

Kapitel 4

Das System Cu/Cl₂

Ein großer Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse der Ätzreaktion von Kupfer mit Chlor. Ursprünglich wurde dieses System gewählt, da es ausführlich von H. Raaf [Raa00] untersucht worden war und damit ideal für Anschlußmessungen für den neuen Meßaufbau hätte sein sollen. Wie sich herausstellte, war es schwierig, reproduzierbare Daten zu erhalten. Insbesondere die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Präparation der Proben spielte dabei eine entscheidende Rolle und wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit detailliert untersucht. Dieses grundlegende Problem macht deutlich, wie wichtig eine Probenpräparation im UHV ist und welche großen Vorteile eine Parameteranalyse an ein und derselben Probe bietet. Solche Messungen werden im folgenden Kapitel vorgestellt. Der neue Schwingquarzmeßaufbau ermöglichte es außerdem auch, zeitabhängige Phänomene bei der Ätzreaktion zu messen und zu analysieren. Zuerst werden die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der Dunkelreaktion, also der Reaktion ohne Lichteinfluß, vorgestellt und im Anschluß die lichtinduzierten Messungen. Eine detaillierte Interpretation und Diskussion der Messungen ist im Kapitel 6 zu finden.

4.1 Dunkelreaktion

Kupfer und Chlor reagieren zu Kupferchlorid. Diese Reaktion ist abhängig von einer Vielzahl von Parametern: Druck, Temperatur, Rauigkeit der Oberfläche und insbesondere die Reinheit der Probe und des Gases bestimmen die Reaktionsrate. Das Verständnis dieser grundlegenden Zusammenhänge ist essentiell, möchte man lichtinduzierte Reaktionen analysieren. Prinzipiell wurden zwei verschiedene Probenarten verwendet und deren Dunkelreaktion untersucht: Polierte Kupferplättchen und Kupferfilme auf Schwingquarzen,

wobei die Quarze noch nach „oxidarmer“ und „oxidreicher“ Präparation (siehe Abschnitt 3.4) unterschieden werden.

4.1.1 Polierte Kupferplättchen

Die Dunkelreaktion von Kupfer mit Chlor wurde schon früh detailliert untersucht [SC86a, SC86b]. Starke Dunkelraten wurden jedoch erst bei Chlorpartialdrücken von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar beobachtet [SC86a]. In späteren Messungen an polierten Kupferplättchen [Raa00] wurde gefunden, daß man die in den Experimenten verwendeten Parameter so optimieren kann, daß die lichtinduzierte selektive Reaktion bevorzugt stattfindet. Dies erreicht man, indem man den Chlorpartialdruck kleiner 10^{-3} mbar wählt, um die Dunkelreaktion zu minimieren und kleiner 10^{-5} mbar, um die lichtinduzierte unselektive Reaktion zu minimieren (Definitionen von „selektiv“ und „unselektiv“ sind in Kapitel 1 nachzulesen).

Generell wurde in den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen die Chlorkonzentration typischerweise zu 1:10000 ($\text{Cl}_2:\text{Ar}$) und der Druck in der Ätzzelle zu 0,2 mbar gewählt, was einem Chlorpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar entspricht. Bei den Ätzungen an den Kupferplättchen war durch die gewählten Parameter die Dunkelreaktion – wie zu erwarten – so stark unterdrückt, daß die Produkthöhen in den meisten Fällen kleiner als das Auflösungsvermögen des AFM (<1 nm) waren. Um solch geringe Raten dennoch prinzipiell vermessen zu können, muß das nicht triviale Problem gelöst werden, daß bei der Ätzung ein Teil der Kupferoberfläche vom Gas durch eine Blende geschützt werden muß, ohne die Oberfläche durch z.B. den Anpressdruck zu verändern. Ein geeignetes Blendenmaterial ist Teflon, da es Chlor gegenüber inert ist und weich genug, um Kratzer zu vermeiden. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, daß die optische Kontrolle der Oberfläche mit bloßem Auge eine gute Methode ist, um zu erkennen, ob eine Reaktion überhaupt stattgefunden hat. Ein hauchdünner Kupferchloridfilm auf der Probe läßt diese sofort matter erscheinen.

Da die Kupferplättchen an Luft poliert und gelagert werden, ist anzunehmen, daß dies zu Kontaminationen der Kupferoberfläche führt. Zur Analyse dieser Verunreinigungen wurden geätzte Kupferplättchen mittels Augerelektronen Spektroskopie (AES) untersucht. In der Abbildung 4.1 (oben) ist ein typisches Augerspektrum von Kupfer, mit den LMM-Übergängen zu sehen. Die Hauptverunreinigungen einer geätzten Probe sind im unteren Augerspektrum zu erkennen. Neben Chlor (Cl) sind sowohl Kohlenstoff (C) bei 272 eV und Sauerstoff (O) bei 510 eV deutlich zu identifizieren. Darüberhinaus ist eine schwache MNN-Kupfer-Linie bei 61 eV zu erkennen, was – aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit dieser niederenergetischen

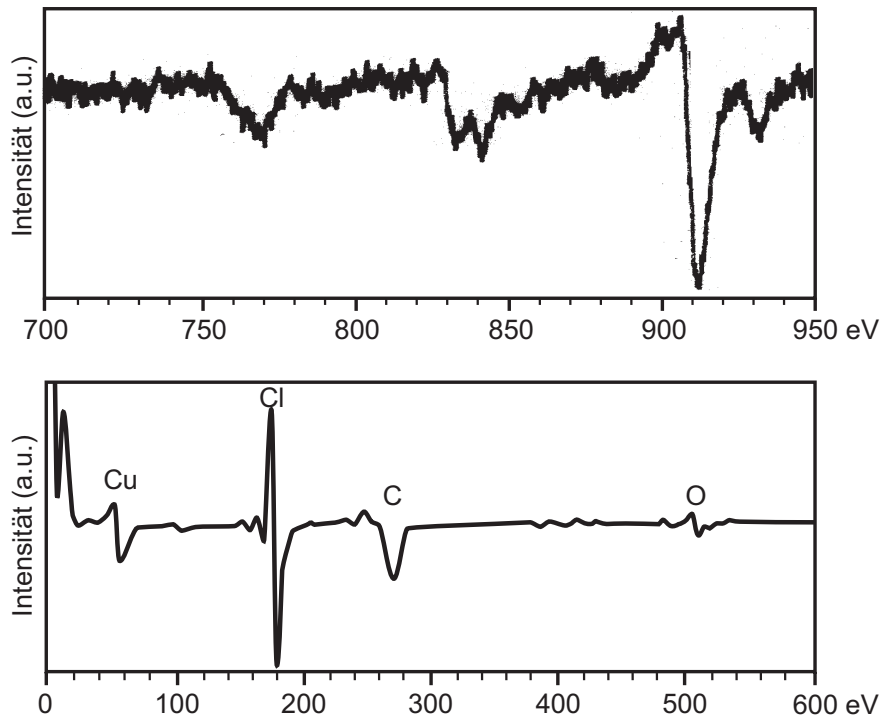


Abbildung 4.1: Oben: Augerspektrum eines Kupferplättchens. Unten: geglättetes Augerspektrum eines geätzten Kupferplättchens.

Linien – darauf schließen läßt, daß sich noch Kupfer an der Oberfläche befindet. Der Kohlenstoff-Peak ist wahrscheinlich auf Wachsverunreinigungen (siehe Abschnitt 3.4.1) vom Poliervorgang zurückzuführen.

4.1.2 Schwingquarze

Um die Ätzzraten während den Messungen beobachten zu können, wurde ein Schwingquarzaufbau sowohl in die Laborapparatur, als auch in den BESSY-Aufbau integriert (siehe Abschnitt 2.3.2). Durch die unmittelbare Messung der Ätzzrate mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden konnten Effekte gemessen werden, die zuvor nicht beobachtbar waren. Zum Beispiel werden Änderungen der Rate während einer Ätzung durch die Analyse der Kupferplättchen nicht erkannt, da hierbei über die gesamte Ätzzeit gemittelt wird. Die Auflösung der Frequenzmessungen ist zudem so hoch, daß Reaktionsraten gemessen werden können, die für das AFM nur nicht auflösbare Produkthöhen ergeben hätten. Dies war insbesondere für die Untersuchung der Dunkelrate hilfreich. An einer einzigen Probe kann somit eine komplette Parameter-Abhängigkeit bestimmt werden. Auch mehrmalige Wiederholun-

gen von Meßpunkten an demselben Kupferfilm sind möglich.

Das Kupfer wurden in der Analysechamber mit Hilfe eines Verdampfers auf die Schwingquarze gedampft (siehe Abschnitt 3.4.2). Es wurden unpolierte und polierte Quarze als Substrate verwendet. Wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, hat die Präparation der Filme, einen großen Einfluß auf die Reaktionsraten. Die Experimente werden deshalb getrennt nach Präparation mit „geringem Oxydanteil“ und „hohem Oxydanteil“ vorgestellt.

Kupfer – Präparation „hoher Oxydanteil“

Die gemessene Dunkelrate der Kupferfilme auf den Schwingquarzen war grundsätzlich höher, als die der polierten Kupferplättchen. Um diesen Effekt zu verstehen, wurde eine systematische Untersuchung der Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Präparation und der Vorgeschichte der Filme durchgeführt.

Ein hoher Oxydanteil im Kupfer kommt zustande, wenn das aufzudampfende Material lange Luftkontakt hatte. Das gilt sowohl für das Material, was in den Verdampfertigel gefüllt wird, als auch für das Kupfer, das schon im Tigel geschmolzen war. Da ein Tempervorgang diese Situation nicht ausreichend verbessert, muß man davon ausgehen, daß die meisten der untersuchten Kupferfilme einen gewissen Anteil an Kupferoxid haben. Eine aussagekräftige Untersuchung der Kupferfilme auf den Schwingquarzen mittels AES konnte nicht durchgeführt werden, da kein *in situ* Transfer von der Ätzzelle oder der Präparationschamber in die AES-Kammer möglich war.

In Abbildung 4.2 ist eine Messung an einem Kupferfilm mit hohem Oxydanteil gezeigt. Man sieht, daß die Frequenz des Schwingquarzes zunächst konstant ist. Läßt man Chlor durch Öffnen des Ventils in die Ätzzelle, beginnt sofort die Reaktion des Chlors mit dem Kupfer: Die Frequenz nimmt ab – der Quarz wird schwerer – Chlor adsorbiert und reagiert. Bei dieser Ätzung wurde Chlor mit Argon im Verhältnis 1:10000 verdünnt, der Druck in der Ätzzelle lag bei 0,2 mbar, was dem in dieser Arbeit üblichen Chlorpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar entspricht. Der gleiche Versuch mit reinem Argon führt – wie erwartet – zu keiner Frequenzänderung, also keiner Reaktion (nicht gezeigt). Im Gegensatz zu den Kupferplättchen ist bei den Filmen eine Dunkelrate deutlich zu sehen. Die Frequenzänderung von 100 Hz korreliert mit einer Reaktion von etwa 30 nm Kupfer zu Kupferchlorid (CuCl).

Da im Folgenden die Ätzzraten der Dunkelreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen untersucht werden sollen, ist zunächst auszuschließen, daß die Reaktionsrate von weiteren Parametern, wie z.B. Chlornachschub, verfälscht wird. Die eingestellte Chlorkonzentration könnte bei zu geringem Nachschub durch den Verbrauch bei der Reaktion reduziert werden.

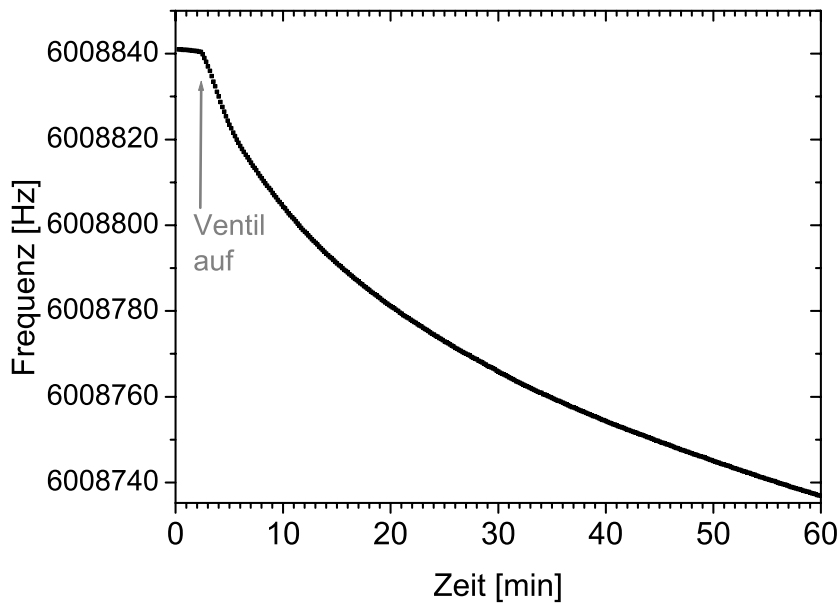


Abbildung 4.2: Start der Dunkelreaktion durch Öffnen des Gasventils. Cl₂:Ar, 1:10000; Druck(Ätzzelle)=0,2 mbar.

Dies wurde über eine Variation des Drucks überprüft, der bei gleichbleibendem Gasfluß im Wesentlichen die Verweildauer des Gases in der Ätzzelle bestimmt. Für die am häufigsten verwendeten Parameter, nämlich einem Druckbereich von 0,2 bis 1,2 mbar und einer Gaskonzentration von 1:10000 (Cl₂:Ar), ist diese Abhängigkeit in Abbildung 4.3 dargestellt. Wie zu sehen, erhöht sich die Ätzrate, also die Frequenzänderung pro Zeit, linear mit zunehmendem Druck, ohne zu sättigen. Selbst bei einem sechsfach höheren Ätzzellendruck, mit sechsfach höheren Reaktionsraten im Vergleich zu den Standardbedingungen, ist noch ausreichend Chlorgas für die Reaktion vorhanden.

Während einer Messung ist es weiterhin sehr wichtig, daß sich der Gasfluß nicht ändert, also die Teilchenzahl, die pro Zeiteinheit durch die Ätzzelle gepumpt wird, konstant bleibt. Analysen können nur deshalb so genau durchgeführt werden, da der Massenflußregler bei veränderten Druckverhältnissen automatisch ein integriertes Ventil regelt und damit den Durchfluß konstant hält. Daß ein veränderter Gasfluß die Rate tatsächlich beeinflussen kann, sieht man in Abbildung 4.4. Da man bei Erhöhung des Durchflusses den Druck in der Ätzzelle manuell nachregeln muß und dieser sehr sensibel auf die Rate wirkt (Abb. 4.3), ist solch eine Messung im Vergleich zur Druckabhängigkeit deutlich fehleranfälliger. Die Fehlerbalken entsprechen der Druckvariation beim Einstellen der Parameter. Der Druck in der Ätzzelle lag

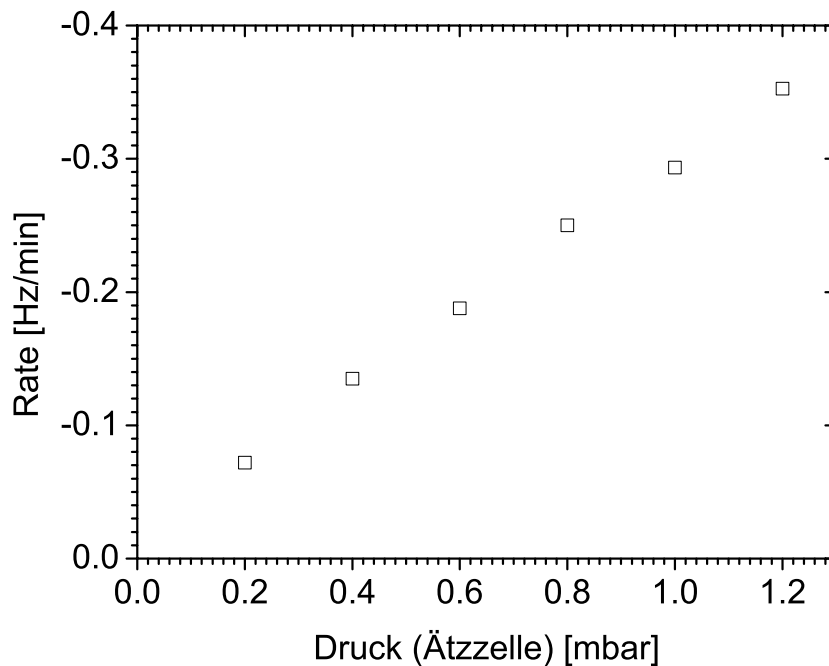


Abbildung 4.3: Rate der Dunkelreaktion in Abhängigkeit vom Druck in der Ätzzelle. $\text{Cl}_2:\text{Ar}$, 1:10000.

mit $(0,60 \pm 0,01)$ mbar deutlich oberhalb der üblichen 0,2 mbar, wobei das Ätzwasser eine typische Konzentration von 1:10000 ($\text{Cl}_2:\text{Ar}$) hatte. Die Reaktionsrate nimmt mit höher werdendem Fluß anfänglich zu und sättigt ab etwa 3 sccm. Dies läßt darauf schließen, daß die zu diesem Druck gehörige Verweildauer in der Ätzzelle so lang ist, daß für niedrige Gasflüsse nicht ausreichend Chlor für eine vollständige Reaktion zur Verfügung steht. Wenn ausreichend Chlor vorhanden ist, wird die Rate unabhängig vom Fluß sein, wie es im Sättigungsbereich der Fall ist.

Die üblicherweise verwendeten Parameter von Druck und Fluß liegen im Sättigungsbereich und stellen sicher, daß genügend Gasnachschub in der Ätzzelle vorhanden ist.

Kupfer – Präparation „niedriger Oxydanteil“

Bei den Kupferfilmen mit niedrigem Oxydanteil sind im Vergleich zu den oxydreichen Filmen deutlich höhere Reaktionsraten beobachtet worden.

In Abbildung 4.5 ist der Frequenzverlauf während der Ätzung von mehreren Filmen unterschiedlicher Dicke dargestellt. Da jeder Quarz eine andere Grundfrequenz hat, ist zur Vergleichbarkeit in der Darstellung die Frequenzänderung Δ Frequenz ab Öffnen der Gasventile aufgetragen. Die Film-

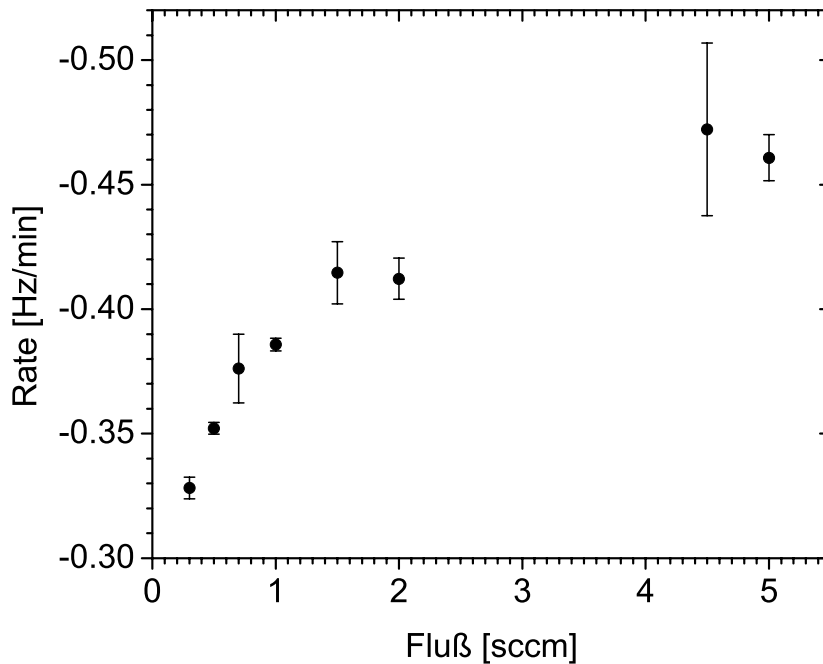


Abbildung 4.4: Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Gasfluß durch die Ätzzelle bei konstantem Druck. Cl₂:Ar, 1:10000; Druck(Ätzzelle): (0,60±0,01) mbar.

dicke wurde mithilfe der Dickenkalibrierung (Abschnitt 3.5) berechnet und die Frequenzänderung mit dem Durchmesser des jeweiligen Aufdampfфлекts normiert. Der Punkt, an dem die Rate schlagartig abnimmt, wird im Folgenden als „Knick“ bezeichnet. Die gezeigten Filme haben den geringsten Oxydanteil (hohe Aufdampftrate, gereinigtes Verdampfgut). Sie reagieren mit extrem hohen Raten (weit über 100 Hz/min) bis zu einem Knick, an dem die Rate plötzlich auf ca. 0,2 Hz/min zurückgeht. Es ist hervorzuheben, daß solch hohe Reaktionsraten von > 100 Hz/min bei diesen Ätzparametern bisher noch nicht beobachtet wurden, sondern erst bei um Größenordnungen höheren Chlor-Partialdrücken [SC86a].

Der Frequenzsprung A in Abbildung 4.5 und damit das Niveau, auf das die Frequenz mit dieser hohen Rate fällt, ist der ursprünglichen Dicke direkt proportional, wie Abbildung 4.6 zeigt. Der Frequenzsprung A wurde dabei von dem Beginn der Dunkelreaktion bis zum jeweiligen Plateau (Abb. 4.5) berechnet. Aus der Steigung in Abbildung 4.6, von A gegen die Schichtdicke, von $(-3,42 \pm 0,27)$ Hz/nm kann man ermitteln, daß die Massenzunahme im Sprung A etwa $2/3$, nämlich $(62 \pm 5)\%$ der aufgedampften Kupferfilmdicke D entspricht. Die Tatsache, daß dieser Prozentsatz unabhängig von der ursprünglichen Filmdicke ist, schließt aus, daß es sich hierbei um einen Ober-

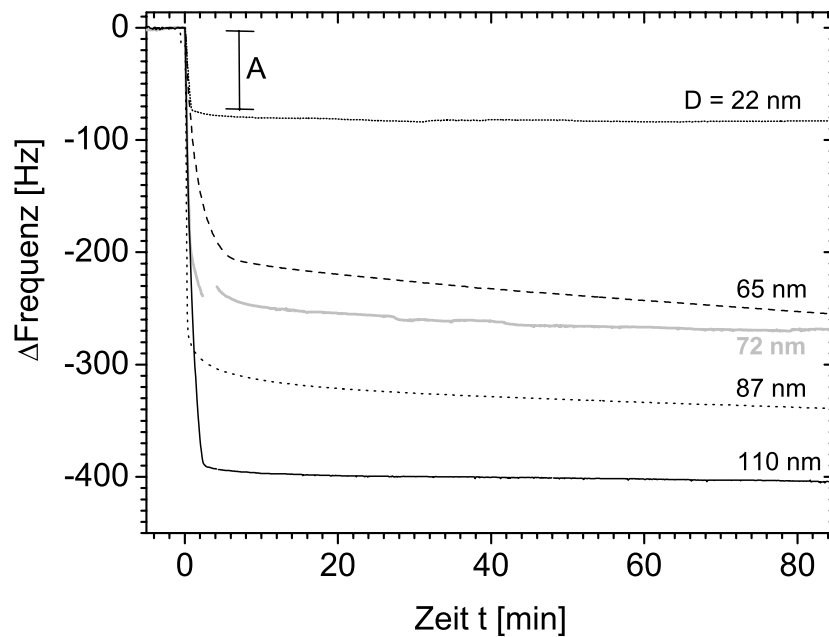


Abbildung 4.5: Dunkelrate von oxydarm präparierten Kupferfilmen mit unterschiedlichen Dicken. Bemerkenswert ist die extrem hohe Reaktionsrate in den ersten Minuten.

flächeneffekt wie z.B. limitierende Diffusion oder Passivierung handelt. Vielmehr scheint es ein erster Reaktionsschritt zu sein, der den gesamten Film umwandelt; die deutlich geringeren Raten nach dem Knick gehören dann zu einem weiteren Reaktionsschritt, der wesentlich langsamer verläuft (siehe Kapitel 6). Der in Abbildung 4.5 grau dargestellte Kupferfilm ($D = 72$ nm) war auf einem Quarz präpariert worden, dessen Kontaktierung nicht stabil war. Das führte zu Frequenzsprüngen während der Messung (z.B. bei Minute 5), wodurch auch die Frequenzänderung beim Aufdampfen nicht bestimmt werden konnte. Die mit 72 nm angegebene Filmstärke konnte mit Hilfe von Abbildung 4.6 zugeordnet werden.

Während die Frequenzänderung A bis zum Knick nur durch die Filmstärke D bestimmt wird, ist die Ätzrate $R = \Delta\text{Frequenz}/\Delta t$ bis zum Knick durch die Aufdampfrate des Films beeinflusst (Abb. 4.7). Werden die Filme mit hoher Rate, also mit geringer Verunreinigung hergestellt, so ist die anfängliche Reaktionsrate $R_{1.\text{min}}$ (über die erste Minute gemittelte Rate) extrem hoch. Bei kleiner werdenden Aufdampfraten, also bei zunehmender Kontamination der Filme durch das Restgas, stellt sich diesbezüglich aber eine Sättigung ein. Die höchste $R_{1.\text{min}}$ in der Abbildung wurde an einem Film auf einem rauhen Quarz gemessen. Die so präparierten Filme haben generell

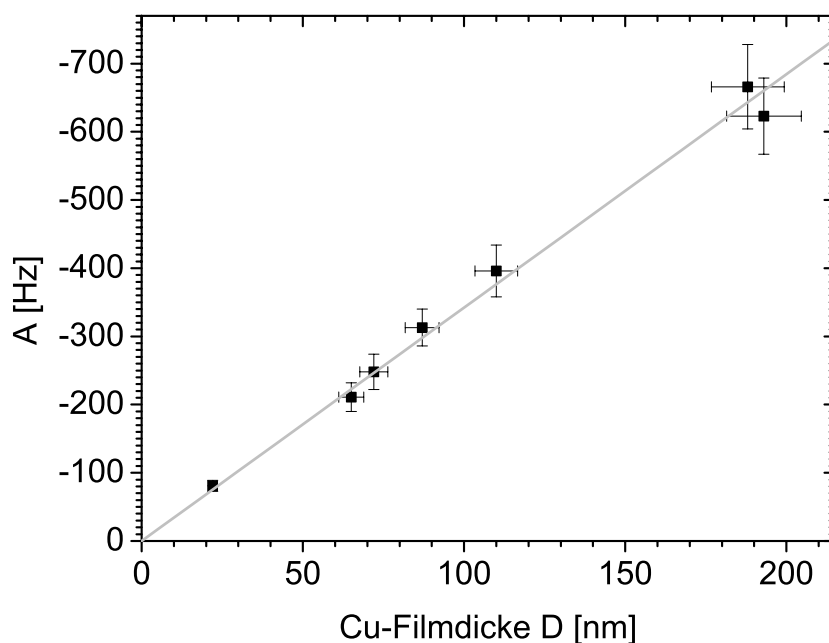


Abbildung 4.6: Frequenzänderung A bis zum Knick, in Abhängigkeit von der aufgedampften Filmstärke D . Mit linearer Regression wurde die Steigung zu $(-3,42 \pm 0,27)$ Hz/nm ermittelt.

eine höhere Dunkelrate, weshalb der Verlauf nur qualitativ bewertet werden kann. Offensichtlich nimmt mit zunehmender Präparationszeit die Verunreinigung der Kupferfilme zu, wodurch die Dunkelreaktion gehemmt wird. Allerdings scheint sich ab einer gewissen Präparationszeit die Dunkelrate nicht mehr weiter zu verändern, was darauf schließen läßt, daß eine weitere Verschlechterung der Filmqualität, in Bezug auf Reinheit und Rauigkeit, die Dunkelreaktion nicht weiter hemmt.

Weitere Messungen sollten nun zeigen, wie stark der Luftkontakt Einfluß auf die Dunkelreaktion hat. Dazu wurden Kupferfilme im Vakuum präpariert und dann für eine definierte Zeitdauer Luft ausgesetzt. In Tabelle 4.1 sind exemplarisch Ätzraten für verschiedene Proben zusammengefaßt. Vergleicht man die Ätzraten in der ersten Minute ($R_{1. \text{min}}$) und die Raten gemittelt bis zum Knick (R_{Knick}) für raue und für polierte Substrate, fällt auf, daß raue eine deutlich höhere Anfangsrate haben, diese aber schon bei kurzem Luftkontakt auf einen Wert vergleichbar den polierten Quarzen fällt. Auch nur kurzes Belüften führt zu einer starken Reduzierung der anfänglichen Reaktionsraten um Größenordnungen. Längeres Belüften reduziert diese noch weiter, jedoch in geringerem Maße. Die oxydreich präparierten Kupferfilme haben Anfangsraten, die vergleichbar mit den über mehrere Tage belüfteten

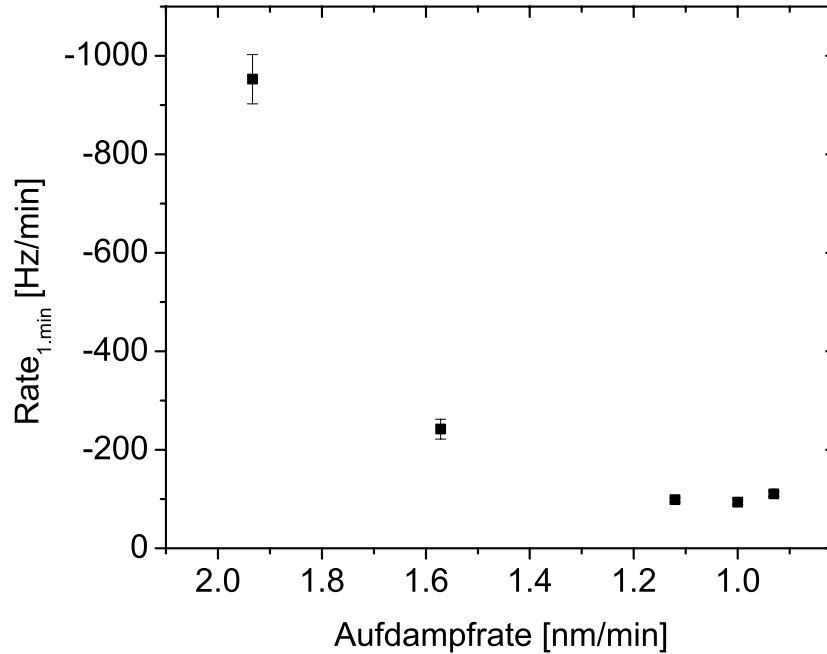


Abbildung 4.7: Zusammenhang von der Ätzrate in der 1. Minute und der Aufdampfrate.

| Substrat | Präparation | $R_{1.min}$ | R_{Knick} | R_{Ende} |
|--------------|------------------|-------------|-------------|------------|
| rauher Quarz | oxydarm präp. | 953 | 207 | 0,3 |
| rauher Quarz | ~10 min an Luft* | 21,0 | 13,8 | 0,5 |
| pol. Quarz | oxydarm präp. | 261 | 148 | 0,2 |
| pol. Quarz | ~10 min an Luft* | 32,5 | 14,3 | 0,1 |
| pol. Quarz | 30 min an Luft | 44,8 | 4,9 | 0,5 |
| pol. Quarz | 45 min an Luft | 18,7 | 2,6 | 0,2 |
| pol. Quarz | 36 Tage an Luft | 7,3 | 4,9** | 0,4 |
| pol. Quarz | 62 Tage an Luft | 3,1 | 1,1** | 0,1 |

Tabelle 4.1: Diverse Raten der Dunkelreaktion in [Hz/min] auf rauhen und polierten Schwingquarzen. *Bei diesen Filmen wurde auch die Ätzzelle belüftet. **Die Anfangsraten waren so gering, daß kein Knick erkennbar war.

Filmen sind. Während die Abnahme der Ätzzraten der Dunkelreaktion mit der Dauer des Luftkontakts der Proben vor der Ätzung signifikant ist, sind die Raten gegen Ende der Reaktion (R_{Ende}) nicht meßbar davon beeinflusst.

Die vorstehenden Untersuchungen, die durch den neuen Schwingquarzaufbau ermöglicht wurden, zeigen, daß die Dunkelrate von einer Vielzahl von Parametern abhängt. So sind nicht nur Gasfluß und -druck entscheidende, voneinander abhängige Faktoren, sondern insbesondere auch die Filmqualität selbst. Bei den an Luft präparierten Kupferplättchen ist die anfänglich extrem hohe Reaktionsrate, wie sie an den *in situ* präparierten Kupferfilmen erstmalig beobachtet wurde, fast vollständig unterdrückt. Diese Unterdrückung ist allerdings eine wichtige Voraussetzung, um lichtinduzierte Reaktionen gut beobachten zu können.

4.2 Lichtinduzierte Reaktionen

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Messungen zu den Dunkelraten vorgestellt wurden, soll im nächsten Abschnitt der Einfluß von Licht auf die Reaktion untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Wellenlängenabhängigkeit, da nur über diese gezielt die Art der Reaktion (selektiv – unselektiv) ausgewählt werden kann. Es kamen zwei verschiedene Lichtquellen zum Einsatz: Im Labor wird eine Deuteriumlampe verwendet und bei BESSY II das wellenlängenvariable Synchrotronlicht. (Charakterisiert wurden die Lichtquellen in Abschnitt 3.1.)

4.2.1 Deuteriumlampe

Die Deuteriumlampe diente dazu, Proben mit Weißlicht im Bereich des VUV (150–500 nm) zu ätzen. Dabei konnten grundlegende Ätzbedingungen getestet und eine Reproduzierbarkeit der Ätzungen erreicht werden. In der Laborapparatur wurden sowohl polierte Kupferplättchen, als auch Kupferfilme auf Schwingquarzen verwendet.

Für Erstere wird jeweils ein poliertes Kupferplättchen, auf das ein Nickelnetz befestigt wurde, in der Ätzzelle montiert und belichtet, während es Chlorgas ausgesetzt ist. Auf diese Weise kann man anhand von Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop und Tiefenanalysen des AFM, die Verteilung bzw. Höhe der Reaktionsprodukte bestimmen. So kann auch Form und Intensitätsverteilung des Fokus analysiert werden.

Abbildung 4.8 zeigt zwei Fotografien eines so geätzten Kupferplättchens, die mit Hilfe eines Mikroskops aufgenommen wurden. Die Probe wurde mit einem Nickel-Netz mit einer Gitterkonstante von $50 \mu\text{m}$ und Stegbrei-

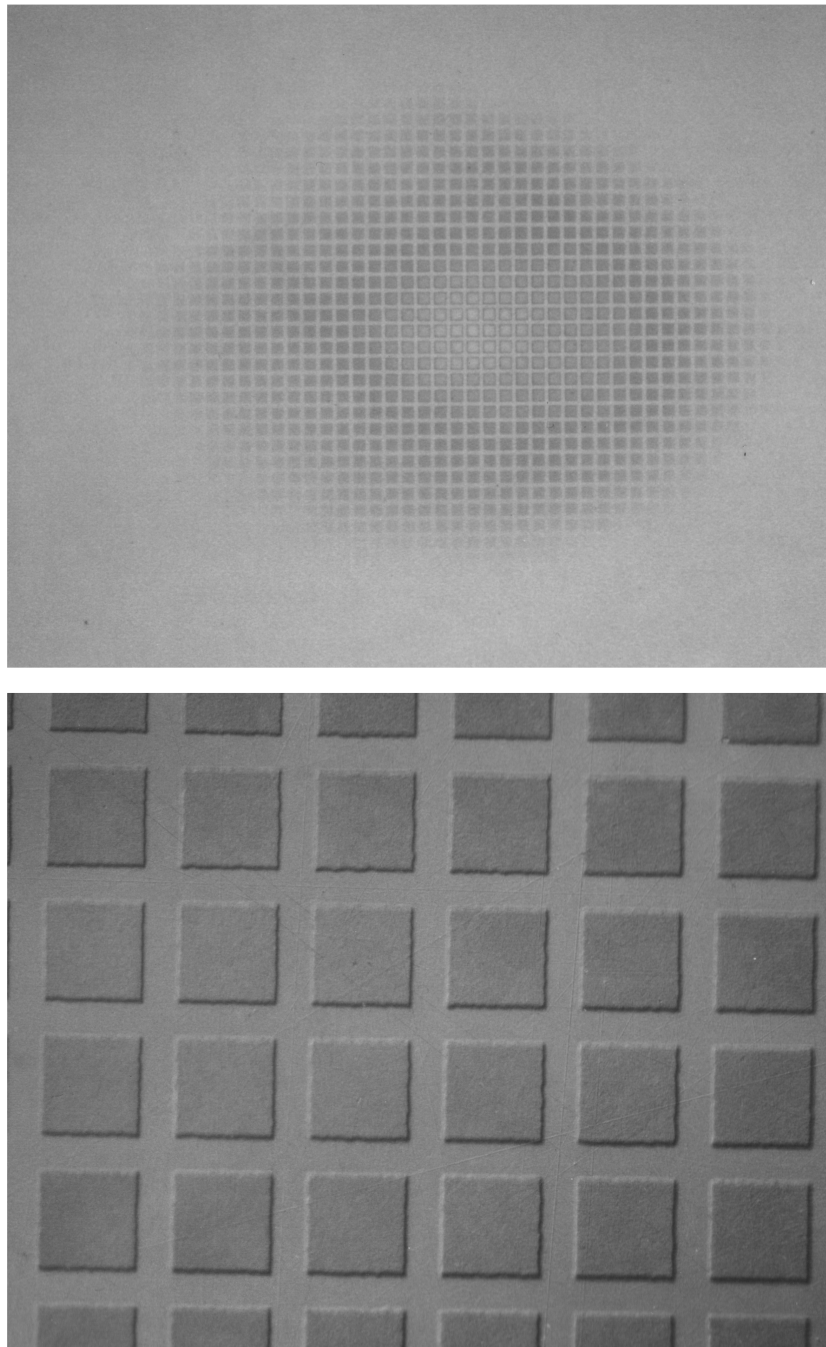


Abbildung 4.8: Mikroskopaufnahmen einer typischen Ätzung eines Kupferplättchens mit Chlor nach Belichtung mit einer D₂-Lampe. Oben: Überblick des Ätzflecks, unten: Ausschnitt. Die Quadrate haben eine Gitterkonstante von 50 μm , entsprechend der Abschattungsmaske.

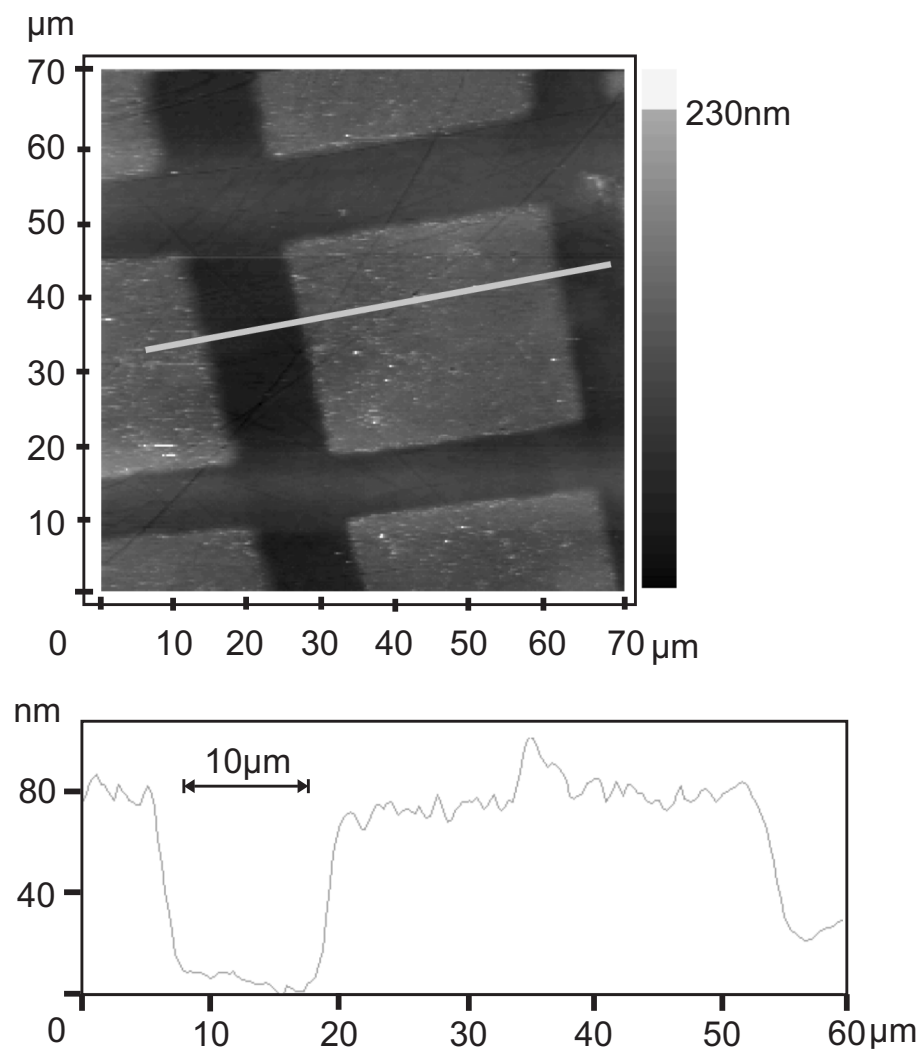


Abbildung 4.9: AFM-Aufnahme einer Ätzung mit Netz (Stegbreite 10 μm). In dem oberen Bild ist der Bereich markiert, der unten als Höhenprofil (Linescan) zu sehen ist.

| Quarz# | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Menge Cu durch Aufdampfen [Hz] | 4198 | 3719 | 1452 | 3725 |
| Menge Cl beim Ätzen [Hz] | 2458 | 2106 | 8344 | 2150 |
| errechnetes Verhältnis von Cu:Cl | 1:1,05 | 1:1,01 | 1:1,03 | 1:1,03 |
| Belichtungsdauer | 33% | 36% | 100% | 100% |

Tabelle 4.2: Frequenzänderungen einiger durchreagierter Kupferfilme auf rauhen Quarzen. Die Belichtungsdauer gibt an, mit welchem prozentualen Anteil der Ätzeit die Proben mit der Deuteriumlampe belichtet wurden.

te von $10\ \mu\text{m}$ abgedeckt. Anschließend wurde sie 40 min lang mit einem Gasgemisch von $\text{Cl}_2:\text{Ar}$ von 1:5000 bei einem Druck in der Ätzzelle von $(0,200\pm 0,015)$ mbar geätzt. Dabei lag die Probe um 0,8 mm außerhalb des Fokus der D_2 -Lampe, um eine größere Belichtungsfläche zu erhalten. Das erste Foto zeigt einen Überblick über die Probe nach der Ätzung. Durch die Belichtung entstehen Kupferchloride, die auf der Oberfläche bleiben. Sie quellen durch ihre – im Vergleich zu Kupfer – niedrigere Dichte heraus (siehe Abschnitt 1.2.2). Die von der Maske abgeschatteten Steg-Flächen liegen also tiefer, als die belichteten Bereiche. Auf dem unteren Bild ist die Qualität und Homogenität der Ätzung gut zu erkennen. Selbst die durch die Politur entstandenen Kratzer im Kupfer sind noch auf dem durch die Ätzung gebildeten Kupferchloridfilm zu erkennen.

Die Quadrate erscheinen in der Mikroskopaufnahme in verschiedenen Grautönen, was bedeutet, daß sie unterschiedlich hoch sind. Eine AFM-Aufnahme dieser Probe mit dazugehörigem Höhenprofil ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Die Stegbreite des Ni-Netzes beträgt $10\ \mu\text{m}$ und ist im Profil gekennzeichnet. Was man bei den Mikroskopaufnahmen nur erahnen kann, wird durch die AFM-Bilder ergänzt. Die belichteten Bereiche sind im Vergleich zu den abgeschatteten klar erhaben. Im Höhenprofil kann man die Differenz zwischen belichteten und abgeschatteten Bereichen auf etwa 80 nm bestimmen. Die Quadrate sind dort am höchsten, wo die Lichtintensität der Lampe ihr Maximum hat, d.h. in der Mitte des Ätzflecks in Abbildung 4.8.

In der Laborapparatur wurde auch die Möglichkeit für Schwingquarzmessungen geschaffen. Die zu untersuchenden Filme mußten in einer separaten Kammer aufgedampft werden und dann durch Luft in die Ätzzelle transferiert werden, wodurch sie etwa 5–10 Minuten Luft ausgesetzt wurden. Wie im vorangegangenen Abschnitt schon besprochen, sollte dadurch die Dunkelrate unterdrückt sein. Belichtet wurden die Proben dann ebenfalls mit der Deuteriumlampe.

Die Messungen wurden jedoch an Kupferfilmen auf rauhen Schwingquar-

zen durchgeführt. Die dadurch große Oberfläche (siehe Abschnitt 3.4.2) ergab eine relativ hohe Dunkelrate, so daß die Kupferfilme – wie schon im Abschnitt 4.1 über die Dunkelreaktion gezeigt – bis zu einem Punkt reagieren, an dem sich die Reaktion mit einer sehr niedrigen Rate (unter 0,5 Hz/min) stabilisiert. Ein solcher Film war schon in Abbildung 3.20 als Musterquarz zur Datenauswertung gezeigt worden. Man kann klar erkennen, daß die Reaktionsrate direkt zu Beginn der Ätzung hoch ist (ca. 20 Hz/min), dann auf einem Plateau von 10 Hz/min fast konstant bleibt und schließlich – bei diesem Film ab Minute 60 – sehr schnell, auf fast Null fällt. In Tabelle 4.2 sind Experimente an mehreren Quarzen mit Kupferfilmen unterschiedlicher Dicke zusammengestellt. Die durch das Aufdampfen bedingte Frequenzänderung ist der durch das Ätzen hervorgerufenen Frequenzänderung gegenübergestellt. Die von der Ätzzeit anteilige Belichtungsdauer ist ebenso gegeben, wie das aus diesen Quarzen berechnete, stöchiometrische Verhältnis von Cu:Cl, welches sich zu $1:(1,03 \pm 0,02)$ bestimmen läßt. Die Prozent-Angaben entsprechen der Belichtungsdauer im Vergleich zur gesamten Expositionszeit zu Chlor. Bemerkenswert ist, daß es – im Rahmen der Meßgenauigkeit – keinen Unterschied macht, ob die Proben nur teilweise, oder während der gesamten Ätzzeit belichtet wurden. Nach [Raa00] sollte bei der lichtinduzierten Reaktion CuCl₂ gebildet werden und bei der Dunkelreaktion CuCl. Diese parallel verlaufenden Reaktionen mit unterschiedlichen Raten sind mit dem Schwingquarzaufbau nicht einfach zu trennen (Näheres siehe Kapitel 6). Weiterführende, quantitative Analysen wurden dann bei BESSY II durchgeführt.

4.2.2 BESSY II

Einer der interessantesten Aspekte des Trockenätzens ist die Möglichkeit, eine Reaktion mit Licht zu induzieren [Li92]. Da die Stärke und Art der Reaktion dabei von der Wellenlänge abhängt, mit der belichtet wird, sind wellenlängen aufgelöste Untersuchungen essentiell. Eine Lichtquelle, die ein breites Spektrum bei gleichzeitig hohen Photonenflüssen bietet, ist ein Synchrotron. Die hier vorgestellten Messungen wurden am 3m-NIM-1 bei BESSY II durchgeführt. Der Meßaufbau wurde im Detail in Abschnitt 2.3 und Kapitel 3 vorgestellt. Der Hauptunterschied zu den Laborexperimenten ist (von der Lichtquelle einmal abgesehen), daß die Proben im Vakuum präpariert und in diesem auch in die Ätzzelle transferiert werden, um Luftkontaminationen minimieren zu können.

Lichtinduzierte Reaktionen an Kupferplättchen

Bei BESSY II wurden zuerst Kupferplättchen mit Licht nullter Ordnung, d.h. Weißlicht (ab 120 nm), geätzt, um die Intensitätsverteilung des Fokus zu charakterisieren (siehe Abschnitt 3.1.1 und Abb. 3.5). Dann wurden Wellenlängen ausgewählt, bei denen nach Raaf [RaS01] die lichtinduzierte Reaktion bevorzugt stattfinden sollte. Bei diesen Wellenlängen wurden Kupferplättchen - mit Nickel-Netz versehen - geätzt und anschließend mit dem Mikroskop und dem AFM analysiert.

In Abbildung 4.10 ist die Ätzung eines Kupferplättchens mit 128 nm zu sehen. Die durch die Reaktion entstandenen Quadrate sind nicht nur direkt in der Belichtungszone zu erkennen, sondern auch in den angrenzenden Bereichen. Das deutet darauf hin, daß Chlormoleküle teilweise in der Gasphase angeregt wurden und beim Auftreffen auf die Oberfläche eine Reaktion induzierten, was einer unselektiven Reaktion entsprechen würde. Da in der direkt belichteten Zone, aber eine deutlich höhere Reaktion zu sehen ist, scheint auch eine selektive Reaktion vorhanden zu sein. Jedoch ist dabei bemerkenswert, daß die Quadrate der Maske auch außerhalb des belichteten Bereichs zu einer „Abschattung“ geführt haben. Die Ätzung mit 170 nm führte zu einer ähnlichen Produktverteilung.

Durch Belichtung mit 130 nm wurde jedoch eine Reaktion ausschließlich im belichteten Bereich beobachtet, welcher in Abbildung 4.11 gezeigt ist und weiter unten näher besprochen wird. Die Produkthöhe konnte mit dem AFM zu etwa 100 nm bestimmt werden. Die Probe war mit einem Gasgemisch von Cl_2 :Ar von 1:10000 bei einem Ätzzellendruck von $(0,17 \pm 0,03)$ mbar und einer Belichtungs-dosis (Ringstrom mal Belichtungszeit) von 250 mAh geätzt worden. Diese Messung läßt auf eine weitgehend selektive Reaktion schließen.

Im Gegensatz dazu wurde bei diesem Chlorpartialdruck von [RaS01] eine unselektive Reaktion nur bei Wellenlängen von kleiner 145 nm beobachtet. Selektive Reaktionen fanden erst bei Wellenlängen oberhalb von 133 nm statt (siehe Abb. 1.2).

Darüberhinaus wurden bei Schwingquarzmessungen höhere Reaktionsraten auch bei 220 nm beobachtet. Daher wurde eine Ätzung mit Netz auch bei dieser Wellenlänge durchgeführt, welche eine Reaktion auf der ganzen Probe hervorrief. Es waren wiederum Quadrate zu erkennen, aber nur schwach. Der Bereich der Reaktion – die ganze Probenoberfläche – deutet auf eine unselektive Reaktion hin, die Reproduzierung der Netzstruktur spricht jedoch für eine selektive Reaktion (Näheres siehe Abschnitt 6.3).

Bei den Ätzungen mit Netz war ein weiterer interessanter Effekt zu beobachten: Das Licht wurde am Netz gebeugt, und die dadurch veränderte Intensitätsverteilung, die zu unterschiedlichen Ätztiefen führt, konnte sowohl in

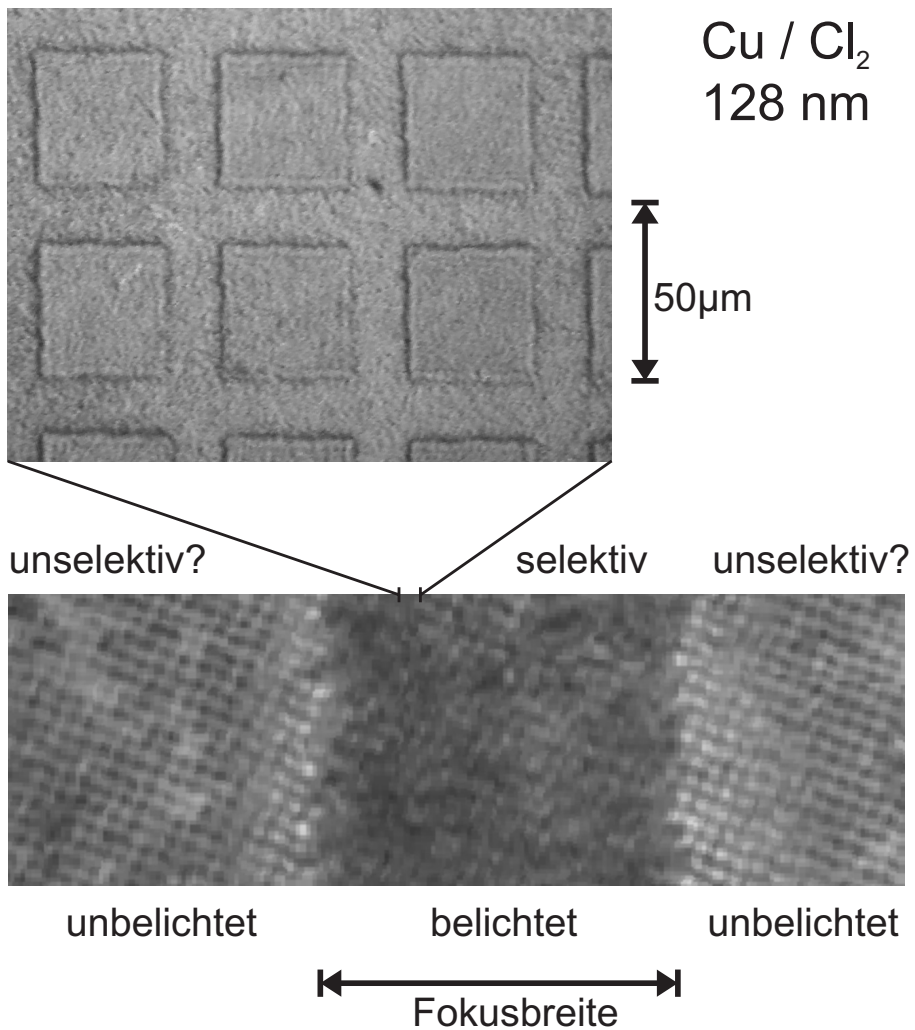


Abbildung 4.10: Kupferplättchen, das mit 128 nm geätzt wurde. Der direkt belichtete Bereich ist gekennzeichnet. In der Vergrößerung sind die geätzten Quadrate klar zu erkennen. Cl₂:Ar, 1:10000; Druck(Ätzzelle)=(0,19 ± 0,02) mbar; Dosis: 345 mAh.

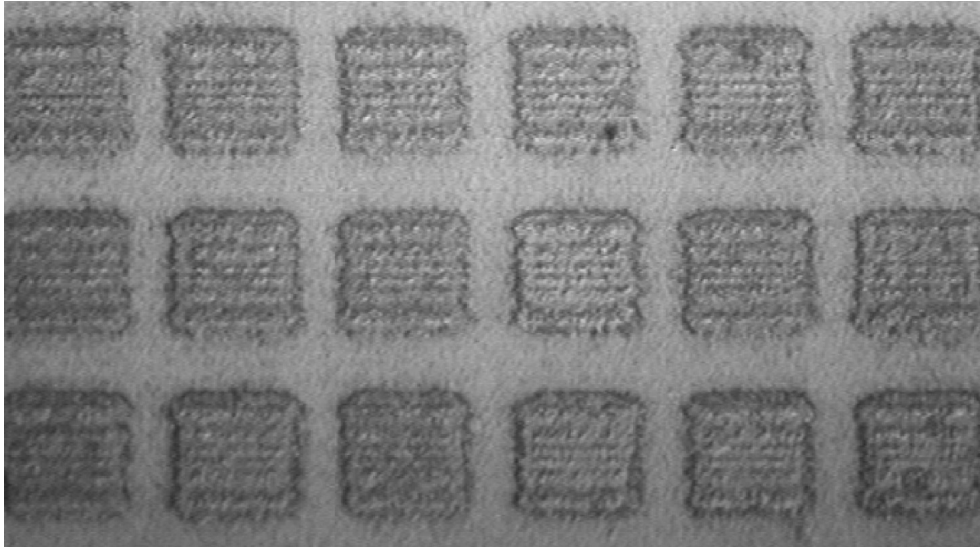


Abbildung 4.11: Beugungseffekte am Netz bei einer Kupferprobe, die mit 130 nm belichtet wurde. $\text{Cl}_2:\text{Ar}$, 1:10000; Druck(Ätzzelle)= $0,18 \pm 0,03$ mbar; Dosis: 250 mAh.

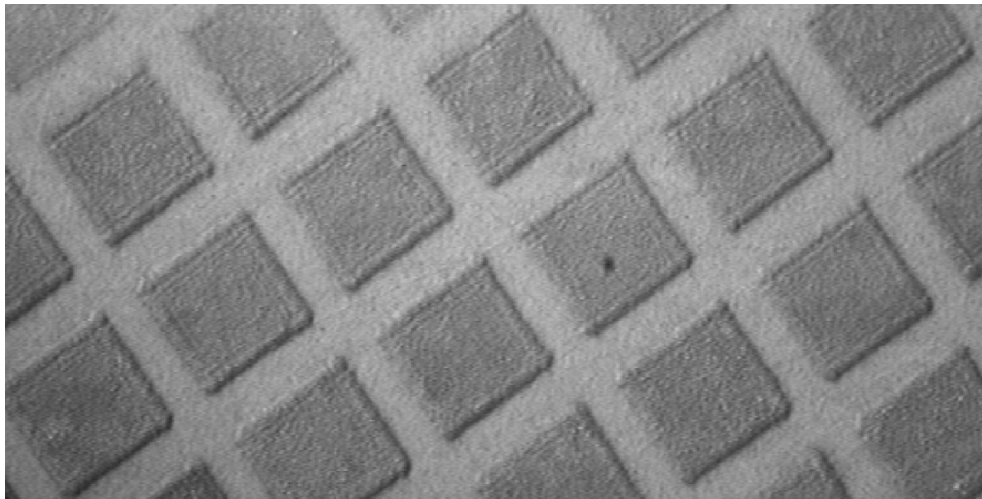


Abbildung 4.12: Beugungseffekte am Netz bei einer Kupferprobe, die mit nullter Ordnung des Monochromators belichtet wurde. $\text{Cl}_2:\text{Ar}$, 1:10000; Druck(Ätzzelle)= $0,33 \pm 0,01$ mbar; MFC=2,3 sccm; Dosis: 54 mAh.

den Mikroskopaufnahmen gesehen, als auch mit dem AFM vermessen werden. In Abbildung 4.11 ist eine Ätzung bei 130 nm zu sehen und in Abbildung 4.12 eine mit der nullten Ordnung. Die Beugungseffekte der nullten Ordnung sind symmetrisch zum Netz, also quadratisch, wohingegen die Beugungslinien bei 130 nm nur in einer Richtung ausgeprägt sind, nämlich parallel zur Dispersionssebene des einfallenden Lichtes. Mithilfe dieser Beugungsmuster kann man den Abstand des Netzes von der Probenoberfläche berechnen. Dazu muß die Fresnel-Beugung an einem halbumendlichen Schirm betrachtet werden, der für die Netzkante steht. Nach [Hec87] ist die dimensionslose Ortskoordinate v_n (Abstand des n -ten Beugungsmaximums von der Kante) gegeben durch:

$$v_n = z_n \cdot \sqrt{\frac{2\rho_0 + r_0}{\lambda\rho_0 r_0}}$$

mit z_n : Abstand Intensitätsmaximum #n zu Netzkante, ρ_0 : Abstand Lichtquelle zu Netzkante (Fokusweite des Gitters, 3 m), λ : Wellenlänge, r_0 : Abstand Netzkante zu Probe. Für das 1. Beugungsmaximum gilt $v_1 = 1,2$, siehe [Hec87]. Damit läßt sich der Gitterabstand von der Unterlage für die mit 130 nm belichtete Probe berechnen zu:

$$r_0 = \frac{2\rho_0 z^2}{\lambda\rho_0 v_1^2 - z^2} = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^6 \mu\text{m} \cdot 3,8^2 \mu\text{m}^2}{0,13 \mu\text{m} \cdot 3 \cdot 10^6 \mu\text{m} \cdot 1,2^2 - 3,8^2 \mu\text{m}^2} = 154 \mu\text{m}$$

Der Abstand des Netzes von der Probe war bei dieser Ätzung also 154 μm . Den größten Fehler macht man dabei bei der Bestimmung des Abstandes z_n von der Netzkante, da dieses nicht immer die gleiche Stegbreite hat (siehe Anhang A.3). Da aber jedes Netz etwas anders auf der Probe liegt, variiert auch dieser Abstand von Probe zu Probe. Vergleichbare Beobachtungen der Beugungseffekte waren schon an GaAs-Proben gemacht worden [LTK94].

Lichtinduzierte Reaktionen an Kupferfilmen auf Schwingquarzen

Die im Folgenden vorgestellten Experimente wurden alle mit auf Schwingquarzen präparierten Kupferfilmen durchgeführt. Da die Dunkelrate bei den oxydarmen Kupferfilmen jedoch sehr hoch ist, ist es nur bedingt möglich, lichtinduzierte Ätzungen an solchen Proben zu untersuchen. Wie man an den Messungen zur Dunkelrate sieht, dauert es nur wenige Minuten, bis ein oxydarmer Film bis zu einem gewissen Grad durchreagiert ist; danach wird die Rate um bis zu drei Größenordnungen kleiner (Abb. 4.5). Zur genauen Bestimmung einer lichtinduzierten Rate, braucht man aber einige Minuten pro Wellenlänge und das zu einem Zeitpunkt, an dem die darunter liegende Dunkelrate leicht zu interpolieren ist - sie also bestenfalls konstant oder linear ist. Aus diesem Grund kann man eine erhöhte lichtinduzierte Rate, nur im

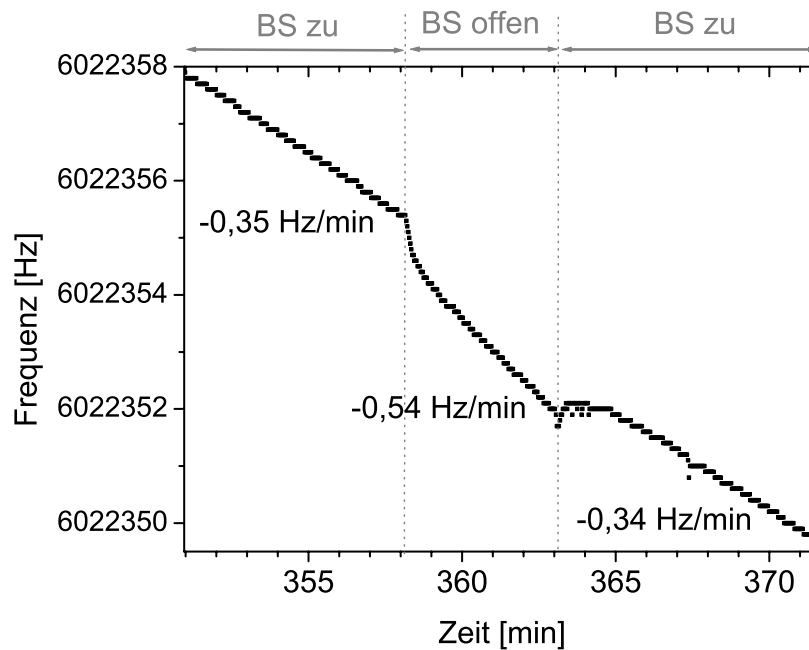


Abbildung 4.13: Frequenzänderung durch Licht nullter Ordnung mit einer Belichtungs-dosis von 5 mAh. Die Zeitpunkte, an denen das Beamshutter (BS) geöffnet und geschlossen wird, sind markiert. Cl_2 :Ar, 1:10000; 0,2 mbar; MFC:1 sccm.

zweiten Bereich der Durchätzung – nach dem Knick A – bestimmen. Dieser Bereich ist aber nicht nur reaktionsträge, sondern auch durch Sättigungseffekte gekennzeichnet. Bevorzugt wurden deshalb lichtinduzierte Messungen an den Kupferfilmen mit „hohem Oxydanteil“ und unterdrückter Dunkelreaktion durchgeführt. Diese sind zwar stärker verunreinigt, was aber für eine technische Anwendung in Bezug auf die lichtinduzierte Reaktion nicht von Nachteil sein muß [ECP97, PAL04].

Ein typischer Versuchsablauf sieht dabei so aus, daß zuerst eine stabile Dunkelrate abgewartet wird und dann, nach der Justage (siehe Abschnitt 3.2), als Referenzwert eine Ätzung mit der nullten Ordnung des Gitters (Weißlicht), durchgeführt wird. Anschließend können Ätzungen parameterabhängig untersucht werden.

In Abbildung 4.13 ist der Frequenzverlauf bei Belichtung mit der nullten Ordnung des Monochromators dargestellt. Das Ätzgas hatte eine Konzentration von Cl_2 :Ar von 1:10000, bei einem Ätzzellendruck von 0,2 mbar, einem Gasfluß von 1 sccm und einer Belichtungs-dosis von nur 5 mAh. Man sieht, daß bei geöffnetem Beamshutter die Frequenz mit deutlich größerer Rate abnimmt – der Quarz also schneller schwerer wird. Aus der Steigung kann man eine Rate für die lichtinduzierte Reaktion alleine von -0,19 Hz/min ermit-

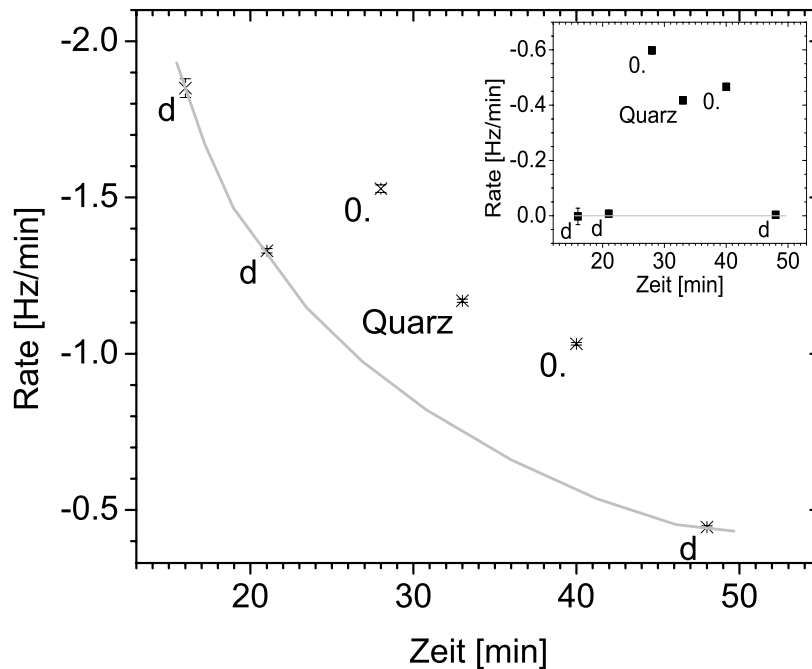


Abbildung 4.14: Rate bei Belichtung einer Cu-Probe mit Licht nullter Ordnung, mit und ohne Quarzfilter, sowie Dunkelrate *d*. Im Inset ist die lichtinduzierte Rate ermittelt worden. Die Grundlinie, die wegen der Dunkelrate im Inset abgezogen wurde, ist gekennzeichnet.

teln. Die Dunkelraten vor und nach der lichtinduzierten Reaktion sind mit $-0,35$ und $-0,34$ Hz/min fast identisch, was auf stabile Bedingungen schließen läßt. Beim Einschalten des Lichts sieht man zuerst einen kleinen, durch die Temperaturerhöhung hervorgerufenen Sprung (siehe Abschnitt 3.3), der nach dem Abschalten des Lichts in umgekehrter Richtung nochmals auftritt.

Um den Wellenlängen-Bereich einzuschränken, in dem die Reaktion durch das Licht induziert wird, kann ein Quarzfilter in den Strahlengang gebracht werden, der Wellenlängen unterhalb von 150 nm ausblendet. In Abbildung 4.14 ist eine Messung zu sehen, bei der die Probe zuerst mit Licht nullter Ordnung belichtet wurde (14 mA), dann mit Quarzfilter (14 mA) und schließlich wieder nur mit nullter Ordnung (18 mA). Der Druck in der Ätzzelle lag bei 0,2 mbar, der Gasfluß bei 1 sccm und die Konzentration Cl₂:Ar bei 1:10000. Um die lichtinduzierte Rate zu ermitteln, wurde die Dunkelrate (Punkte *d*) vor und nach der Messung bestimmt und dann als Grundlinie abgezogen. Die daraus ermittelten Werte sind im Inset dargestellt. Nach dieser Messung kann man darauf schließen, daß der durch den Quarzfilter abgeschattete Wellenlängenbereich zu der lichtinduzierten Rate zwar leicht beiträgt,

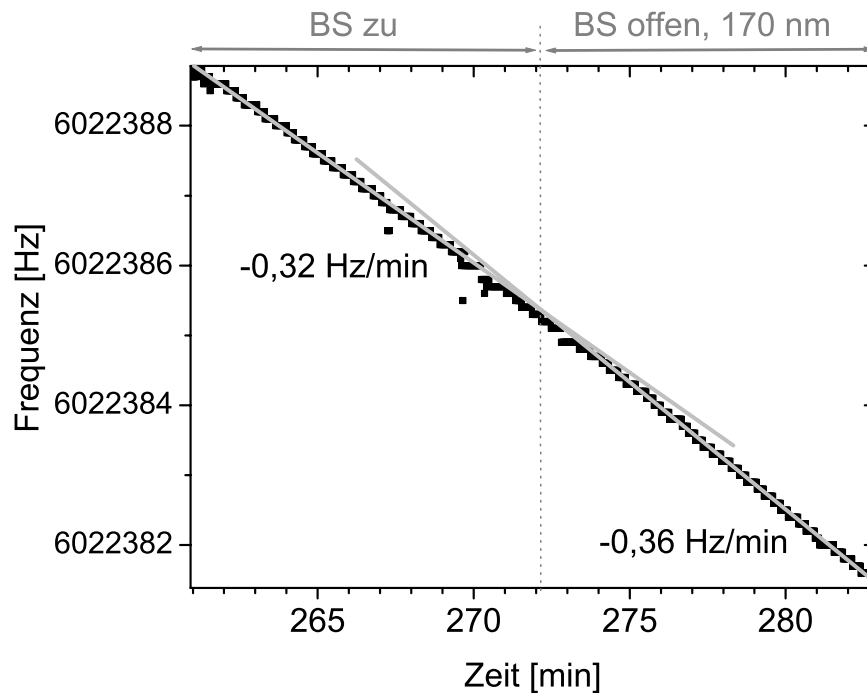


Abbildung 4.15: Frequenzverlauf einer Ätzung bei Belichtung mit 170 nm. Cl_2 :Ar, 1:10000; (0, 20 ± 0,01) mbar; MFC:1 sccm; Dosis:16 mAh.

aber nicht maßgeblich; sind die Wellenlängen unterhalb 150 nm ausgeblendet, sinkt die Rate um 0,05–0,1 Hz/min. Während der Belichtung änderte sich allerdings nicht nur die Dunkelrate, sondern auch die lichtinduzierte Reaktionsrate sinkt von 0,6 auf 0,45 Hz/min ab, wie man an der Messung vor und nach dem Einbringen des Quarzfilters sehen kann.

Als nächster Schritt mußte gezeigt werden, daß der Photonenfluß hoch genug ist und die Quarzwaage eine ausreichende Auflösung hat, um in sinnvoller Zeit die Reaktionsraten für einzelne Wellenlänge zu bestimmen. Dazu wurde eine Probe mit 170 nm belichtet, was nach den Messungen an den Kupferplättchen eine starke, lichtinduzierte Reaktion hervorrufen sollte. Die Änderung der Ätzrate durch die Belichtung ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Knick in der Frequenz beim Übergang von Dunkelrate zu zusätzlicher, lichtinduzierter Rate ist klar zu erkennen, allerdings muß die Reaktionsrate über einen Zeitraum von einigen Minuten aufgenommen werden.

Auf diese Weise kann jede Wellenlänge einzeln vermessen werden und die Ergebnisse zu einem spektralen Verlauf zusammengesetzt werden. Diese Methode ist relativ zeitaufwendig, insbesondere, weil man jeweils eine Dunkelratenmessung als Vergleichspunkt aufnehmen sollte (pro Rate ungefähr 10 min). Sie ist jedoch in Hinblick auf den instabilen Gitterantrieb des Mo-

nochromators (siehe Kapitel 2.3.1 und Abschnitt 3.2) die zuverlässigere. Für Kupfer wird eine solche Messung allerdings durch die starke Dunkelrate und insbesondere durch ihre Zeitabhängigkeit verkompliziert. Dennoch gelang es auf diese Weise, an verschiedenen Proben zu zeigen, daß eine lichtinduzierte Reaktion bei 130, 170, 175, 180, 200 und 210 nm deutlich erkennbar ist, was konsistent mit vorherigen Arbeiten ist [Raa00] (Details siehe Kapitel 6).

Eine Stärke des neuen Meßaufbaus ist die Möglichkeit, ein kontinuierliches Spektrum an einer Probe aufzunehmen. Bei einer solchen Messung muß die Scangeschwindigkeit sehr klein gewählt werden, um dem System Zeit zu geben in ein Reaktionsgleichgewicht zu kommen. Typischerweise wird das Gitter so langsam bewegt, daß die Veränderung der Wellenlänge bei 0,5–1 nm pro Minute liegt. Die daraus resultierende, lichtinduzierte Rate ist in Abbildung 4.16 als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Der Kupferfilm wurde dazu mit einem Chlorgasgemisch von 1:10000 (Cl₂:Ar) bei einem Druck von 0,2 mbar geätzt. Bei Wellenlängen von < 135 nm, 170–180 nm und 200 nm sind deutliche Maxima der Reaktionsrate zu erkennen, was wiederum in guter Übereinstimmung mit den punktuell bestimmten Ätzraten und vorherigen Arbeiten ist [RaS01]. Da sehr viele Messungen diesbezüglich durchgeführt wurden, konnte durch übereinstimmende Spektren auf einen stabilen Gitterantrieb während dieser Messungen geschlossen werden (bei instabilem Antrieb ergibt sich ein statistisch verteiltes, nicht reproduzierbares „Rauschen“ der gemessenen Rate). Wellenlängen oberhalb 220 nm konnten jedoch mit dem defekten Gitterantrieb nicht zuverlässig angefahren werden (siehe Abschnitt 3).

Die vorgestellten Messungen am System Cu/Cl₂ lassen den Schluß zu, daß mit dem neuen Meßaufbau nicht nur Dunkelraten empfindlich vermessen werden können, sondern auch lichtinduzierte Reaktionen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Reaktion von Kupfer mit Chlor wurde vermessen und die ermittelten Bereiche mit erhöhter lichtinduzierter Reaktionsrate sind konsistent mit vorherigen Messungen. Damit ist der Grundstein gelegt, um neue Materialkombinationen mit diesem Aufbau vermessen zu können.

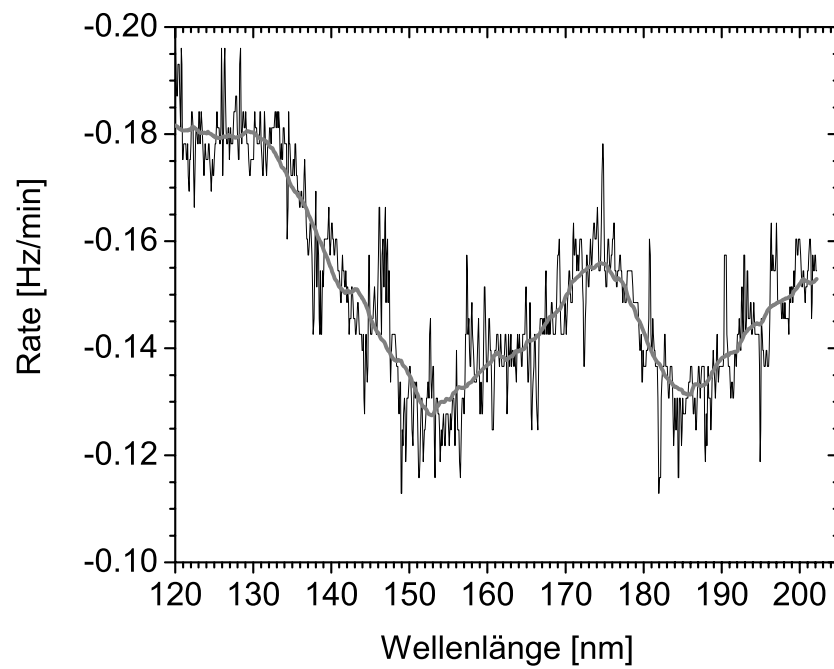


Abbildung 4.16: Wellenlängenabhängige Reaktionsrate von Kupfer mit Chlor.