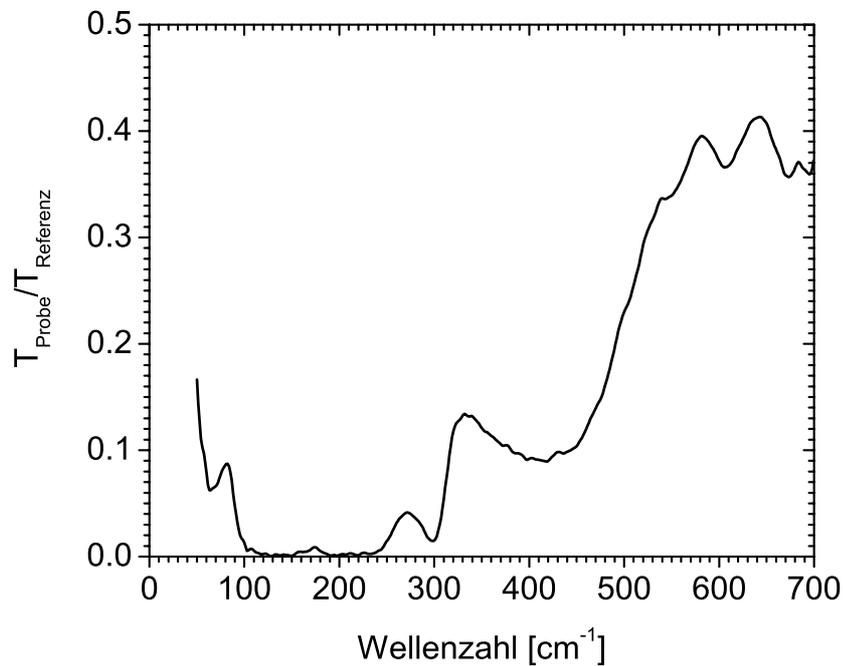


Abbildung 2.11: Transmissionsspektrum von Reaktionsprodukten einer Ätzung von Kupfer mit Chlor. Die Produkte wurden zur Messung von der Oberfläche entfernt und auf einen Klebestreifen aufgebracht.

würde zwar auch dann stattfinden, die Polarisationsänderung im Gas wäre aber stochastisch verteilt und würde sich herausmitteln. Nur Moleküle, die auf der Oberfläche adsorbiert sind, trügen zum Signal bei. Deswegen waren Messungen an dem VUV-Ellipsometer (AG Richter/Esler, TU Berlin) am selben Monochromator bei BESSY II geplant. Sie wurden allerdings durch den nicht funktionsfähigen Gitterantrieb (siehe Abschnitt 3.2) des 3m-NIM-1 bisher verhindert.