

Kapitel 6

Diskussion

Im Folgenden werden die in den beiden vorangegangenen Kapiteln vorgestellten, experimentellen Ergebnisse für die Systeme Kupfer/Chlor und Kobalt/Chlor interpretiert und diskutiert. Dabei wird auch auf die Unterschiede in den Reaktionen der beiden Materialsysteme eingegangen.

6.1 Kupfer

Die Reaktion von Kupfer mit Chlor wurde schon vielfältig untersucht. Die hier vorgestellten Messungen an den Kupferfilmen zur Untersuchung der Dunkelreaktion verhielten sich für die oxydreich präparierten Filme, wie man erwarten würde. Die oxydarm präparierten Filme, wichen dagegen signifikant von den in der Literatur diskutierten ab.

6.1.1 Dunkelreaktion

Oxydreiche versus oxydarme Kupferfilme

Oxydarm präparierte Kupferfilme reagieren mit Chlor schon bei sehr kleinen Chlorpartialdrücken von 10^{-5} mbar mit sehr hohen Reaktionsraten von bis zu 90 nm/min. Diese hohen Raten waren bis zu einem Punkt zu beobachten, an dem die Rate abrupt um Größenordnungen kleiner wurde (Abb. 4.5).

Läßt man Chlor in die Ätzzelle, adsorbiert dieses auf der Kupferoberfläche, um schließlich Kupferchloride zu bilden (siehe Abschnitt 1.2.2). Da der Haftkoeffizient nach der ersten Monolage von 1 auf 0,002 zurückgeht [GoL77], [WeG83], würde man bei einer Messung der Massenänderung zuerst eine schnelle und dann eine langsamere Zunahme erwarten. Diese schnelle Massenzunahme sollte aber nur einer Monolage Chlor entsprechen (entsprechend $\sim 0,5$ Hz). Bei den oxydarm präparierten Filmen war die Reaktionsrate

jedoch für einige hundert Monolagen sehr hoch, bis sie fast auf Null zurückging. In Abbildung 4.5 ist außerdem zu sehen, daß die Massenzunahme proportional zur Filmdicke ist.

Welches Reaktionsprodukt bestimmt also diesen schnellen Reaktionsverlauf? Unter der Annahme, daß der komplette Film an dem Punkt durchreagiert ist, an dem die Rate stark zurückgeht, kann man das stöchiometrische Verhältnis des Films zu diesem Zeitpunkt bestimmen. Die Frequenzänderung bis zu diesem Punkt in Abhängigkeit von der aufgedampften Kupfermenge ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Mithilfe der durch lineare Regression bestimmten Steigung von $(-3,42 \pm 0,27)$ Hz/nm (Cl/Cu) und der Dickenkalibrierung in Abschnitt 3.5, kann das stöchiometrische Verhältnis (Cu:Cl_x) von Kupfer zu reagiertem Chlor bestimmt werden. Dazu muß das Massenverhältnis von Kupfer und Chlor den Frequenzänderungen gegenüber gestellt werden. Nach der Dickenkalibrierung führt ein 1 nm dicker Kupferfilm zu einer Frequenzänderung von $\Delta f_{Cu} = 5,3$ Hz.

$$\frac{\Delta f_{Cu}}{\Delta f_{Cl}} = \frac{m_{Cu}}{x \cdot m_{Cl}} \Rightarrow x = \frac{m_{Cu} \cdot \Delta f_{Cl}}{m_{Cl} \cdot \Delta f_{Cu}}$$

$$x = \frac{63,55 \text{ u} \cdot 3,42 \text{ Hz}}{35,45 \text{ u} \cdot 5,3 \text{ Hz}} = 1,157$$

Man erhält also die Information, daß an diesem Punkt Cu:Cl in einem Verhältnis von durchschnittlich 1:(1,16 ± 0,09) unabhängig von der anfänglichen Filmdicke vorliegt. Dies legt den Schluß nahe, daß die Kupferfilme in wenigen Minuten mit dem Chlor vollständig zu CuCl durchreagieren. Das Verhältnis verschiebt sich danach – mit wesentlich geringerer Rate – weiter in Richtung 1:2 (Cu:Cl) und man kann davon ausgehen, daß dies die Reaktion zu CuCl₂ ist. Da diese Rate sehr gering ist (z.B. 0,2 Hz/min) im Vergleich zu der Bildung von CuCl (entsprechend 261 Hz/min (Tabelle 4.1)), wird sie so stark überlagert, daß sie erst erkennbar ist, wenn der gesamte Film zu CuCl durchreagiert ist. Da diese Ausbildung des Knicks in der Rate, wie man in den Abbildungen 4.5 und 4.6 sieht, nicht von der Filmdicke (bis 200 nm) abhängt, kann man auch davon ausgehen, daß er nicht mit der Bildung einer gewissen Produktdicke verbunden ist, oder durch eine Diffusionslänge beschränkt wird, sondern den Umsatz des gesamten Films bedeutet.

Diese Resultate widersprechen den Ergebnissen von [SC86a], welcher vergleichbare Reaktionsraten nur bei deutlich höheren Chlorkonzentrationen beobachtet hat. Außerdem geht er davon aus, daß das Verhältnis von Cu:Cl im Produktfilm graduell verteilt ist, die Chlorkonzentration mit größerem Abstand von der Oberfläche also kleiner wird. An der Oberfläche wäre danach schon eine Stöchiometrie von 1:2 (Cu:Cl) zu finden, die sich in die Tiefe über

1:1 bis zu 1:0 kontinuierlich ändert. Dagegen spricht, daß sich bei uns die Reaktionsrate bei den oxydarmen Filmen sehr abrupt ändert. Die Produktbildung muß sich also ab diesem Punkt stark verändern. Die Experimente von [SC86a] waren so angelegt, daß er die Kupferfilme nur für 50 s Chlorgasfluß ausgesetzt hat und damit entsprechende Verlaufskurven der Reaktion nicht aufgenommen wurden. Den Effekt der sich plötzlich schnell ändernden Rate hätten sie deshalb nicht beobachten können. Die von [SC86a] bestimmten Reaktionsraten sind jedoch durchaus konsistent mit unseren Messungen an den leicht verunreinigten Kupferfilmen. Dies könnte mit dem Einsatz von Öldiffusionspumpen in der Präparationskammer (Basisdruck $3 \cdot 10^{-7}$ mbar) [SC86a] zu erklären sein, was zu Kohlenstoffverunreinigungen führen kann, die die Reaktion hemmen. Zusätzlich wurde von [SC86a] Chlor mit einer Reinheit von nur 99,9% verwendet, was ebenso zu einer Reduzierung der Ätzrate führen kann, was auch von [Li92] beobachtet wurde. Die Reinheit der in dieser Arbeit eingesetzten Gase beträgt 99,9999% für das Argon, und das im Chlorgasgemisch ($\text{Cl}_2:\text{Ar}$, 1:100), der Chloranteil ist ohne weitere Spezifikation.

Wie groß ist der Einfluß der Verunreinigungen, die durch Luftkontakt entstehen, auf die Reaktionsraten? Zum Vergleich sind in Abbildung 6.1 drei Kupferfilme gegenübergestellt. Film a) ist oxydarm, da er von oxydarmem Verdampfgut präpariert wurde. Film b) gehört in die Kategorie oxydreich, da das Verdampfgut eine Oxydschicht hatte. Film c) wurde nicht nur von oxydreichem Verdampfgut hergestellt, sondern auch mehrere Wochen an Luft gelagert, bevor er geätzt wurde. Film a) reagiert im Prinzip sehr schnell und homogen zu CuCl . Die anderen beiden Filme reagieren mit deutlich geringeren Raten und entsprechen mehr den Messungen von [SC86a]. Man kann erahnen, daß Film c) mehrere Tage benötigen würde, um durchzureagieren.

Eine charakteristische Größe in Zusammenhang mit dem Oxydanteil ist die Rate in der ersten Minute der Reaktion, bzw. bis zu dem Punkt, an dem die Rate stark zurückgeht. In Abbildung 4.7 ist der Zusammenhang zwischen der $\text{Rate}_{1.\text{min}}$ und der Aufdampftrate des Kupferfilms dargestellt. Bei geringen Aufdampftraten, ist auch die Reaktionsrate klein, wohingegen bei höheren Aufdampftraten auch die Reaktion schneller verläuft und ab einer gewissen Rate sättigt. Dieser Zusammenhang ist unabhängig von der Dicke des aufgedampften Films. Der Aufdampfdruck in der Vakuumkammer lag bei allen Filmen bei $(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ mbar. Man kann annehmen, daß durch die kleinen Aufdampftraten - aufgrund derer es länger dauert, einen Film zu präparieren - mehr Restgas auf dem Film adsorbieren kann.

Ein weiterer Hinweis auf den Zusammenhang „sauberer Film–hohe Reaktionsrate“, lieferte eine Meßserie, bei der die fertig aufgedampften Filme unterschiedlich lange Luft ausgesetzt wurden. Der Zusammenhang der daraus

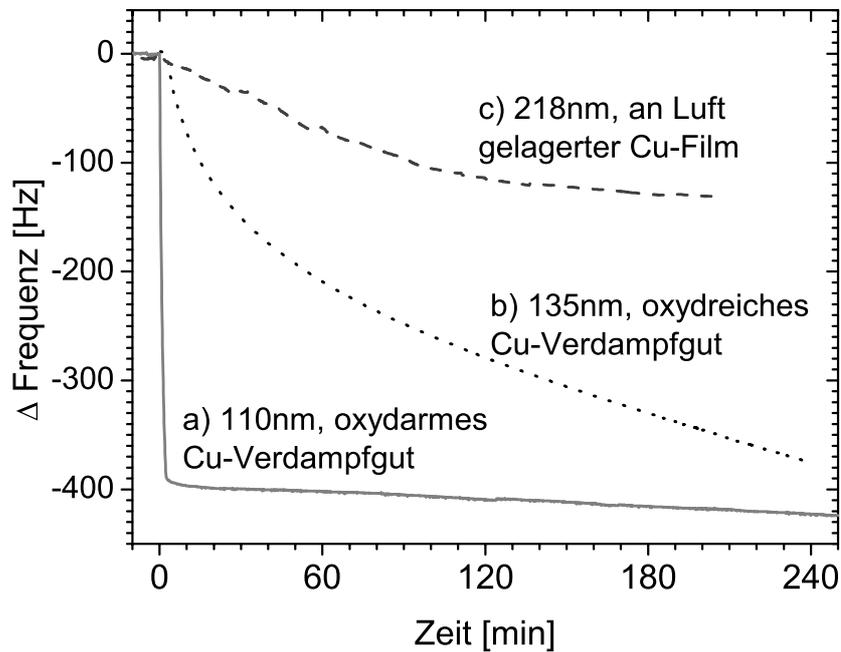


Abbildung 6.1: Frequenzverlauf bei der Ätzung verschieden präparierter Kupferfilme. a) oxydarm präpariert, b) oxydreich, da Verdampfgut oxydhaltig, c) zusätzlich mehrere Wochen an Luft gelagert.

resultierenden Raten ist Tabelle 4.1 zu entnehmen. Es ist klar zu erkennen, daß die Reaktionsrate mit der Belüftungsdauer abnimmt.

Die bei gleichen Bedingungen geätzten Kupferplättchen zeigten eine Dunkelreaktion, die unter der Nachweisgrenze lag. Da diese an Luft präpariert (Abschnitt 3.4.1), gelagert und transportiert wurden, kann man von einer verunreinigten Oberfläche ausgehen. Mit Augermessungen konnten sowohl Kohlenstoff, als auch Sauerstoff auf den Kupferplättchen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.1). Die geringe Dunkelrate paßt sehr gut zu der Vorstellung, daß Restgase die Reaktion hemmen.

Hemmung der Dunkelrate

Aus diesen Experimenten zur Dunkelreaktion kann man schließen, daß ein Luftbestandteil mit dem Kupferfilm reagiert, oder auf ihm adsorbiert und bei der Reaktion mit Chlor diese hemmt. In der Literatur ist – wie im Kapitel 1.2.2 schon zusammengefaßt – zu finden, daß die Kupferoberfläche vornehmlich mit Sauerstoff reagiert [CRS92]. Auf der Kupferoxydschicht waren jedoch auch Kohlenwasserstoff, Hydroxyd und Wasser zu finden. Diese Gas-

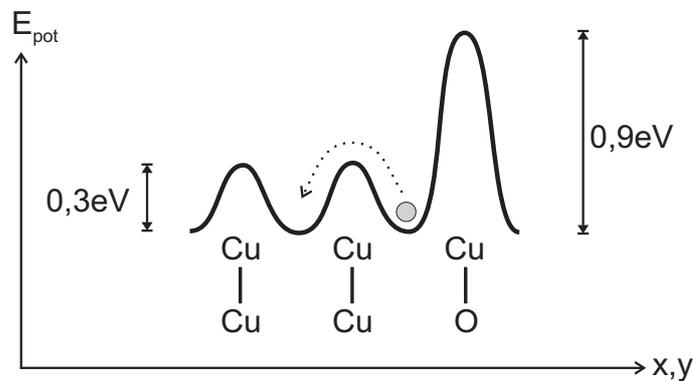


Abbildung 6.2: Diffusionsbarrieren in Cu_2O . Durch die Bindung eines Kupferatoms an ein Sauerstoffatom wird die Barriere für die Cu-Diffusion deutlich größer [WrN02].

bestandteile reagieren nicht mit dem Kupfer, wohl aber mit der Oxydschicht. Veränderungen der Eigenschaften des Kupferfilms wurden nie auf Wasser alleine, sondern immer nur in Kombination mit Sauerstoff, oder auf Sauerstoff alleine zurückgeführt [Hau02, BHS00]. Kohlenwasserstoffe reduzierten dagegen die Reaktionsrate von Ätzreaktionen [Li92].

Durch die Kupferoxydschicht ändern sich die Gegebenheiten auf der Oberfläche. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion mit Chlor wurde zuvor mit der Diffusion der Kupferteilchen zur Oberfläche identifiziert [Raa00]. Reduziert sich die Reaktionsrate durch die Oxydschicht, legt das den Schluß nahe, daß diese die Kupferdiffusion hemmt. Eine Bestätigung dessen kann man in Rechnungen zur Diffusion in Cu_2O finden [WrN02]. Demnach ist die Diffusionsbarriere mit $0,9 \text{ eV}$ deutlich höher, wenn ein Kupferatom an ein Sauerstoff gebunden ist, als wenn dies nicht der Fall ist ($0,3 \text{ eV}$). In Abbildung 6.2 sind die Potentialbarrieren bei Diffusion schematisch dargestellt. Dies würde bedeuten, daß in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, bzw. der Dicke der Kupferoxydschicht, die Kupferdiffusion gehemmt ist und damit auch die Reaktion mit Chlor.

Ein Hinweis darauf, daß es tatsächlich der Sauerstoff ist, der die gemessenen Reaktionen hemmt, liefert ein Vergleich der Filme, die mit verunreinigtem Kupfer aufgedampft wurden mit denen, die sauber präpariert, dann aber Luft ausgesetzt wurden. Die Reaktionsverläufe sind prinzipiell gleich, unterscheiden sich nur durch die Raten – der Übergang ist kontinuierlich. Präpariert man einen verunreinigten Film, kann im Prinzip sowohl Sauerstoff, als auch Kohlenstoff in den Film gelangen. Kohlenstoff ist nicht mobil und wird im Film „vergraben“. Sauerstoff kann dagegen als Surfactant

wirken und „schwimmt“ auf der Oberfläche. Nur ein kleiner Teil wird im Volumenmaterial an Korngrenzen gebunden. Man erhält also einen Kupferfilm, der an der Oberfläche einen hohen Oxydanteil hat. Das Gleiche würde man erwarten, wenn man einen sauberen Kupferfilm Luft aussetzt. Somit ist es plausibel, daß tatsächlich der Sauerstoff und nicht der Kohlenstoff die Reaktion hemmt.

Da die oxydarmen Filme keine weiteren Parameteränderungen im Bereich der CuCl-Bildung aufgrund der kurzen Reaktionszeit zulassen, werden im folgenden einige Ergebnisse an oxydreichen Kupferfilmen diskutiert. Anhand des Frequenzverlaufs des Films b) (Abb. 6.1) kann der prinzipielle Verlauf der Dunkelrate beobachtet werden. Zu Beginn der Ätzung ist die Rate etwas höher, als im späteren Verlauf. Es wird sich ein Reaktions-Gleichgewicht bilden, in dem die Rate konstant bleibt, solange sie nicht durch die - auf der Oberfläche verbleibenden - Reaktionsprodukte gestört wird, wovon wir nach [SC86a] und [Raa00] ausgegangen waren. Schaut man sich die Rate jedoch genau an, so sieht man, daß sie im Laufe der Zeit kleiner wird (in diesem Fall von -1,6 Hz/min (60. min), auf -1,0 Hz/min (120. min), auf -0,8 Hz/min (180. min)). Dieses Verhalten ist generell bei der Dunkelrate beobachtet worden und läßt darauf schließen, daß die Reaktionsrate in geringem Maße auch von der dicker werdenden Produktschicht gehemmt wird. Ist der Film durchreagiert, fällt die Rate auf Null, was in Abbildung 6.1 nicht mehr zu sehen ist.

Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse

Die Messungen in Bezug auf die Druckabhängigkeit zeigten eine linear ansteigende Reaktionsrate mit höher werdendem Druck in der Ätzzelle (Abb. 4.3). Der Druck ist direkt proportional zur Adsorptionsrate R_{Ads} (siehe Abschnitt 1.2.1). Daraus kann man schließen, daß bei zunehmendem Druck die Konzentration der Chlormoleküle auf der Oberfläche zunimmt. Da gleichzeitig die Reaktionsrate linear mit dem Druck steigt, kann man zu dem Schluß kommen, daß die Adsorption der Chlormoleküle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion für die oxydreichen Kupferfilme ist. Dies wäre im Einklang mit den Messungen von [TKG84].

Vergleicht man nun den Reaktionsverlauf von oxydreichen und oxydarmen Kupferfilmen in Bezug auf die zunehmende Produktschicht, fällt auf, daß die Rate nur bei den oxydreichen Filmen abnimmt, während dies bei den oxydarmen Filmen vernachlässigbar ist (bis zum Knick). In Abbildung 6.3 ist schematisch der Produktfilm der Reaktionen dargestellt. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten relativ zueinander sind durch die Anzahl der Pfeilspitzen symbolisiert (schnelle Rate: viele Spitzen). Auf dem oxydarm-

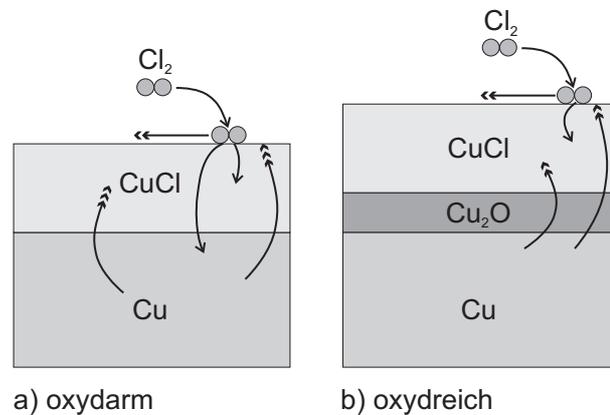


Abbildung 6.3: Schema der Produktfilme. Die Zahl der Pfeilspitzen symbolisiert die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten. a) oxydarmer Kupferfilm, b) oxydreicher Kupferfilm.

en Kupferfilm a) wird Chlor auf der Oberfläche chemisorbieren, es bildet sich CuCl. Cl diffundiert schnell auf der Oberfläche und kann auch in den CuCl-Film diffundieren, jedoch langsamer. Schneller ist die Diffusion von Kupfer aus dem Volumen an die Oberfläche. Der Film reagiert komplett zu CuCl und im Anschluß mit deutlich langsamerer Rate, die wahrscheinlich durch die Cl-Diffusion in den CuCl-Film bestimmt wird, zu CuCl₂. In Abbildung 6.3b) ist ein oxydreicher Film dargestellt, mit zusätzlicher Cu₂O-Lage. [Raa00] hatte in Auger-Tiefenanalysen festgestellt, daß der CuCl-Produktfilm auf dem Oxydfilm entsteht. Unsere Messungen zeigten nun, daß der Sauerstoffilm die Kupferdiffusion stark hemmt. Wenn das Kupfer nicht durch CuO gehemmt wäre, würden die oxydreichen Filme genauso schnell durchreagieren, wie die oxydarmen. Eine weitere Annahme ist, daß auch die Cl-Diffusion dadurch gehemmt ist. Da diese generell langsamer als die Kupferdiffusion ist, sich dieses Verhältnis aber von oxydarmem zu oxydreichem Film verringert, kann dies mit zunehmender Filmdicke einen Einfluß auf die Reaktion haben.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Prozesse sind also folglich beim oxydarmen Kupferfilm für die Bildung des CuCl die Diffusion des Kupfer aus dem Volumen an die Oberfläche. Ist der Film vollständig zu CuCl durchreagiert, ist die weitere Reaktion zu CuCl₂ wahrscheinlich durch die Diffusion des Cl in den Produktfilm limitiert (es ist unwahrscheinlich, daß Kupfer sich aus seiner CuCl Bindung löst, um an die Oberfläche zu diffundieren und dort wiederum CuCl zu bilden). Die viel geringere Rate zeigt, daß diese Diffusion deutlich langsamer stattfindet. Erst bei deutlich höheren Chlorpartialdrücken wie bei [SC86a] verwendet, findet daher schon eine nennenswerte Bildung von CuCl₂ in kürzeren Ätzzeiten statt. Bei den oxydreichen Kupferfilmen hingegen stellt

die Cu_2O -Schicht die Barriere dar, die die Kupferdiffusion aus dem Volumen hemmt und damit die Dunkelrate deutlich verringert. Oberhalb dieser Barriere bildet sich mit geringerer Rate wiederum zunächst CuCl , die Geschwindigkeit ist hingegen nicht mehr durch die Kupferdiffusion aus dem Volumen, sondern durch die Oxydschicht hindurch bestimmt. Da von [Raa00] auch bei langen Belichtungszeiten im Wesentlichen nur CuCl als Produkt der Dunkelrate gefunden wurde, läßt dies darauf schließen, daß auch hier das Kupfer zunächst vollständig zu CuCl reagieren muß, bevor sich analog zu den oxydarmen Filmen auch CuCl_2 bildet.

6.1.2 Lichtinduzierte Reaktionen

Auf der Basis der Untersuchungen zur Dunkelreaktion konnten lichtinduzierte Reaktionen vermessen werden. Da es schon eine sehr ausführliche Arbeit diesbezüglich gibt [Raa00], sollten die Messungen nur zur Bestätigung durchgeführt werden und als Test für den neuen Meßaufbau, ob er für solche Analysen einsetzbar ist. Außerdem waren die vorangegangenen Messungen an polierten, polykristallinen, Kupferplättchen durchgeführt worden, und eine Anwendbarkeit der Resultate auf aufgedampfte, polykristalline Kupferfilme mußte erst gezeigt werden.

Wie schon im Abschnitt 4.2 diskutiert, sind die hohen Dunkelraten der oxydarm präparierten Kupferfilme ein Hindernis. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Filmdicken von bis zu 200 nm waren schon nach wenigen Minuten zu CuCl durchreagiert, obwohl der Chlorpartialdruck bei nur $2 \cdot 10^{-5}$ mbar lag. Da die Vermessung einer lichtinduzierten Reaktion deutlich länger dauert und erst dann gestartet werden sollte, wenn die Dunkelrate stabil ist, waren solche Messungen nicht sinnvoll durchzuführen. Erst nachdem die Rate um Größenordnungen kleiner geworden ist, konnte der nächste Reaktionsschritt in Abhängigkeit von einer Belichtung untersucht werden. Resultate diesbezüglich konnten aber nicht reproduzierbar bestimmt werden und sind auch nicht sinnvoll mit [Raa00] zu vergleichen, da sie wahrscheinlich einer Reaktion von CuCl zu CuCl_2 entsprechen (siehe Abschnitt 6.1.1).

Untersuchungen an den oxydreichen Kupferfilmen sind mit der verlangsamten Dunkelreaktion gut durchführbar und darüberhinaus besser mit den Messungen an den Kupferplättchen zu vergleichen, da auch diese eine Kupferoxidschicht auf der Oberfläche haben. Die im Folgenden diskutierten lichtinduzierten Reaktionen sind daher alle entweder an oxydreich präparierten Kupferfilmen, oder an Kupferplättchen gemessen worden. Bei der Auswertung der Daten wurde die Dunkelrate aufgrund von Messungen vor und nach der Belichtung interpoliert und von der Rate abgezogen.

Belichtungsexperimente mit Licht nullter Ordnung (Weißlicht) zeigten

eine klar erhöhte Reaktionsrate mit Licht (Abb. 4.13). Dies bestätigt – im ersten Schritt – vorangegangenen Messungen, aus denen bekannt ist, daß die Reaktion von Kupfer mit Chlor durch Licht im VUV induziert werden kann [RaS01]. Die leichte Reduktion der Rate durch einen Quarzfilter (Absorption von Wellenlängen <150 nm) (Abb. 4.14) läßt darauf schließen, daß für die Anregungen Wellenlängen in beiden Bereichen verantwortlich sind, die im Bereich größer 150 nm jedoch überwiegen. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der gemessenen Wellenlängenabhängigkeit von [Raa00] (siehe Abb. 1.2). Weitergehend wird die Reaktion in Abschnitt 6.3 diskutiert, und mit der Wellenlängenabhängigkeit von Co/Cl_2 verglichen.

Effizienz der Belichtung

Um die Quantenausbeute der lichtinduzierten Reaktion zu berechnen, muß die Anzahl der umgesetzten Kupferatome pro einfallendem Photon bestimmt werden. Als Reaktionsprodukt bildet sich hauptsächlich CuCl , wie wir im Abschnitt 6.1.1 gesehen haben. Ein 1 nm dicker Kupferfilm führt zu einer Frequenzänderung von 5,3 Hz (Abschnitt 3.5). Da sich aber CuCl bildet, muß man die Anlagerung von Chlor zur Ratenbestimmung benutzen.

$$\frac{\Delta f_{\text{Cu}}}{\Delta f_{\text{Cl}}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cl}}} \Rightarrow \Delta f_{\text{Cl}} = \frac{m_{\text{Cl}} \cdot \Delta f_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{35,45 \text{ u} \cdot 5,3 \text{ Hz}}{63,55 \text{ u}} = 3,0 \text{ Hz}$$

Reagiert 1 nm Cu mit Chlor zu CuCl , ändert sich die Frequenz also um 3,0 Hz.

In der kontinuierlich gemessenen Wellenlängenabhängigkeit (Abb. 4.16) wurde bei der Belichtung mit 175 nm eine Rate von bis zu 0,16 Hz/min gemessen und damit eine Umsetzung von 1 nm Kupfer zu CuCl in 19 min.

Bei einer Wellenlänge von 175 nm hat man nach Abbildung 3.2 und 3.1 einen Photonenfluß von $1,1 \cdot 10^{12} \gamma/s$, die auf die Diode mit einer Fläche von $(4 \times 4) \text{ mm}^2$ treffen. Die Anzahl der Photonen, die in den 19 min auf den Kupferfleck mit einem Durchmesser von 2,85 mm treffen beträgt dann:

$$N_{\gamma} = 1140 \text{ s} \cdot 1,1 \cdot 10^{12} \gamma/s \cdot \frac{2,85 \text{ mm}}{4 \text{ mm}} = 8,9 \cdot 10^{14} \gamma$$

Eine umgesetzte Dicke von 1 nm ergibt das Volumen $V = 6,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$. Die Anzahl N_{Cu} der umgesetzten Kupferatome berechnet sich dann aus:

$$N_{\text{Cu}} = \frac{\rho_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}}} \cdot V = \frac{8,93 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3}{1,064 \cdot 10^{-22} \text{ g}} = 5,35 \cdot 10^{14}$$

Das ergibt eine absolute Quantenausbeute Q_1 von

$$Q_1 = \frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\gamma}} = \frac{5,35 \cdot 10^{14}}{8,9 \cdot 10^{14}} = 0,6 \frac{\text{Cu}}{\gamma},$$

wenn man davon ausgeht, daß jedes Photon auf die Oberfläche trifft.

Betrachtet man im Vergleich die Effizienz der unselektiven Reaktion, die vor allem bei 135 nm stattfinden sollte, muß berücksichtigt werden, daß das Chlor in der Gasphase angeregt wird. Zum einen wird nur ein kleiner Teil der Chlormoleküle, der durch den Absorptionswirkungsquerschnitt wiedergegeben wird, tatsächlich angeregt. Zum anderen kann ein angeregtes Teilchen in alle Richtungen fliegen und nur ein Bruchteil wird auf die Kupferoberfläche treffen.

Die absolute Quantenausbeute Q_1 wird analog zur selektiven Reaktion berechnet. Bei einer Wellenlänge von 135 nm hat man nach Abbildung 3.2 und 3.1 einen Photonenfluß von $9 \cdot 10^{11} \gamma/s$ auf der Diode. Für die unselektive Reaktion müssen in erster Näherung alle Photonen berücksichtigt werden, die in die Ätzzelle mit einem Durchmesser von 25 mm gelangen. Die Reaktionsrate liegt nach Abbildung 4.16 bei 0,17 Hz/min. Für die Umsetzung von 1 nm Kupfer muß die Probe also 18 min belichtet werden. Die Anzahl der Photonen, die in dieser Zeit in die Ätzzelle fallen beträgt dann:

$$N_\gamma = 1080 \text{ s} \cdot 9 \cdot 10^{11} \gamma/s \cdot \frac{25 \text{ mm}}{4 \text{ mm}} = 6,07 \cdot 10^{15} \gamma$$

Die Anzahl N_{Cu} der umgesetzten Kupferatome ist identisch zu der oben ausgerechneten:

$$N_{Cu} = 5,35 \cdot 10^{14}$$

Das ergibt eine absolute Quantenausbeute von

$$Q_1 = \frac{N_{Cu}}{N_\gamma} = \frac{5,35 \cdot 10^{14}}{6,07 \cdot 10^{15}} = 0,1 \frac{Cu}{\gamma},$$

bei einer Wellenlänge von 135 nm.

Bei 135 nm hat die Gasphasenanregung der Chlormoleküle ihren höchsten Wert, was man anhand des Absorptionswirkungsquerschnitts von Chlor (Abb. 6.5) erkennen kann. Bei $135 \pm 7 \text{ nm}$ ist dieser gemittelt $1,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Bei einem Chlordruck von $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, einer Weglänge der Photonen durch die Ätzzelle von etwa 1 cm und einem Fluß von $9 \cdot 10^{11} \gamma/s$, kann mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz den Anteil der Photonen berechnet werden, die transmittieren:

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma cl} = 9 \cdot 10^{11} \frac{\gamma}{s} \cdot e^{-1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ cm} \cdot 5,36 \cdot 10^{11}} = 8,99952 \cdot 10^{11},$$

$\Rightarrow 4,8 \cdot 10^7$ Photonen werden absorbiert. Es wird also nur ein Bruchteil von $F = 5 \cdot 10^{-5}$ der Photonen überhaupt zu einer Chloranregung beitragen. Nun muß noch berücksichtigt werden, daß der Kupferfleck nur eine Fläche

von $A = 6,38 \text{ mm}^2$ hat. Die Ätzzelle ist zylindrisch mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 25 mm, was einer Oberfläche von 1767 mm^2 entspricht. Nur der Bruchteil von $Z = 6,38/1767 = 1/277$ der angeregten Photonen kann zur Reaktion beitragen. Die Quanteneffizienz Q_2 ermittelt sich dann zu

$$Q_2 = \frac{Q_1}{F \cdot Z} = \frac{0,1 \text{ Cu}/\gamma \cdot 277}{5 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^5.$$

Der tatsächliche Wert erhöht sich sogar noch, da die mittlere freie Weglänge der angeregten Cl-Atome nur 0,4 mm bei dem Ätzzellendruck von 0,2 mbar beträgt (siehe Abschnitt 6.3) – also ein angeregtes Teilchen vom oberen Ätzzellenrand gar nicht bis zu der Oberfläche gelangen wird. Hinzu kommt, daß nicht jedes Teilchen, welches auf die Oberfläche trifft auch tatsächlich eine Reaktion induziert. Auf der anderen Seite stimmt diese Abschätzung nur, wenn bei 135 nm tatsächlich nur eine unselektive Reaktion stattfindet. Wie in Abschnitt 6.3 diskutiert, gibt es jedoch zusätzlich eine selektive Reaktion in diesem Wellenlängenbereich. Dies würde die tatsächliche Quantenausbeute Q_2 verringern.

An polierten Kupferplättchen wurde von [Raa00] die absolute Quantenausbeute Q_1 der lichtinduzierten selektiven Reaktion für eine Wellenlänge von 164 nm bei einem Chlorpartialdruck von 10^{-5} mbar zu $1,6 \text{ Cu}/\gamma$ bestimmt. Ein Vergleich ist hier nicht sinnvoll, da diese Größe nicht flächennormiert ist. Für die unselektive Reaktion wurde bei einer Wellenlänge von 135 nm und einem Chlorpartialdruck von 10^{-5} mbar eine Quanteneffizienz Q_2 von $7 \cdot 10^6 \text{ Cu}/\gamma$ ermittelt [Raa00] (berechnet aus $Q_1 = 60 \text{ Cu}/\gamma$). Die Effizienz Q_2 ist bei den polierten Kupferplättchen also um eine Größenordnung größer, als bei den aufgedampften Kupferfilmen. Dies kann evtl. durch die unterschiedliche Probenoberfläche erklärt werden, die auch auf die Dunkelrate einen großen Einfluß hat. Durch die stark unterdrückte Dunkelreaktion der oxydreichen Kupferplättchen kann eine lichtinduzierte Reaktion deutlicher zum Vorschein treten.

Wenn man diese Quantenausbeute mit sonst üblichen Ausbeuten bei langen Wellenlängen vergleicht, stellt man fest, daß die hier gemessene um viele Größenordnungen höher ist. Zum Beispiel wurde durch laserstimulierte Ätzungen an Kupfer mit einer Wellenlänge von 308 nm, bei einem Chlorpartialdruck von 10^{-4} mbar, eine Effizienz von $7 \cdot 10^{-4} \text{ Cu}/\gamma$ erreicht [VBD88].

Beugungseffekte am Netz

Wie schon aus der Literatur bekannt, führen Belichtungen mit Abschattungsmasken zu beugungsbedingten Phänomenen [LTK94]. Bei den lichtinduzierten Ätzungen können durch die Beugung am Netz bewirkten Intensitätsver-

teilungen des Lichtes anhand von verschiedenen stark geätzten Bereichen identifiziert werden. Eine Belichtung mit der nullten Ordnung des Monochromators führt zu Beugungsstrukturen, die symmetrisch zum Netz, also quadratisch waren (siehe Abb. 4.12). Bei 130 nm und 170 nm gibt es dagegen Beugungsstreifen, die parallel zur Dispersionsebene des Lichtes liegen (Abb. 4.11). Mit den Linienabständen konnte der Abstand des Netzes von der Oberfläche zu $154 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist durchaus realistisch, schwankt aber von Probe zu Probe, da das Netz in dem hier verwendeten Aufbau bei jeder Ätzung neu montiert werden mußte. Die Beugungseffekte können auch dazu führen, daß die Stegbreite des Netzes – je nach Dauer der Belichtung – zuerst größer und dann kleiner erscheint. Das erste Intensitätsmaximum hat einen gewissen Abstand von der Netzkante (der von der Wellenlänge abhängt), wodurch bei kurzer Belichtungsdauer dieses Maximum zuerst auf der Probe erkennbar ist – der belichtete Bereich erscheint kleiner. Durch das Netz wird aber auch ein Teil des Lichtes in den eigentlich abgeschatteten Bereich gebeugt. Bei langer Belichtungsdauer, wird das sichtbar und die Stegbreite des Netzes erscheint kleiner.

Interessanterweise entstehen die Beugungsstreifen nur in Richtung des dispergierten Lichtstreifens. Dies könnte man durch einen Verlust der Kohärenz des Lichtes durch die Dispersion erklären. Die Wellenlängenverteilung in Abbildung 4.11 liegt parallel zu den Streifen (waagrecht in der Darstellung), gleiche Wellenlängen liegen senkrecht zu den Streifen (vertikal in der Darstellung). Im Gegensatz dazu gibt es keinen Verlust der räumlichen Kohärenz bei nullter Ordnung, was daran zu beobachten ist, daß die Beugung symmetrisch zum Netz auftritt. Da jedoch bei nullter Ordnung alle Wellenlängen des Monochromatorspektrums überlagert sind, wird auch die dadurch entstehende Intensitätsverteilung eine Überlagerung sein. Entsprechend werden mit nullter Ordnung nur wenige Streifen beobachtet. Daß dennoch Beugungsmaxima zu erkennen sind, spricht dafür, daß es einen relativ schmalen Wellenlängenbereich gibt, der in besonderem Maße zur Ätzung beiträgt.

Stöchiometrie: CuCl_2 oder CuCl

Eine wesentliche Frage, die bei der Ätzung von Kupfer mit Chlor auftritt, ist die nach den Reaktionsprodukten. Man kann davon ausgehen, daß sich beide Kupferchloride CuCl und CuCl_2 prinzipiell bilden können. Bei der Dunkelrate wurde sowohl CuCl , als auch CuCl_2 als Reaktionsprodukt gefunden [SC86a], die Verteilung hing jedoch stark von der Chlordosis ab. Lichtinduziert wurde bei der unselektiven Reaktion die Bildung von CuCl beobachtet und bei der selektiven Reaktion die Bildung von CuCl_2 [RaS99]. Mit dem hier eingesetzten Meßaufbau kann aus dem Frequenzverhältnis (also der Masse) von

Kupfer und Chlor auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte geschlossen werden. Anhand der oxydarm präparierten Kupferfilme wurde bereits zu Beginn des Kapitels gezeigt, daß die Filme zuerst zu CuCl reagieren. Zusätzlich findet ein zweiter Reaktionsschritt statt, dessen Rate deutlich geringer ist (0,1%), und der mit der Reaktion von CuCl zu CuCl₂ in Verbindung gebracht wird.

Einige der oxydreichen Kupferfilme, die auf rauhen Quarzen präpariert waren, wurden analog zu den oxydarm präparierten Filmen über den Punkt hinaus beobachtet, an dem die Reaktionsrate um Größenordnungen kleiner wurde. Im Gegensatz zu den oxydarmen Kupferfilmen war aufgrund der deutlich geringeren Reaktionsrate Gelegenheit für eine Belichtung mit der Deuteriumlampe (150–500 nm) während der Ätzung. In Tabelle 4.2 sind sowohl die Frequenzänderungen, als auch die Belichtungsdauern und die daraus berechneten stöchiometrischen Verhältnisse zusammengestellt. Lichtinduziert änderte sich die Rate dabei um etwa 10%. Mit

$$\frac{\Delta f_{Cu}}{m_{Cu}} : \frac{\Delta f_{Cl}}{m_{Cl}}$$

wurde ein Verhältnis von Cu:Cl von durchschnittlich 1:(1,03±0,02) ermittelt. Dabei machte es aber im Rahmen der Fehlergrenzen keinen Unterschied, ob die Proben nur teilweise (1/3 der Zeit) oder während der ganzen Ätzung belichtet wurden. Dieses Ergebnis würde zu dem Schluß führen, daß sich zunächst generell nur CuCl bildet, egal ob es sich um eine Dunkelreaktion oder eine lichtinduzierte Reaktion handelt. Die hohe Dunkelrate macht die Unterscheidung der Produktbildung durch die lichtinduzierte Reaktion jedoch schwer. Durch Belichtung ändert sich die Rate um etwa 10% im Vergleich zur Dunkelrate. Wird der Quarz während der gesamten Ätzzeit belichtet, bedeutet das auch insgesamt eine Änderung von 10% durch das Licht. Da im Bereich von 150–500 nm nur selektive Reaktionen stattfinden sollten, kann man als Reaktionsprodukt CuCl₂ annehmen [Raa00]. Wenn sich durch die Belichtung also nur CuCl₂ bilden würde, wäre das dadurch entstandene, über den ganzen Film gemittelte, stöchiometrische Verhältnis 1:1,05 (Cu:Cl). Ist nur ein Teil der lichtinduzierten Reaktionsprodukte CuCl₂, wird das Verhältnis noch geringer, und man nähert sich den Grenzen der Meßgenauigkeit (~2%). Die hier durchgeführten Messungen sind nicht signifikant genug, um den Anteil von CuCl₂ an den Reaktionsprodukten zu bestimmen.

Ein Hinweis auf CuCl₂ lieferte aber die Vermessung der Reaktionsprodukte eines Kupferfilms mit dem FTIR. Dafür wurde ein Produktfilm produziert, der allerdings einer sehr hohen Chlordosis ausgesetzt war, welche deutlich höher war, als die ansonsten eingesetzten Chlordosen. Als Resultat konnten sowohl die breiten CuCl-Banden, als auch die CuCl₂-Banden nach

Hydratisierung identifiziert werden (siehe Abschnitt 2.4.3, Abb. 2.11).

6.2 Kobalt

Die bei Kobalt zu beobachtende Reaktion ist deutlich komplexer, als bei Kupfer. Bei Kupfer war die Messung der Reaktionsrate vereinfacht, da die Reaktionsprodukte auf der Oberfläche blieben. Ob man die Dunkelrate der Reaktion beobachtete, die lichtinduzierte, die Reaktion zu Beginn der Ätzung oder gegen Ende - der Quarz wurde immer schwerer (mit Ausnahme von Gasdesorption und Aufwärmeeffekten beim Einschalten des Lichts). Bei Kobalt ist dies nicht der Fall. Die zu beobachtenden Raten hängen von der Vorgeschichte des Quarzes ab. Bei der Ätzreaktion wird ein Gas adsorbiert, andererseits desorbieren auch Reaktionsprodukte. Bei der Interpretation der Ratenänderungen muß man deshalb sorgfältig vorgehen.

6.2.1 Dunkelreaktion

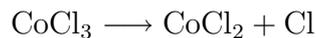
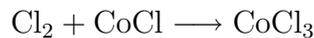
Bei der Reaktion von Kobalt mit Chlor bildet sich Kobaltchlorid. Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H^0(\text{CoCl}) = 50,3 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta_f H^0(\text{CoCl}_2) = -22,6 \text{ kcal/mol}$ [Hil95], sprechen dafür, daß sich hauptsächlich Kobaltdichlorid bildet:



Dabei wird Energie frei, die genau der Energie ΔH^0 entspricht, die nötig ist, um CoCl aus CoCl_2 zu bilden:



Mit Cl_2 könnte sich prinzipiell auch CoCl_3 bilden. Dieses ist es aber ein starkes Oxidationsmittel und wird wieder zu CoCl_2 zerfallen, wobei ein elementares Cl entsteht, welches hochreaktiv ist. Dadurch kann sogar eine Kettenreaktion initiiert werden:



CoCl_3 ist das einzige Kobaltchlorid, was schon bei Raumtemperatur sublimiert und ist damit ein Reaktionsprodukt, welches teilweise desorbiert [Wea75].

Zu Beginn einer Ätzung werden die Quarze mit Kobaltfilmen zunächst schwerer. Dieses Verhalten ist sehr gut in Abbildung 5.1 zu sehen. In dieser

Messung lag die Frequenzänderung bei 2 Hz, was einer Adsorption von etwa 2 ML Cl_2 auf dem Kobaltfleck entsprechen würde.

Die Untersuchungen zur Dunkelreaktion von Kobalt mit Chlor zeigten überraschender Weise keinen Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und dem Druck oder der Gaskonzentration – bei den gewählten Versuchsbedingungen (Gaskonzentrationen Cl_2 :Ar von 1:100 bis 1:10000, Druck von 0,1 bis 3 mbar in der Ätzzelle). Erhöht man den Druck in der Ätzzelle, adsorbiert mehr Chlor auf dem Kobalt (siehe Abschnitt 1.2.1). Da dadurch die Reaktionsrate nicht beeinflussbar ist, kann man darauf schließen, daß die Chloradsorption im Fall von Kobalt, nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Den dominanten Einfluß auf die Reaktionsraten hatte Restgas, welches sich bei der Filmpräparation in der UHV-Kammer befand und beim Ätzen im Ätzgas. Der Zusammenhang dieser Faktoren ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Das erstaunlichste Resultat ist, daß sich bei der gemessenen Rate sogar das Vorzeichen ändert. Die Ätzung mit dem geringsten Anteil an Restgas bildet Reaktionsprodukte, die netto hauptsächlich auf der Oberfläche bleiben – der Quarz wird also während der Ätzung immer schwerer. Mit steigendem Restgasgehalt nehmen die Produkte, die desorbieren, zu – der Quarz wird bei der Ätzung leichter. Man sollte noch einmal darauf hinweisen, daß keiner der Faktoren alleine einen einfachen Zusammenhang zur Ätzrate erkennen ließ. Nur die Kombination aus Aufdampfdruck, Aufdampfzeit und Mischkammerdruck vor dem Anmischen des Gases (was die Leckrate wiedergibt) führen zu dem gezeigten, näherungsweise linearen Anstieg der Reaktionsrate.

Wie von anderer Seite gezeigt wurde [SKZ92], reagiert Kobalt an Luft fast ausschließlich mit dem Luftbestandteil Sauerstoff. In geringem Maße konnte auch Kohlenstoff in der Oxydschicht gefunden werden, nicht aber im Kobalt selbst. Sauerstoff kann dabei als Surfactant wirken, es versucht also, an der Kobaltoberfläche zu bleiben, auch wenn weiteres Kobalt aufgedampft wird [ECP97]. Sauerstoff scheint die Tendenz zu haben, beim Aufdampfen eines Metalls auf der Filmoberfläche zu „schwimmen“ [SJE88, EgS89], wobei dies von der Bindungsstärke zur Oberfläche abhängt. Auf der Kobaltoberfläche ist Sauerstoff sehr mobil, wird jedoch teilweise an Korngrenzen gebunden. Man kann also davon ausgehen, daß während des Aufdampfens Sauerstoff mit dem Kobalt reagiert und die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche am höchsten ist. Die Menge an Sauerstoff hängt dabei von der Aufdampfzeit und dem Aufdampfdruck ab.

Die Frage ist nun, wie Sauerstoff die Produktbildung beeinflussen kann. Ein erster Schritt der Dunkelreaktion ist die Adsorption von Chlor auf der Oberfläche. Durch den Sauerstoff könnte z.B. die Oberflächenenergie derart heruntergesetzt sein, daß eine Adsorption leichter stattfinden kann. Eine

weitere Möglichkeit ist ein Sekundärprozeß, bei dem der Sauerstoff beteiligt ist. Jedoch kann durch eine Oxydschicht die Diffusion der Metallatome zur Oberfläche auch gehemmt sein, wie es im Fall von Kupfer der Fall ist. Ist die Diffusion von Kobalt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion, ließe sich das beobachtete Verhalten wie folgt erklären: Durch eine immer kleiner werdende Diffusion der Kobaltatome zur Oberfläche mit steigendem Sauerstoffgehalt, wird an der Oberfläche eine Verarmung von Kobalt auftreten. Dort wird bei ausreichendem Chlorangebot, die Bildung von CoCl_3 aus CoCl_2 immer wahrscheinlicher. Dieses desorbiert teilweise und man kann ein Leichterwerden des Quarzes beobachten. Bei geringem Sauerstoffanteil ist dagegen der Nachschub an Kobalt ausreichend, sodaß hauptsächlich das nichtflüchtige CoCl_2 gebildet wird.

Da die Ätzrate nicht alleine mit der Präparation korreliert, müssen die Restgase im Ätzgas einen zusätzlichen Einfluß auf die Reaktion haben. Im Ätzgas können prinzipiell alle Luftbestandteile einen Einfluß auf die Reaktion von Kobalt mit Chlor haben. Am wahrscheinlichsten ist die Bildung eines flüchtigen Reaktionsproduktes von Kobalt mit einem Restgasbestandteil. Evtl. ist daran auch der schon auf der Oberfläche vorhandene Sauerstoff beteiligt. Die zu Beginn des Abschnitts zusammengestellten Reaktionen von Kobalt mit Chlor, könnten durch Beteiligung eines Sauerstoffatoms begünstigt werden. Dabei könnte es auch Sekundärprozesse geben.



Ein weiterer Hinweis auf die ablaufenden Reaktionen liefert ein Kobaltfilm, der strukturiert wurde. Um die Abschattungsmaske auf der Probe zu befestigen, wurde der frisch präparierte Film mehrere Minuten Luft ausgesetzt. Dieser so geätzte Film zeigte in AFM-Aufnahmen Ätzstrukturen, die durch die Belichtung tiefer lagen, als der unbelichtete Bereich (Abb. 5.8). Daraus kann man auf eine Desorption der Reaktionsprodukte schließen. Nach der Ätzung reagierte der Film aber an Luft weiter. Die zuvor tiefen Bereiche quollen über die zuvor höher liegenden unbelichteten Bereiche hinaus. Dies konnte mit dem AFM nachgewiesen werden (Abb. 5.9). Der in der Zeit mit Luftkontakt entstandene Produktfilm war aber sehr weich und wurde durch die Spitze des AFM auf der Oberfläche verschoben. Man kann somit darauf schließen, daß Reaktionsprodukte – wahrscheinlich Kobaltchloride – in den belichteten Bereichen teilweise nicht desorbiert sind. Diese reagieren mit einem Luftbestandteil und quollen dabei. Eine mögliche Reaktion dabei ist die Hydratisierung von CoCl_2 zu $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, die an Luft zu beobachten ist (siehe Abschnitt 1.2.2). Wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, kann man die

Produkticken durch Berücksichtigung der jeweiligen Massen und Dichten berechnen. Ein 1 nm dicker CoCl_2 -Film würde mit Wasser zu einem Produktfilm von z.B. 1,73 nm $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ oder 3,20 nm $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ reagieren. 230 nm herausgequollenes Material (Höhendifferenz vorher–nachher Abb. 5.8 und Abb. 5.9), würden unter der Annahme, daß sich $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ bildet, einer ursprünglichen Produktdicke von 72 nm CoCl_2 entsprechen, welches wiederum 12 nm reinem Kobalt als Ausgangsmaterial entsprechen. Ein relativ starkes Quellverhalten würde also schon von relativ geringen Umsätzen von Kobalt hervorgerufen werden.

Es wurde schon erwähnt, daß die Reaktionsraten von der Vorgeschichte des Materials abhängen. Experimentell konnte z.B. beobachtet werden, daß direkt im Anschluß an eine lichtinduzierte Bildung von überwiegend nichtflüchtigen Reaktionsprodukten, die Desorptionsrate höher als zuvor war. Dies legt den Schluß nahe, daß durch Belichtung ein Produkt entsteht, welches im Anschluß zu der Bildung von flüchtigen Produkten führt.

6.2.2 Lichtinduzierte Reaktionen

Durch Belichtung konnte die lichtinduzierte Reaktion von Kobalt mit Chlor verstärkt werden. Belichtung mit der nullten Ordnung des Monochromators führte zu einer erhöhten Reaktionsrate (Abb. 5.3). Der Quarz kann dabei relativ zur Dunkelrate sowohl schwerer, als auch leichter werden, was von der Vorgeschichte des Quarzes abhängt. Um die Wellenlängenabhängigkeit der Reaktion zu bestimmen, wurden Proben sowohl punktuell mit einzelnen Wellenlängen belichtet (Abb. 5.6), als auch kontinuierlich bei langsam variierter Wellenlänge, um ein Spektrum zu erhalten (Abb. 5.7). In dem untersuchten Wellenlängenbereich von 120–220 nm war dabei interessanterweise immer ein Leichterwerden des Quarzes zu beobachten. Beim gezielten Belichten mit Wellenlängen aus diesem Bereich wird also eine Produktbildung induziert, die zu einer Desorption führt. Eine detaillierte Analyse der Wellenlängenabhängigkeit wird in Abschnitt 6.3 gegeben.

Effizienz der Belichtung

Um die Quantenausbeute der lichtinduzierten Reaktion zu berechnen, muß die Anzahl der umgesetzten Kobalt Atome pro einfallendem Photon bestimmt werden.

Durch Belichtung eines Kobaltfilms mit 150 nm konnte die Reaktionsrate um 0,1 Hz/min erhöht werden. Um 1 nm Material zu desorbieren, was einer Frequenzänderung von 5,3 Hz entspricht, muß die Probe 53 min mit durchschnittlich 100 mA bestrahlt werden. Bei einer Wellenlänge von 150 nm hat

6.3. WELLENLÄNGENABHÄNGIGKEIT VON CU/CL₂ UND CO/CL₂ 113

man nach Abbildung 3.2 und 3.1 einen Photonenfluß von $1,1 \cdot 10^{12} \gamma/s$, die auf die Diode treffen. Die Anzahl der Photonen, die in den 53 min auf den Aufdampffleck treffen, beträgt dann:

$$N_{\gamma} = 3180 \text{ s} \cdot 1,1 \cdot 10^{12} \gamma/s \cdot \frac{2,85 \text{ mm}}{4 \text{ mm}} = 2,5 \cdot 10^{15} \gamma$$

Eine umgesetzte Dicke von 1 nm ergibt das Volumen $V = 6,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$. Die Anzahl N_{Co} der umgesetzten Kobaltatome berechnet sich dann aus:

$$N_{Co} = \frac{\rho_{Co}}{m_{Co}} \cdot V = \frac{8,9 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,38 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3}{9,841 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 5,77 \cdot 10^{14}$$

Das ergibt eine absolute Quantenausbeute von

$$Q_1 = \frac{N_{Co}}{N_{\gamma}} = \frac{5,77 \cdot 10^{14}}{2,5 \cdot 10^{15}} = 0,23 \frac{Co}{\gamma}$$

Dieses Resultat spiegelt aber nur einen Teil der ablaufenden Reaktionen wieder. Wie im vorangegangenen Abschnitt schon geschildert, gibt es nicht nur desorbierende Reaktionsprodukte, sondern einen Teil, der auf der Oberfläche bleibt. Die Reaktionen überlagern sich derart, daß eine quantitative Angabe der Effizienz nicht sinnvoll ist. Die ermittelte Quantenausbeute von $0,23 \text{ Co}/\gamma$ gibt aber die untere Grenze an.

Wie schon im Abschnitt 6.1.2 erwähnt, liegen übliche Quanteneffizienzen bei längeren Wellenlängen größenordnungsmäßig bei $10^{-4} \text{ Atome}/\gamma$. Im Vergleich sind die hier erzielten Ausbeuten also um mindestens 3 Größenordnungen höher.

6.3 Wellenlängenabhängigkeit von Cu/Cl₂ und Co/Cl₂

Die Energien, die die unselektive Reaktion induzieren, sollten bei Kupfer und Kobalt die gleichen sein, da das Chlor in der Gasphase angeregt wird. Sind Chlormoleküle auf der Oberfläche adsorbiert, kann es spektrale Verschiebungen und Änderungen der Auswahlregeln geben, die vom Material der Oberfläche abhängen. Die selektive Reaktion kann also materialabhängig verschiedene Anregungsenergien haben. Für beide Materialien wurden Wellenlängenabhängigkeiten der Rate sowohl punktuell, als auch kontinuierlich ermittelt.

Eine Bemerkung soll zu der spektralen Auflösung der Wellenlängenverteilung gemacht werden. Vom Monochromator wird das Licht dispergiert, was

zu einer Wellenlängenverteilung von 0,6 nm/mm führt (Abschnitt 2.3.1). Der Probenfleck ist typischerweise 2–3 mm groß. Damit wird bei den Schwingquarzen über einen Wellenlängenbereich von 1,2–1,8 nm gemittelt. Bei den Kupferplättchen mit einer Größe von etwa 5 mm ist der Unterschied von oberem zu unterem Rand schon 3 nm. Für die unselektive Reaktion ist die Anregung der Gasteilchen interessant. Jede Wellenlänge, die in die Gaszelle mit einem Durchmesser von 25 mm kommt, kann zu einer Anregung führen, also ein sehr großer Wellenlängenbereich von 15 nm. Da die Anregung aber in der Gasphase stattfindet, spielt die mittlere freie Weglänge \bar{l} der Gasteilchen eine große Rolle. Sie kann wie folgt berechnet werden:

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 295 \text{ K}}{\sqrt{2} \cdot 0,36 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot 0,2 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Hierbei wurde der Druck P in der Ätzzelle zu 0,2 mbar und die Temperatur T zu 295 K angenommen. Der Stoßquerschnitt von Chlor ist $\sigma_{Cl} = 0,36 \text{ nm}^2$ [Atk90]. Ein in der Gasphase angeregtes Chlor kommt also durchschnittlich 0,4 mm weit bis es mit einem anderen Gasteilchen stößt. Man kann also davon ausgehen, daß auf die Probe selbst nur Teilchen kommen, die in relativ kleinem Abstand von der Oberfläche angeregt werden.

In Abbildung 6.4 sind die kontinuierlich gemessenen Wellenlängenabhängigkeiten von Kobalt und Chlor dargestellt. Die Produkte der Reaktion von Kupfer mit Chlor sind nichtflüchtig, der Quarz wird also bei Belichtung schwerer, die Frequenz nimmt ab, und damit ist die Rate negativ. Im Fall von Kobalt ist es umgekehrt: Die Reaktionsprodukte sind bei Belichtung vorwiegend flüchtig, der Quarz wird leichter, die Frequenz steigt, und die Rate ist positiv. Deshalb sind in der Darstellung die Achsen für die beiden Materialien separiert: links für Kupfer, rechts für Kobalt. Maxima entsprechen effizienten Ätzwellenlängen. Da es auch Einzelpunktmessungen gibt, die diese Abhängigkeiten bestätigen, kann man sicher sein, daß die Daten von Dunkelreaktion und lichtinduzierter getrennt werden können. Im Fall von Kobalt, war die Dunkelrate positiv – Material desorbierte – durch Licht (z.B. 150 nm, aber auch 170 nm) erhöhte sich die Rate – Material desorbierte schneller. Auf den ersten Blick wirken die beiden Spektren komplementär – besonders effiziente Wellenlängen bei dem einen Material sind uneffizient bei dem anderen.

Eine Gasphasenanregung der Chlormoleküle kann in Banden von 110–138, um 170–180 und um 330 nm stattfinden [LST86, RoM80, GiB33](siehe auch Abschnitt 1.3.1). Die Absorptionen im Bereich von 110–138 nm sind dabei aber um Größenordnungen stärker. Ein Ausschnitt des Absorptionsspektrums ist in Abbildung 6.5 zu sehen. Unselektive Reaktionen sollten also bevorzugt in diesem Bereich stattfinden, wobei es auch dort große Unterschie-

6.3. WELLENLÄNGENABHÄNGIGKEIT VON Cu/Cl_2 UND Co/Cl_2 115

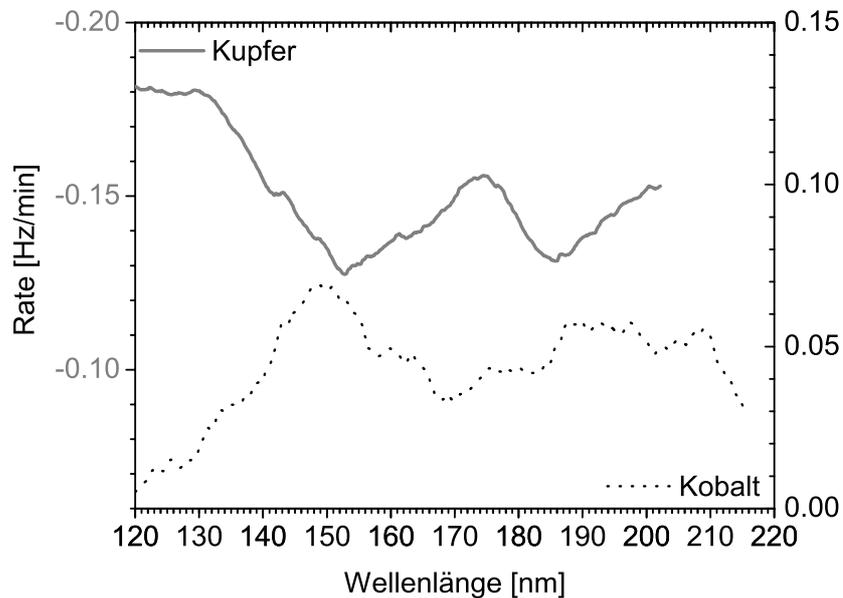


Abbildung 6.4: Wellenlängenabhängigkeiten der Reaktion von Chlor mit Kobalt und Kupfer. Die linke Achse gibt die Raten für Kupfer an und die rechte, die für Kobalt.

de gibt. Der Absorptionskoeffizient bei z.B. 130 nm ist mit etwa $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ einen Faktor fünf kleiner ist, als bei 128 nm mit $10 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Da Kobalt mit Chlor in den eben dargestellten unselektiven Bereichen nur eine minimale Reaktionsrate zeigte, legt dies den Schluß nahe, daß Kobalt nicht oder nur schwach unselektiv geätzt wird. Dies kann man sich damit erklären, daß die Bildung von CoCl aus Co und Cl gehemmt ist (endotherm) [Hil95].

Im Fall von Kupfer ist dagegen bei Wellenlängen unterhalb von 140 nm die Reaktionsrate deutlich erhöht. Eine Reaktion bei 128 und 130 nm konnte auch bei Ätzungen an Kupferplättchen mit Netz nachgewiesen werden (Abschnitt 4.2.2). Diese ermöglichen die Trennung von selektiver und unselektiver Reaktion. Bisher war diese Trennung aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbereiche durchgeführt worden (Abb. 1.1). Die selektive Reaktion sollte demnach nur in der direkt belichteten Zone stattfinden und die Netzstruktur wiedergeben. Die unselektive Reaktion wäre dagegen auf der ganzen Probenoberfläche zu finden. Bei genauer Betrachtung der Probenoberflächen wurde eine erstaunliche Beobachtung gemacht. In erster Näherung war – wie zu erwarten – bei 128 nm eine großflächige Ätzung auf der Probe zu erkennen, wohingegen bei 130 nm fast keine Reaktion zu sehen war (man

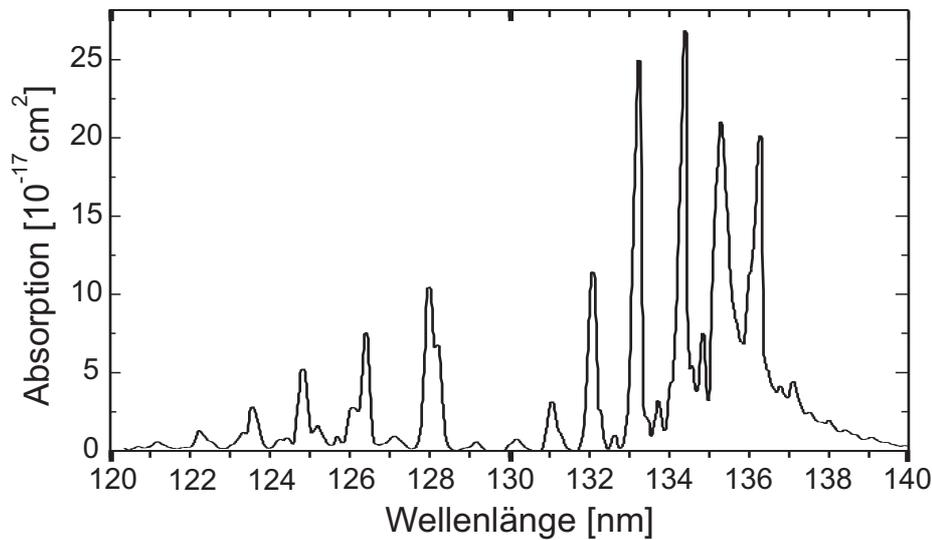


Abbildung 6.5: Absorptionskoeffizient von Chlor im Bereich von 120–140 nm [LST86].

erinnere sich an den um einen Faktor 5 geringeren Absorptionskoeffizienten für 130 nm). Bei beiden Wellenlängen war im direkt belichteten Bereich die Netzstruktur wiederzuerkennen. Zusätzlich war jedoch bei der 128 nm-Probe (Abb. 4.10) auf der restlichen Oberfläche ebenfalls Netzstrukturen zu sehen, was mit einer unselektiven Reaktion nicht direkt erklärbar ist. Die Analyse der mit 170 nm und der 220 nm belichteten Proben zeigte ebenfalls Strukturen auf der ganzen Probenoberfläche, wobei bei 170 nm der direkt belichtete Bereich am stärksten reagiert hatte. Wenn man sich den Chlorpartialdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar anschaut, mit dem diese Kupferplättchen geätzt wurden, stellt man fest, daß nach [Raa00] eine unselektive Reaktion oberhalb 140 nm überhaupt nicht stattfinden sollte und unterhalb 140 nm nur sehr schwach. Es stellt sich die Frage, was dazu führen kann, daß die Maske die Reaktion beeinflusst und wieso Reaktionen auf der ganzen Oberfläche bei Wellenlängen stattfinden, die eigentlich nur eine selektive Reaktion induzieren sollten.

Eine mögliche Erklärung ist Reflektion. Bei 130 nm liegt die Reflektion von Goldoberflächen bei 10% (die Quarzoberfläche ist vergoldet), in der gleichen Größenordnung ist die Reflektion des MgF_2 -Fensters. In erster Näherung kann also 1% der Photonen durch Reflektion auf eine andere Stelle der Probe treffen. Außerdem kann Licht an den Wänden der Ätzzelle reflektiert werden. Diese Wellenlängenbereiche waren aufgrund der mittleren freien Weglänge der durch sie angeregten Chlorteilchen zuvor als vernachlässigbar angesehen worden. Wenn Reflektion relevant ist, können diese Bereiche jedoch auch zu

einer Ätzung beitragen – bei den Schwingquarzmessungen ist das immerhin ein Faktor 10 an zusätzlichen Photonen. Wenn davon nur 1% auf den Aufdampffleck kommen, sind das immerhin 10% im Vergleich zum direkt belichteten Bereich. Im Wellenlängenbereich von 120 bis 200 nm erhöht sich die Reflektivität von 10% auf 30% [Sam67]. Dies könnte auch die deutlichen Strukturen auf der ganzen Probenoberfläche bei 220 nm erklären. Zusammenfassend kann man zu dem Schluß kommen, daß die sichtbaren Reaktionen in dem ganzen Wellenlängenbereich selektive Reaktionen sind. Nur unterhalb von 138 nm findet eine zusätzliche unselektive Reaktion statt.

Wie sieht nun die Effizienz der Reaktion bei den Schwingquarzmessungen im restlichen Spektralbereich aus? Im Fall von Kupfer sind weitere Maxima bei Wellenlängen um 140, 175 und 200 nm zu beobachten (Abb. 6.4) mit Raten von jeweils etwa -0,15 Hz/min, bzw. -0,05 nm/min. Die Bande bei 140 nm ist überlagert von der unselektiven Reaktion. Bei 200 nm wurde von [Li92] eine Absorption von Chlor beobachtet, welches bei 5 K auf ein LiF-Substrat kondensiert worden war (Abb. 1.6b). Bei dieser Wellenlänge ist also anzunehmen, daß adsorbierte Chlormoleküle angeregt werden und dann eine Reaktion auslösen. Ebenso wurde bei 180 nm eine breite Absorptionsbande von Chlor in einer Argonmatrix gefunden (Abb. 1.6a). Die Auswahlregeln sind bei Adsorption abgeschwächt, und die Bande bei 140 nm wurde von [Raa00] einem rotverschobenen Übergang von $X^1\Sigma_g^+$ nach Σ_u^+ zugeordnet.

Im Kobaltspektrum sind Maxima bei 150 und 190–210 nm gemessen worden. Da diese weit entfernt von den Gasphasenanregungen von Chlor liegen, kann man von einer rein selektiven Anregung ausgehen. Eine Erklärung für die Lage der Maxima bei Kobalt, wäre eine deutliche Änderung der Cl_2 -Molekülzustände bei Adsorption auf der Kobaltoberfläche. Generell kann die Adsorption eines Teilchens auf einer Oberfläche dessen Anregungsenergien aufgrund von Polarisierungseffekten nach rot verschieben (also zu niedrigeren Energien) [WMS88]. Wenn man annimmt, daß die Anregungsbanden um 15–20 nm verschoben werden, kann man einen direkten Vergleich von Kupfer und Kobalt durchführen. Die Banden von 135 nm und 175 nm bei Kupfer würden einer Chloradsorbatanregung auf Kobalt von 150 nm und 190 nm entsprechen.

6.4 Kritische Diskussion der Meßmethode

An dieser Stelle sollen einige Punkte angesprochen und diskutiert werden, die zu Problemen bei den Messungen geführt haben, oder zumindest hätten führen können. Das Wissen um diese erleichtert die Analyse der Daten und verhindert systematische Fehler.

Schwingquarze

Schwingquarze können eingesetzt werden, um kleinste Massen zu bestimmen, da sich ihre Eigenfrequenz in Abhängigkeit von der Massenbelegung ändert (siehe Abschnitt 3.5). Als Meßgröße erhält man eine Frequenzänderung pro Zeit. Ein großer Nachteil ist, daß dabei über alle Änderungen gemittelt wird. Um Unterschiede in der Dunkelrate und der lichtinduzierten Rate zu erkennen, müssen Vergleichsmessungen durchgeführt werden. Da sich die Dunkelrate mit der Zeit ändert, werden lange, kontinuierliche, lichtinduzierte Messungen erschwert. Trotzdem kann durch Messungen der Dunkelrate vor und nach einer lichtinduzierten Messung dieser „Untergrund“ durch Interpolation berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den Ätzexperimenten auf Kupferplättchen können die verschiedenen Bereiche der Reaktion (selektiv/unselektiv/dunkel)(siehe Abb. 1.1) nicht sinnvoll ermittelt werden. Ein Netz kann zwar auf dem aufgedampften Film befestigt werden, dazu muß das Material aber Luft ausgesetzt werden. Ein im Strahlengang montiertes Netz (z.B. im Zwischenfokus) würde dieses Problem beheben, jedoch zu einer – wie ja damit eigentlich erwünschten – Abschattung führen, die den Photonenfluß auf der Probe deutlich verringert. Dieser Effekt wäre problematisch, da am Rande der noch meßbaren Frequenzänderungen gearbeitet wird.

Diese Methode bietet jedoch Vorteile, die die Nachteile überwiegen. Die Messung der Reaktionsraten während der Ätzung erlaubt es dynamische Effekte, Änderungen der Rate mit der Zeit, bzw. Ätztiefe und Einflüsse der Änderung von Parametern direkt zu vermessen. Gegebenenfalls ist ein Eingreifen in den Versuchsablauf jederzeit möglich, da auch Störeinflüsse sofort sichtbar sind. Auf interessante Effekte kann direkt reagiert werden.

Temperaturempfindlichkeit Schwingquarze

Die Eigenfrequenz eines Schwingquarzes hängt empfindlich von der Temperatur ab. Da dieses Verhalten bekannt und durch den Kristallschnitt beeinflussbar ist, wird normalerweise ein sogenannter AT-Schnitt gewählt, der in einem Intervall von Raumtemperatur $\pm 20^\circ\text{C}$ temperaturunempfindlich ist [Hei46, MaG70]. Mit sehr spezialisierten Elektroniken und temperaturstabilisierten Schwingquarzen kann die Eigenfrequenz auf bis zu $\pm 0,005\text{ Hz/min}$ (Grundfrequenz 6MHz) genau bestimmt werden. Ansonsten liegt die Temperaturempfindlichkeit bei mindestens $0,2\text{ Hz}/^\circ\text{C}$ und der elektronischer Drift bei $0,01\text{ Hz/min}$ [HSV99]. Da kleine Frequenzverschiebungen nachgewiesen werden mußten, zeigten die eingesetzten Quarze eine dafür deutliche Frequenzänderung bei kleinen Temperaturänderungen. Sowohl der Temperaturunterschied im Laufe eines Tages konnte gemessen werden (Abb. 3.11), als

auch Erwärmungseffekte bei Belichtung mit der nullten Ordnung des Monochromators Abb. 3.12). Ersteres führt zu einem immer vorhandenen Drift der Frequenz. Letzteres verhindert leider die Möglichkeit, Desorption beim Einschalten des Lichtes und Adsorptionseffekte beim Ausschalten des Lichtes zu messen.

Fokuswanderung

Ein weiteres, immer wieder erwähntes Problem war der Gitterantrieb des Monochromators bei BESSY II (Abschnitt 2.3.1 und Kapitel 3.2). Insbesondere die horizontale Bewegung des Fokus bei Änderung der Wellenlänge ist eine fatale Fehlerquelle. Die genaue Position des Lichts ist deshalb von so großer Bedeutung, weil bei den Schwingquarzmessungen die Vorgeschichte des geätzten Materials eine Rolle spielt. Wie man an den zeitabhängigen Ätzraten sieht, ist diese zu Beginn einer Messung verhältnismäßig hoch und ändert sich stark. Ändert man während einer Messung nun die Position des belichteten Bereichs, kommt man unter Umständen auf noch relativ frisches Material - die Rate wird höher. In der Schwingquarzmessung wäre ein solcher Ratenanstieg von einem relevanten kaum zu unterscheiden. Nur mehrmals reproduzierte Messungen, geben hier die nötige Sicherheit.

Wellenlängenabhängigkeiten

Eine Fehlerquelle beim Analysieren der lichtinduzierten Ätzrate an Kupferplättchen ist die Veränderung des Kupfers im Laufe der Zeit. Die erste geätzte Probe hatte wenig Luftkontakt und damit die höchste Rate. Typischerweise kontrolliert man aber eine neue Probencharge mit einer Lichtwellenlänge, von der man annimmt, daß sie gut ätzt und bestätigt damit lediglich die Qualität der Probe, und nicht die vermeintliche Effizienz der gewählten Wellenlänge. Erst später wird man sich Wellenlängen widmen, bei denen man eher keine Reaktion erwartet, was man - evtl. aufgrund der veränderten Probenoberfläche - auch bestätigt bekommt. Auf diese Weise kann man systematisch eine Wellenlängenabhängigkeit produzieren, die wahrscheinlich einige „Ausreißer“ beinhaltet, aber durch die ansonsten oft wiederholten Punkte, vertrauenswürdig aussieht.

Eine Messung an ein und derselben Probe umgeht dieses Problem. Dafür tritt bei Proben, bei denen die Reaktionsprodukte nicht vollständig desorbieren, ein anderes Problem auf, nämlich die dadurch veränderte Oberfläche/Rate. Die zeitaufgelösten Messungen zeigen in der Tat eine reduzierte Rate gegen Ende, bedingt durch den Produktfilm. Die Möglichkeit, Messungen an vergleichbaren Proben zu wiederholen, ist in diesem Fall essentiell.

Korrosion

Ein immer wieder auftretendes Problem ist die Reaktionsfreude von Halogenen. In dem Meßaufbau dürfen deshalb keine korrosionsanfälligen Materialien verarbeitet werden. Die sonst üblichen Kupferdichtringe, Piranielemente, Silber-Lot, Kupferdrähte, etc. dürfen nicht eingesetzt werden. Metallventile beginnen nach einer gewissen Zeit zu lecken. Geringste Verfehlungen diesbezüglich führen zu einer Chlorverarmung im Ätzgas, da das Chlor mit den Bauteilen reagiert. Dies wird evtl. gar nicht, oder erst sehr spät bemerkt. Ätzungen an Kupferplättchen sind diesbezüglich sehr fehleranfällig, da die Äzttiefe erst nach einer Reaktionszeit von 20 min oder noch deutlich darüber ermittelt werden kann und damit nur eine mittlere Ätzrate. Dies ist ein großer Vorteil des Schwingquarzaufbaus: Veränderungen der Rate können sofort erkannt werden.

6.5 Ausblick

In diesem kurzen Abschnitt sollen Anregungen und Ideen für eine Verbesserung des aktuellen Meßaufbaus und für noch durchzuführende Experimente gegeben werden.

Da sich der Einfluß von Restgas bei beiden Materialsystemen als stark erwiesen hat, sollte zum einen der Restgasdruck in den Kammern minimiert werden. Da die Proben täglich gewechselt werden, wäre dazu eine Transferkammer mit separater Pumpeinheit und evtl. integrierter Kühlfalle sinnvoll. Zum anderen sollte es eine Meßmöglichkeit *in situ* geben, mit der die Probenoberfläche vor und nach der Ätzung analysiert werden kann. Dazu wäre eine Kombination des schon vorhandenen Auger-Systems mit der BESSY-Kammer geeignet. Dies ist jedoch nur möglich, wenn auch das Transfersystem angepaßt wird.

Bei Umbau des Transfersystems sollte darauf geachtet werden, daß eine Kühlmöglichkeit für die Schwingquarze integriert wird, um die Temperatureffekte zu minimieren.

Zur Beschleunigung der Präparation, und damit des Restgasgehaltes im aufgedampften Materialfilm, wäre ein Verdampfer mit größeren Raten hilfreich. Knudsen-Zellen sind eine Alternative, wenn der Aufdampfdruck kleiner $2 \cdot 10^{-7}$ mbar gehalten werden kann. Für Filmdicken bis 100 nm ist der hier verwendete Verdampfer aber weiterhin geeignet.

Sollten irgendwann Massenflußregler entwickelt werden, die einen geringen Durchfluß von nur 0,01 sccm Halogene regeln können und einen Bereich von 0,01–1 sccm abdecken, sollte ein solcher – anstelle einer Mischkammer –

direkt an die Halogenflasche angeschlossen werden. Zur Konzentrationsänderung kann dann für das Inertgas ein weiterer Massenflußregler (1–10 sccm) verwendet werden.

Einen stabilen Monochromator vorausgesetzt, wären Messungen zur Unterscheidung der selektiven und der unselektiven lichtinduzierten Reaktion wünschenswert. Dazu kann in einer Vergleichsmessung der Probenfleck erst direkt belichtet werden und dann durch Verschieben der Probenposition daneben.

Da Sauerstoff einen starken Einfluß auf die Reaktionen hat, sollten Ätzungen in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration durchgeführt werden. Dies scheint insbesondere im System Kobalt/Chlor interessant, da sich auf diese Weise auch flüchtige Reaktionsprodukte bilden, was für eine technische Anwendung wünschenswert ist.

Die Reaktion von Kobalt mit anderen Ätzgasen (z.B. XeF_2) könnte untersucht werden.

In jedem Fall ermöglicht der Meßaufbau, prinzipiell jedes aufdampfbare Material schnell auf seine Ätzbarkeit hin zu analysieren.