

# Kapitel 5

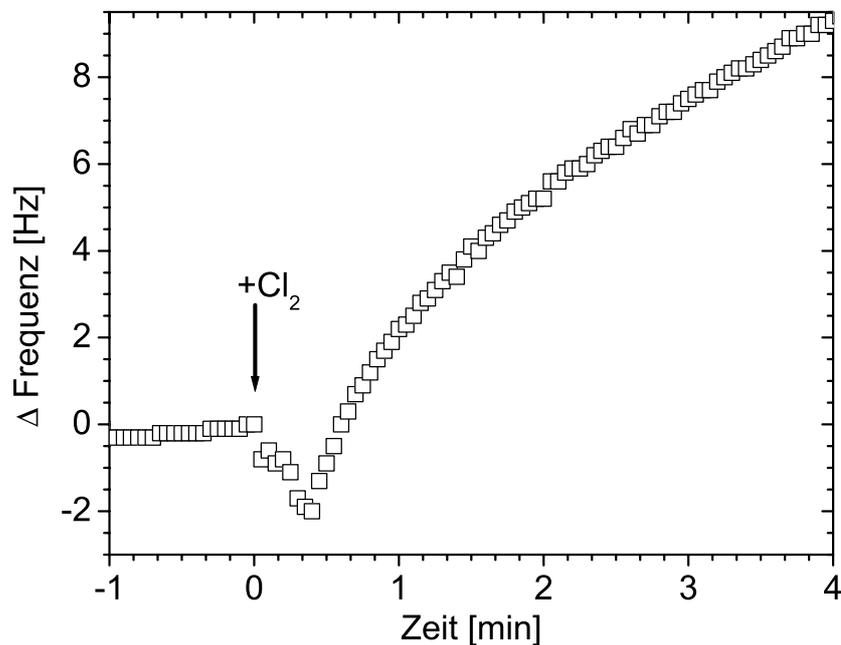
## Das System Co/Cl<sub>2</sub>

Nachdem gezeigt wurde, daß man durch lichtinduziertes Trockenätzen Halbleiter und Metalle strukturieren kann, sollten die Untersuchungen auf magnetische Materialien ausgedehnt werden. Von den klassischen ferromagnetischen Metallen der 3d-Übergangsmetalle erwies sich Nickel Halogenen gegenüber als sehr resistent [Li92]. Daher wurde es in unseren Experimenten als Maskenmaterial verwendet. Eisen und Kobalt sind aufgrund ihrer höheren Ordnungstemperatur und ihres höheren magnetischen Moments nicht nur technologisch interessant, sondern zudem auch gut zu präparieren. Die Entscheidung fiel auf Kobalt, da es an Luft passiviert und nicht wie Eisen korrodiert. Als Ätzgas wurde Chlor gewählt, da dazu kein großer Umbau der Meßapparatur nötig war. Kobaltfilme können, wie in Abschnitt 3.4 schon beschrieben, gut mithilfe des Elektronenstrahlverdampfers auf den polierten Schwingquarzen präpariert werden. Die Messungen wurden hauptsächlich am 3m-NIM-1 bei BESSY II durchgeführt.

Zuerst werden die experimentellen Beobachtungen zur Dunkelreaktion vorgestellt und anschließend die Analysen zur lichtinduzierten Reaktion.

### 5.1 Dunkelreaktion

Wie im Fall von Kupfer ist es wichtig, zunächst die Reaktion von Chlor mit Kobalt ohne Lichteinfluß zu vermessen. Beobachtet man die Dunkelreaktion durch Zugabe von Chlor, so wird in den meisten Fällen der Quarz leichter; Material desorbiert folglich. Unmittelbar zu Beginn der Chlor-Exposition wird jedoch der Quarz bei den meisten Filmen kurz schwerer. Diesen Effekt kann man gut in Abbildung 5.1 erkennen. Zum Zeitpunkt Null werden die Ventile geöffnet und Chlor durch die Ätzzelle gepumpt, woraufhin die Frequenz in den ersten 20 Sekunden um 2 Hz abnimmt. Dann fängt die Frequenz

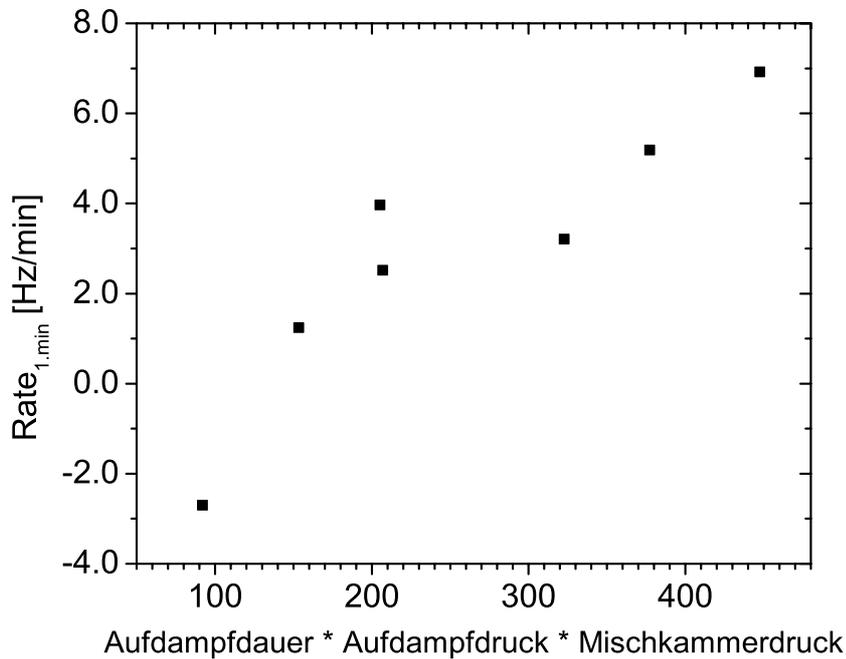


**Abbildung 5.1:** Start der Dunkelreaktion bei Zugabe von Chlor. Cl<sub>2</sub>:Ar, 1:100; Druck(Ätzzelle): (0,50±0,01) mbar; MFC: 2,0 sccm.

jedoch an zu steigen - der Quarz mit Kobaltfilm wird leichter.

Das vorstehend beschriebene Verhalten ist jedoch mit einem kleinen Leck in der Gasmischkammer korreliert, es ist also davon auszugehen, daß sich geringe Mengen an Verunreinigungen im Ätzzgas befanden. Nachdem diese Undichtigkeit in einem Ventil behoben wurde, wich das Verhalten signifikant von Abb. 5.1 ab, die Quarze wurden bei Zugabe von Ätzzgas kontinuierlich schwerer. Es ist also anzunehmen, daß die Desorption der Reaktionsprodukte mit der Menge an Verunreinigungen des Ätzzgases korreliert ist.

Die Rate, mit der der Quarz leichter wird, hängt allerdings weder von der Halogenkonzentration, noch vom Druck in der Ätzzelle allein ab. Vielmehr ist eine Kombination von Basisdruck in der Gasmischkammer, in der Präparationskammer und der Aufdampfdauer zusammen für die Anfangsrate der Dunkelreaktion verantwortlich. Um diesen Zusammenhang beschreiben zu können, kann man einen „Verunreinigungsfaktor“ für die Anfangsrate einführen, der sich wie folgt zusammensetzt: multipliziert man den Restgasdruck während der Präparation des Kobaltfilms mit der Aufdampfdauer und mit dem Druck in der Mischkammer, bevor das Ätzzgas in ihr gemischt wird, erhält man eine Zahl, die die Summe aus Verunreinigung von Kobaltfilm und Ätzzgas widerspiegelt. Dabei ist zu beachten, daß das Mischen des Ätzzgases in etwa immer die gleiche Zeit in Anspruch nimmt, so daß man nicht



**Abbildung 5.2:** Anfangsrate in der 1. Minute beim Ätzen von Kobalt in Abhängigkeit vom Kammerdruck, der Aufdampfdauer und dem Druck in der Mischkammer vor Befüllen mit Ätzgas.

mit der Anmischdauer multiplizieren muß. In Abbildung 5.2 ist die Rate in der ersten Minute nach Öffnen der Ventile gegen einen solchen Verunreinigungsfaktor aufgetragen. Die Einheiten sind willkürlich. Das Produkt ist jedoch proportional zu einer Angabe der Verunreinigungen in Langmuir ( $L = 1 \text{ s bei } 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ ). Abbildung 5.2 zeigt einen klaren Anstieg der Rate der Dunkelreaktion mit der Verunreinigung von Ätzgas und Kobaltfilm. Bemerkenswert hierbei ist, daß es unterhalb einer Kontamination von etwa „150“ ein Vorzeichenwechsel auftritt. Wie oben erwähnt, wurde das Leck im Ventil der Gasmischkammer gefunden und beseitigt und damit die Kontamination deutlich gesenkt. Ferner wurde erst ab diesem Zeitpunkt Kobalt von dickeren Stäben verdampft (siehe Abschnitt 3.4), was die Aufdampfzeit gesenkt hat. Die so präparierten Filme waren somit deutlich weniger verunreinigt. Diese Filme wurden allesamt schwerer, wenn sie Chlorgas ausgesetzt wurden und sind in Abbildung 5.2 durch den Datenpunkt mit negativer Dunkelrate repräsentiert. Keiner der Parameter des Verunreinigungs-faktors beschreibt diesen Zusammenhang, wird er alleine betrachtet. Die Präparation der Kobaltfilme und die Reinheit des Ätzgases zusammen beeinflussen also die Reaktionsrate, aber bei weitem nicht so sensibel wie es bei den Kupfer-

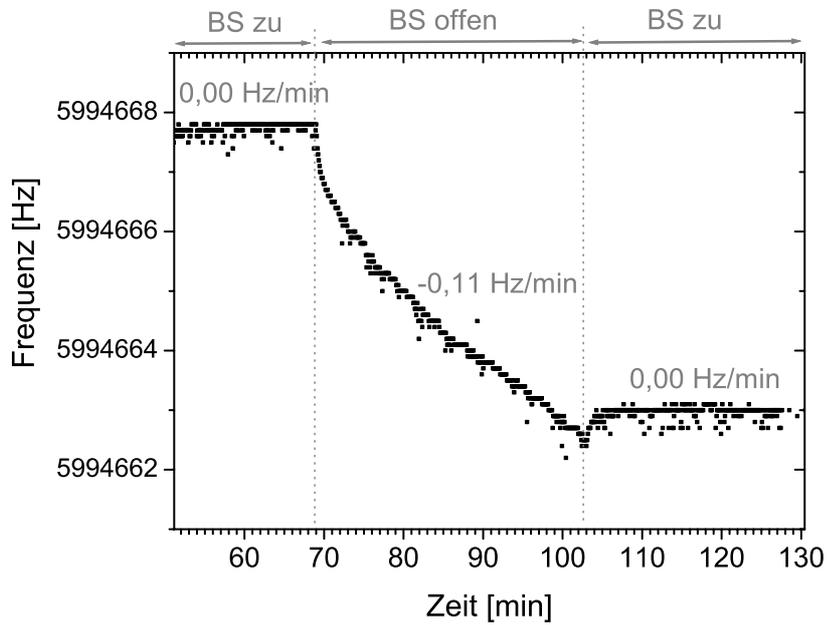
filmen der Fall war: die Anfangsraten für Kobalt (Abb. 5.2) liegen generell unter 10 Hz/min, während bei den oxydarmen Kupferfilmen Raten bis zu 1000 Hz/min beobachtet wurden (Abschnitt 4.1.2). Für die folgenden Experimente ist in den Bildunterschriften jeweils erwähnt, ob die Messung noch mit Leck durchgeführt wurde (vorwiegend flüchtige Produkte), oder schon ohne (vorwiegend nicht flüchtig).

Weiterführende Experimente in Bezug auf die Abhängigkeit der Dunkelreaktion von Druck, Gasfluß oder Gaskonzentration zeigten keinen klaren Zusammenhang, solange genug Chlor für die Reaktion vorhanden war. Im Gegensatz zu Kupfer ist die Dunkelreaktion bei Kobalt generell sehr klein, was ein großer Vorteil für die Untersuchung der lichtinduzierten Reaktion ist.

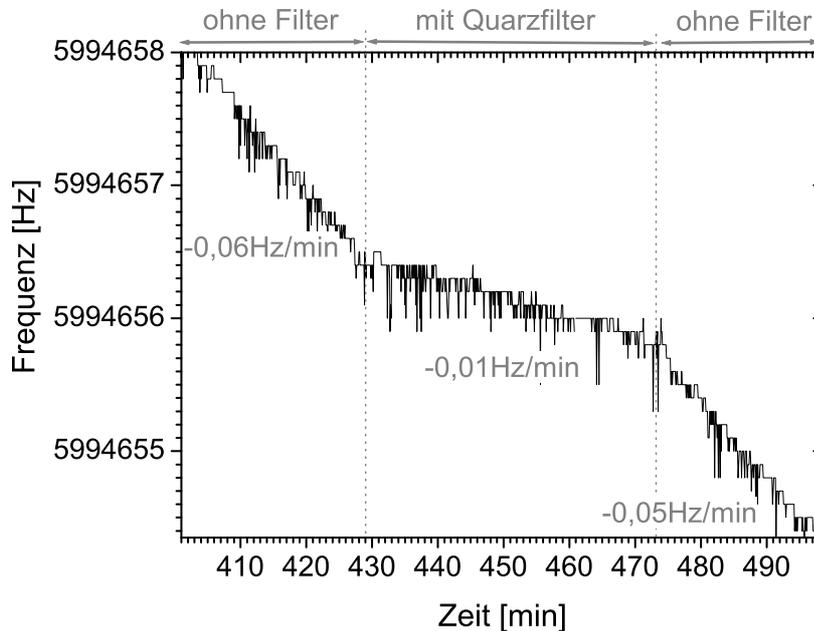
## 5.2 Lichtinduzierte Reaktionen

Besonders interessant war nun die Frage, ob man mit Licht eine Reaktion induzieren kann. Der erste, grundlegende Test, ist die Belichtung der Probe mit Licht nullter Ordnung (Weißlicht). In Abbildung 5.3 sieht man, wie vor und nach der Belichtung die Reaktionsrate vernachlässigbar ist, was wiederum zeigt, daß die Dunkelreaktion bei Kobalt sehr gering ist. Beim Start der Belichtung (insgesamt 133 mAh) gibt es sofort eine Reaktion - die Frequenz des Schwingquarzes nimmt ab - Material adsorbiert. Nach ungefähr fünf Minuten stabilisiert sich die Reaktionsrate bei konstant 0,11 Hz/min. Sobald der Beamshutter wieder geschlossen ist, stoppt auch die Reaktion. Der kleine Frequenzanstieg direkt am Ende der Belichtung kommt durch einen vom Licht hervorgerufenen Temperaturunterschied zustande - der gleiche Beitrag, jedoch mit anderem Vorzeichen, wurde zu Beginn der Belichtung beobachtet.

Mit Licht kann man also die Reaktion verstärken. Um festzustellen, ob die wesentlichen Anregungen ober- oder unterhalb von 150 nm stattfinden, kann ein Quarzfilter in den Strahlengang gebracht werden, der das Licht unterhalb von 150 nm absorbiert. In Abbildung 5.4 ist der Frequenzverlauf einer lichtinduzierten Reaktion bei Belichtung mit nullter Ordnung zu sehen. Durch den Quarzfilter, geht die Reaktionsrate von 0,06 Hz/min auf nur 0,01 Hz/min zurück. Entfernt man den Quarzfilter wieder, steigt die Rate wiederum an. Diese Messung deutet darauf hin, daß ein Großteil der Reaktion durch Wellenlängen  $< 150$  nm induziert wird. Die lichtinduzierten Raten sind allerdings bei dieser Messung sehr gering; durch die lange Belichtungsdauer (44 min nur für die Quarzfiltermessung) kann aber eine Frequenzänderung aufgrund der Temperaturänderung ausgeschlossen werden. Die Lichtdosis während der Messung mit Quarzfilter betrug 106 mAh, der Druck in der Ätzzelle lag bei 0,35 mbar, die Gaskonzentration  $\text{Cl}_2:\text{Ar}$  bei 1:100 und



**Abbildung 5.3:** Frequenzverlauf beim Ein- und Ausschalten der nullten Ordnung. Druck(Ätzzelle):  $(0,35 \pm 0,01)$  mbar; MFC: 2,5 sccm; Cl<sub>2</sub>:Ar, 1:100; Dosis: 134 mAh; ohne Leck.



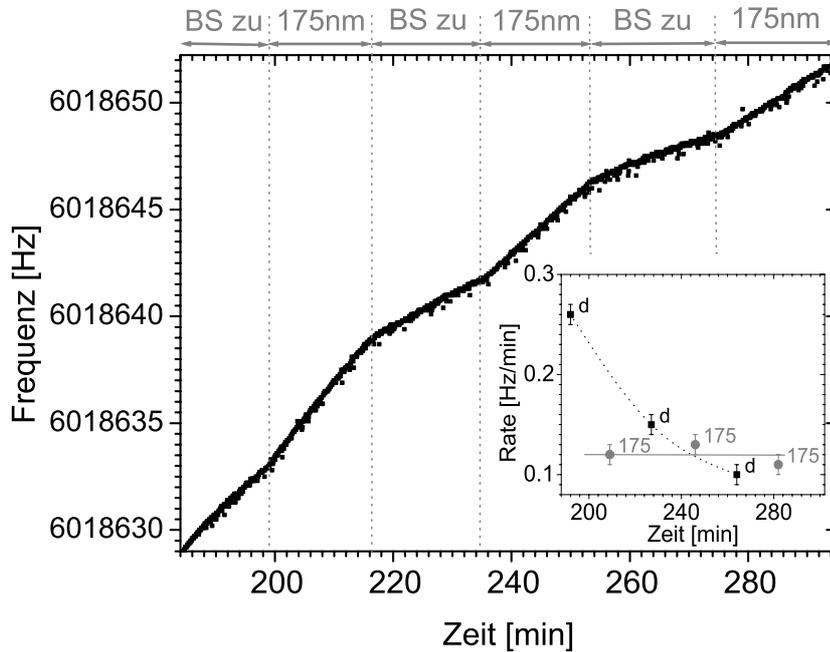
**Abbildung 5.4:** Belichtung einer Probe mit nullter Ordnung und Einfluß eines Quarzfilters auf die Reaktionsrate. Cl<sub>2</sub>:Ar, 1:100; Druck(Ätzzelle):  $(0,35 \pm 0,01)$  mbar; MFC: 2,5 sccm; Dosis: 134 mAh; ohne Leck.

der Gasfluß bei 2,5 sccm. Diese beiden Messungen (Abb. 5.3 & 5.4) wurden mit geringen Verunreinigungen durchgeführt, während die folgenden Experimente dagegen alle einen gewissen Grad an Verunreinigungen aufweisen.

Die Möglichkeit, die Reaktion auch mit einzelnen Wellenlängen zu beeinflussen, wurde durch punktuelle Ratenmessungen bei bestimmten Wellenlängen überprüft. Diese Analyse ist die sicherste, um quantitative Reaktionsraten zu bestimmen. Dazu wird zuerst die Dunkelrate vermessen, dann die Probe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und schließlich noch einmal die Dunkelrate vermessen. Der Frequenzverlauf einer solchen Messung für einen Kobaltfilm, der mehrere Male mit 175 nm belichtet wurde, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. In den markierten Bereichen ist der Beamshutter (BS) geöffnet und die Probe wird belichtet, oder der Beamshutter ist geschlossen und nur die Dunkelreaktion findet statt. Man sieht einen deutlichen Steigungsunterschied, also eine Ratenänderung, zwischen der Dunkelreaktion und der lichtinduzierten Reaktion. Die Reaktionsraten – getrennt nach lichtinduzierter Rate und Dunkelrate – sind im Inset zu sehen, wobei für die lichtinduzierte die Dunkelrate als Grundlinie von der Messung abgezogen wurde. Die Dunkelrate nimmt kontinuierlich ab, die lichtinduzierte Rate bleibt dagegen nahezu konstant bei  $0,12 \pm 0,01$  Hz/nm.

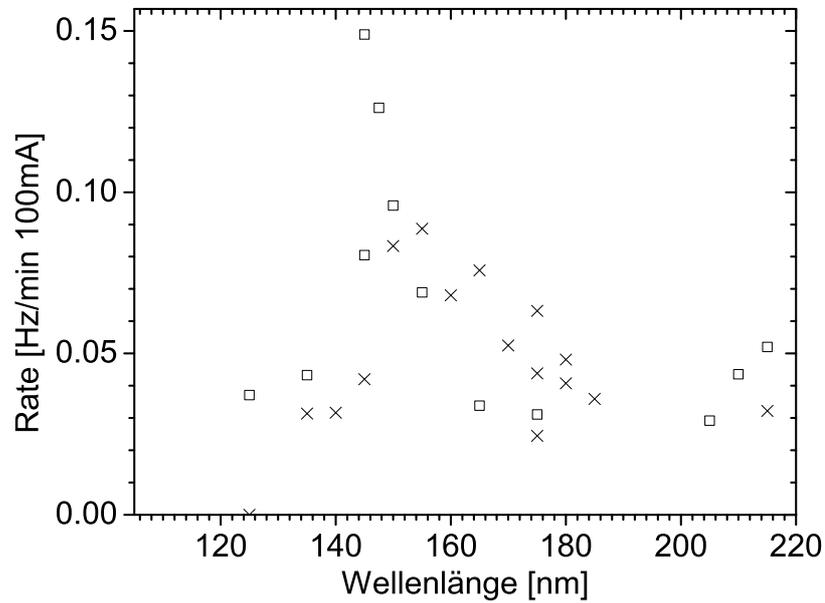
Diese Methode hat den Vorteil, daß man bei jedem einzelnen Meßpunkt entscheiden kann, wie lange man messen muß, um eine stabile Reaktion zu erhalten und jegliche äußeren Einflüsse, wie z.B. Temperatureffekte, ausschließen zu können. Das ist jedoch sehr zeitaufwendig und wenn man eine Wellenlängenabhängigkeit an nur einer Probe messen will, muß man dafür große Schritte (5–10 nm) zwischen den Meßpunkten akzeptieren. (Das gilt natürlich nicht nur für Wellenlängen-Messungen, sondern auch für jegliche anderen Parameter.) Mit dieser Methode wurden viele Reaktionsraten bestimmt, wovon in Abbildung 5.6 Meßpunkte von zwei verschiedenen Quarzen dargestellt sind. Zur Auswertung wurde die Dunkelrate als Untergrund abgezogen und die Werte auf einen Ringstrom von 100 mA normiert. Beide Messungen haben ein Ratenmaximum bei 150 nm, aber auch im restlichen Wellenlängenbereich waren deutlich lichtinduzierte Raten zu beobachten. Die Quadrate gehören zu einem Kobaltfilm, der innerhalb von 2 h präpariert wurde und an dem vor der gezeigten Messung Temperatureffekte getestet wurden; dazwischen wurde er ca. 12 h in reinem Argonfluß in der Ätzzelle gelagert. Bei dem durch Kreuze gekennzeichneten Quarz (Aufdampfdauer 1,5 h, sofort gemessen) wurden Meßpunkte zu Beginn der Ätzung und gegen Ende doppelt aufgenommen, wobei die Raten zu Beginn der Ätzung generell höher waren. Offensichtlich hängt die lichtinduzierte Reaktion nicht empfindlich von der Vorgeschichte der Kobaltfilme ab.

Viel eleganter ist es allerdings, wenn man die Wellenlängenabhängigkeit

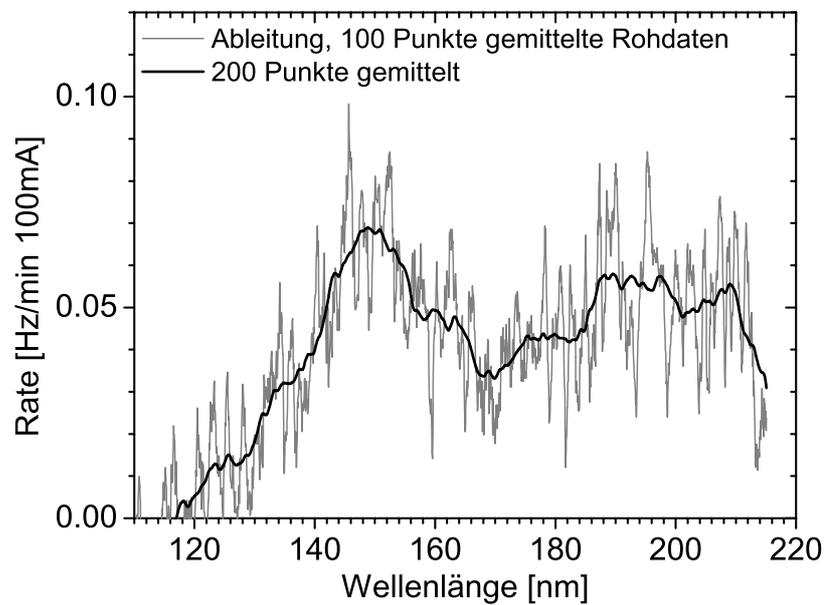


**Abbildung 5.5:** Frequenzverlauf einer Belichtung mit 175 nm. Im Inset sind die errechneten Raten für die Dunkelrate (d) und 175 nm dargestellt. Druck(Ätzzelle): 0,2 mbar; MFC: 1 sccm; Cl<sub>2</sub>:Ar, 1:100; mit Leck.

der lichtinduzierten Reaktion durch Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums vermessen kann. Wie in den vorangegangenen Kapiteln schon erwähnt, war die Zuverlässigkeit des Gitterantriebes mangelhaft und durch horizontale Bewegungen des Fokus, wurde dadurch eine kontinuierliche, stabile Messung extrem erschwert. Trotzdem konnten – wie schon beim Kupfer – durch vielfache Wiederholungsmessungen mehrere übereinstimmende Spektren aufgenommen werden. In Abbildung 5.7 sieht man – in Übereinstimmung mit der punktuellen Methode und drei weiteren, nicht gezeigten kontinuierlichen Wellenlängenabhängigkeiten – einen deutlichen Ratenanstieg bei 150 nm und einen weniger starken bei 210 nm. Desweiteren wird offensichtlich über den ganzen Wellenlängenbereich die Reaktion von Licht unterstützt. Zusätzlich zu den Einzelmessungen ist aber im Bereich von 190 bis 210 nm ein weiteres Maximum zu erkennen. Zur Berechnung des Spektrums wurden die Rohdaten über 100 Punkte gemittelt und dann numerisch abgeleitet. Eine weitere Mittelung über 200 Punkte ist ebenfalls dargestellt. Die stärkere Mittelung reduziert das Rauschen deutlich, ohne jedoch den wesentlichen Verlauf des Spektrums zu ändern. Bemerkenswert ist, daß es nicht nur mehrere Spektren von verschiedenen Quarzen gibt, die den gleichen Verlauf haben, sondern, daß diese auch quantitativ (sprich die Reaktionsrate der lichtinduzierten Reakti-



**Abbildung 5.6:** Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsrate von zwei verschiedenen Quarzen. Quadrate: Druck(Ätzzelle): 2 mbar; MFC: 2 sccm;  $\text{Cl}_2$ :Ar, 1:100. Kreuze: Druck(Ätzzelle): 0,5 mbar; MFC: 2 sccm;  $\text{Cl}_2$ :Ar, 1:100; mit Leck.



**Abbildung 5.7:** Kontinuierlicher gemessene Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsrate. Druck(Ätzzelle): 0,2 mbar; MFC: 1 sccm;  $\text{Cl}_2$ :Ar, 1:100; mit Leck.

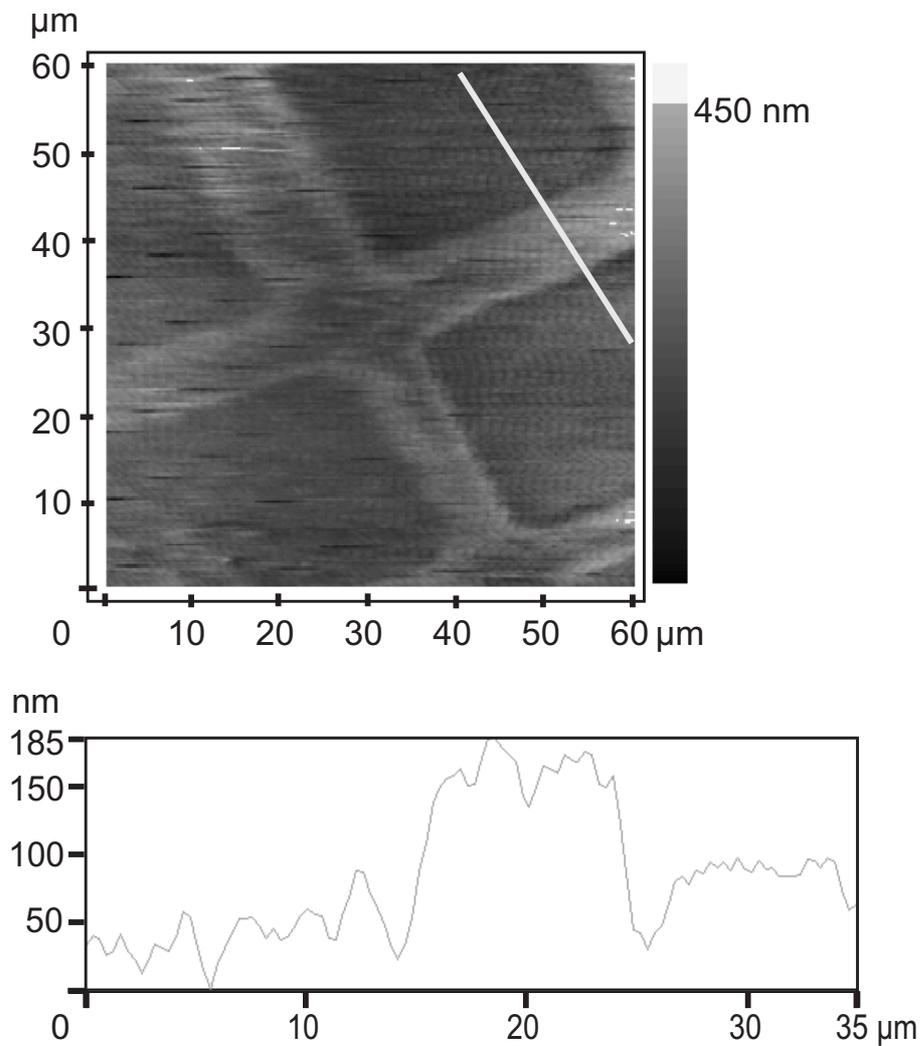
on) miteinander übereinstimmen. Die Dunkelrate als Untergrund bei den einzelnen Kobaltfilmen hat dagegen deutlich voneinander abweichende Raten. Daraus kann man schließen, daß die lichtinduzierte Reaktion weit weniger empfindlich auf Restgase, oder ähnliches reagiert als die Dunkelrate.

Als nächstes sollte untersucht werden, ob man eine Strukturierung des Kobalts erreichen kann. Dazu wurde ein Schwingquarz bedampft und danach mit einem Nickel-Netz versehen. Die so präparierte Probe wurde bei Chlorfluß mit Licht nullter Ordnung belichtet. Danach wurde *ex situ* die Struktur mit dem Mikroskop und dem AFM analysiert. Mit dem Mikroskop zeigte sich, daß sich in der Tat eine Netzstruktur auf der Probe gebildet hatte, und im AFM wurden dann die Höhenverhältnisse bestimmt (Abb. 5.8). Die belichteten Quadrate lagen ca. 120 nm tiefer, als die vom Netz abgeschatteten Stege. Dieses Ergebnis bestätigt die Frequenzanalysen, mit denen man bei Belichtung ein Leichterwerden des Quarzes beobachtet. Die Struktur ist nicht von bester Qualität: die Stegbreiten und -höhen im Material variieren.

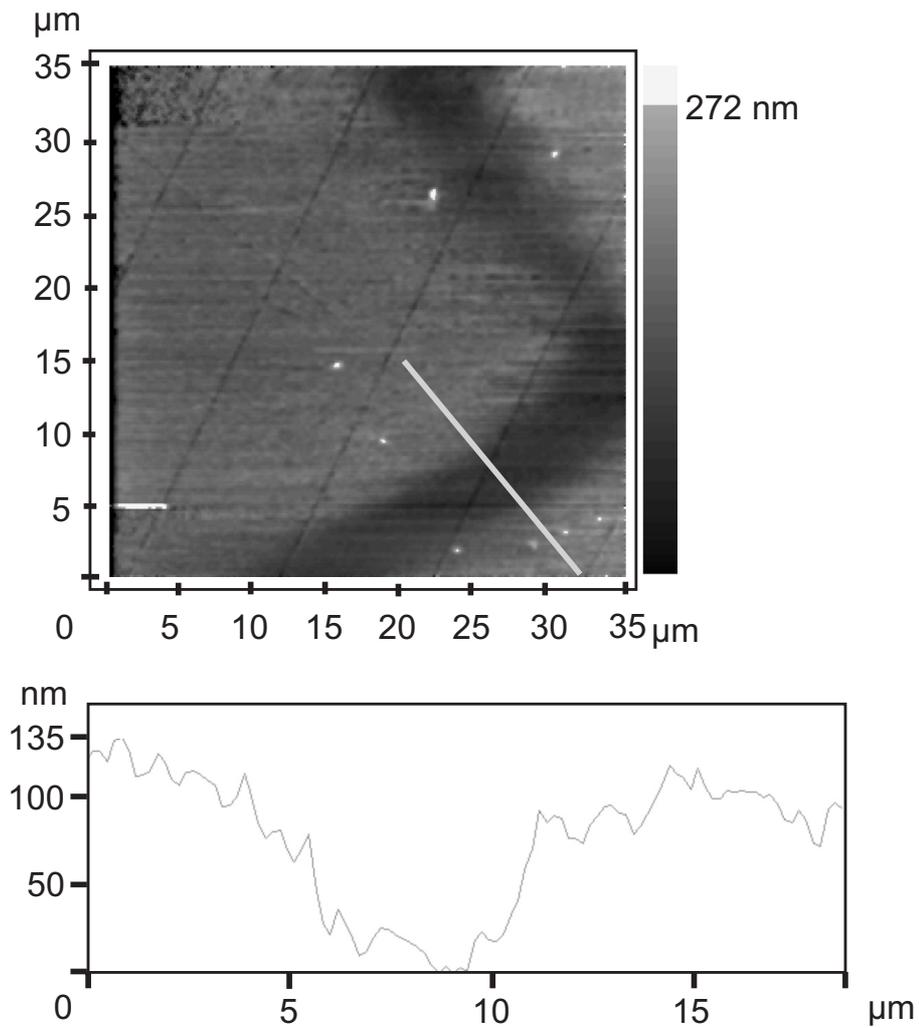
Es zeigte sich zudem, daß die Probe im Exsikkator weiter reagierte. AFM-Messungen nach einigen Wochen an der selben Probe zeigten umgekehrte Verhältnisse (Abb. 5.9) - die Quadrate waren erhaben und die Stegflächen um fast 100 nm tiefer. Dieses Ergebnis wurde auch durch eine Stylus-Messung (Profilometer) unterstützt. Auf der AFM-Aufnahme erkennt man außerdem, daß die Stege nur noch 5  $\mu\text{m}$  breit sind, also viel schmaler geworden sind. Durch die AFM-Messung selbst wurde Material auf der Oberfläche verschoben, was man daran erkennt, daß diese horizontal streifig erscheint. Man kann daraus schließen, daß in den belichteten Bereichen die Reaktionsprodukte nur teilweise desorbiert sind. Die auf der Oberfläche verbliebenen Produkte, reagierten dann mit Luftbestandteilen, wodurch sie ein größeres Volumen einnahmen und aus der Oberfläche regelrecht herausquollen. Dieses Reaktionsprodukt scheint mechanisch nicht besonders stabil zu sein, da es sich mit der AFM Spitze leicht verschieben läßt.

Die Tatsache, daß die geätzten Kobaltfilme an Luft stark weiterreagierten, erschwert die Analyse der Reaktionsprodukte der lichtinduzierten Reaktion erheblich, da in der BESSY-Apparatur keine Möglichkeit einer *in situ* Analyse vorhanden war. Ferner sind Labormessungen mit der Deuteriumlampe nicht vielversprechend, da hier die interessanten Wellenlängen unterhalb von 150 nm durch das Quarzfenster abgeschnitten sind. Eine direkte Analyse der Reaktionsprodukte würde folglich einen größeren Umbau der BESSY-Apparatur notwendig machen, um z.B. Auger-Elektronen Spektroskopie *in situ* durchführen zu können.

Es lassen sich allerdings indirekte Schlüsse in Bezug auf die Reaktionsprodukte ziehen. So fällt auf, daß sämtliche, lichtinduzierte Reaktionen dazu führen, daß der Quarz leichter wird, die Reaktionsprodukte also flüchtig



**Abbildung 5.8:** AFM-Aufnahme von strukturiertem Kobalt, vermessen direkt nach der Belichtung. Im oberen Übersichtsbild ist der Bereich gekennzeichnet, der unten als Höhenprofil dargestellt ist. Druck(Ätzzelle): 0,35 mbar; MFC: 2,5 sccm;  $\text{Cl}_2$ :Ar, 1:100.



**Abbildung 5.9:** Gleiche Probe wie Abb. 5.8, aber nach 6 Wochen. Im oberen Übersichtsbild ist wieder der Bereich gekennzeichnet, der unten als Höhenprofil dargestellt ist.

sind. Es zeigte sich jedoch, daß insbesondere die lichtinduzierte Reaktion mit nullter Ordnung von der Vorgeschichte des Quarzes abhing. Es überlagern sich mehrere Reaktionen und in Abhängigkeit von den auf der Oberfläche schon vorhandenen Produkten, kann Chlor mit diesen reagieren und nichtflüchtige oder flüchtige Produkte bilden. Belichtung mit Weißlicht kann also netto sowohl zu einem Leichterwerden des Quarzes führen, als auch zu einem Schwererwerden. Man muß davon ausgehen, daß bei Licht nullter Ordnung parallel mindestens zwei Reaktionen stattfinden, die zum Teil flüchtige, zum Teil nichtflüchtige Produkte bilden. Es überwiegt der nichtflüchtige Anteil für die *in situ* belassenen Filme.

Dies wird bestätigt durch Ätzungen mit nullter Ordnung und Netz. Hierbei wurden die aufgedampften Filme kurz Luft ausgesetzt, um das Netz zu montieren. Nach der Ätzung ist hier netto Material abgetragen worden, wie mittels AFM gezeigt (Abb. 5.8). Das heißt, daß hier die flüchtigen Produkte überwiegen. Es werden aber auch weiterhin nichtflüchtige Produkte gebildet, da ansonsten der Film nicht im Exsikkator weiterreagieren würde (Abb. 5.9) (Kobalt passiviert an Luft (Abschnitt 1.2.2)). Offenbar verschiebt eine erhöhte Kontamination des Kobaltfilms das Verhältnis von flüchtigen und nichtflüchtigen Produkten. Die gleiche Tendenz war schon bei den Dunkelreaktionen zu erkennen, bei denen ebenfalls die stärker kontaminierten Filme vorwiegend flüchtige Produkte bildeten, während die reineren Kobaltfilme bei der Dunkelreaktion vorwiegend nichtflüchtige Reaktionsprodukte bildeten (Abb. 5.2).