

# Kapitel 3

## Charakterisierung

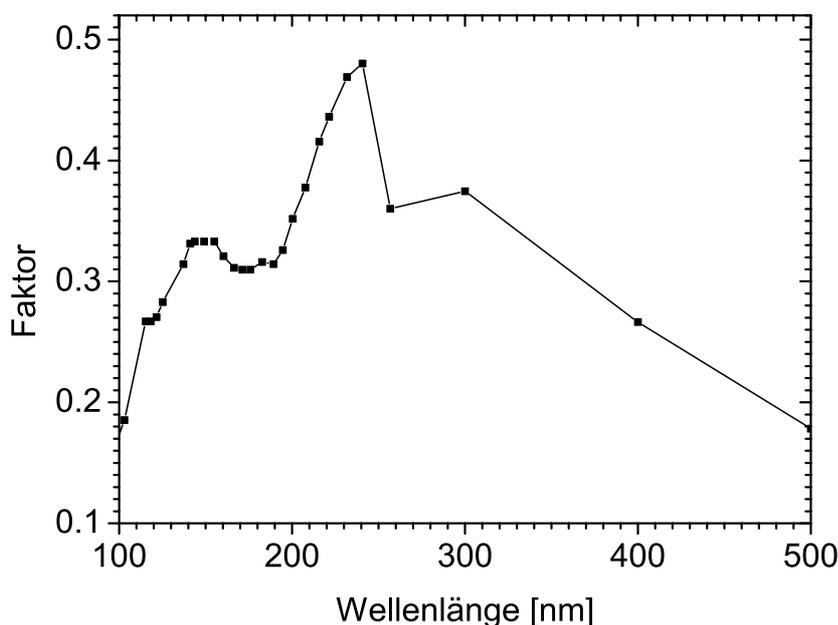
Das folgende Kapitel ist der Charakterisierung gewidmet. Die eingesetzten Lichtquellen werden ebenso vorgestellt, wie die nötige Justage. Es wird die zeitliche und thermische Stabilität des neu entwickelten Schwingquarzaufbaus diskutiert. Ferner wird die Probenpräparation und die Dickenkalibrierung in Bezug auf die Frequenzen erläutert. Die Auswertetechnik der Frequenzdatenanalyse wird skizziert.

### 3.1 Lichtquellen

Im Labor wurde als Lichtquelle eine Deuteriumlampe eingesetzt. Um energieaufgelöst messen zu können, wurden Experimente bei BESSY II durchgeführt. Beide Lichtquellen und ihre Spektren werden in den folgenden beiden Abschnitten besprochen.

#### 3.1.1 Monochromator 3m-NIM-1

Wellenlängenaufgelöste Messungen konnten bei BESSY II am Monochromator 3m-NIM-1 durchgeführt werden (siehe Abschnitt 2.3.1). Dabei standen zwei sphärische Reflektionsgitter zur Verfügung, eines mit 2400 Strichen/mm und eines mit 600 Strichen/mm. Im April 2003 wurde das 600er Gitter durch ein neues ersetzt. Die im folgenden dargestellten Spektren sind mit einer GaAs-Schottky-Photodiode (Hamamatsu, G 1127-02, Fläche:  $(4 \times 4) \text{ mm}^2$ ) aufgenommen. Diese war am Ort der Probe, also im Fokus des Monochromators installiert. Der tatsächliche Photonenfluß wurde unter Berücksichtigung der Kennlinie der Photodiode (Abb. 3.1) bestimmt. Die Anzahl der Photonen pro Sekunde wird dabei berechnet, indem man den gemessenen Photostrom der Diode mit dem dargestellten Faktor multipliziert:



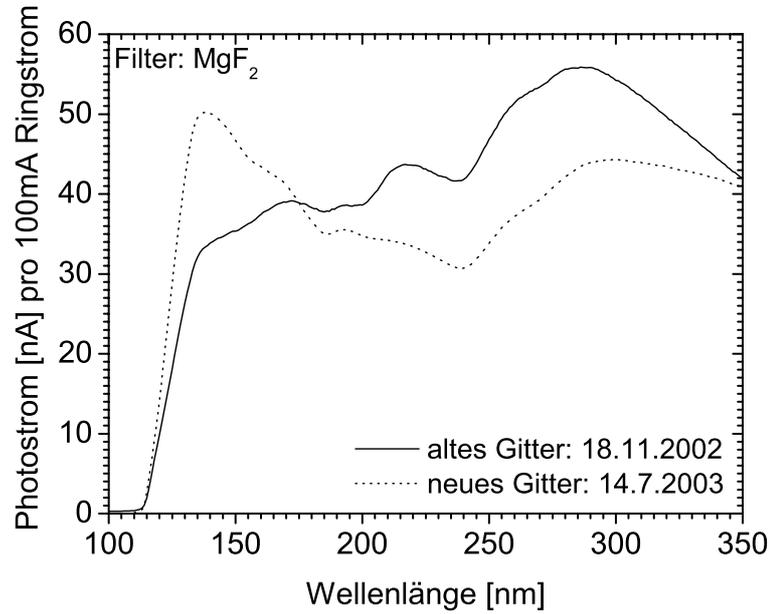
**Abbildung 3.1:** Kennlinie der Photodiode Hamamatsu G 1127-02, kalibriert von der PTB [LKR94].

$$\text{Flu\ss} [10^{11}\gamma/s] = \text{Photostrom} [nA] \cdot \text{Faktor}$$

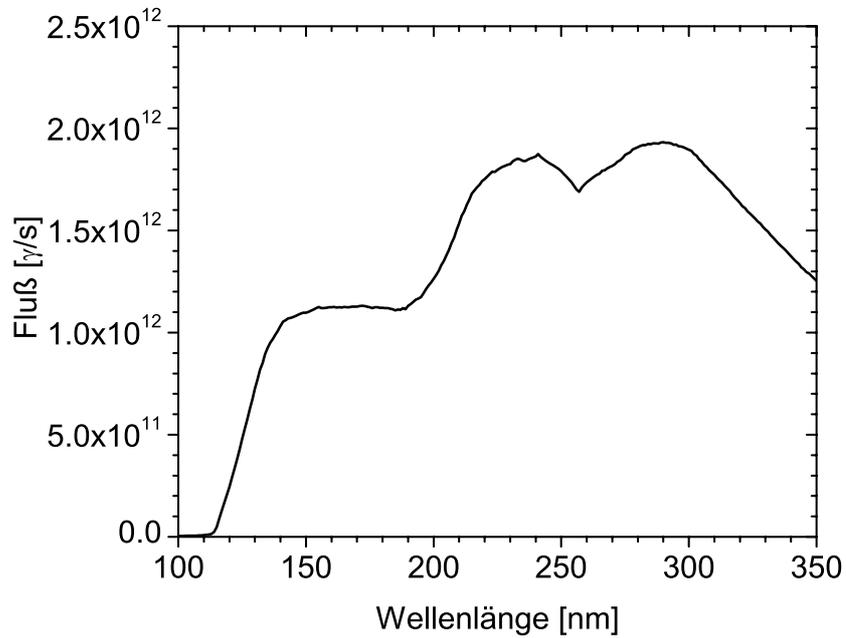
Zur Intensitätsberechnung mu\ss man die Fl\ache der Photodiode von  $(4 \times 4) \text{ mm}^2$  ber\ucksichtigen, \u00ber die der Flu\ss gemittelt wird. In den folgenden Abbildungen ist der Photostrom der Diode direkt gegen die Wellenl\ange aufgetragen, wenn es lediglich um relative \u00c4nderungen geht.

Da die Apparatur durch ein  $\text{MgF}_2$ -Fenster von der Beamline abgetrennt ist (siehe Kapitel 2), sind in den folgenden Spektren Wellenl\angen unterhalb von 120 nm abgeschnitten. In Abbildung 3.2 sind die Flu\sspektren des alten und des neuen 600er Gitters dargestellt. Aufgetragen ist der Photostrom der Diode gegen die Wellenl\ange. Das neue Gitter ist optimiert auf 160 nm, wohingegen das alte auf 135 nm optimiert war. Bei den meisten Messungen wurde jedoch das alte 600er Gitter eingesetzt, da das neue erst zu einem sehr sp\aten Zeitpunkt in den Monochromator integriert wurde. Das Flu\ssspektrum in Abbildung 3.3 wurde deshalb f\ur dieses berechnet – korrigiert mit der Photodiodencharakteristik (Abb. 3.1). Der Photonenflu\ss ist dabei normiert auf 100 mA Ringstrom. In den Experimenten ist jeweils angegeben, mit welcher Dosis (Ringstrom  $\cdot$  Zeit) die Probe belichtet wurde.

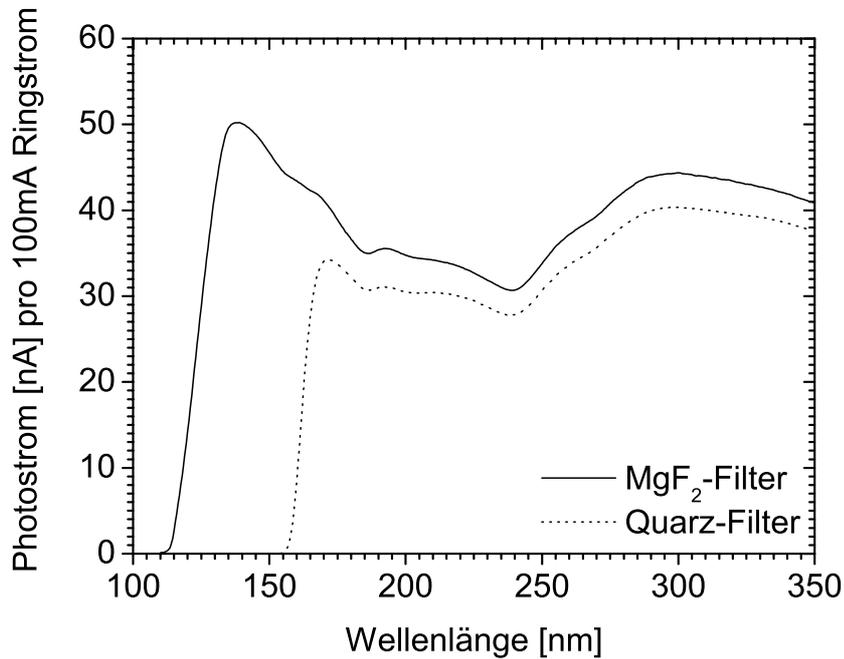
Um Licht mit Wellenl\angen kleiner 150 nm auszublenden, kann ein Quarzfilter in den Strahlengang geschoben werden. Das ist insbesondere n\utzlich,



**Abbildung 3.2:** Photostrom zum Vergleich von altem und neuem 600er Gitter des 3m-NIM-1.



**Abbildung 3.3:** Photonenflußspektrum des alten 600er Gitters, normiert auf 100 mA Ringstrom.

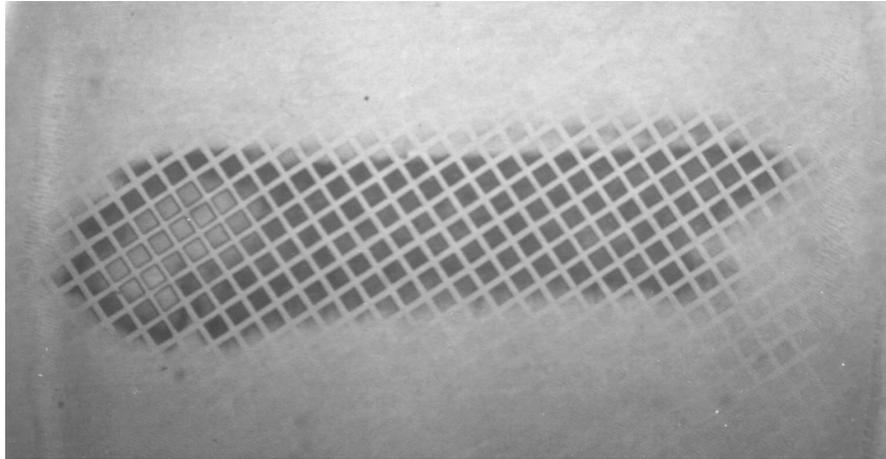


**Abbildung 3.4:** Spektrum des neuen 600er Gitters – mit und ohne Quarzfilter.

wenn man entscheiden will, in welchem Wellenlängenbereich ein Ätzprozeß effektiver ist. Der Unterschied im spektralen Verlauf ist in Abbildung 3.4 deutlich zu sehen.

Das 2400er Gitter ist optimiert für Energien größer 10 eV, also für Wellenlängen kleiner 120 nm. Dieser Bereich ist durch unsere MgF<sub>2</sub>-Fenster abgeschnitten. Daher hat der für uns interessante Wellenlängenbereich nur noch einen maximalen Fluß von  $4 \cdot 10^{10} \gamma/s$ . Im Gegensatz dazu liefert das 600er Gitter mit einem Fluß von bis zu  $2 \cdot 10^{12} \gamma/s$ , 50 mal so viele Photonen in der gleichen Zeit. Damit würde eine vergleichbare Reaktion anstatt 10 min, 8 h dauern. Aus diesem Grund wurde das 2400er Gitter nicht für Ätzungen eingesetzt.

Die genaue Justage der Strahlführung des 3m-NIM-1 wird durch einen nicht optimal hergestellten Spiegel M1 (Abb. 2.4) verhindert. Das führt dazu, daß der Zwischenfokus nicht exakt in der Ebene des Eintrittsspaltelies liegt, was sich in unserem Aufbau in einem vergrößerten Fokus auswirkt. Da die Strahlführung im Laufe der Jahre mehrere Male verändert wurde, änderte sich damit auch der Fokus. Deshalb wurde zu Beginn jeder Meßzeit die Form des Fokus bestimmt. Dazu wurde auf ein Kupferplättchen ein Nickel-Netz gelegt und die so präparierte Probe mit Chlor geätzt. In Abbildung 3.5 kann man die Intensitätsverteilung erkennen. Die runde hellere Stelle links



**Abbildung 3.5:** Fokussierung bei maximal geöffnetem Eintrittsspalt des Monochromators 3m-NIM-1 (BESSY II).

ist der Bereich größter Intensität. Die Quadrate haben eine Gitterkonstante von  $50\ \mu\text{m}$ , was man zur Bestimmung der Dimensionen des Lichtflecks zu  $1350\ \mu\text{m} \times 350\ \mu\text{m}$  benutzen kann. Zur Ätzung war der Eintrittsspalt maximal geöffnet.

### 3.1.2 Deuteriumlampe

Wie schon im Abschnitt 2.2.1 vorgestellt, wird im Labor als VUV-Lichtquelle eine Deuteriumlampe mit Quarzfenster eingesetzt. Deren Licht wird in einer Spiegelkammer von einem elliptischen Spiegel auf die Probe fokussiert (Abb. 2.2), was einen kreisförmigen Fokus mit einem Durchmesser von 1 mm ergibt. Um die spektrale Verteilung der Lampe zu bestimmen, wurde ein McPherson Monochromator mit 1200 Strichen/mm und einer Brennweite von 0,3 m eingesetzt. Die Photonenintensität wurde dann mithilfe der Photodiode (Kennlinie der Photodiode: Abb. 3.1) – wie schon im vorangegangenen Abschnitt beschrieben – vermessen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Durch das Quarzfenster der Lampe bedingt beginnt das Spektrum erst bei 150 nm.

Durch den Unterschied in den Brennweiten des elliptischen Spiegels und des Monochromators gibt es einen großen Intensitätsverlust. Bei Vergleichsmessungen der nullten Ordnung der Lampe, gemessen einmal durch den Monochromator und einmal mit der Photodiode direkt im Fokus, wurde eine Transmission von nur 0,6% ermittelt. Der tatsächliche Photonenfluß der Deuteriumlampe ist daher um ca. zwei Größenordnungen höher, als in Abb. 3.6 gezeigt.

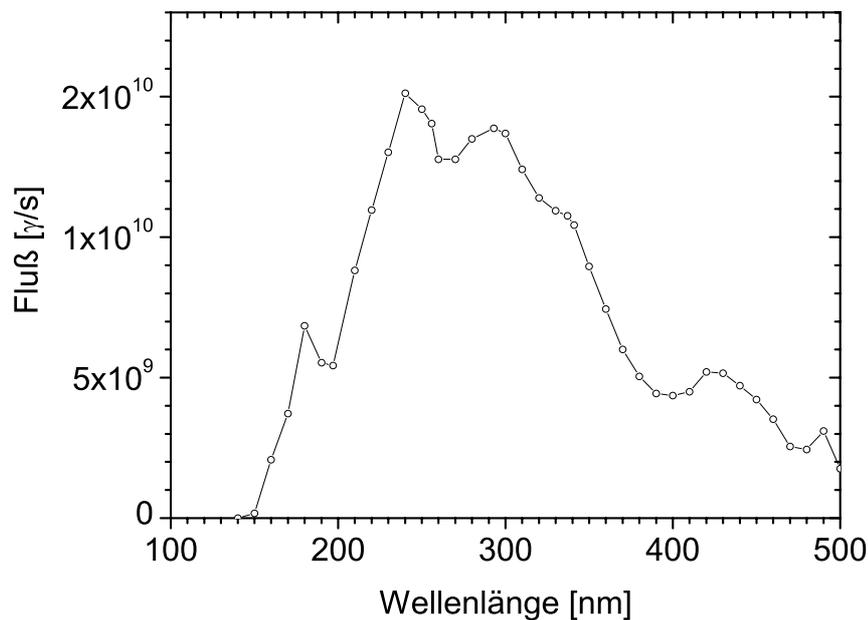


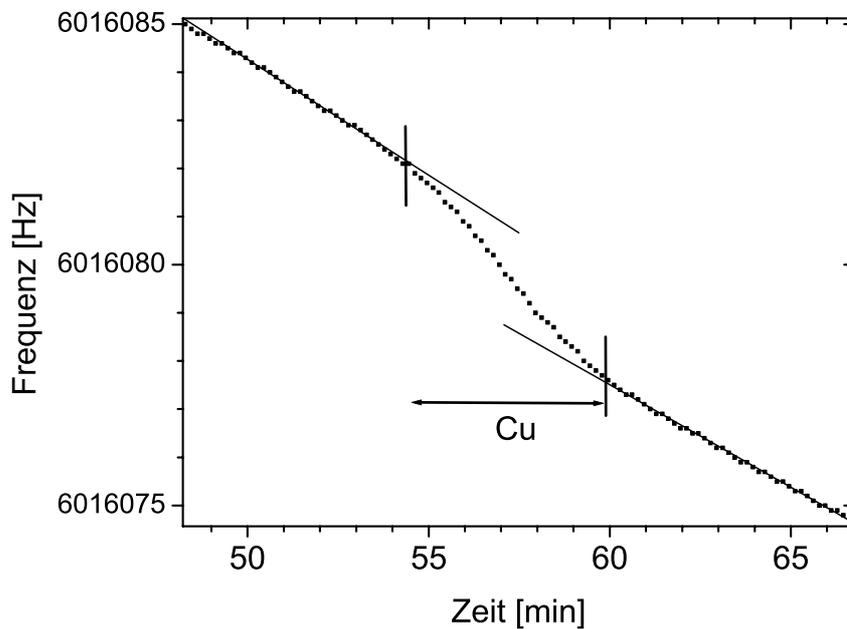
Abbildung 3.6: Spektrum Deuteriumlampe.

## 3.2 Justage

Das Licht muß auf die zu ätzende Stelle justiert werden. Zuerst muß dazu die Probe entlang der Strahlrichtung im Fokus positioniert werden. Die einfache Möglichkeit ist, den Fokus optisch zu lokalisieren (z.B. mithilfe eines Schirms) und dann zu einem Bezugspunkt zu vermessen. Dies funktioniert nur, wenn man einen geeigneten Zugang hat. Bei unserer Apparatur, ca. 2,5 m über dem Hallenboden, 45° Neigung gegen die Horizontale und der Ätzzelle als Ort des Fokus, die sich innerhalb einer anderen Vakuumkammer befindet, ist das nicht der Fall. Deshalb kann auf diese Weise nur eine Grobjustierung ( $\pm 1$  cm) durchgeführt werden.

Dann kann man sich das lichtinduzierte Trockenätzen selbst zur Hilfe nehmen. Es werden verschiedene Abbilder des Fokus in Abhängigkeit von der Kammerposition geätzt und danach die Kammer positioniert. Hat man als Probe ein Kupferplättchen, ist das ausreichend, da die Plättchen mit einer Fläche von  $(9 \times 9)$  mm<sup>2</sup> recht groß sind. Für die Schwingquarzmessungen ist jedoch eine weitere Justage in horizontaler und vertikaler Richtung nötig, da der Aufdampfleck einen Durchmesser von nur  $\sim 1,5$  mm hat.

Jeder einzelne Schwingquarz mußte vor einer Ätzung genau positioniert werden. Das war nötig, da aufgrund des Übergabemechanismus eine Repro-

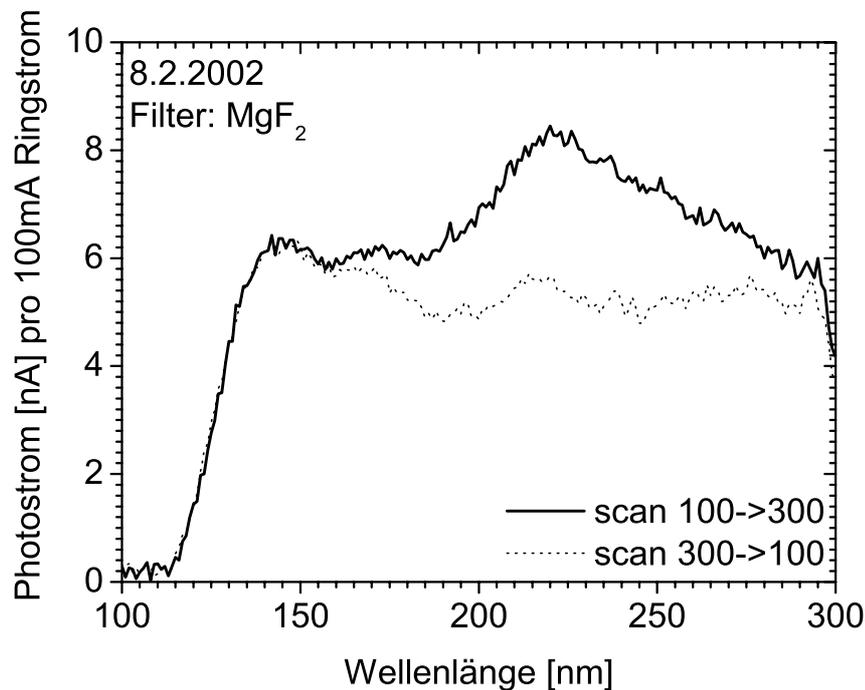


**Abbildung 3.7:** Beim Fahren der nullten Ordnung über den Kupferfleck (Cu), erhöht sich die Rate.

duzierbarkeit der Position auf nur  $\sim 0,5$  mm möglich war. In der BESSY-Apparatur gibt es zwei Möglichkeiten, die genaue Probenposition in Bezug zum Licht zu bestimmen. Im Fall von Kupfer kann wiederum das Ätzen selbst zum Justieren verwendet werden. Da die Rate bei Belichtung höher wird, ist zu erkennen, wann das Licht den Aufdampffleck trifft. Durch Fahren des Gitters um die Position der nullten Ordnung herum wird der Lichtfleck vertikal ausgelenkt. Damit ist die vertikale Position bestimmbar. Abbildung 3.7 zeigt deutlich den Ratenanstieg über den Bereich des Aufdampfflecks. Die horizontale Position wird ebenso über die Ratenänderung bestimmt, jedoch kann die Position selbst nur durch Verschieben der kompletten Kammer verändert werden.

Eine weitere Möglichkeit, den Quarz in Bezug zum Licht zu positionieren, ist, die Temperaturempfindlichkeit der Eigenfrequenz auszunutzen. Dazu muß man das Licht über den Rand des Quarzes fahren und den Temperatursprung beobachten, der an der Kante auftritt. Im Detail wird dieser Effekt in Abschnitt 3.3 erläutert. Diese Variante eignet sich insbesondere für Kobalt, da hier der Ratenanstieg (analog zu Abb. 3.7) nicht so deutlich ist, wie bei Kupfer.

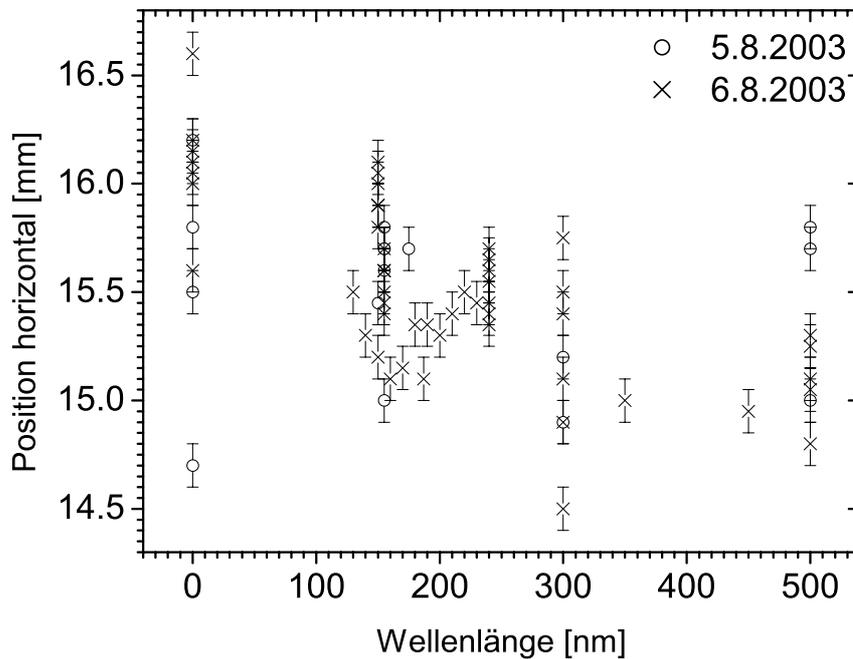
Im Rahmen dieses Justierprozederes traten Unregelmäßigkeiten in der Position des Fokus auf. Es konnte gezeigt werden, daß bei Änderung der Wel-



**Abbildung 3.8:** Spektren bei unterschiedlicher Fahrtrichtung des 600er Gitters des 3m-NIM-1.

Wellenlänge und damit Bewegung des Gitterantriebs die ursprüngliche Position nicht immer reproduziert werden konnte. Eine Messung des Photonennflusses mithilfe der Photodiode zeigte z.B., daß verschiedene Fahrtrichtungen des Gitters zu unterschiedlichen Photonennflüssen führen können (Abb. 3.8). Das Spektrum das man erhält, wenn man von 120 nm zu 300 nm fährt, ist also ein anderes, als wenn man von 300 nm zu 120 nm fährt. Als Konsequenz wurden deshalb alle spektralen Abhängigkeiten in nur einer Fahrtrichtung, nämlich von kleinen zu großen Wellenlängen, aufgenommen. Schwankungen traten besonders stark auf, wenn das Gitter zu Wellenlängen größer als 230 nm bewegt wurde, weshalb fast alle Spektren nur bis 220 nm vermessen wurden.

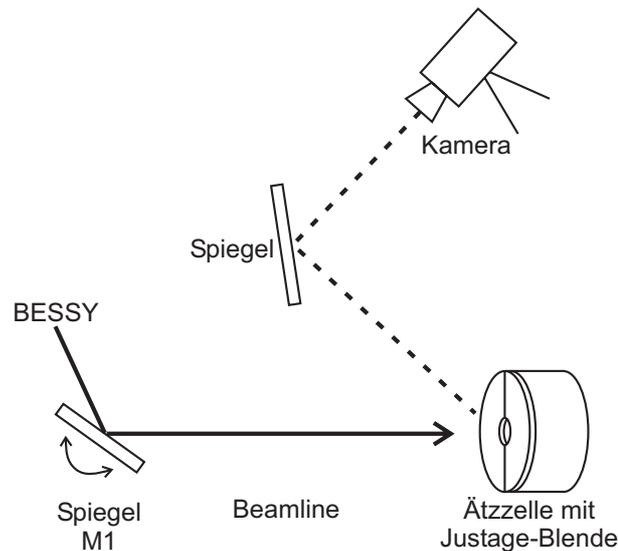
Zur genauen Messung der immer wieder auftretenden Unregelmäßigkeiten wurde auf den Probenhalter ein breitbandig fluoreszierendes Material (Na-Salicylat) aufgebracht und mit einem Fadenkreuz versehen. Der Probenhalter kann mit einem xyz-Manipulator in der Kammer bezüglich des einfallenden Lichtes bewegt werden. Nach jeder Gitterbewegung wurde das Fadenkreuz in horizontaler und in vertikaler Richtung (bei nullter Ordnung) auf das Licht justiert. In Abbildung 3.9 ist die horizontale Position des Lichts auf der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Diese Positionsverteilung wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen, die in



**Abbildung 3.9:** Horizontale Schwankung der Position des Fokus' nach Gitterbewegung.

der Abbildung unterschiedlich markiert sind. Dabei wurden systematische Fehler umgangen indem das Gitter vor- und rückwärts, schnell und langsam gefahren wurde. Es wurden Wellenlängen sowohl in gleicher, als auch in unterschiedlicher Reihenfolge angefahren. Es ergab sich jedoch keine Systematik für die Schwankungen. Es konnte auch ausgeschlossen werden, daß die Strahlage der Elektronen im Speichering für diese Positionsänderungen verantwortlich ist. Dies läßt nur den Schluß zu, daß mechanische Schäden, Staub oder ähnliche Verunreinigungen in der Gitterführung Auslöser für die Fokuswanderung waren. Sie konnten jedoch von BESSY nicht behoben werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden von da an Wellenlängenabhängigkeiten nicht mehr allein in einer kontinuierlichen Messung eines Spektrums aufgenommen, sondern auch punktuell. In Abbildung 3.10 ist das Schema des dazu nötigen Aufbaus skizziert. Es wurde eine zusätzliche Blende vor die Ätzzelle eingebaut, welche mit einem breitbandig fluoreszierenden Material (GdOS:Eu) beschichtet ist. Zum einfacheren Justieren wurde diese mit einer Zielmaske versehen. Über einen Spiegel kann man mit einer Kamera in die Kammer auf die Blende schauen. Ändert man nun die Wellenlänge, indem man das Gitter fährt, muß mithilfe dieser Konstrukti-



**Abbildung 3.10:** Schema des Justage-Aufbaus. Das vom Speicherring BESSY kommende Licht wird mithilfe des Spiegels M1 auf die Probe justiert. Zur Kontrolle der Lichtposition dient eine fluoreszierende Blende mit Fadenkreuz.

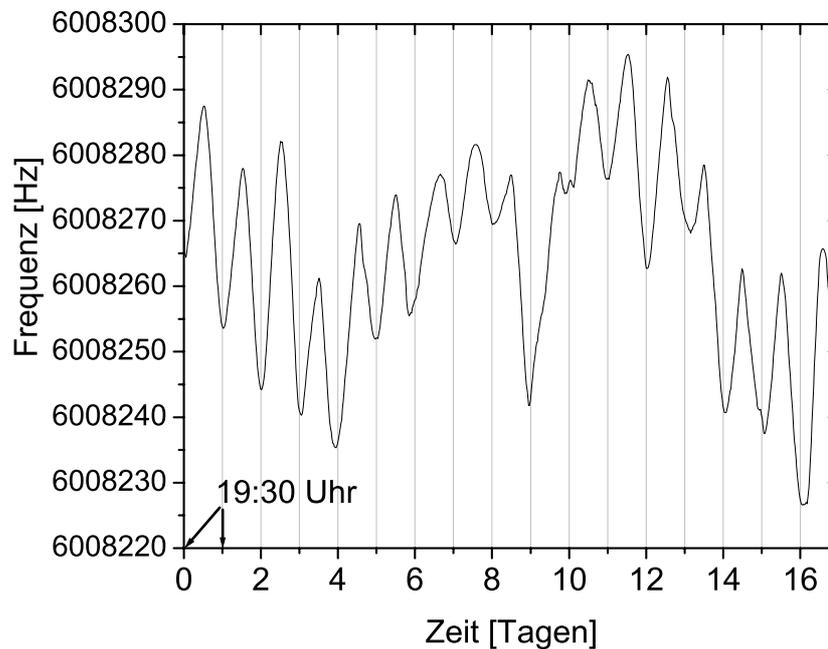
on das Licht auf das Fadenkreuz justiert werden. Dazu wird der Spiegel M1 (Abb. 2.4) verkippt. Dieses Verfahren garantiert eine reproduzierbare Position auf bestenfalls  $\pm 0,1$  mm. Verlässliche Messungen waren nur zu erhalten, wenn mehrere kontinuierliche Wellenlängenabhängigkeiten mit Einzelwellenlängenmessungen übereinstimmten. Dies ist jedoch kein prinzipielles Problem des Aufbaus, sondern nur dem Monochromator zuzuschreiben.

### 3.3 Zeitliche und thermische Stabilität der Schwingquarze

Um ein Spektrum einer wellenlängenabhängigen Ätzung aufzunehmen, braucht man extrem stabile Bedingungen oder muß verstehen, welchen Einfluß Veränderungen haben. Bei einer typischen Fahrgeschwindigkeit des Gitters von  $0,5$  nm/min braucht man für ein Spektrum (120–220 nm) über 3 Stunden, in denen keine äußeren Störeinflüsse auftreten dürfen.

Besonders sensibel reagieren die Schwingquarze auf Temperaturänderungen. Wie in Kapitel 2 erwähnt wurde, ist es nicht möglich, den Schwingquarz zu kühlen. Deswegen wurden systematische Untersuchungen zu den thermischen Effekten durchgeführt.

Immer vorhanden ist die Temperaturänderung der Meßhalle und damit

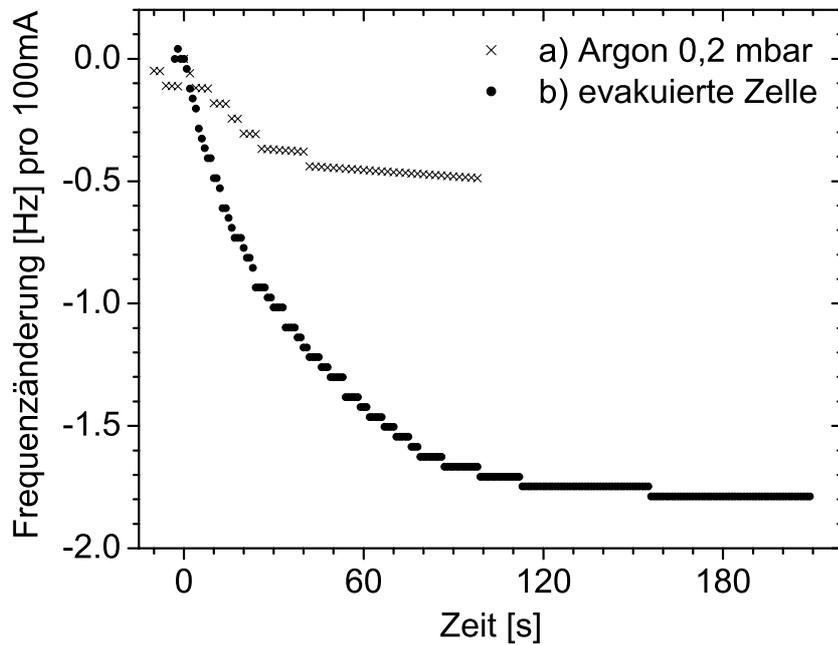


**Abbildung 3.11:** Drift der Frequenz eines Schwingquarzes aufgrund von thermischen Änderungen im Laufe eines Tages, über mehrere Tage vermessen.

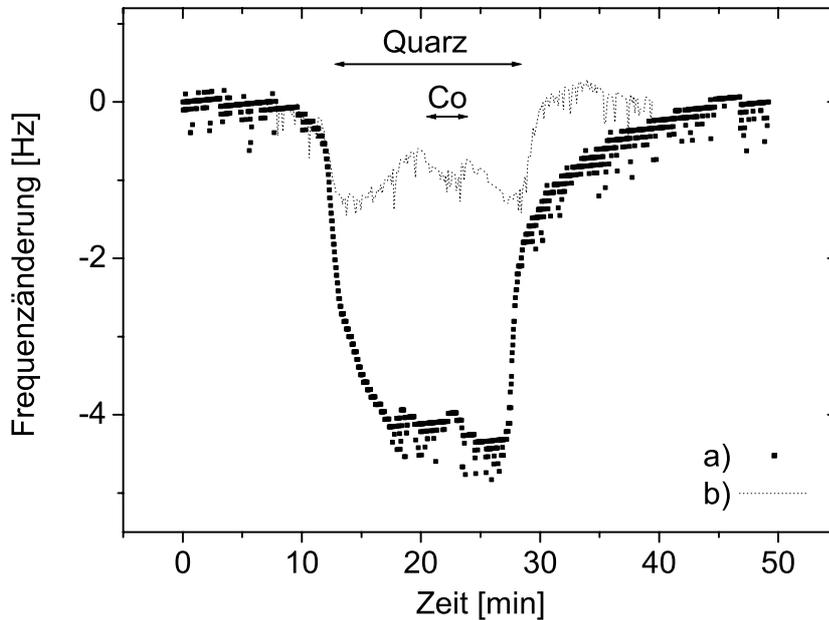
der Meßkammer. In einer Langzeitmessung über mehrere Wochen (außerhalb der regulären Strahlzeit!) (Abb. 3.11) wurde dieser Effekt beobachtet. Man sieht deutlich die Schwankungen im Laufe eines Tages, wobei es – in dieser Jahreszeit – täglich ungefähr um 19:30 Uhr anfang abzukühlen (Sonnenuntergang). Die Frequenzänderung bei diesem Quarz betrug an einem Tag bis zu 0,06 Hz/min, typische lichtinduzierte Reaktionsraten liegen bei 0,1–1 Hz/min. Die Temperaturempfindlichkeit eines Schwingquarzes liegt typischerweise bei 0,2 Hz/°C [HSV99].

Fällt Licht nullter Ordnung auf die Probe, so erwärmt sich diese. In Abbildung 3.12 sieht man den zeitlichen Verlauf der Frequenz beim Einschalten des Lichts. Wie man in der Abbildung erkennt ist der Sprung mit Gas im Vergleich zur evakuierten Ätzzelle deutlich kleiner. Ist Gas in der Ätzzelle wird durch den Gasstrom eine schnellere Kühlung des Substrats erreicht. Das führt dazu, daß sich der Quarz nicht so stark erwärmt und schneller thermalisiert (*Konvektion*). Ohne Halogene im Gasfluß führt das Belichten der Probe im Endeffekt nur zu einem Sprung in der Frequenz und nicht zu einer Änderung in der Rate (Steigung). Die Temperaturänderung durch spektral zerlegtes Licht (1. Ordnung) ist hingegen so gering, daß sie nicht meßbar ist.

Eine gute Temperaturankopplung von Quarz und Probenhalter verringert den Effekt einer lichtinduzierten Erwärmung drastisch. Je nach Auflagefläche



**Abbildung 3.12:** Temperatureffekt beim Belichten des Schwingquarzes mit nullter Ordnung. a) mit Argon gespülte Ätzzelle bei einem Druck von 0,2 mbar; b) evakuierte Ätzzelle bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar.



**Abbildung 3.13:** Frequenzänderung aufgrund der Temperaturänderung beim Fahren der nullten Ordnung über den Quarz. a) gute Temperaturankopplung Quarz-Probenhalter; b) schlechte Ankopplung.

und Anpressdruck schwankt der Temperatursprung von nicht meßbar bis zu 6 Hz. In der Abbildung 3.13 sind zwei Messungen zu sehen, bei denen mit dem Licht der nullten Ordnung über den Quarz gefahren wurde. Sobald das Licht auf den Rand des Quarzes trifft, ändert sich die Frequenz schnell. Nachdem das Licht nicht mehr auf den Quarz trifft, kehrt die Temperatur langsam wieder auf ihr ursprüngliches Niveau zurück. Dieser Vorgang dauert bei dem Quarz mit schlechter Temperaturankopplung ungefähr 20 Minuten, wohingegen der andere Quarz innerhalb einer Minute wieder abgekühlt ist. Zusätzlich ist in der Messung zu erkennen, daß es eine kleine Frequenzänderung gibt, in dem Bereich, wo das Licht über den Aufdampffleck (Co) streicht. Dieser Effekt kann - wie schon erwähnt - zur Justage dienen.

## 3.4 Probenpräparation

Die Experimente wurden an den Materialien Kupfer und Kobalt durchgeführt. Im Prinzip wurden dabei zwei verschiedene Präparationsweisen verwendet. Das Kupfer lag zum einen als Kupferfolie vor und mußte, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, aufwendig präpariert werden. Zum anderen wurden Kupfer und Kobalt als dünne Filme mithilfe eines Elektronenstrahlverdampfers auf die Schwingquarze aufgedampft (Abschnitt 3.4.2).

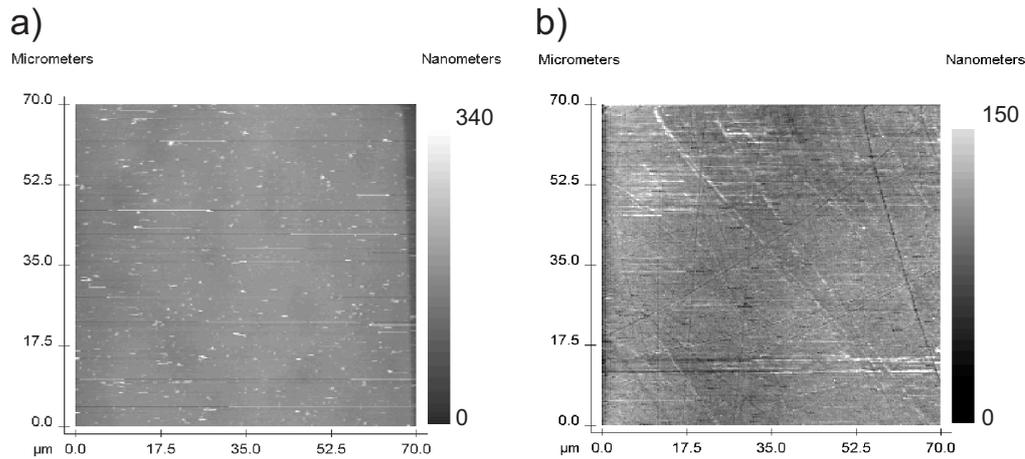
### 3.4.1 Polierte Kupferplättchen

Zur Untersuchung des lichtinduzierten Trockenätzens wurde eine 2 mm dicke, hochreine, polykristalline Kupferfolie (Reinheit 99,99+%) in Stücke gesägt, entgratet und in einem aufwendigen, mehrstufigen Poliervorgang mit Hilfe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schleifpaste vom Materiallabor fertiggestellt. Nach dem Polieren wurden die Proben mit einer 7-stufigen Prozedur gereinigt, die man Tabelle 3.1 entnehmen kann. Da die Kupferplättchen zum Polieren mit Wachs auf der Unterlage befestigt werden, ist insbesondere darauf zu achten, daß die Oberfläche beim Reinigungsvorgang mit Trichlorethylen restlos von Wachs befreit wird, da Kohlenwasserstoffe die Reaktion von Chlor mit Kupfer hemmen [Li92].

Auf diese Weise wurden Chargen von typischerweise  $\sim 25$  Proben angefertigt. Wie sich im Laufe dieser Arbeit herausstellte, wurde der Poliervorgang über die Jahre immer mehr optimiert, aber dadurch auch verändert und nicht reproduziert. Jede Charge ist in Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit verschieden und kann nur bedingt mit den vorherigen verglichen werden. Hinzu kommt, daß sich auch die Proben ein und derselben Charge im Laufe der Zeit verändern. Die erste Probe einer Charge wird meist sofort geätzt, wohingegen

1.	RW77	zum Ablösen des Aluminiumoxyds ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
2.	$\text{H}_2\text{O}$	zum Abspülen
3.	Alkohol	um Reste vom RW77 zu entfernen
4.–6.	Trichlorethylen	Bad, um Fette zu lösen
7.	$\text{N}_2$	trockenblasen, damit sich keine Ränder bilden

**Tabelle 3.1:** Reinigungsprozedur für polierte Kupferplättchen.



**Abbildung 3.14:** Oberflächen von Kupferplättchen aus verschiedenen Chargen (Areal jeweils  $(70 \times 70) \mu\text{m}$ ) a) mit vielen Punktdefekten, maximale Höhe: 340 nm, b) mit deutlichen Kratzern, maximale Höhe: 150 nm.

die letzte schon mehrere Wochen Luftkontakt hatte. In Abbildung 3.14 kann man zwei polierte Kupferplättchen aus verschiedenen Chargen miteinander vergleichen. Auf den AFM-Aufnahmen sind links mehr Punktdefekte zu erkennen. Rechts ist dagegen die Kratzertiefe und -häufigkeit deutlich höher.

Wie im noch folgenden Kapitel 4 dargestellt wird, sind die Reaktionsraten sensibel von der Präparation und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Nachdem dies festgestellt wurde, sind die Kupferplättchen nur noch für qualitative Analysen und zu abbildenden Zwecken (z.B. Intensitätsverteilung des Fokus) verwendet worden.

### 3.4.2 Metallfilme auf Schwingquarzen

Für die quantitativen Messungen wurden Metallfilme im Vakuum präpariert, in die Reaktionszelle transferiert und anschließend geätzt. Wie im Abschnitt 2.3.2 detaillierter beschrieben, wurde für die Probenpräparation und -manipulation ein Schwingquarzaufbau entwickelt, der es insbesondere er-

Material	Halterung	$U_{HV}$	$I_{Fil}$	$I_{Em}$	$I_{Mon}$
Kupfer	Tiegel	1000 V	2,1 A	21 mA	10 $\mu$ A
Kobalt	Stab	1000 V	2,0 A	12 mA	60 nA

**Tabelle 3.2:** Typische Verdampferparameter, Hochspannung  $U_{HV}$ , Filamentstrom  $I_{Fil}$ , Emmissionsstrom  $I_{Em}$  und Monitorstrom  $I_{Mon}$  für die Materialien Kupfer und Kobalt.

laubt, die Reaktionsraten während des Ätzvorgangs direkt zu beobachten. Im ersten Schritt muß das zu untersuchende Material auf einen Schwingquarz aufgebracht werden. Dazu wurde ein Elektronenstrahlverdampfer der Firma Omicron (Typ EFM3) eingesetzt.

In Tabelle 3.2 sind typische Verdampferparameter angegeben. Aus einem Filament mit dem Filamentstrom  $I_{Fil}$  werden Elektronen durch Anlegen der Hochspannung  $U_{HV}$ , mit einem Emmissionsstrom  $I_{Em}$  auf das Material beschleunigt. Dieses verdampft oder sublimiert auf den, von einer Blende teilweise abgeschatteten Quarz, mit einer Rate, die dem Monitorstrom  $I_{Mon}$  proportional ist. Letzterer hängt empfindlich von den übrigen Parametern, der Ionisierbarkeit des Verdampfguts, seiner Position relativ zum Filament und dem Kammerdruck ab und ist daher für eine Aufdampfratenbestimmung nur begrenzt aussagefähig, kann aber für Stabilitätskontrollen eingesetzt werden. Je nach Aufdampfmaterial wird dieses aus einem Tiegel verdampft (Cu), oder direkt als Stab (Co). Die Aufdampfraten mit Tiegel sind dabei prinzipiell höher. Um den Druck in der Kammer niedrig zu halten, ist das Filament und das Material von einem wassergekühlten Kupferzylinder umgeben.

Kupfer mit seiner niedrigen Schmelztemperatur von 1083°C wird aus einem Molybdän-Tiegel verdampft. Daß es entscheidend sein kann, wie man ein Material präpariert, wurde schon im Abschnitt 3.4.1 erwähnt. Bei den aufgedampften Filmen ist es wesentlich, wie man das Material bearbeitet, bevor man es in den Tiegel füllt. Ursprünglich wurde hochreiner Kupferdraht (99,95+%) in Stücke geschnitten, gereinigt und dicht gepackt in den Tiegel gefüllt, ausgeheizt und zum Schmelzen gebracht. Das Kupferoxyd auf der Drahtoberfläche führt zur Präparation eines Kupferfilms mit relativ hohem Oxydanteil. Ein langer Tempervorgang vor der ersten Filmpräparation dient zum Reinigen des Kupfers, ist aber nicht ausreichend um alle Verunreinigungen zu beseitigen, da Kupferoxid eine deutlich höhere Schmelztemperatur als Kupfer hat (Schmelztemperatur Cu: 1083°C, CuO: 1326°C, CuO<sub>2</sub>: 1235°C, [Wea75]). Um einen geringen Oxydanteil zu bekommen, wurde die Oberfläche des Drahtes vor dem Befüllen mechanisch entfernt. Das ist nötig, sobald das Verdampfgut längere Zeit Luftkontakt hatte.

Kobalt hingegen wurde vom Stab verdampft (Schmelzpunkt: 1495°C).

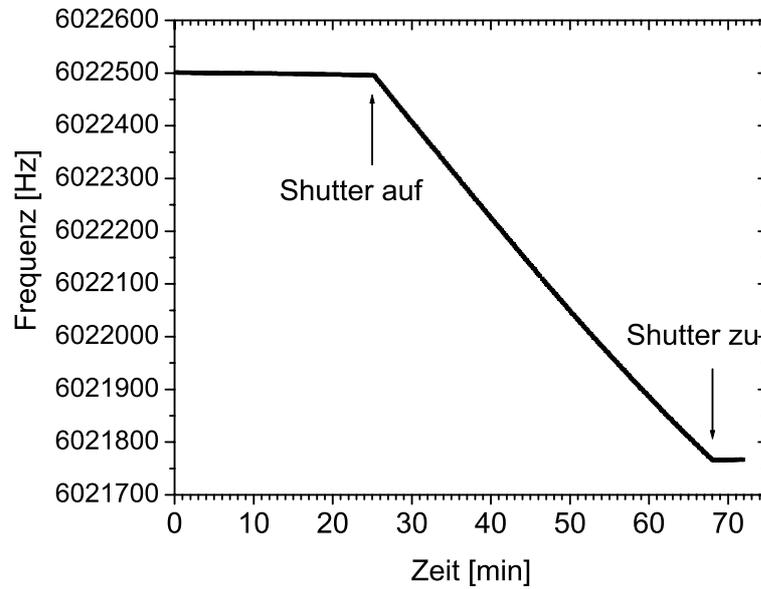


Abbildung 3.15: Frequenzverlauf mit der Zeit beim Aufdampfen von Kupfer.

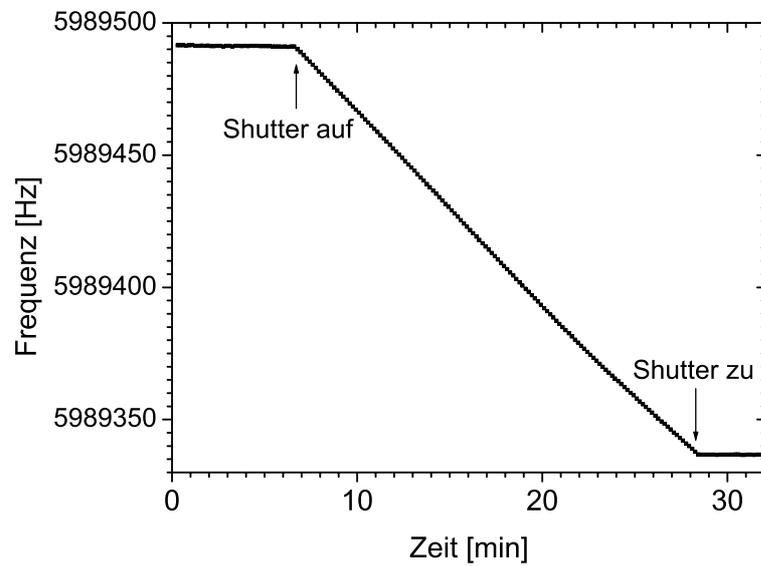


Abbildung 3.16: Frequenzverlauf mit der Zeit beim Aufdampfen von Kobalt.

Hierbei wurden verschieden dicke Stäbe verwendet. Der dickste mit einem Durchmesser von 2 mm, hat die höchste Aufdampfrate und erzeugt damit die saubersten Filme. Bei der Präparation von Kobalt muß darauf geachtet werden, daß der Druck in der Kammer während des Aufdampfens besser als  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar ist und die Kammer zuvor ausgeheizt wurde. Ansonsten reagiert das Kobalt schon beim Verdampfen mit dem Restgas (schwarz-violetter Film, siehe Tabelle 1.2).

In den Abbildungen 3.15 und 3.16 ist der Frequenzverlauf beim Aufdampfen von Kupfer und Kobalt dargestellt. Bis zum Öffnen des Verdampfer-Shutters, ist die Frequenz des Schwingquarzes konstant. Solange das Shutter geöffnet ist und Material aufgedampft wird, verringert sich die Frequenz - die Rate ist konstant. Nach Schließen des Shutters ändert sich die Frequenz - wie erwartet - nicht mehr. Die Aufdampfrate bei Kupfer ist typischerweise höher (hier  $\sim 17$  Hz/min) als bei Kobalt (hier  $\sim 7$  Hz/min).

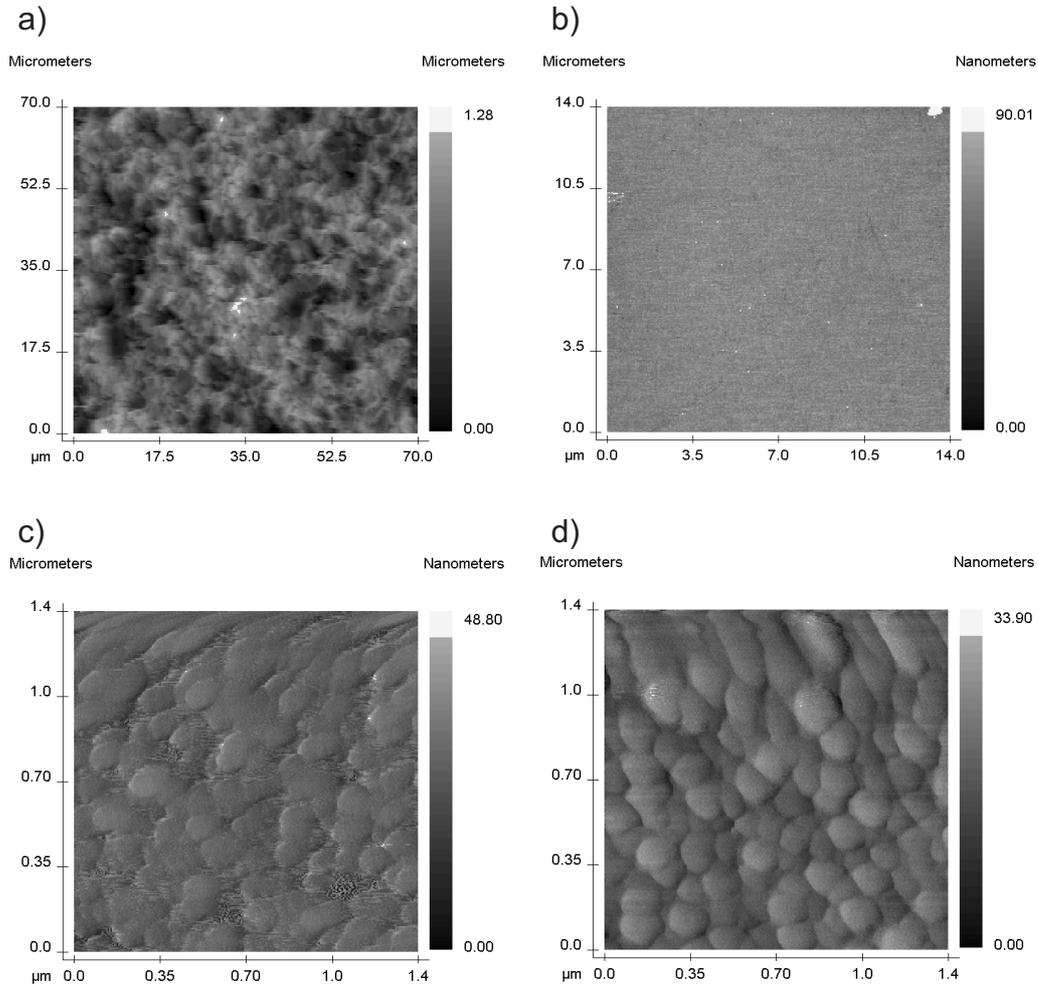
Als Substrate wurden sowohl unpolierte, als auch polierte Schwingquarze verwendet. Alle von uns eingesetzten Quarze haben eine Eigenfrequenz von ungefähr 6 MHz. Um die Frequenz eines Schwingquarzes mithilfe eines Steuergerätes auslesen zu können, muß auf beiden Seiten der Probe eine Kontaktfläche aufgebracht sein. Diese besteht aus Gold, da es gegenüber den meisten Materialien inert ist und insbesondere mit dem - ansonsten sehr reaktiven - Ätzgas Chlor nicht reagiert. Da auch die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates einen Einfluß auf die gemessenen Raten hat, wird diese in den folgenden beiden Abschnitten analysiert.

### Unpolierte Schwingquarze

Handelsübliche Schwingquarze sind unpoliert. Die Rauigkeit liegt bei ungefähr  $1 \mu\text{m}$  wie die AFM-Aufnahme in Abb. 3.17a) zeigt. Der Scanbereich ist  $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$  und die Höhendifferenz ist maximal  $1,3 \mu\text{m}$ . Durch die hohe Rauigkeit hat das aufgedampfte Material eine sehr große Oberfläche. Das bewirkt eine starke Dunkelreaktion, da dem Ätzgas eine größere Angriffsfläche geboten wird. Für die meisten Experimente ist es aber nötig, diese klein zu halten. Insbesondere bei lichtinduzierten Reaktionen soll die Oberfläche gleichmäßig ausgeleuchtet werden und die Dunkelrate minimal sein. Für die meisten Filme wurden deshalb keine unpolierten Substrate verwendet, in den wenigen Ausnahmefällen wird das explizit erwähnt.

### Polierte Schwingquarze

Polierte Schwingquarze wurden für uns von der Firma Quarztech speziell hergestellt. Die Quarze wurden zuerst poliert und dann mit Gold bedampft.



**Abbildung 3.17:** AFM-Aufnahmen von verschiedenen Schwingquarzoberflächen. a) unpolierter Schwingquarz (Areal  $(70 \times 70) \mu m^2$ , maximale Höhe der Grauskala  $1,3 \mu m$ ), b) polierter Schwingquarz (Areal  $(14 \times 14) \mu m^2$ , maximale Höhe 90 nm), c) polierte Oberfläche mit Gold bedampft (Areal  $(1,4 \times 1,4) \mu m^2$ , maximale Höhe 49 nm), d) auf das Gold wurde zusätzlich Kupfer aufgedampft (Areal  $(1,4 \times 1,4) \mu m^2$ , maximale Höhe 34 nm).

Diese polykristallinen Oberflächen sind dadurch homogener und haben eine deutlich geringere Oberflächenrauigkeit von nur wenigen Nanometern. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 3.17 zeigen die Oberflächen eines polierten Quarzes. Die polierte Oberfläche b) (Scanbereich  $(14 \times 14) \mu\text{m}^2$ ) zeigt auch in fünffacher Vergrößerung im Verhältnis zum rauhen Quarz a) (Scanbereich  $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$ ) keine Unebenheiten. Erst bei 50facher Vergrößerung kann die Topographie des Substrates erkannt werden c) (Scanbereich  $(1,4 \times 1,4) \mu\text{m}^2$ ). Diese Oberfläche ist nur mit einem Goldfilm bedeckt. In Abb. 3.17d) wurde auf diesen Film Kupfer gedampft. Sowohl die Goldoberfläche, als auch die Kupferoberfläche zeigen Inseln mit einer durchschnittlichen Höhe von  $\sim 10$  nm und einem Durchmesser von  $\sim 150$  nm, was darauf schliessen läßt, daß das Kupfer lagenweise auf dem Gold aufwächst.

### 3.5 Dickenkalibrierung

Für die Messung von Massenänderungen wurden Schwingquarze eingesetzt. Diese haben eine charakteristische Eigenfrequenz, die bestimmt werden kann, indem man den Quarz in einem Schwingkreis zu Dickenschwingungen anregt. Die Resonanzfrequenz  $f_0$  des Quarzes ist dabei von der Dicke  $d_q$  abhängig und kann direkt berechnet werden:

$$f_0 = \frac{N}{d_q}$$

Die Frequenzkonstante  $N$  hängt dabei von der kristallographischen Richtung des Quarzschnittes ab. Üblicherweise wird ein sogenannter „AT-Schnitt“ verwendet, da dieser nur geringe Temperatureffekte zeigt [Hei46]. Die Frequenzkonstante ist in diesem Fall  $N = 1,67 \cdot 10^6$  Hz·mm [MaG70]. Die von uns eingesetzten Quarze hatten eine Resonanzfrequenz von 6 MHz und demnach eine Dicke von  $d_q = 0,278$  mm, was auch durch Nachmessen bestätigt werden konnte.

Der Frequenzänderung eines Schwingquarzes muß nun eine Massenänderung zugeordnet werden. Um diese beiden Größen miteinander zu korrelieren wurde die theoretische Frequenzänderung  $\Delta f$  bei veränderter Masse  $\Delta m_q$  berechnet.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d_q} = -\frac{\Delta m_q}{\rho_q \cdot A \cdot d_q}$$

mit  $A$ : Fläche des Quarzes und  $\rho_q = 2,65$  g/cm<sup>3</sup>: Dichte Quarz. Es macht keinen Unterschied, ob die zusätzliche Masse durch einen dickeren Quarz, oder ein Fremdmaterial mit gleicher Masse zustande kommt [Sau59]. Deshalb ist  $\Delta m_q = \rho_m \cdot A \cdot \Delta d$ , mit  $\rho_m$ : Dichte Fremdmaterial. Das führt zu folgender

Eichung für einen AT-Quarz mit einer Resonanzfrequenz von  $f_0=6$  MHz auf den Kupfer mit einer Dichte von  $\rho_m = 8,93 \text{ g/cm}^3$  aufgedampft wird:

$$\frac{\Delta f}{\Delta d} = -\frac{\rho_m \cdot N}{\rho_q \cdot d_q^2} = -\frac{8,93 \text{ g/cm}^3 \cdot 1,67 \cdot 10^6 \text{ Hz mm}}{2,65 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,278^2 \text{ mm}^2} = -72,8 \text{ Hz/nm}$$

Das bedeutet, daß sich beim Aufdampfen eines 1 nm dicken Kupferfilms auf die gesamte Quarzfläche mit einem Durchmesser von 14 mm die Frequenz des Schwingquarzes um 72,8 Hz verringert.

Der Eichfilm hatte jedoch nur einen Durchmesser von 2,85 mm. Ein 1 nm dicker Film mit diesem Durchmesser würde zu einer Frequenzänderung von

$$\frac{\pi \cdot (2,85 \text{ mm}/2)^2 \cdot 72,8 \text{ Hz/nm}}{\pi \cdot (14 \text{ mm}/2)^2} = 3 \text{ Hz}$$

führen.

Zusätzlich wurde eine experimentelle Dickenkalibrierung durchgeführt. Dazu wurde auf einen polierten Quarz ein Kupferfilm unter den üblichen Bedingungen gedampft (siehe Abschnitt 3.4.2). Vorher wurde jedoch über dem Quarz ein Draht gespannt. Der dadurch entstandenen Graben ist gut in Abbildung 3.18 zu erkennen. Dieser wurde dann mit einem Stylus [Den04] vermessen (Abb. 3.19) und damit die Höhe zu  $(65 \pm 3)$  nm bestimmt. Während des Aufdampfens hat sich die Frequenz des Quarzes um 344 Hz verringert. Ein 1 nm dicker Kupferfilm führt also zu einer Frequenzänderung von  $(5,3 \pm 0,3)$  Hz.

Der theoretische Wert und der experimentell ermittelte stimmen nicht miteinander überein. Dies kann eine Reihe von Gründen haben, z.B. gehen die theoretischen Rechnungen von einem auf den ganzen Quarz aufgedampften Film aus, wohingegen in unserem Fall nur ein Bruchteil bedampft wird, was zu einer nichtlinearen Änderung der Frequenz mit der Dicke führt [Sau59]. Zusätzlich kann eine asymmetrische Kontaktierung des Quarzes eine weitere Fehlerquelle sein. Im Folgenden wird der experimentell bestimmte Wert von  $(5,3 \pm 0,3)$  Hz/nm verwendet.

Diese Kalibrierung gilt jedoch nur für einen Kupferfleck mit der Fläche des Kalibrierfilms. Um diese auch auf andere Filme zu übertragen, muß zuerst die genaue Fläche des Kupferflecks bestimmt werden. Die Dimensionen des Aufdampfes und des Grabens wurden mithilfe eines Mikroskops und eines Mikrometerokulars, bei einer Vergrößerung von 1:3, vermessen. Wie man in der Abbildung 3.18 sieht, ist der Rand des Flecks nicht nur abge­schragt, sondern auch ungleichmäßig, was die Bestimmung des Durchmes­ser erschwert. Er wurde zu  $(2,91 \pm 0,02)$  mm ermittelt. Die Grabenfläche beträgt  $0,09 \text{ mm} \times 2,84 \text{ mm}$ . Um nun die tatsächliche Fläche zu bestimmen,

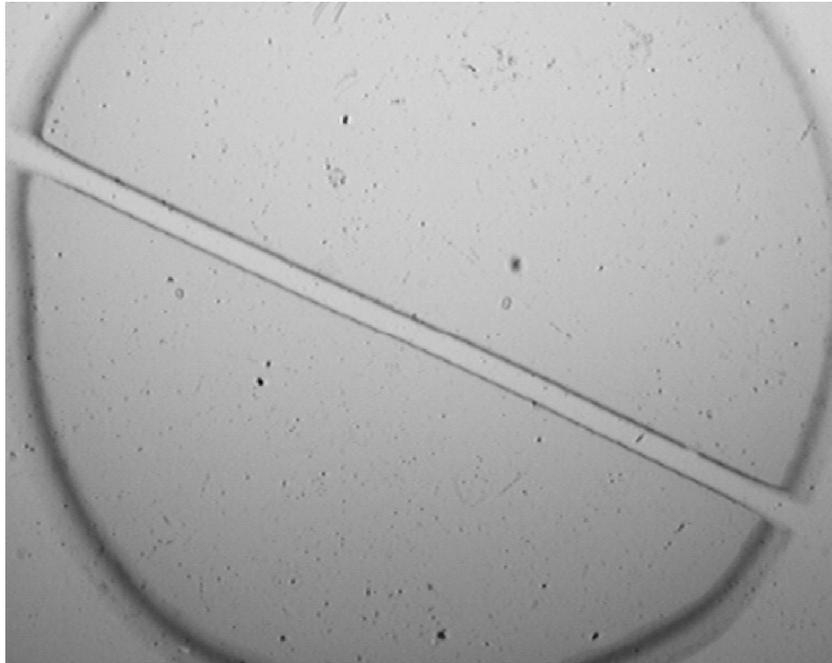


Abbildung 3.18: Mikroskopaufnahme des Kalibrierfilms mit Graben.

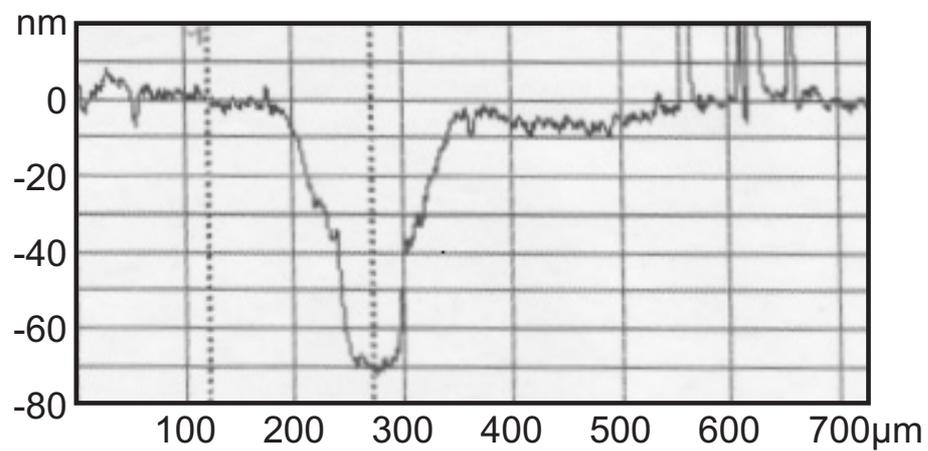


Abbildung 3.19: Stylus-Scan über den mittleren Teil des Kupferflecks mit Graben [Den04].

die das Kupfer auf dem Quarz einnimmt, muß die Grabenfläche von der Fläche des Aufdampfflecks abgezogen werden. Man errechnet die Fläche zu  $(6,38 \pm 0,05)\text{mm}^2$ .

Es erwies sich am praktischsten, die so ermittelte Fläche wieder in einen (effektiven) Durchmesser umzurechnen, den man zu  $(2,85 \pm 0,02)\text{mm}$  bestimmt. Alle im Folgenden vorgestellten Messungen und die dabei bestimmten Frequenzänderungen, bei denen mehrere Filme miteinander verglichen werden, sind auf diesen effektiven Durchmesser normiert.

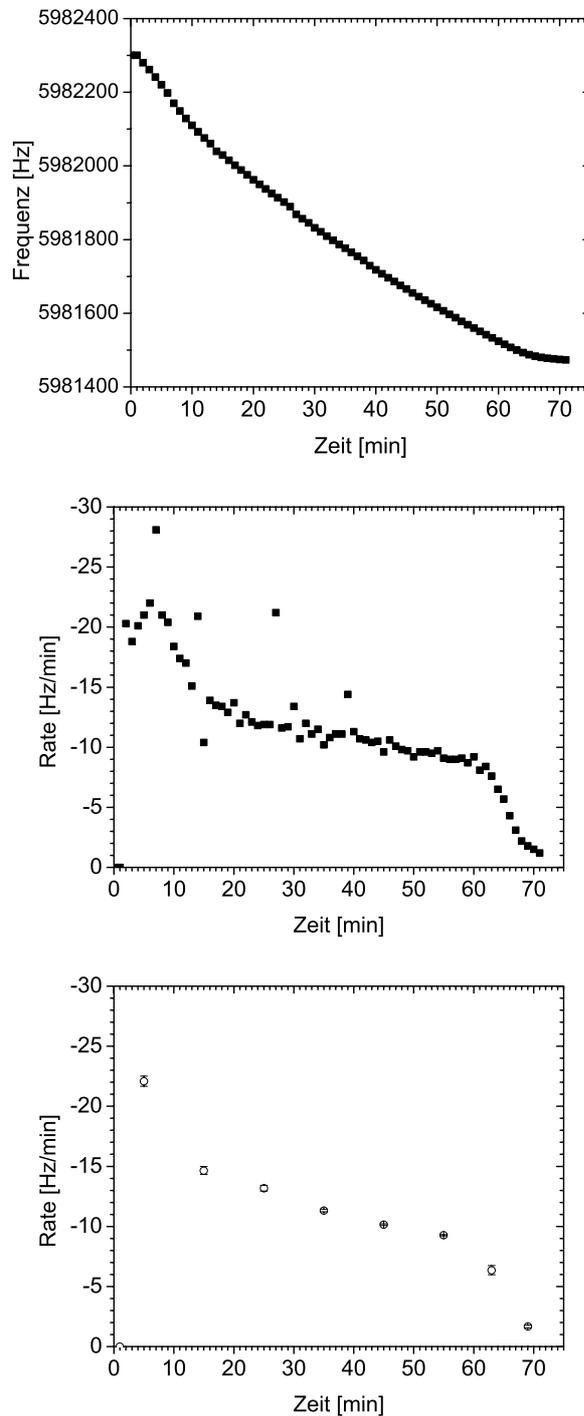
Da sich die Dichten von Kupfer und Kobalt nur geringfügig unterscheiden (Cu:  $8,93\text{g/cm}^3$ ; Co:  $8,90\text{g/cm}^3$ ) [GeV93], gilt diese Kalibrierung im Rahmen der Fehlergrenzen für beide Materialien.

Die Bildung von  $\text{CuCl}$  aus  $1\text{nm Cu}$ , würde einer Frequenzänderung von  $(3,0 \pm 0,2)\text{Hz}$  entsprechen, was man aus dem Massenverhältnis  $m_{\text{Cu}}/m_{\text{Cl}} = 63,55/35,45 = 1,79$  [Wea75] bestimmen kann. Im Falle von Kobalt und  $\text{CoCl}$ , wäre diese Frequenzänderung  $(3,2 \pm 0,2)\text{Hz}$  (Massenverhältnis  $m_{\text{Co}}/m_{\text{Cl}} = 58,93/35,45 = 1,66$ ). Für die zweiwertigen Chloride  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  wäre die Frequenzänderung jeweils das Doppelte.

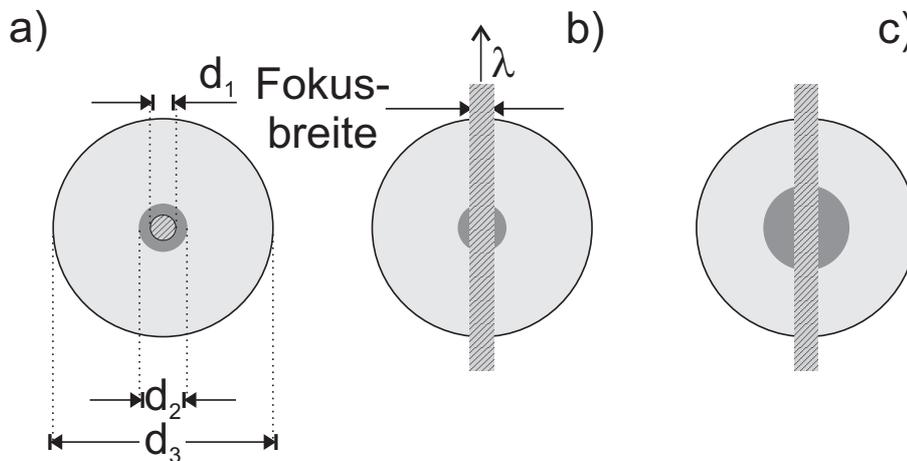
### 3.6 Methodik der Frequenzdatenanalyse

Ein Großteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Reaktionsraten, welche über den Materialumsatz während der Reaktionszeit ermittelt werden. Zur Berechnung der Raten werden die Schwingquarz-Frequenzen nach der Zeit abgeleitet, wobei die Frequenzänderungen – nach der Dickenkalibrierung (Abschnitt 3.5) – direkt in Filmdicken bzw. in einen Massenumsatz umgerechnet werden können.

Die Frequenzdatenauswertung wurde durch die elektronische Auflösungsgrenze von  $0,1\text{Hz}$  (Quarzfrequenz  $6\text{MHz}$ ) erschwert. Da Reaktionsraten auftreten, die häufig einer Frequenzänderung von weniger als  $0,1\text{Hz/min}$  entsprechen, mußte eine Methode gefunden werden um diese zu ermitteln. Zum einen erhöht dies die Länge der Meßzeit pro Meßpunkt. Zum anderen können die diskreten Frequenzwerte nicht direkt numerisch differenziert werden, um die Raten zu erhalten. Je nach Messung kamen deshalb verschiedene Auswertetechniken zum Einsatz. Wurde eine Reaktion ohne Änderung der Parameter über längere Zeit beobachtet, so konnte die Rate über die Steigung der Kurve mithilfe einer linearen Regression bestimmt werden. Bei einer kontinuierlichen Messung, z.B. bei Aufnahme eines wellenlängenabhängigen Spektrums, kann man ebenso stückweise die Rate manuell bestimmen. In diesem Fall ist es jedoch häufig besser durch eine Mittelung der Daten über 100 bis 200 Punkte (je nach Rate 2 bis 3 Stufen à  $0,1\text{Hz}$ ; Meßpunkte alle  $3\text{s}$ )



**Abbildung 3.20:** Oben: Gemessener Frequenzverlauf einer Ätzung; Mitte: Rate ( $\Delta\text{Frequenz}/\Delta\text{Zeit}$ ) pro Meßpunkt; Unten: mittlere Rate aus der Steigung in Abschnitten von  $\sim 10$  min.



**Abbildung 3.21:** a) Fokus der nullten Ordnung mit Durchmesser  $d_1$ , auf Kupferfleck ( $d_2$ ), auf Quarz ( $d_3$ ); b) dispergiertes Licht; c) dispergiertes Licht auf größerem Kupferfleck.

einen stetigen Datensatz zu erzeugen, der danach durch ein Differentiationsprogramm abgeleitet werden kann. Beispielhaft ist in Abbildung 3.20 der Frequenzverlauf einer Ätzung und der daraus berechneten Rate dargestellt. In der mittleren Graphik wurde die Rate ( $\Delta\text{Frequenz}/\Delta\text{Zeit}$ ) pro Meßpunkt berechnet (und nicht gemittelt, da nur ein Datenpunkt pro Minute vorlag), wohingegen im unteren Graph die mittlere Rate aus der Steigung in Abschnitten von  $\sim 10$  min bestimmt wurde. Mit beiden Methoden erhält man nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ das gleiche Ergebnis.

Schließlich muß man noch die Ratenbeiträge der diversen Reaktionen voneinander trennen können. Um zwischen Dunkelrate und lichtinduzierter Rate zu unterscheiden, kann man – trivialerweise – das Licht ein- und ausschalten. Um zwischen selektiver und unselektiver, lichtinduzierter Reaktion zu unterscheiden, gibt es mehrere Möglichkeiten. Durch Variation der Größe des Aufdampfflecks kann beeinflusst werden, ob das gesamte Material direkt belichtet wird (selektiv), oder ob Regionen nur durch in der Gasphase angeregte Teilchen erreicht werden können (unselektiv). In Abbildung 3.21 sind typische Größenverhältnisse von Aufdampffleck zu Fokus (a) und dispergiertem Licht (b & c) auf einem Quarz schematisch dargestellt. Der Durchmesser  $d_1$  der nullten Ordnung des 3m-NIM-1 lag typischerweise bei  $\sim 0,5$  mm, wohingegen der Substratfleck zwischen  $d_2 = 1,5$  mm und 3 mm variierte. Bei dispergiertem Licht bleibt die Breite des belichteten Bereiches die gleiche, jedoch liegt in vertikaler Richtung die Wellenlängenverteilung mit einer Dispersion von  $0,6$  nm/mm (600er Gitter).

Sind Aufdampffleck und Lichtfleck vergleichbar groß, so haben Dunkelreaktion, lichtinduzierte selektive und unselektive Reaktionen den gleichen Reaktionsbereich (Abb. 3.21 b). Ist der Lichtfleck deutlich kleiner, als der Aufdampffleck (Abb. 3.21 c), überwiegt hingegen der unselektive Bereich, jedoch ist auch die Dunkelrate stärker. Alternativ und deutlich einfacher zu realisieren, sind zwei Vergleichsmessungen, in denen einmal das Licht auf den Aufdampffleck trifft (selektiv) und einmal daneben (unselektiv). Dies setzt allerdings einen stabilen Gitterantrieb voraus.