

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN
FAKULTÄT MASCHINENWESEN

Dissertation

Thema:

Analyse dünner Schichten mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie

vorgelegt von

Denis Klemm

geboren am 18.10.1976 in Freiberg / Sa.

zum Erlangen des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR

Gutachter

Prof. Dr.rer.nat.habil. Dr.h.c.mult. Klaus Wetzig (TU Dresden)

Prof. Dr.rer.nat.habil. Jürgen Eckert (TU Dresden)

Prof. Dr.rer.nat.habil. Carla Vogt (Universität Hannover)

November 2008

„Miss alles, und das nicht Messbare mache messbar!“

Galileo Galilei

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	III
Danksagung	1
1 Einführung	5
2 Grundlagen	17
2.1 Das Prinzip der optischen Emissionsspektroskopie	18
2.2 Plasma	20
3 Glimmentladungsspektroskopie	25
3.1 Stand der Technik	25
3.2 Gerätetechnik	26
3.3 Vakuumssystem	28
3.3.1 <i>Vakuumtechnische Charakterisierung</i>	32
3.3.2 <i>Aktive Kontaminationsverminderung</i>	43
3.3.3 <i>Desorptionsbehinderung</i>	44
3.4 Regelungs- und Anregungsmodi	45
3.5 Kalibrierung leichter Elemente	48
3.6 Das Quantifizierungsmodell	50
3.7 Optimierung der Tiefenprofilauflösung	55
4 Anwendung auf funktionale Schichten	57
4.1 Titanitridschichten	57
4.2 Nachweis von Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten	65
4.2.1 <i>Quantitative Tiefenprofilanalyse der Kupferschichten mit der GD-OES</i>	67
4.2.2 <i>Untersuchung der ECD-Kupferschichten mit TOF-SIMS</i>	71
4.2.3 <i>Vergleich von GD-OES und TOF-SIMS</i>	73
4.2.4 <i>Zusammenfassung</i>	74
4.3 Tantalnitridschichten	75
4.3.1 <i>Bestimmung der Schichtdickenhomogenität</i>	76
4.3.2 <i>Simulation des Vorzugssputterns mit TRIDYN</i>	97
4.3.3 <i>Analyse mit XPS</i>	101
4.3.4 <i>Analyse mit AES</i>	103
4.4 Nanometerschichten	106
4.4.1 <i>Oberflächentiefenprofil eines Festplattenspeichers</i>	107

4.4.2	<i>Natürliche Metalloxidschichten</i>	108
4.5	GD-OES Untersuchungen im Subnanometerbereich	110
4.5.1	<i>Organische Monolagenschichten</i>	110
4.5.2	<i>Zusammenfassung</i>	125
5	Zusammenfassung und Ausblick	127
6	Literaturverzeichnis	135
7	Anhang A Quellcode: Anpassung der Abpumpkennkurven	145
8	Anhang B Referenzmaterialien	147

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

a_z	Gitterparameter von Z [pm]
A_{Anode}	Querschnittsfläche der Anode [mm ²]
Ar^m	metastabile Argonatome
A_r^Z	relative Atommasse des Atoms Z
c_Z	Konzentration des Elements Z [g·g ⁻¹]
c_Z^o	Oberflächenkonzentration von Z [g·g ⁻¹ ·m ⁻²]
d	Tiefe [nm]
d_{Anode}	Anodendurchmesser [mm]
D_{Ionen}	Dosis sputternder Ionen
D_{gesamt}	Dosis aller sputternder Teilchen
e	Elementarladung = 1,602·10 ⁻¹⁹ C
E_o	kinetische Energie der Sputterteilchen [eV]
E_D	Desorptionsenergie [kJ·mol ⁻¹]
$E_{Z\lambda}$	Emissionsausbeute von Z bei der Linie λ [s·g ⁻¹]
k	BOLTZMANNkonstante = 1,38·10 ⁻²³ Ws·K ⁻¹
i	elektrischer Strom [A]
I	Linienintensität [w.E.]
$I_{O\lambda}$	Intensität des wellenlängenabhängigen Untergrunds [w.E.]
I_j	Intensität einer Linieninterferenz [w.E.]
$I_{Z\lambda}$	Intensität der Elementlinie von Z bei der Wellenlänge λ [w.E.]
I_{GA}	Gasabgabestrom [mbar·l·s ⁻¹]
I_L	Leckstrom [mbar·l·s ⁻¹]
I_{perm}	Permeationsstrom [mbar·l·s ⁻¹]
m	Masse [g]

$m\%$	Masseprozent
m_0	mittlere Masse eines Atoms oder Moleküls [g]
M_Z^*	Massenbelegung von Z [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
q	Sputterrate [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$]
Q	Sputterabtrag [$\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
p	Druck [mbar]
p_0	Druck zum Zeitpunkt $t = t_0$ [mbar]
p_e	Evakuierungsenddruck [mbar]
p_{e0}	Vorfaktor für Desorptionsanteil des Druckes [mbar]
R	universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
s	Haftkoeffizient
S	Nennsaugvermögen einer Pumpe [$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$]
S_{eff}	effektives Saugvermögen [$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$]
S_Z	partielle Sputterausbeute von Z
S_Z^c	Komponentensputterausbeute von Z
t	Zeit [s]
t_0	Startzeit für die Simulation [s]
T	Temperatur [K] oder [$^{\circ}\text{C}$]
U	elektrische Spannung [V]
U_Z^s	Oberflächenbindungsenergie von Z [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
U_{Anode}	Anodenspannung des RF-Generators [V]
Z	Index des chemischen Elements

Griechische Symbole

α_{zj}	Störkanalkorrekturfaktor
κ	elektrische Leitfähigkeit [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]
λ	spektrale Wellenlänge [nm]
v_A	flächenspezifische Wandstoßrate [$\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
Θ	Bedeckungsgrad [%]
ρ	Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
$\dot{\rho}$	Oberflächenatomdichte [m^{-2}]
τ_{GA}	Zeitkonstante der Gasabgaberrate [s]

Abkürzungen

Bemerkung: Die Abkürzungen der Methoden werden im allgemeinen Sprachgebrauch oft mehrdeutig sowohl als Bezeichnung der Methode als auch des Geräts verwendet, zum Beispiel: GD-OES kann ‚optische Glimmentladungsspektroskopie‘ und auch ‚optisches Glimmentladungsspektrometer‘ bedeuten. Die Bedeutung ergibt sich aus dem Zusammenhang.

AES	Augerelektronenspektroskopie
CAD	<i>Computer Aided Design</i> , computergestützte Konstruktion
CCD	<i>Charge Coupled Device</i> , Detektor auf Halbleiterbasis
DC	<i>Direct Current</i> , Gleichstrom
ECD	<i>Electrochemical Deposition</i> , elektrochemische Abscheidung
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FIB	Querschnittspräparationstechnik mit einem fokussierten Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam)
GD-MS	<i>Glow Discharge Mass Spectroscopy</i> , Glimmentladungsmassenspektroskopie
GD-OES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy</i> , optische Glimmentladungsspektroskopie
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RBS	<i>RUTHERFORD Backscattering Spectrometry</i> , RUTHERFORD Rückstreuungsspektrometrie
RF	<i>Radio Frequency</i> , Hochfrequenz (3-30 MHz)
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SNMS	Sekundärneutralteilchenmassenspektroskopie
TOF-SIMS	<i>Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy</i> , SIMS mit Flugzeitmassenspektrometer
UHV	Ultrahochvakuum
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum

XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie
XRF	<i>X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i> , Röntgenfluoreszenzanalyse
XRR	<i>X-Ray Reflectometry</i> , Röntgenreflektometrie
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
w.E.	willkürliche Einheiten
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial

Verwendete Emissionslinien

Name der Emissionslinie	Wellenlänge [nm]
H	121,567
O	130,217
N	149,262
C	156,143
P	177,449
S	180,731
Cu	219,226
Si	288,157
Ti	337,279
Ni	341,477
Ta	362,662
Fe	371,944
Mo	386,411
Mn	403,499
Ar	415,859
Cr	425,433

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen persönlichen Dank ausdrücken, die mir durch ihre Zusammenarbeit, Ratschläge und kritischen Kommentare geholfen haben, diese Arbeit entstehen zu lassen.

Der erste Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Wetzig für das Ermöglichen dieser Arbeit und der Bereitstellung des sehr interessanten Themas. Besonders auch nach seiner Emeritierung hat er stets mit hohem Interesse den Fortgang der Arbeit begleitet.

Auch danach erhielt ich weiterhin volle Unterstützung durch den neuen Institutsleiter Prof. Dr. Jürgen Eckert. Ich danke ihm sehr für das Vertrauen in meine gesamte Arbeit und die Begutachtung der Arbeit.

Prof. Dr. Carla Vogt danke ich für die anregenden Gespräche während unserer Treffen sowie der Übernahme eines Gutachtens.

Ich hatte das Glück, in Dr. Volker Hoffmann eine national und international renommierte Persönlichkeit auf dem Gebiet der GD-OES als meinen direkten Betreuer an meiner Seite zu wissen. Ihm sei Dank für die umfangreiche Betreuung, die zahlreichen Denkanstöße und wertvollen Diskussionen im Sinne des wissenschaftlichen Wettstreits. Tagtägliche Unterstützung bei den vielen kleinen Dingen im Labor erhielt ich von Ingrid Wetzig und Günther Pietzsch. Tatkräftige Hilfe bekam ich durch den Praktikanten Mingyui Li sowie von den studentischen Hilfskräften Martin Hermenau und Christoph Unterdörfer.

Ich danke den IFW-Vorständen (Prof. Eschrig, Herrn Pfrenge und Prof. Schultz), dass sie mich bei den verschiedenen außerwissenschaftlichen Veranstaltungen unterstützt haben. Daraus haben sich zahlreiche Kontakte ergeben, die das tägliche Arbeiten erleichtert haben.

Bei vielen experimentellen Versuchsaufbauten bzw. Modifizierungen vorhandener Gerätschaften hatte ich stets die vollste Unterstützung der Forschungstechnik des IFW. Ich bedanke mich dafür bei Dr. Dirk Lindackers, Falk Thunig,

Dirk Zimmerhäckel, Olaf Weber, Falk Herold, Wolfgang Möhler, Steffen Grundkowski und Dr. Ralf Voigtländer. Letzterer hat mir besonders bei meiner Ausbildung zum ‚Hilfskonstrukteur‘ geholfen.

Innerhalb des IFW standen mir außerdem folgende Personen hilfreich zur Seite: Dr. Jochen Schumann und Dr. Rainer Kaltofen (Schichtabscheidung), Dr. Stefan Baunack (AES-Messungen), Dr. Steffen Oswald (XPS-Analysen), Birgit Arnold, Dina Lohse und Dr. Jürgen Thomas (TEM-Probenpräparation und -analyse) sowie Dr. Horst Wendrock (REM-Untersuchungen).

Ich bedanke mich bei Andrea Voß und Ronny Buckan für die Bereitung so mancher Chemikalien und bei Matthias Uhlemann für seine Expertenkenntnisse im Bereich Vakuum- und Elektrotechnik.

Als Experte in vakuumtechnischen Fragen stand mir Prof. i. R. Dr. Christian Edelmann vom Steinbeis Transferzentrum sehr hilfreich zur Seite.

Ich fühle mich allen Mitgliedern der ‚GD-Familie‘ für die intensive Zusammenarbeit verbunden. Mein Dank gebührt Michael Köster (IFU Lüdenscheid/TAZ GmbH), Dr. Magdalena Kozłowska (Fh-IISB Erlangen), der gesamten GD-Gruppe von ThyssenKrupp Steel AG, Tamara Gusarova, Dr. Vasile-Dan Hodoroba und Dr. Uwe Reinholz (BAM Berlin), Dr. Rainer Grötzschel (FZ Rossendorf) sowie Prof. Annemie Bogaerts (Universität Antwerpen), Dr. Zoltan Donko (SZFKI Budapest), Prof. Kenichi Shimizu (Keio University Yokohama) und den anderen GLADNET-Familienmitgliedern.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Michael Analytis und seinen Mitarbeitern (Jacqueline Kurschat, Rüdiger Brünner, Rüdiger Meihnsner, Roland Dorka, Jörg Müller und Thomas Schubert) von der Spectruma Analytik GmbH Hof für die vielen fachlichen und persönlichen Begegnungen.

Finanzielle Unterstützung erhielt ich dankenswerter Weise durch die Arbeitsgemeinschaft industrielle Forschung (AiF, Projekt 14735 BR) und ebenfalls durch Spectruma Analytik GmbH.

Ich danke Katrin Wisniewski, Prof. Roland Nagel, Wolfgang Gruner sowie Ronald Menzel für das Korrekturlesen. Beim ‚Schreibtisch-Teilen‘ mit Varvara Efimova, Denise Beitelschmidt, Marcel Stangl, Andreas Nilsson, und Uwe Siegel ergaben sich zahlreiche impulsgebende Gespräche sowohl wissenschaftlicher als auch philosophischer Natur.

Den größten Dank spreche ich meiner geliebten Frau Anja aus. Ich danke ihr für ihre große Geduld und liebevolles Verständnis, vor allem in der Zeit gegen Ende der Arbeit, sowie den starken Rückhalt besonders in Zeiten, in denen es nur langsam mit der Arbeit voranging. Sie stand der Arbeit sehr aufgeschlossen gegenüber und hat mich in jeder Hinsicht unterstützt, mehr als ich mir wünschen konnte. Ich bin glücklich, so eine Frau an meiner Seite zu haben.

Bei allen genannten Personen, und allen, die in irgendeiner Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben und hier nicht aufgeführt sind, möchte ich mich herzlich für ihren Beitrag zum Gelingen der Arbeit bedanken.

1 Einführung

Die optische Glimmentladungsspektroskopie (engl.: glow discharge optical emission spectroscopy = GD-OES) repräsentiert eine ausgesprochen schnelle Methode für die qualitative und quantitative Elementanalytik zur Untersuchung von Ober- und Grenzflächen [1-3]; in Schichten, ebenso wie für kompakte Proben. Die analysierbaren Materialien reichen von Metallen [4] über Gläser [5] und Halbleiter [6] bis hin zu Polymeren [7;8].

Prinzipiell zerstäubt man die zu analysierende Probe durch einen Sputterprozess mit Ionen aus einem Glimmentladungsplasma. Gleichzeitig werden die gesputterten Atome und Ionen energetisch angeregt. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird ein charakteristisches Lichtspektrum emittiert. Mit einem wellenlängenselektiven Spektrometer detektiert man einzelne Linien, deren Intensität der Konzentration des zugehörigen Elements in der Entladungszone proportional ist. Zeichnet man den zeitlichen Intensitätsverlauf der einzelnen Emissionslinien während des Sputterns auf, kann man bei bekannten Kalibrierfunktionen von Schichtproben das Konzentrations-Tiefenprofil bestimmen.

Die historische Entwicklung der Methode

Die Entwicklung einer speziellen Geometrie der Entladungsquelle (anfangs noch als Aufsatz einer Hohlkathode) durch GRIMM vor reichlich 40 Jahren trug entscheidend zur Nutzung der GD-OES für die Routineanalytik bei [9;10]. Die ersten Veröffentlichungen präsentierte WERNER GRIMM der Fachwelt 1967/1968 [9;11]. 1973 folgten Untersuchungen von GREENE und WHELAN an 1 bis 10 µm dicken GaAs Schichten [12]. BELLE und JOHNSON berichteten ebenfalls 1973 von der Möglichkeit einer Tiefenprofilanalyse mit einer Quelle des GRIMMSchen Typs [13]. Erste Messungen an dünnen Oxidschichten auf Stählen zeigten BERNERON et al. Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre [14;15]. Diese

Arbeiten gerieten jedoch wieder in Vergessenheit. Wahrscheinlich war der instrumentelle Aufwand damals noch zu groß. Zudem stand ihnen noch keine schnelle Datenerfassung zur Verfügung.

Die erreichbaren Nachweisgrenzen von 10 µg/g für Metalle und Metalloide, wie Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Bor, standen damals noch die relativ hohen Werte von 0,1 % (= 1000 µg/g) für die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gegenüber [14].

Seitdem wurde die Methode stetig weiter entwickelt. Durch die Entwicklungen der Hard- und Software in den letzten beiden Jahrzehnten eröffneten sich zusätzliche und teilweise einzigartige analytische Möglichkeiten bei der quantitativen Schichtanalyse. Da man mit einer Gleichspannungsentladung (DC-GD-OES) nur leitfähige Proben analysieren kann, wird seit Ende der 80er Jahre Hochfrequenzanregung (RF-GD-OES) [16-18] zur Analyse nicht leitender Proben eingesetzt.

Charakteristische Merkmale der GD-OES

Mit der GD-OES ist man in der Lage, Schichten von einigen Nanometern bis hin zu etwa hundert Mikrometern Dicke, bei Bedarf sogar innerhalb einer Messung, zu charakterisieren. Bei optimierten Entladungsbedingungen erzielt man eine relative Tiefenauflösung von 5 - 10 % der absolut erreichten Tiefe [19].

Weiterhin besticht das Verfahren mit einem großen dynamischen Konzentrationsbereich von µg/g (Spuren) bis zu den Hauptkomponenten [3;20]; wobei praktisch alle Elemente des Periodensystems detektierbar sind (siehe Abb. 1-1). Dies gilt, im Gegensatz zu vielen anderen analytischen Verfahren, besonders für die leichten Elemente bis hin zum Wasserstoff.

Der relativ einfache Geräteaufbau und die einfache Bedienbarkeit sind ausschlaggebende Gründe für die große Verbreitung in den industriellen Analytiklaboren. Die vergleichbar hohe Abtragsrate von 0,5 bis 2 µm/min erlaubt einen großen Probendurchsatz (2 bis 10 Messungen pro Stunde). Dadurch sind die niedrigen Betriebs- und Gesamtkosten pro Messung möglich (typische Preise: 100 bis 150 € pro Messung). Die Summe dieser vorteilhaften Merkmale begründet u. a. den Einsatz der GD-OES für die Qualitätssicherung.

(SNMS), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), Augerelektronenspektrometrie (AES) oder Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die beiden letzten Methoden bieten bei deutlich besserer lateraler Auflösung auch die Möglichkeiten Bindungszustände zu unterscheiden. Für Aussagen über das Konzentrations-Tiefenprofil dünner Schichten kann die GD-OES zunehmend als gleichberechtigte oder ergänzende Methode dienen, insbesondere bei Berücksichtigung der Kosten und Analysezeiten.

Motivation

Die Entscheidung, die GD-OES zunehmend für die Untersuchung dünner Schichten zu verwenden, ist durch den sich verändernden Inhalt der Analyseanfragen beeinflusst. Insbesondere im letzten Jahrzehnt ist der Trend bei verschiedensten Anwendungen von beschichteten Produkten und Bauteilen zu immer dünneren Schichtdicken, vom Mikrometer-, hin zum Nanometerbereich, unverkennbar. Im gleichen Maße steigt das Bedürfnis nach analytischen Untersuchungen von Proben mit solchen Schichtdicken.

Zur Vermeidung von Missverständnissen unterteilt man den Nanometerbereich in den oberen (> 100 nm), den mittleren (10 ... 100 nm) und den unteren (< 10 nm) Nanometerbereich. Für Letzteren hat sich der Begriff ‚ultradünne‘ Schichten etabliert.

Aufgrund der standardmäßig verwendeten Vorvakuumtechnik haben Kontaminationen einen großen Einfluss auf die Stabilität zu Beginn jeder Messung. Für dicke Schichten kann man diesen Bereich vernachlässigen; je dünner die Schicht desto störender der Effekt. Für Schichttiefen < 100 nm ist dadurch oft keine, und wenn doch, dann keine reproduzierbare Analyse möglich. Ähnliche Ergebnisse erbrachten Ringversuche zur Reproduzierbarkeit der Analysen von Stahloberflächen [21] beziehungsweise Nitridschichten [22]. Entweder waren die Ergebnisse kaum vergleichbar oder zeigten unakzeptabel große Streuungen. Die Möglichkeiten der Verwendung der GD-OES für die Dünnschichtanalytik zeigte SHIMIZU auf einem Symposium 2002 mit einer Reihe von Untersuchungen an selbst produzierten Proben mit oberflächennahen oder tiefer liegenden Schichten mit Schichtdicken in der Größenordnung < 10 nm [23;24]. SHIMIZU et al. gelangen 2004 der eindeutige Nachweis von organischen Monolagen auf einer präparierten Metalloberfläche mit RF-GD-OES [25]. Diese

Untersuchungen stellen bisher die dünnsten jemals mit der GD-OES analysierten Schicht dar. Die Veröffentlichung ist in der Fachwelt nicht ganz unumstritten, zudem ist auch noch keine Wiederholung des Experiments durch andere Forschergruppen publiziert worden.

Anlässlich der ECASIA Konferenz in Brüssel 2007 hat KENICHI SHIMIZU die Anforderungen für die Analyse von Schichten auf der Nanometerskala ($< 10 \text{ nm}$) klar umrissen [26]: (i) ein schnelles und konstantes Zündverhalten, (ii) Sauberkeit der Quelle, (iii) optimale Plasmabedingungen für ein flaches Kraterprofil (notwendig für eine gute Tiefenauflösung) und (iv) Proben mit einer Rauigkeit in unteren Nanometerbereich.

Die von HOFFMANN et al. und ANGELI et al. formulierte Analyse zum Stand und den absehbaren Trends zum Thema Dünnschichtanalytik aus dem Jahr 2003 lieferten eine gute Basis für diese Arbeit (siehe [3;27]).

Aufgabenstellung

Der Autor hat sich der Herausforderung gestellt, die – bisher konventionell für die Untersuchung von μm -dicken Schichten genutzte - GD-OES zu einer zuverlässigen Methode der Dünnschichtanalytik weiter zu entwickeln und diesen Entwicklungsfortschritt anhand werkstoffwissenschaftlich relevanter Schichtsysteme innerhalb dieser Promotionsschrift zu belegen.

Die gewählte Strategie versucht die Anforderungen, wie sie 2007 von K. SHIMIZU formuliert wurden, zu erfüllen. Die letzte Forderung nach einer geringen Rauigkeit wird differenzierter gesehen. Dies hängt stark von der Schichtdicke relativ zur Rauigkeit ab. Eigene Arbeiten zeigen, dass auch bei rauen Proben mit einer dünnen Oberflächenschicht ($d_{\text{Schicht}} \leq R_a^{\text{Grenzfläche}}$) eine Dünnschichtanalytik möglich ist, da sich das Entladungsplasma zu Beginn der Messung der Form der Oberflächenmorphologie anpasst. Für Schichten mit $d_{\text{Schicht}} \geq R_a^{\text{Grenzfläche}}$ bestimmt die Kraterform (siehe Kap. 3.7), konkret die Welligkeit des Kraterbodens, relativ zur Grenzflächenrauigkeit $R_a^{\text{Grenzfläche}}$ die Analysierbarkeit.

Da die Glimmentladungsquelle vor der Analyse nur bis in den Bereich des Grob- oder Feinvakuums (siehe Tab. 3-1) evakuiert wird, verbleiben auf allen Quellenwänden und der Probenoberfläche Verunreinigungen, die mit dem Zünden der Glimmentladung wegen der zunehmenden Oberflächentemperatur der Quelle

abdampfen oder desorbieren. Diese Phänomene stehen aber diametral zu den obigen Anforderungen (i-iii).

Die freigesetzten Adsorbate oder (häufig Wassermoleküle, Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff) deren Crackprodukte (H, C, OH, etc.) diffundieren in den Bereich der Gasentladung und stören dort die Einstellung des Entladungsgleichgewichtes (vgl. Abb. 1-2). Eine ebenso negative Wirkung haben Lecks von außen in das Quelleninnere (reale Lecks), durch die beständig Stickstoff- sowie Sauerstoff-, Kohlendioxid- und besonders Wassermoleküle eindringen.

Für die Herkünfte der Kontaminationen kommen folgende Quellen beziehungsweise Ursachen in Frage: (i) Adsorbate auf den gesamten Quelleninnenoberflächen, (ii) äußere Lecks durch welche die Gase der Atmosphäre in die Quelle eindringen, (iii) Ausgasungen der Polymerdichtringe und Metallflächen (wobei die ersteren mindestens um 2 Größenordnungen größer sind), (vi) schlechte Vakuumhygiene des Gerätebenutzers insbesondere bei der Wartung und bei Umbauten, (v) Verunreinigungen des Analysegases, (vi) Rückströmung von Gasen aus dem Vakuumstrang, sowie schließlich (vii) die Probenoberfläche selbst, inklusiv möglicher Poren und Mikrorisse.

Häufig vernachlässigt werden die sogenannten virtuellen Lecks. Diese bezeichnen Ausgasungen von für das Vakuum ungeeigneten Materialien mit hohen Gasabgaberraten.

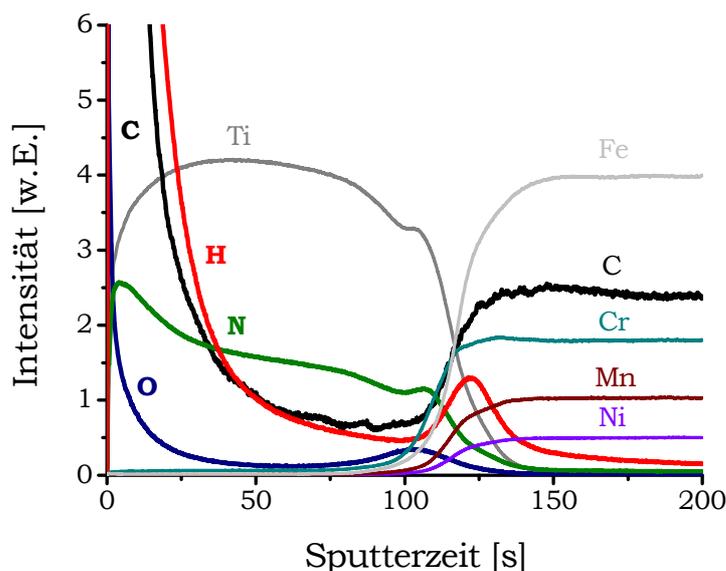


Abb. 1-2: typische, mit zunehmender Sputterzeit abklingende Signale der Kontaminationsbestandteile H, C, N und O und deren Einfluss auf die Signale der Schichtkomponenten bei der GD-OES Messung einer TiN-Hartstoffschicht (vgl. auch Kap. 4.1)

Der Kontaminationsproblematik muss man sich immer dann stellen, wenn man *dünne Schichten, Elementlinien* deren Emissionsausbeuten *anfällig für den H-Effekt* und die Kontaminationsbestandteile selbst als *Probenbestandteile* (hier z. B. N in TiN oder H an der Grenzfläche) zu untersuchen hat.

Auf das oberflächlich stets adsorbierte Wasser, die vermutlich am meisten störende Kontamination, soll an dieser Stelle etwas ausführlicher eingegangen werden. Wenn man ein Vakuumsystem bei Raumtemperatur von Atmosphärendruck auf Drücke zwischen 10^{-1} und 10^{-7} mbar evakuiert, ist Wasser der Hauptbestandteil des verbleibenden Gases [28]. Dieses beim Probenwechsel eingebrachte Molekül lässt sich nur schwer wieder aus der Entladungsquelle entfernen, denn Wasser hat eine der höchsten Desorptionsenergien in der Größenordnung von $E_D = 85 - 95$ kJ/mol und bildet daher sehr starke Bindungen mit der Kammerwand aus [29;30].

Beim Probenwechsel ist eine Flutung des gesamten Quelleninneren unvermeidbar, da keine Probentransferkammer oder Ähnliches vorgesehen ist. Diese Untersuchungsbedingungen stehen einer kontaminationsfreien Messung diametral entgegen.

Nachfolgend soll die besondere Herausforderung zur Reduzierung des anhaftenden Wasserfilms mit einer groben Abschätzung dargestellt werden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht treffen die Moleküle bei einem Druck p mit der flächenspezifischen Wandstoßrate ν_A auf eine Festkörperoberfläche:

$$\nu_A = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \quad . \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Die mittlere Masse eines Teilchens m_0 steht mit der Stoffmenge n und der molaren Masse M in folgendem Zusammenhang:

$$m_0 = n \cdot \frac{M}{N_A} = M_r \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Dementsprechend beträgt die Wandstoßrate für Wasser (relative Molekülmasse $M_r=18$) bei Raumtemperatur:

$$\nu_A = 3,58 \cdot p[\text{Pa}] \cdot 10^{18} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Gl. 1.3})$$

oder

$$\nu_A = 3,58 \cdot p[\text{mbar}] \cdot 10^{20} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} . \quad (\text{Gl. 1.3a})$$

Nachfolgend wird in dieser Arbeit, wie in der Vakuumtechnik üblich, die Einheit *mbar* verwendet. Bei einem Druck von 10^{-6} mbar treffen demnach je cm^2 Oberfläche in jeder Sekunde $3,6 \cdot 10^{14}$ Wassermoleküle auf. Dies entspricht ungefähr einer Monolage von $10^{14} \dots 10^{15}$ Teilchen je cm^2 . Der genaue Wert hängt von der genauen Struktur der Oberfläche und anderen atomaren Besonderheiten ab. Nach Gl. 1.3a bildet sich im Hochvakuum bei 10^{-6} mbar innerhalb von 1 s eine monomolekulare Wasserschicht, wenn man annimmt, dass nahezu jedes auftreffende Teilchen haften bleibt (hohe Dipol-Dipol-Wechselwirkungen – Haftkoeffizient $s \approx 1$). Erst wenn die erste Monoschicht nahezu gefüllt ist, treten Abschirmeffekte auf, so dass dann der Wert für s auf Null abfällt. Bei einem Druck von 10^{-9} mbar (also UHV) würde man für die Bildung einer Monolage Wasser 1000 s benötigen, bei Atmosphärendruck entsprechend nur 10^{-6} s! Auf die erste Adsorbatschicht kann sich nun eine zweite und dritte Adsorbatschicht aufbauen. Allerdings sind bei diesen Schichten die Bindungsenergien deutlich kleiner als zwischen der Festkörperoberfläche und der ersten Adsorbatschicht. Man nimmt an, dass zwischen der ersten und zweiten sowie allen weiteren Adsorbatschichten die Bindungsenergie praktisch gleich der Kondensationswärme ist, da die Adsorption durch die deutlich schwächere VAN-DER-WAALS-Kraft bewirkt wird. Diese Abschätzung soll einen Eindruck von dem nötigen Aufwand vermitteln, den man aufbringen müsste, um ‚kontaminationsfreie‘ Analysen durchführen zu können.

Zudem wäre der Aufwand, die GD-OES in eine UHV-Anlage umzuwandeln, nicht zweckmäßig. Daher beschränkt man sich auf eine Reduktion der Kontaminationen durch ein Bündel an einfach anzuwendenden Maßnahmen.

Bei allen methodischen Innovationen zur GD-OES muss gewährleistet bleiben, dass die einfache Bedienbarkeit und die hohe Analysengeschwindigkeit weitgehend erhalten bleiben.

Der wohl kritischste Bereich für Ablagerungsmöglichkeiten von Kontaminationen ist der zur Probe zugewandte Anodenbereich. Obwohl die Anode nach jeder Messung von den Ablagerungen gesputterten Probenmaterials mit einem Fräser gereinigt wird, beobachtet man nach zahlreichen Messungen einen grauen, mehrere μm dicken, festhaftenden Belag (Deposition). Analysiert man diesen

mit REM und FIB kann man typische ‚blumenkohlartige‘ Wachstumsstrukturen (Abb. 1-3) beobachten. Es ist zu erwarten, dass diese aufgrund ihrer großen Oberfläche und Porosität bei jedem Probenwechsel ein großes Aufnahmevolumen für alle Arten von Kontaminationen bieten.

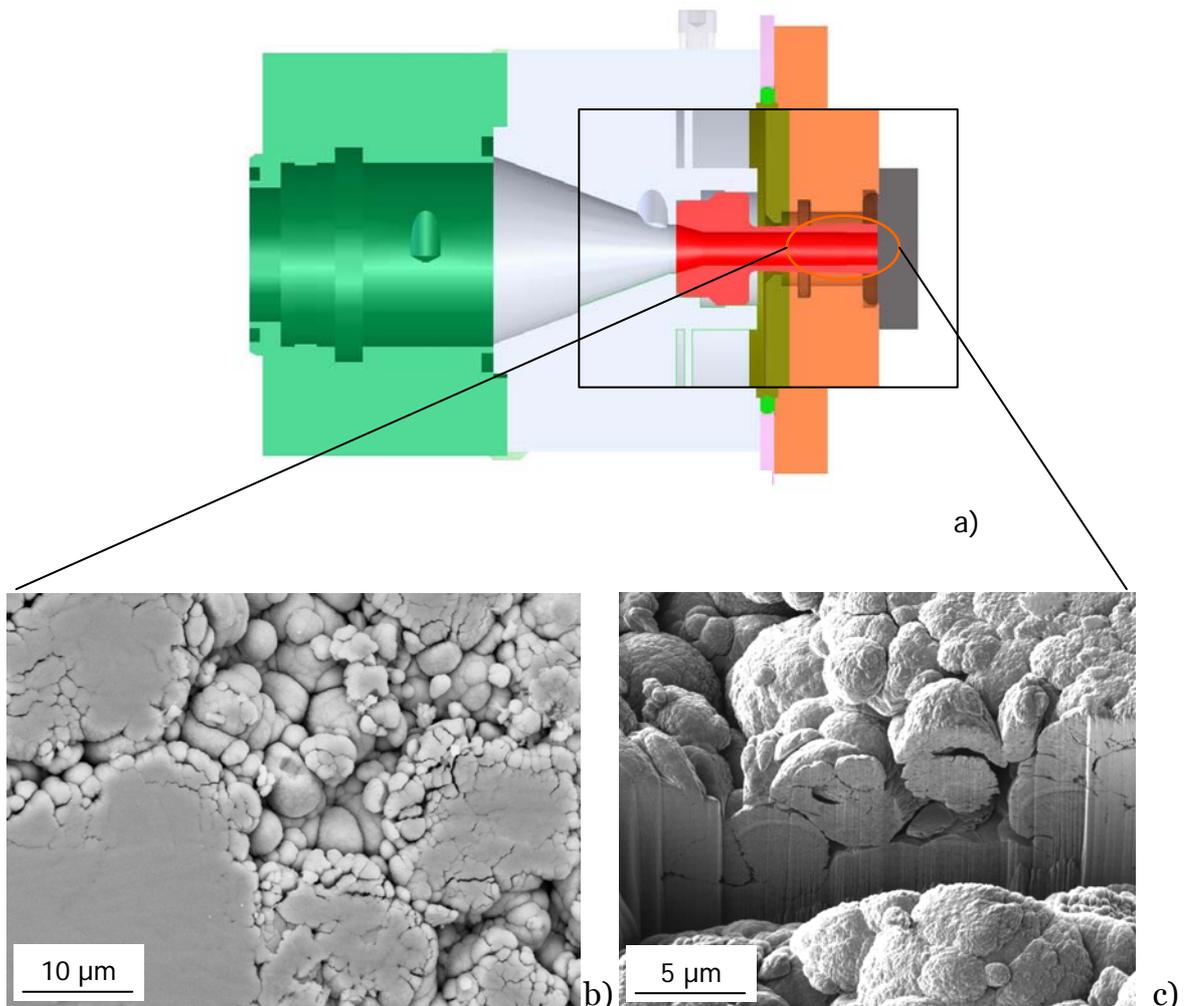


Abb. 1-3: Ablagerungen im Innern der Anode
 a) Schnittansicht einer Glimmentladungsquelle mit vergrößerter Darstellung der Anode (rot)
 b) Blick von oben auf die nur partiell abgefrästen, blumenkohlartigen Wachstumsstrukturen auf der Anodeninnenfläche
 c) poröser Charakter der Schicht (Schnitt mittels FIB Präparations-technik)

Auch wenn jeder Anwender die Wirkung der Kontaminationen bei seiner tagtäglichen Arbeit sieht, so sind die theoretischen Erklärungen der Effekte doch sehr dürftig und allgemein, da man die Plasmareaktionen noch nicht vollständig versteht. Dies gilt besonders für die Ungleichgewichtszustände wie sie zum und nach dem Zünden in der Entladungsquelle vorherrschen. Ein paar

Erklärungsansätze zur Wirkung der Kontamination in Plasmen bieten die Arbeiten von PHELBS et al. [31-33]. Sie beschreiben unter anderen den Zusammenhang zwischen der effektiven Sekundärelektronenausbeute und der Reinheit einer Oberfläche beim Beschuss mit Ar-Ionen.

Erst wenn man all die Kontaminationen auf eine minimale Menge begrenzen kann, ist eine Analyse dünner Schichten mit der GD-OES möglich. Dazu sind im Verbund verschiedene Maßnahmen versucht und mit unterschiedlichem Erfolg umgesetzt worden.

Gliederung der Promotionsschrift

Die Arbeit gliedert sich grob in folgende Schwerpunkte: Nach diesem Einführungskapitel wird die Einordnung der GD-OES innerhalb aller festkörperanalytischen Verfahren und im Unterkapitel innerhalb der spektrometrischen Verfahren beschrieben. Die normalerweise übliche Beschreibung von benutztem Instrumenten und Gerätschaften sowie die ggfs. daran vorgenommenen Umbauten, die Synthese/Herkunft der untersuchten Proben, etc. in einem separatem Kapitel ‚Experimentelles‘ erweist sich aus Sicht des Autors als ungünstig.

Daher werden diese notwendigen Informationen in dieser eher methodisch ausgerichteten Arbeit an den jeweiligen Stellen in Kapitel 3 und 4 zu finden sein. Im Kapitel 3 sind daher die GD-OES spezifischen Grundlagen und die Gerätetechnik einschließlich der vorgenommenen Adaptionen für die Analysen dünner Schichten dargestellt. Die Güte des Vakuums der Entladungsquelle ist eng an die Sauberkeit derselben gekoppelt. Dies stellt eine notwendige Voraussetzung für die Dünnschichtanalytik dar. Anschließend werden zwei Verfahren zur schnellen Charakterisierung des Vakuumsystems vorgestellt, die sich aus der Laborpraxis heraus entwickelt haben. Dies könnte für alle Anwender der Methode in der Forschung und insbesondere für den Routinebetrieb in der Industrie von hohem praktischem Nutzen sein.

Schließlich werden Strategien zur Anpassung der GD-OES für die Analyse dünner und dünnster Schichten vorgestellt und diskutiert (Kapitel 3.3).

Zur Abschätzung der Mengen dieser störenden Verbindungen sind Kalibrierungen der leichten Elemente C, N, H und O notwendig. Dies ist aufgrund der ungenügenden Auswahl an zertifizierten Referenzmaterialien nur bedingt möglich.

In Kapitel 3.5 werden der aktuelle Stand der Forschung und eigene Arbeiten zum Thema der Entwicklung neuer Standardreferenzmaterialien erörtert.

Im Zentrum der Arbeit stehen die werkstoffwissenschaftlichen Anwendungsbeispiele (Kapitel 4), für welche die GD-OES einen bedeutenden Beitrag zur Aufklärung der Schichtzusammensetzung, in Abhängigkeit von Ort und Menge, liefert. Die Fragestellungen an den Analytiker können dabei ganz unterschiedlicher Art sein beziehungsweise aus den unterschiedlichsten Branchen stammen. Den Hersteller von etwa einem Mikrometer dicken Titanitridschichten interessiert das Tiefenprofil über die gesamte Schichtdicke zur Qualitätskontrolle (Kapitel 4.1). Bei der elektrochemischen Abscheidung von Kupferschichten, wie sie in der Mikroelektronik verwendet werden, lässt sich der Einbau von Elektrolytadditiven nicht verhindern, jedoch durch technologische Maßnahmen minimieren (Kapitel 4.2). Da Additive einen großen Einfluss auf das sich ausbildende Mikrogefüge haben, liefern die Konzentrations-Tiefenprofile wertvolle Ergebnisse für die Optimierung des Abscheideprozesses. Die Bestimmung der Schichtdickenhomogenität von 10 bis 50 nm dünnen Diffusionsbarrieren aus Tantalnitrid über eine Waferfläche stellt eine weitere Anwendung aus dem Bereich der Mikroelektronik dar. Das letzte Anwendungsbeispiel – Nachweis organischer monomolekularer Korrosionsschutzschichten mittels GD-OES - gipfelt in folgende Frage: Wie dünn kann eine Schicht sein, damit man mittels GD-OES unter den oben beschriebenen Limitierungen noch eine sinnvolle Oberflächentiefenprofilanalyse durchführen kann? Oder anders ausgedrückt: Ab welcher Schichtdicke kann man die Glimmentladungsspektroskopie für die Lösung analytischer Probleme in der Forschung und Industrie einsetzen?

2 Grundlagen

Heutzutage steht dem Analytiker neben den direkt chemischen Nachweisverfahren eine Vielzahl von Methoden der instrumentellen chemischen Analytik zur Verfügung, welche im Wesentlichen auf physikalischen Messprinzipien beruhen. Viele dieser Methoden sind sowohl für qualitative als auch quantitative Bestimmungen verwendbar. Neben dem direkten Zählen von Massen auf atomarem Niveau (Massenspektroskopie), nutzt man sowohl die unterschiedlichen magnetischen (Kernresonanzspektroskopie) wie auch elektrischen Eigenschaften (Potentiometrie) oder gar die Wanderungsgeschwindigkeit (Chromatographie) der Analyten aus. Die Spektroskopie von elektromagnetischer Strahlung bezeichnet dabei alle Verfahren, welche die wellenlängenabhängige Emission oder Absorption der Analysesubstanz ausnutzen. In Abhängigkeit des Wellenlängenbereichs nennt man diese spektroskopischen Verfahren beispielsweise Mößbauerspektroskopie (Gammastrahlung), Röntgenfluoreszenzanalyse (Röntgenstrahlung), IR- und Raman-spektroskopie (Infrarotstrahlung) sowie UV/VIS-Spektroskopie (sichtbarer und vakuumultravioletter Bereich). Diese Einteilung der Methoden nach den Wellenlängenbereichen ist nicht so streng zu sehen. Je nach Detektionssystem stehen größere oder kleinere Wellenlängenbereiche mit unterschiedlicher Empfindlichkeit zur Verfügung. Bei der optischen Glimmentladungsspektroskopie nutzt man Linien vom vakuumvioletten bis hin zum infraroten Bereich (z. B. H [121,567 nm] oder O [777,191 nm]).

Grundsätzlich lassen sich die Methoden noch nach Atom- und Molekülspektroskopie unterscheiden. Eine Einteilung aller atomspektrometrischen Methoden in Abhängigkeit der Atomisierung ist in Tab. 2-1 gezeigt.

Tab. 2-1: Übersicht über gängige Verfahren der Atomspektrometrie in der Analytik

Spektrometriegruppe	Art der Atomisierung (Abkürzung)
Atomabsorptionsspektrometrie	Flamme (FAAS)
	elektrothermisch (ET-AAS)
	Diodenlaser
	Hydridbildung (HG-AAS)
Atomemissionsspektrometrie	Funken (Funken-OES)
	Strombogen
	induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES)
	Glimmentladung (GD-OES)
	mikrowelleninduziert (MIP-AES)
Atomfluoreszenzspektrometrie	keine Atomisierung (AFS)

Man erkennt bereits an der Kurzbezeichnung, dass man die Analysemethoden entsprechend den beiden Teilschritten – Anregung und Detektion – bezeichnet. Zur Überführung der Atome in höhere Energiezustände kann man hohe Temperaturen, elektrische Felder, Teilchenstrahlung, elektromagnetische Strahlung oder chemische Reaktionen nutzen. Neben der optischen Emissionsspektroskopie (OES) kann man auch andere Nachweisprinzipien verwenden [z. B.: Atomabsorptions- bzw. Massenspektroskopie (AAS bzw. MS)].

Eine stark zunehmende Bedeutung für die Element- und Spurenanalytik erfährt die Methode des induktiv eingekoppelten Plasmas mit einem optischen Spektrometer (ICP-OES) bzw. Massenspektrometer (ICP-MS), da unter anderem auch Aerosole (z. B. bei Laserablations-ICP-OES, [34]) und Flüssigkeiten untersucht werden können.

2.1 Das Prinzip der optischen Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) gehört zu einer der ältesten instrumentellen Methoden der Analytischen Chemie. Der erste Spektralapparat wurde von BUNSEN und KIRCHHOFF bereits 1860 beschrieben [35;36]. Im darauf folgenden Jahr wurden damit die Elemente Rb und Cs entdeckt.

Das der optischen Emissionsspektroskopie zu Grunde liegende Prinzip basiert auf der Emission und Detektion der für die einzelnen Elemente charakteristischen Linienspektren. Diese werden bei strahlungserzeugenden Übergängen

von energetisch höheren zu energetisch niedrigeren Zuständen bei den äußeren Elektronen der Atome beobachtet.

Dies kann zum Beispiel unter Zufuhr geeigneter Mengen an thermischer Energie erreicht werden (z. B. Flammenspektroskopie). Durch Einsatz eines Spektralapparates lassen sich die für ein Element spezifischen Linien aus dem Spektrum aussondern und deren Intensität einzeln messen, womit sich die Anwesenheit eines Elementes in einer Probe überprüfen lässt und eine qualitative Analyse möglich wird. Über den Zusammenhang zwischen der Intensität einer beobachteten Elementlinie eines Analyten und seiner Konzentration in der Probe lässt sich eine quantitative Analyse durchführen. Obwohl theoretisch eine absolute quantitative Analyse erfolgen könnte [37], wird in den meisten Fällen die Funktion zwischen der gemessenen Linienintensität und der gesuchten Konzentration des Analyten in der Probe ermittelt. Dies kann durch Kalibrierung mit Standardproben bekannter Konzentration geschehen [38].

Aus Sicht der Gerätehersteller steht die GD-OES im Bereich der Direktanalyseverfahren von Festkörpern traditionell in Konkurrenz zu dem ähnlichen – und deutlich kostengünstigeren Verfahren – der Funkenemissionsspektroskopie (siehe Tab. 2-2). Wegen der Möglichkeit auch Tiefenprofile von Schichten zu analysieren, übernimmt die GD-OES zunehmend Marktanteile von der Funken-OES.

Tab. 2-2: Vergleich von optischer Funken- und Glimmentladungsspektroskopie (angelehnt an [39], aktualisiert)

+ / ++ Vorteil bzw. absolute Stärke der Methode;

o neutrale Bewertung

- / -- nachteilig oder völlig ungeeignet

Bewertungsmerkmal	Funken-OES	GD-OES
Industrielle Verbreitung	++	+
Standardisierung	++	+
Automatisierungsgrad	++	(+)o
Nachweisgrenzen	+	+
Reproduzierbarkeit	+	+
Linearität der Eichkurven	o	++
Anschaffungs-, und Betriebskosten	++	+

(Fortsetzung Tab. 2-2)

Matrixunabhängigkeit	-	+/o
Korrekturmöglichkeit der Matrixeffekte	++	++
Bruttoanalysendauer	++	+
Analyse von N	+	+
Analyse von H, O	-	+
Analyse von Nichtleitern	-	+
Tiefenprofil	-	++
Kopplung mit Massenspektroskopie	+	++

Gleichwohl besetzt die Funken-OES auch heute noch in der metallherzeugenden und -verarbeitenden Industrie einigen Nischen und steht erfolgreich in Konkurrenz zu modernen Methoden.

2.2 Plasma

Als Voraussetzung für die Aufnahme eines Emissionsspektrums müssen energetisch angeregte Atome oder Ionen zur Emission von Photonen veranlasst werden. Die Anregung ist eine Folge verschiedener im Plasma ablaufender Prozesse. Aufgrund der physikalischen Bedingungen bezeichnet man diesen Zustand bei der GD-OES auch als Niederdruckentladung. Ein Plasma (griech.: $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ = Gebildetes, Geformtes) ist ein zum Teil sehr heißes, teilweise ionisiertes, leuchtendes und elektrisch leitendes Gas. Es besteht aus einem Gemisch aus angeregten sowie nicht angeregten Atomen und Molekülen, freien Elektronen, Ionen sowie Radikalen und Molekülfragmenten. Plasmen sind nach außen elektrisch neutral und werden unter Energiezuführung durch Strahlungs- und Stoßprozesse der beteiligten Spezies aufrecht erhalten. Durch genügend große Energiezufuhr lässt sich jeder Stoff über den Gaszustand hinaus in den Plasmazustand, der auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, überführen [40].

In der Atomspektrometrie werden die Plasmen in der Regel durch die Übertragung von elektrischer Energie auf ein strömendes Gas erzeugt (z. B. durch Einkopplung von Hochfrequenz- oder Mikrowellenenergie). Wenn eine genügend große Anzahl an freien Elektronen und Ionen zur Aufrechterhaltung des

Plasmas vorhanden ist, kann die kinetische Energie des elektrischen Feldes durch Stoßprozesse auf schwerere Partikel, im Fall der Glimmentladungsspektroskopie auf die Argonatome (siehe Gln. 2.1 und 3.2), übertragen werden. Plasmen emittieren sowohl die charakteristischen Linienspektren der am Plasma beteiligten Atome und Ionen, soweit sie bei den dort herrschenden Bedingungen angeregt werden, als auch Molekülbanden und eine kontinuierliche Untergrundstrahlung. Diese wird zum Beispiel durch Rekombinationsprozesse, gemäß den MAXWELLSchen Gleichungen, von im elektromagnetischen Feld beschleunigten Ladungsträgern verursacht.

Welche spezielle Art der Entladung sich wirklich ausbildet soll schematisch mit der Abb. 2-1 veranschaulicht werden.

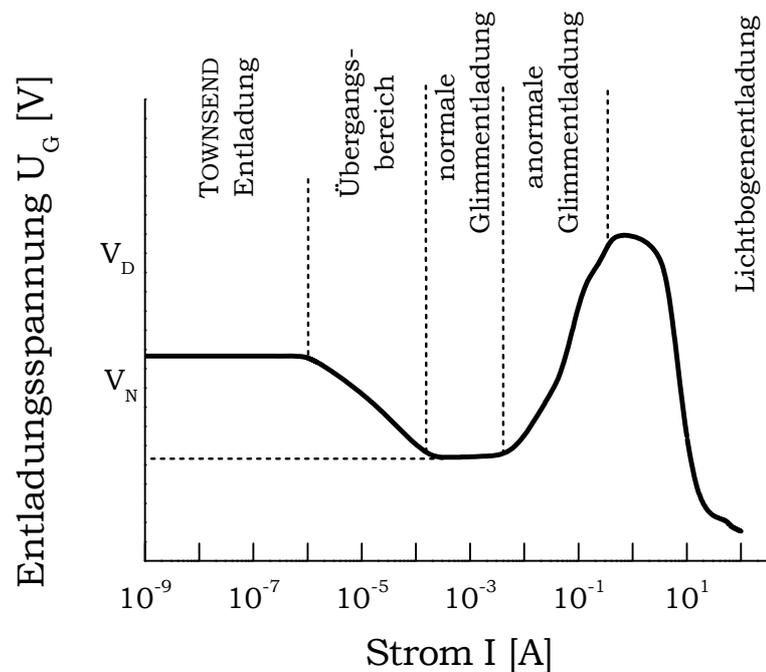


Abb. 2-1: Charakteristischer Verlauf der Spannungs-Strom Kennlinie bei selbstständigen Gasentladungen (Beschreibung der Bereiche und charakteristischen Spannungswerte siehe Text; nach [41])

Angenommen, man hat in einer mit etwas Entladungsgas (i. d. R. ein Edelgas) gefüllten Kammer zwei Elektroden, zwischen denen man eine Spannung U_G anlegt. Erhöht man diese langsam, erhält man eine instabile und mit Funken versetzte Entladung. Bei weiterer Erhöhung von U_G ändert sich diese in einen schwach leuchtenden, aber stabilen Zustand (\triangleq TOWNSEND Entladung). Diese Spannung entspricht der Durchbruchspannung U_D . Bei weiterer Erhöhung des

Entladungsstroms, zum Beispiel durch Erhöhung des Drucks, sinkt die Spannung auf ein konstantes Niveau $U = U_N$ (Erhaltungsspannung). Über einen größeren Strombereich von $i_G = 10^{-4}$ bis 10^{-2} A bleibt U_G konstant (normale Glimmentladung). Die elektrischen Bedingungen der GD-OES entsprechen dem sich anschließenden Bereich der anormalen Glimmentladung. Hier gilt in etwa ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Strom. Typische Werte für die Niederdruckentladung in der GD-OES sind: $U_G = 600$ bis 1200 V, $i_G = 5 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-1} A bei Drücken von $p = 1$ bis 5 mbar (Werte für $d_{Anode} = 4$ mm). Bei weiterer Erhöhung des Druckes würde der Strom weiter zunehmen bis es plötzlich zu einem Wechsel von hohen Spannungen und relativ niedrigen Strömen (Glimmentladung) zu relativ niedriger Spannung bei hohen Strömen (Lichtbogenentladung) kommt. In Wirklichkeit sind der Charakter und die einzelnen Bereiche auch von vielen anderen Parametern, wie zum Beispiel dem Entladungsgas, der Elektrodenform und dem –material, etc., abhängig.

In einer stabilen Entladung finden gleichzeitig eine Vielzahl, zum Teil hochkomplexe, sich gegenseitig beeinflussende Reaktionen statt. Für die GD-Niederdruckentladung nimmt man an, dass ein Ionisationsgrad der Gasatome im Bereich von 0,1 – 1% vorliegt [42]. Es ist bekannt, dass im Glimmentladungsplasma relativ zu den neutralen Atomen im Gas wenige Elektronen mit hohen Temperaturen von bis zu 10000 K existieren. Die Gastemperatur beträgt dagegen nur 500 - 600 K [43;44]. BOGAERTS et al. haben berechnet, dass sich die Oberflächentemperatur bei einer optimalen Kühlung um lediglich 40 K erhöht [45]. Diese Werte wurden von WILKEN et al. bestätigt [44]. In Extremfällen (Analysen bei hohen Plasmaleistungen und/oder von schlecht wärmeleitenden bzw. niedrig schmelzenden Materialien; z. B. bei Pb, Ga, In) hat man auch ein Aufschmelzen der Proben beobachtet.

Das GD-Plasma ist ein Zustand im lokalen nichtthermischen Gleichgewicht mit einer Reihe von komplizierten Anregungs- und Ionisationsprozessen. Die nachfolgenden möglichen Reaktionsgleichungen sollen dies verdeutlichen.

Die Bildung von metastabilen Ar^m Atomen (11,55 und 11,76 eV) kann durch eine Reaktion mit energiereichen Elektronen von statten gehen:



Alternativ kann es auch zu einer Ionisierung kommen:



Die Übertragung der Energie auf die Atome des gesputterten Materials erfolgt durch die sogenannte PENNING-Ionisation und ist sehr effektiv.



beziehungsweise



Die Bildung angeregter Atome lässt sich noch durch weitere Reaktionen vorstellen:



Diese Plasmareaktionen finden alle gleichzeitig statt und beeinflussen sich gegenseitig in relativ komplexer Abhängigkeit gegenseitig. Für weitere Informationen zu den Vorgängen in Plasma wird auf tiefergehende Literatur verwiesen.

Nach der kurzen Einleitung über die (optische) Emissionsspektroskopie und der Anregungsart des Entladungsplasmas werden die speziellen Grundlagen zur Methode der optischen Glimmentladungsspektroskopie gemeinsam mit der Vorstellung bestehender und adaptierter Gerätetechnik der Inhalt des nächsten Kapitels sein.

3 Glimmentladungsspektroskopie

3.1 Stand der Technik

Technologieentwicklung, Qualitätssicherung bei der Produktion und Schadensanalyse dünner und dünnster Schichten stellen sehr hohe Anforderungen an die eingesetzte analytische Technik. Die Forderungen nach niedrigen Nachweisgrenzen, einer hohen Tiefenauflösung u. v. m. müssen dabei im industriellen Einsatz immer unter dem Gesichtspunkt der Effizienz (Informationsgewinn gegenüber Kosten und Analysezeit) betrachtet werden. Dabei besticht die GD-OES aufgrund der niedrigen Analysezeiten und relativ geringen Investitionskosten mit vergleichsweise niedrigen Kosten pro Analyse (100 bis 150 €) [46]. Für eine vergleichbare Analyse beispielsweise mit SIMS ist mit einem Mehrfachen an Zeit und Kosten zu rechnen. Analysen mittels GD-OES sollten und werden immer dort vorteilhaft eingesetzt, wo viele Analysen in kurzer Zeit benötigt werden. Bleiben analytische Fragen (bezüglich der lateralen respektive der Tiefenverteilung oder den Bindungsformen der Elemente) offen, können und müssen andere analytischen Methoden herangezogen werden. Eine Vorauswahl der relevanten Proben ist jedoch oft auch hier möglich und effizient.

Speziell auf dem Gebiet der Schichtanalytik hat sich die GD-OES als effiziente Methode für viele Industrieprodukte (gewalzter Stahl, Verzinkungen, PVD- und CVD-Schichten, thermochemische Schichten) seit vielen Jahren etabliert [47]. Sie zeichnet sich durch hohes Nachweisvermögen, große Dynamik (Spuren bis Hauptkomponenten), die Fähigkeit zur gleichzeitigen Analyse nahezu aller Elemente einschließlich H, C, N und O, sowie eine einfache Quantifizierbarkeit aus. Für die Beliebtheit dieser Methode in der Industrie sind hauptsächlich deren Robustheit und Einfachheit (Bedienung durch technisches Personal) und die hohe Analysengeschwindigkeit (etwa 5 bis 15 Minuten) verantwortlich.

Die Proben sind standardmäßig eben und werden einzeln vermessen. Mittlerweile bietet ein Gerätehersteller auch einen Universalprobenadapter für quasi

beliebig geformte (kleine) Proben und neuerdings auch einen automatischen Probenwechsler an [48].

3.2 Gerätetechnik

Für die GD-OES Experimente diente das kommerzielle Spektrometer GDA 750 von Spectruma Analytik GmbH (www.spectruma.de; siehe Abb. 3-1). Einige der vorwiegend vakuumtechnischen Adaptionen (vgl. den Ausführungen im Kap. 3.3) sind bereits bei neuen Geräten umgesetzt.

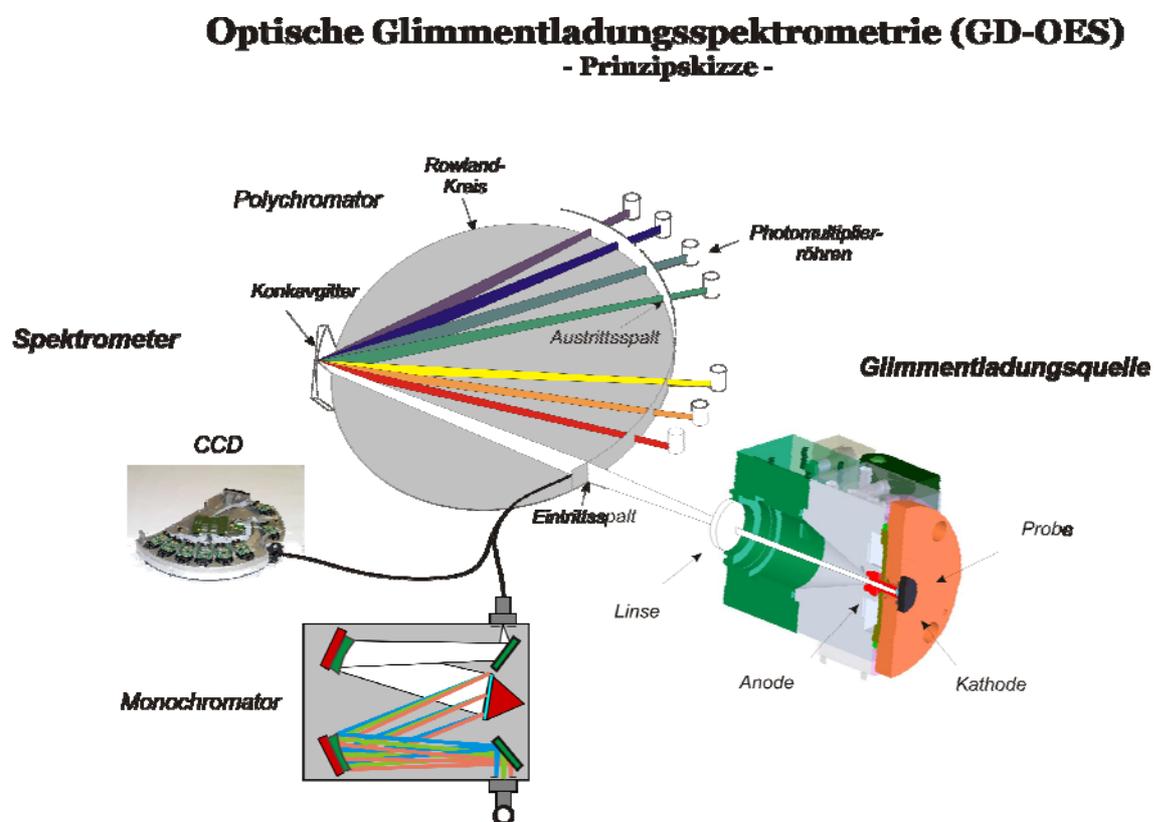


Abb. 3-1: Schematischer Aufbau eines optischen Glimmentladungsspektrometers: In der Glimmentladungsquelle findet im Plasmabereich der Sputter- und Anregungsvorgang statt. Zur Analyse des emittierten Lichtspektrums verwendet man einzeln oder in Kombination einen Polychromator, einen Monochromator und/oder ein CCD Spektrometer.

Das Gerät ist sowohl mit einem DC- als auch mit einem RF-Generator ausgestattet. Der früher oft eingesetzte DRESSLERgenerator (13,56 MHz; typischer Nachteil: ständig Impedanzanpassung mit Instabilitäten im Sekundenbereich) ist durch einen sogenannten Freischwinger (6,78 MHz; Röhrenoszillator mit Gitter-Basisschaltung; die Rückkopplung erfolgt induktiv) ersetzt worden, mit dem man sehr schnell stabile Entladungsbedingungen

erreicht (Start: <10 ms; Änderung während der Messung innerhalb $50 \mu\text{s}$). Für mehr Informationen speziell zu RF wird auf einschlägige Literatur zum Thema Hochfrequenz, z. B. MEINKE und GRUNDLACH [49] verwiesen.

Die maximale Datenakquisitionsrate der Mono- und Polychromatoren von 2 kHz (alle Elementkanäle erfassen zwei Messwerte innerhalb einer Millisekunde) ist hinreichend groß, um Schichten mit Schichtdicken von weniger als 100 nm zu untersuchen. Das CCD-Spektrometer mit einer minimalen Integrationszeit von 10 ms ist weniger geeignet. Für ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis von Nichteauptkomponenten müsste man die Integrationszeit noch weiter erhöhen.

Die bisher verwendete Vorvakuum-Technologie bildet eine notwendige Voraussetzung, um schnelle Probenwechsel zu gestatten. Nach Erreichen eines Drucks von ca. 0,1 mbar in weniger als 1 min wird das Arbeitsgas in die Sputterquelle eingelassen und die Analyse mit einem hohen Sputterabtrag (typisch: 0,5 bis 2 $\mu\text{m}/\text{min}$) gestartet. Trotz hoher Sputtergeschwindigkeit und relativ hoher Leistungsdichte (ca. $10 \text{ W}/\text{cm}^2$) treten die typischen sputterinduzierten Effekte, wie Durchmischung und Aufrauen, in der GD-OES nur sehr wenig auf. Ursache dafür ist die verhältnismäßig geringe Energie der sputternden Teilchen (typische Teilchenenergie: < 100 eV bei 1000 V Entladungsspannung), welche die Probe aus vielen Richtungen erreichen. Die Informationstiefe beträgt aufgrund der geringen Energie nur wenige Nanometer. Der relativ große Durchmesser des Analysegebietes (typisch: 4 mm) schränkt die laterale Auflösung stark ein. Andererseits erreicht man durch die große Fläche (\triangleq Mittelung über viele Kristallite) eine hohe Empfindlichkeit. Des Weiteren treten Krater-randeffekte auf. Bisher existiert keine Möglichkeit zur Diskriminierung dieser Effekte in der GD-OES. Bei der Analyse dünner Schichten haben sie aber auch nur einen geringen Einfluss [27;50].

3.3 Vakuumsystem

Viele Limitierungen der GD-OES sind eng an die gegenwärtig einzig mögliche und deshalb auch stets verwendete Vakuumtechnologie gekoppelt (häufiger Probenwechsel ohne Probenschleuse). Derzeit evakuiert eine trocken laufende Scroll-Pumpe die Sputterquelle (ca. 100 cm³ Volumen) in einigen Sekunden auf 0,01 - 0,1 mbar. Noch niedrigere Enddrücke beim Evakuieren erreicht man durch die Verwendung einer nachgeschalteten Turbomolekularpumpe (TMP). Ein dauerhafter Einsatz dieser Art Pumpen ist bei einem Gasfluss von ca. 500 sccm wegen der dann begrenzten Lebensdauer und dem Preis der Turbomolekularpumpen nicht sinnvoll. Während einer GD-OES Messung überstreift man die Vakuumdruckbereiche *Großvakuum* (Probenwechsel), *Feinvakuum* (Messbedingung) und *Hochvakuum* (Rezipientenevakuierung vor Messung bei Verwendung einer Turbopumpe; siehe Tab. 3-1). Als Strömungsart hat man es demnach sowohl mit viskoser als auch mit Molekularströmung (plus KNUDSENströmung im Übergangsbereich) zu tun. Die Einteilung in Tab. 3-1 repräsentiert die verschiedenen Verhältnisse zwischen der freien Weglänge der Gasteilchen relativ zu den Strömungsdurchmessern.

Tab. 3-1: Übliche (und willkürliche) Einteilung der Vakuumdruckbereiche [51]

Vakuumbezeichnung	Druckbereich	
	[Pa]	[mbar]
Großvakuum (GV)	$<10^5 - 10^2$	$<10^3 - 10^0$
Feinvakuum (FV)	$10^2 - 10^{-1}$	$10^0 - 10^{-3}$
Hochvakuum (HV)	$10^{-1} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-7}$
Ultrahochvakuum (UHV)	$< 10^{-5}$	$< 10^{-7}$

Für die Zusammensetzung des verbleibenden Gases sowie den minimal erreichbaren Druck spielen neben der Vakuumdichtheit auch die Gasabgabe aller inneren Oberflächen eine entscheidende Rolle.

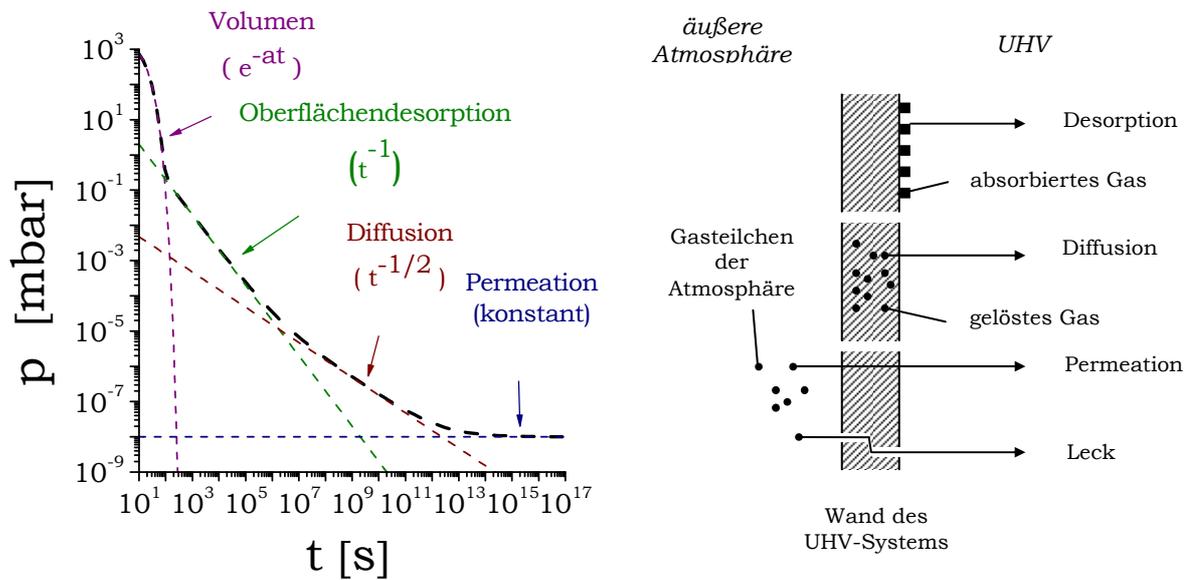


Abb. 3-2: Vorgänge im Vakuum (in Anlehnung an [30])

Während des Evakuierens der Sputterquelle überwiegen die Gasteilchenprozesse im Volumen und an der Oberfläche (siehe Abb. 3-2).

Bei den *adsorbierten* - auf der Oberfläche haftenden - Gasen spielt Wasser eine dominierende Rolle. Es stellt die Hauptmenge des adsorbierten Gases dar und desorbiert bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen nur sehr langsam von den Wänden. Durch Temperaturerhöhung auf 200 °C oder darüber kann man den Desorptionsprozess wesentlich beschleunigen. In der Literatur findet man zahlreiche theoretische Abhandlungen (z. B. [30;52]) über den zeitlichen Druckverlauf beim Abpumpen, wobei oft idealisierte Annahmen über den zeitlichen Verlauf der Desorptions- und Gasabgaberraten zur Berechnung dienen. In der Praxis ist das Druck- und Abpumpverhalten von vielen weiteren Randbedingungen abhängig, sodass oft nur eine empirisch begründete Aussage getroffen werden kann. Des Weiteren beobachtet man unter gegebenen Umständen (z. B. Verwendung von Kunststoffen mit ausgasenden Weichmacheranteilen) diverse Kohlenwasserstoffkontaminationen.

Die Reduzierung der Wasser(stoff)kontaminationen ist besonders wichtig. Neben der Permeation entsteht durch die Zersetzung von H_2O Wasserstoff. Dieser kann die Emissionskonstanten anderer Elemente um ein Vielfaches erhöhen oder auch erniedrigen [53-58].

Dadurch sind die anfänglichen Signale eines GD-OES Tiefenprofils stets gestört. Dies limitiert wiederum die Zuverlässigkeit und Aussagefähigkeit der GD-OES Analyse für dünne und dünnste Schichten entscheidend. Infolge des Zerfalls des H₂ Moleküls und weiterer Moleküle (z. B. ArH [59]) erhöht sich der spektrale Untergrund. Des Weiteren werden Molekülbanden (z. B. OH-Bande bei 309 nm; [60]) über einen weiten Spektralbereich als Störung beobachtet.

Zur Aktivierung der Desorptionsprozesse wurde versucht, eine zusätzliche dritte Elektrode in die GD-OES zu integrieren. Die Grundidee basiert auf Arbeiten aus den späten 70ern [61]. Damit hätte die Möglichkeit bestanden, vor der eigentlichen Analyse eine nicht sputternde Entladung zur Reinigung der Probe zu zünden. Diese Idee wurde zwar umgesetzt, allerdings ohne positive Wirkung. Auch wenn man ein ‚Reinigungsplasma‘ im Innern der Quelle erzeugen konnte, es gelang nicht das Plasma in die Nähe der Anodeninnenflächen zu verschieben ohne gleichzeitig die Probe zu sputtern.

Die leichten Elemente (H, C, N und O) gelangen nicht nur während des Probenwechsels, sondern auch durch Permeation sowie durch innere und äußere Lecks ins Quelleninnere. Daher müssen stetig Maßnahmen (Leckprüfung, Austausch verschlissener Dichtringe, etc.) zur Dichtheit des gesamten Vakuumsystems der GD-OES erfolgen.

Allgemeine Verbesserungen der Vakuumverhältnisse führen somit neben einer verbesserten Tiefenprofilanalytik auch zu einer Verbesserung von Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze aller – und im Besonderen der leichten - Elemente.

Konstruktive Maßnahmen

Bei dem verwendeten Spektrometer *GDA 750* von *Spectruma Analytik* konnte durch geeignete Dimensionierung und Konstruktion des Pumpsystems und durch optimierte Führung des Flutungs- und Abpumpprozesses die Evakuierungszeit und der Enddruck (~ 0,002 mbar nach 30 s des Evakuierens) in der Quelle reduziert werden.

Auf Gaseinlassseite sind neue Bauteile, wie ein Kombinationsmanometer (Peningvac PTR 90) oder ein piezogesteuertes Gaseinlassventil eingebaut worden. Dadurch erreicht man eine sehr gute Langzeitstabilität bei druckkonstanten Messungen bzw. bei Bedarf eine extrem schnelle Regelung von < 1 ms. Kombiniert mit einem Feindruckminderer (TESCOM Regulus 3) können

dadurch exakte und reproduziere Messungen durchgeführt werden. Eine Übersicht aller Bauteile des Gaszuleitungs- und Vakuumsystem ist in der Abb. 3-3 gezeigt. Die Option Gasreinigung bzw. die MFC-Option wurde für die Verbesserung der Gasregelung und -reinheit getestet, spielt allerdings für die Adaption der GD-OES für Dünnschichtanalysen keine Rolle.

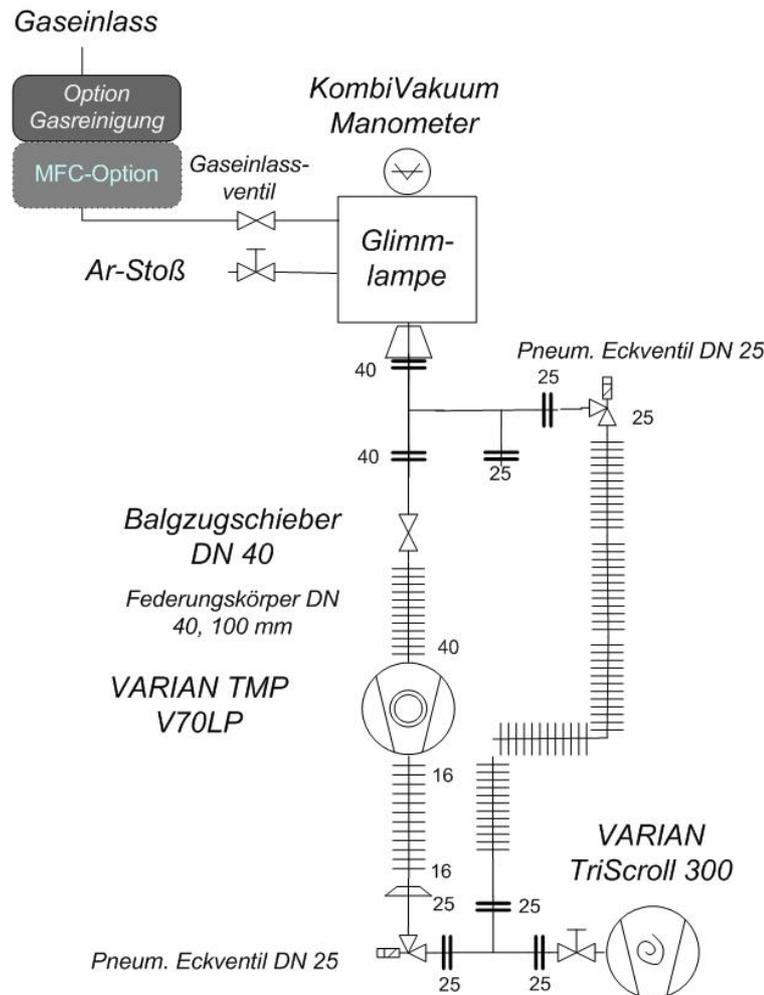


Abb. 3-3: Schema des optimierten Vakuumsystems der Glimmentladungsquelle

Für die GD-OES Untersuchungen von dünnen Schichten ($d_{\text{Schicht}} \ll 100 \text{ nm}$) sind die Vermeidung oder Reduzierung der Kontaminationen von den Quelleninnenwänden und der Probe selbst oberstes Ziel aller instrumentellen Verbesserungsmaßnahmen. Durch das Belüften des Quelleninneren bei jedem Probenwechsel und die relativ kurzen Evakuierungszeiten lassen sich diese Adsorbate ohne unverhältnismäßig große gerätetechnische Änderungen (z. B. durch eine Probenschleuse o.ä.) nicht komplett vermeiden. Ein realistisches Ziel ist die größtmögliche Reduzierung der negativen Wirkung der Kontaminationen durch eine Effektivierung der Evakuierungsvorgangs nach dem Probenwechsel.

Eine Turbomolekularpumpe mit Vorpumpe erzeugt in der Quelle das angestrebte Hochvakuum. Das zur Gasentladung benötigte reine Edelgas wird während der Analyse ständig über ein Druckregelventil in die Anlage eingeführt und anschließend direkt über die Vorpumpe wieder abgepumpt. Dadurch wird nicht nur der Druck stabilisiert, sondern es werden auch die in der Quelle entstehenden Verunreinigungen mit dem Entladungsgas abtransportiert.

Durch die Verwendung der Turbomolekularpumpe, die maximale Weitung der Abpumpleitungen und die Rekonstruktion der Dichtringgeometrien konnte der Evakuierungsenddruck auf Werte von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mbar ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar nach 5 s; $2 \cdot 10^{-4}$ mbar nach 30 s und $5 \cdot 10^{-5}$ mbar nach 90 s Evakuierungszeit) gesenkt werden. Die verbleibende Leckrate wurde zu etwa $\sim 10^{-6}$ mbar·l/s ermittelt.

3.3.1 Vakuumtechnische Charakterisierung

Besonders zu Beginn der Glimmentladung steigt die Temperatur der Quelle, wodurch auch die Abdampfung oder Desorption der Kontaminationsschichten von Wandbereichen außerhalb der Gasentladungszone wachsen. Die dabei durch thermische Desorption freigesetzten Adsorbate oder deren Crackprodukte (häufig Wassermoleküle, Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff) diffundieren in den Bereich der Gasentladung und stören dort die Einstellung des Gleichgewichts (H-Effekt). Außerdem wächst mit dem Anstieg der Quellentemperatur auch exponentiell die Gasabgabe aus dem Inneren der zum Bau benutzten Materialien. Allgemeingültige Werte für die dadurch verursachten Kontaminationsströme lassen sich nicht angeben. Sie variieren von Material zu Material, aber selbst bei ein und demselben Material können sie je nach Hersteller, Lagerung und Vorbehandlung beachtlich (um ein bis zwei Zehnerpotenzen!) schwanken. Zu Beginn eines Evakuierungsprozesses desorbieren erst die an der Oberfläche gebundenen Kontaminationsschichten. Anschließend stellt sich ein kontinuierlicher Gasabgabestrom aus dem Materialinneren mit den Teilschritten: (i) Diffusion von Gas aus dem Materialinneren zur Grenzfläche Material-Vakuum und (ii) Desorption von dieser Grenzfläche ins Vakuum; ein, der sehr langsam mit der Zeit sinkt und sehr lange beobachtet werden kann (Langzeitgasabgabe über mehrere Wochen).

Um diese Störungen zu vermeiden, verwendet man bei Bulkanalysen eine längere Vorglimmzeit, während der Kontaminationsschichten von Oberflächen

der Probe und der Quellenwände durch thermische Desorption und von der Probenoberfläche auch durch ‚induzierte‘ Desorption (\triangleq Desorption durch Teilchenbeschuss, im vorliegenden Fall insbesondere durch Ionenbeschuss) abgetragen werden. Da durch ein ‚Vorglimmen‘ nicht nur die Kontaminationsschicht, sondern auch Oberflächenschichten des Probenmaterials in unkontrollierter Weise abgetragen werden, lässt sich diese Vorbehandlung zur Analyse dünner Schichten nicht verwenden. Deshalb muss man bei Dünnschichtuntersuchungen mit den Störeinflüssen der Oberflächenkontaminationen leben. Je dünner die zu untersuchende Schicht ist, desto kürzer sind die Sputterzeiten und desto störender ist der Einfluss von Kontaminationen auf die Einstellung des Plasmagleichgewichts zu Beginn jeder Messung.

Aus diesem Grund sind möglichst saubere Oberflächen von Probe und Quellenwand eine wichtige Voraussetzung für eine zuverlässige Probenanalyse. Dem widerspricht, dass bei jedem Probenwechsel die Quelle zur Atmosphäre geöffnet werden muss. Auch wenn dies unter Spülung mit einem schwer adsorbierbaren Flutgas geschieht, lässt sich eine Adsorption von eindiffundierenden Luftmolekülen auf den Oberflächen von Quelle und Probe nicht ganz vermeiden.

Man kann den störenden Einfluss der Oberflächenkontaminationen auf die Ergebnisse der Glimmentladungsanalysen auf drei verschiedene Arten reduzieren:

- I. Verminderung der Adsorption beziehungsweise Erhöhung der Desorption *vor* jeder Messung,
- II. möglichst niedrige Desorption *während* der Analyse und/oder
- III. *nachträgliche* Korrektur der beeinflussten Intensitäten der Probenbestandteile.

Grundsätzlich reduziert sich die Gesamtmenge an Kontaminationen, wenn man auf schnelle Probenwechsel achtet sowie vor und während derselben die Quelle mit reinem, schlecht adsorbierbarem Gas (z. B. Argon = Analysegas), das unter leichtem Überdruck steht, flutet (I, II). Für die Reduktion der Desorptionsrate sind ein schnelles Abpumpen des Flutgases bis zu niedrigen Drücken (zu erreichen durch ein möglichst großes effektives Saugvermögen am Rezipienten) und die Erhöhung der Quellentemperatur vor dem Einschalten der Gasentladung wichtig (I). Darüber hinaus kann die Desorption von Kontaminationen

durch ein Vorsputtern mit zum Beispiel einem sauberen Si-Stück (I) verringert werden [62].

Die Korrektur der durch Oberflächenkontaminationen verursachten Analysefehler (III) wurde in [54;63] diskutiert – dies spielt in der hier vorliegenden Arbeit jedoch keine Rolle.

Diskussion der Gasquellen - Gasdruck und Gasverunreinigung in der Glimmentladungsquelle

Für eine reale Quelle sind eine stabile und gleichmäßige Druckverteilung in der Quelle, deren schnelle Flutung und Evakuierung sowie niedrige Drücke an bestimmten Stellen der Quelle notwendig. Bei der konstruktiven Realisierung dieses Konzepts entstanden in der Quelle zahlreiche Hohlräume und Sacklöcher, die ein schwer evakuierbares Gasreservoir bilden, das ein schnelles Erreichen eines sehr kleinen Druckes ($\ll 10^{-4}$ mbar) nahezu unmöglich macht. Dieses Gasreservoir wirkt wie ein virtuelles Leck.

Außerdem geben Elastomerdichtungen (Viton®) in hohem Maße Gase (vor allem H₂O, CO, CO₂ [64]) ab, die zur Verunreinigung des Prozessgases (Argon 5.0) führen. Da im Vergleich zur Probenoberfläche die Innenoberfläche der Quelle sehr groß ist und nicht verkleinert werden kann, sollte im Interesse eines reinen Prozessgases die Gasabgabestromdichte der Quellwand sehr klein gehalten werden. Deshalb sind geeignete Maßnahmen zum Senken der spezifischen Gasabgaberate bei dem ‚Anfahren der Anlage‘ besonders wichtig. Das Fluten der Anlage, zum Beispiel beim Probenwechsel, sollte nur mit wasserfreien, schwer adsorbierbaren Gasen, durchgeführt werden [65].

DE CSERNATONY fand, dass bei ‚Viton A‘ nach dem Ausheizen bei ca. 200 °C und einer Exposition mit trockenem Argon kleinere Enddrücke als nach einer Exposition mit He oder gar Luft erreicht wurden [66].

Pump- und Verbindungsleitung zwischen Quelle und Ansaugöffnung der Pumpe

Wie vom Gerätehersteller vorgesehen, ist zum schnellen Erreichen des Evakuierungsenddruckes (10^{-4} ... 10^{-5} mbar) in der Quelle ein Pumpaggregat, bestehend aus einer kleineren Turbomolekularpumpe (Nennsaugvermögen $S = 50$ l/s) und passender Scrollpumpe, ausreichend. In der Standardausführung bestimmt die kleine Abpumpöffnung ($\varnothing = 3$ mm) in der Querströmung das effektive Saugvermögen. Trotz einer Optimierung des Pumpstranges durch Vergrößerung der

Nennweite und Verkürzung der Rohrleitungen wird durch diesen Engpass das effektive Saugvermögen S_{eff} an der Quelle auf $S_{eff} \approx 0,26$ l/s für Argon reduziert. Daher wird der relativ hohe Enddruckes durch die Gasabgaberate der Viton® Dichtungen bestimmt. Außerdem konnte experimentell gezeigt werden, dass im Pumptrakt der Enddruck durch die Verwendung von Aluminiumdichtungen im Vergleich zur Verwendung von Viton® Dichtungen um fast 2 Zehnerpotenzen sinken könnte (vgl. Abb. 3-4). Dazu wurde allerdings entgegen den realen Bedingungen der Pumptrakt anstelle der Quelle mit einem Blindflansch verschlossen.

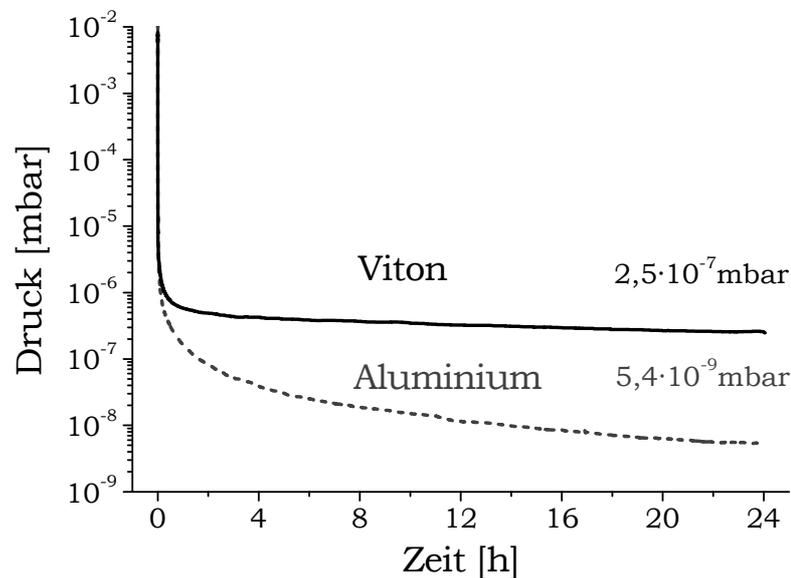


Abb. 3-4: Abhängigkeit des Dichtmaterials: Druck-Zeit-Verlauf und Enddruck nach 24 stündigem Pumpen in dem optimierten, mit einem Blindflansch verschlossenen Pumptrakt mit (a) Viton® Dichtungen, (b) Aluminiumdichtungen (gestrichelt)

Dieser Effekt ist einerseits dadurch bedingt, dass Viton® eine um den Faktor 60 bis 1000 größere Gasabgabe als gereinigtes Metall besitzt [67], andererseits hat Aluminium für bestimmte Gaskomponenten der Luft möglicherweise auch eine wesentlich kleinere Permeationsrate als Viton®.

Wird anstelle des Blindflansches die Quelle an den Pumptrakt angeflanscht, ist der erreichbare Enddruck infolge der genannten virtuellen Lecks wesentlich höher.

Vorbehandlungen der Proben

Gegenwärtig werden bei der Analyse kompakter Proben (sog. Bulkuntersuchungen) durch Schleifen und Polieren grobe Korrosions- und Kontaminationsschichten von der Oberfläche entfernt. Dieses Verfahren ist bei oberflächlich beschichteten Proben nicht möglich. Dort setzt man häufig Nassreinigungsmittel, wie Ethanol beziehungsweise Aceton ein und unterstützt den Reinigungsprozess eventuell noch durch Ultraschall. Anschließend werden so behandelte Proben im Luftstrom getrocknet. Danach sollte möglichst sofort die Untersuchung erfolgen. Bei manchen Proben, zum Beispiel bei beschichteten Wafern, die direkt nach Abscheidung einer dünnen Oberflächenschicht in einer Transportbox hermetisch von der Umwelt abgeschlossen und zur Analyse angeliefert wurden, kann auf eine solche Reinigung verzichtet werden.

Die mathematische Beschreibung des Pumpprozesses

Im Folgenden wird der Evakuierungsprozess nach dem Anlegen einer Probe betrachtet. Die Quelle besitzt ein Volumen V , an dessen Abpumpöffnung das effektive Saugvermögen S_{eff} des Pumpaggregates wirkt. Die Lösung der allgemeinen Pumpgleichung (vgl. z. B. [52]) lautet dann:

$$V \frac{dp}{dt} = I_E - S_{eff} p \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Gaseinströmung I_E setzt sich aus mehreren Teilstömen zusammen: $I_E = I_L + I_{Perm} + I_{GA}$; dabei sind I_L ... Leckstrom, I_{Perm} ... Permeationsstrom, I_{GA} ... Gasabgabestrom und es gilt $I_{Perm} \ll I_L$. Unter Annahme eines zeitlich konstanten effektiven Saugvermögens ergibt sich:

$$V \frac{dp}{dt} = -S_{eff} p + I_L + I_{GA}(t) \quad , \quad (\text{Gl. 3.1a})$$

Die Lösung dieser Gleichung gibt, wenn man zunächst in einer nullten Näherung die Zeitabhängigkeit des Gasabgabestromes vernachlässigt, die Gl. 3.2. Diese Vernachlässigung ist insofern gerechtfertigt, als sich die Gasabgabe nach anfänglich schnellem Abdampfen grober Verunreinigungen von der Grenzfläche Gas-Festkörper nur noch langsam ändert, sodass die Zeitkonstante τ_{GA} des Gasabgabestromes dann viel größer als die Zeitkonstante τ des Pumpprozesses ist:

$$p = p_e + (p_0 - p_e)\exp(-t/\tau). \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Hierbei ist τ die Zeitkonstante des Pumpprozesses:

$$\tau = V/S_{eff}. \quad (\text{Gl. 3.3})$$

p_0 ist der Startdruck (zu der Zeit $t = t_0$) und p_e ist der Enddruck, der sich nach unendlich langer Pumpzeit t einstellt. Für diesen folgt aus $dp/dt = 0$ die Beziehung:

$$p_e = \frac{I_L + I_{GA}(t)}{S_{eff}}. \quad (\text{Gl. 3.4})$$

In einer groben Näherung kann man einen exponentiellen Abfall des Gasabgabestromes mit wachsender Zeit annehmen (vgl. [68;69]):

$$I_{GA}(t) = I_{GA0}e^{-t/\tau_{GA}}. \quad (\text{Gl. 3.5})$$

I_{GA0} ist der Gasabgabestrom zum Zeitpunkt $t = t_0$. Im vorliegenden Fall spielt jedoch der Gasabgabestrom bei höheren Drücken keine Rolle. Die Größe τ_{GA} ist die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der Gasabgaberate, die - da der Gasabgabestrom der Langzeitgasabgabe sehr langsam mit der Zeit abnimmt - wesentlich größer als τ ist. Diese Überlegungen führen zu:

$$p_e(t) = \frac{I_L}{S_{eff}} + p_{e0}e^{-t/\tau_{GA}}. \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Hierbei steht p_{e0} für den Quotienten I_{GA0}/S_{eff} . Aus Gl. 3.2 wird dann mit Gln. 3.3 und 3.6:

$$p = f(t) = \frac{I_L}{S_{eff}}(1 - e^{-\frac{S_{eff}t}{V}}) + p_0e^{-\frac{S_{eff}t}{V}} + p_{e0}e^{-\frac{t}{\tau_{GA}}}(1 - e^{-\frac{S_{eff}t}{V}}). \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Die Bestimmung der Parameter für die Anpassungsfunktion des zeitlichen Druckverlaufs kann dem Anwender auf einfachem Wege wichtige Kennwerte zur Verfügung stellen, um den Zustand seines Vakuumsystems zu beschreiben. Will man mittels Gl. 3.7 die gemessenen Kurven simulieren, verfügt man über 4 freie Parameter: S_{eff} , τ_{GA} , p_{e0} und I_L .

Das Volumen V der Quelle ist konstruktiv vorgegeben. Der Druck p_0 ist der Anfangsdruck zum Zeitpunkt $t = t_0$, dieser ist zunächst willkürlich. Sinnvollerweise wird t_0 mit dem Beginn des Abpumpens mittels Turbomolekularpumpe gleichgesetzt.

Das effektive Saugvermögen S_{eff} des Pumpaggregates gibt einen Hinweis auf den Zustand der Pumpe beziehungsweise des gesamten Pumpstrangs. Dabei lassen sich insbesondere schleichende Änderungen gut belegen.

τ_{GA} hingegen wird durch die Gasabgabe der Quelle bestimmt. Handelt es sich nur um locker gebundene Oberflächenverunreinigungen, die leicht abdampfen, ist τ_{GA} relativ klein, während größere Werte von τ_{GA} darauf hindeuten, dass die Gase an der Oberfläche der Festkörper fester gebunden oder im Volumen gelöst sind. Im letzteren Fall sind für die Diffusion der gelösten Gase zur Grenzfläche Festkörper-Vakuum höhere Anregungsenergien nötig (diffusionsgesteuerte Gasabgabe). Diese Arten der Gasabgabe klingen nur sehr langsam ab und liefern über Wochen einen Gasabgabestrom (Langzeitgasabgabe).

Die Leckrate I_L für die realen Lecks der Anlage ist die primär interessierende Größe. Es können einerseits größere Veränderungen – Verbesserungen als auch Verschlechterungen – infolge von konstruktiven Veränderungen belegt werden. Andererseits bemerkt man hierdurch bereits frühzeitig schleichend größer werdende Lecks, zum Beispiel durch alternde und verschleißende Elastomerdichtungen, die man ohne diese Simulationen oftmals erst sehr spät erkennt!

Der Druck p_{e0} gibt einen Hinweis auf die Ausgangsmenge der an inneren Wandoberflächen oder in Wandmaterialien gebundenen Gase.

Anpassung der experimentellen Kurven und Diskussion der erhaltenen Werte

Die Anpassung typischer Abpumpkurven vor jeder GD-OES Analyse sollte bei Bedarf möglichst schnell und automatisiert zur Verfügung stehen. Momentan erfolgt diese durch ein Analyse- und Darstellungsprogramm für wissenschaftliche Daten (Origin 7.5, OriginLab). Zur Bestimmung der 4 Simulationsparameter (S_{eff} , τ_{GA} , p_{e0} und I_L) unter Verwendung der 2 Konstanten [$p_0 = p(t = 0)$ und $V = 0,13 \text{ l} = \text{konst.}$] benutzt das Programm das Näherungsverfahren der Methode der kleinsten Quadrate unter Nutzung des Optimierungsalgorithmus von LEVENBERG-MARQUARDT [70;71]. Die Simulationspara-

meter der Gl. 3.7 wurden durch Minimierung der Funktion Q unter Berücksichtigung der Wichtungsfunktion p_j^{-2} bestimmt:

$$Q = f(S_{eff}, p_{e0}, \tau_{GA}, I_L) = \sum_j p_j^{-2} [p(t_j, S_{eff}, p_{e0}, \tau_{GA}, I_L) - p_j]^2 \rightarrow \text{Min} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Es sind geeignete Zahlenwerte für die Initialisierung zu wählen. Bei neuen Messkurven können die vorherigen Ergebnisse verwendet werden, falls keine extremen Änderungen am Pumpsystem vorgenommen worden sind.

Im Folgenden werden drei, im Verlauf von mehr als einem Jahr aufgenommene, Druck-Zeit-Kurven diskutiert. Die Kurven wurden jeweils vor dem Argoneinlass und dem Zünden einer Gasentladung gemessen.

In Abb. 3-5 ist die erste Abpumpkurve dargestellt. Die Kurve (Sternsymbole) gibt die Messwerte wieder, die gestrichelte Linie die Annäherung anhand Gl. 3.7. Die Simulation ergibt die Parameter: $S_{eff} = 0,093 \text{ l/s}$ und $p_{e0} = 29 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, $\tau_{GA} = 211 \text{ s}$ sowie $I_L = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ bei einem Anfangsdruck von $p_0 = 30 \text{ mbar}$.

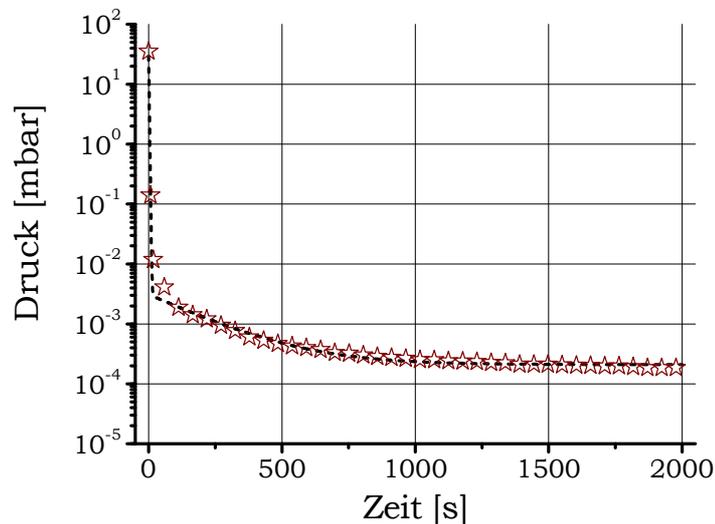


Abb. 3-5: Abpumpkennkurve des Ausgangszustands des Vakuumsystems vor verschiedenen apparativen Verbesserungen, die mathematische Anpassung ist gestrichelt dargestellt

Die Abb. 3-6 zeigt den zeitlich abhängigen Druckverlauf, der zu einem späteren Zeitpunkt (etwa ein halbes Jahr später als bei Abb. 3-5) aufgenommen wurde. In der Zeitspanne zwischen den in Abb. 3-5 und 3-8 dargestellten $p(t)$ -Verläufen

wurde die Anlage zum Probenwechsel vielfach mit Argon geflutet und wieder abgepumpt.

Die Messwerte (Dreiecksymbole) werden durch das Rechenprogramm mit den Parameterwerten $S_{eff} = 0,12 \text{ l/s}$, $p_{e0} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, $\tau_{GA} = 46 \text{ s}$ und $I_L = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ angenähert ($p_0 = 10 \text{ mbar}$). Die gestrichelte Linie gibt die genäherte Kurve wieder.

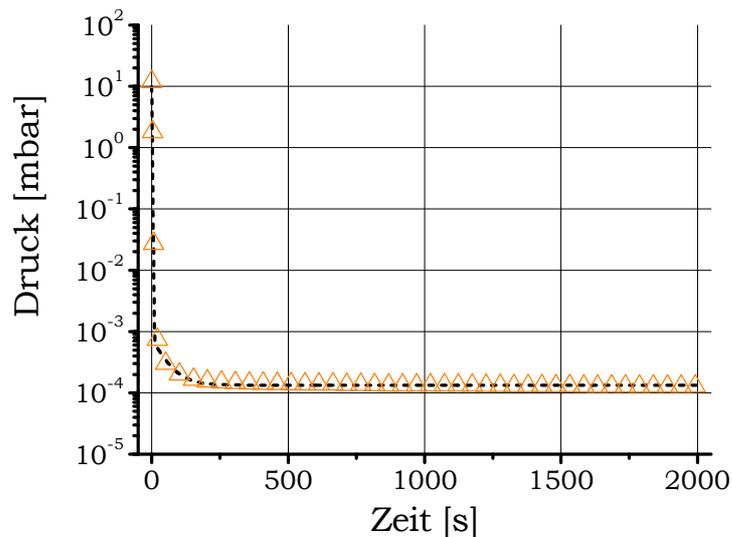


Abb. 3-6: Druck-Zeit-Verlauf beim Evakuieren der Anlage zu einem späteren Zeitpunkt (ca. ein halbes Jahr später als Abb. 3-5) und Annäherung der Messkurve durch Anpassung mit der Gl. 3.7

Durch mehrfaches Pumpen ist die Gasabgabe der Wände gesunken (p_{e0} erniedrigt sich von $29 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ (Abb. 3-5) auf $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ (Abb. 3-6). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Wandbeladung gesunken ist (etwa um den Faktor 5). Das Absinken von τ_{GA} (im Vergleich zu Abb. 3-5 um den Faktor 5) kann gegenwärtig noch nicht sicher interpretiert werden. Denkbar wäre im vorliegenden Experiment eine geringfügig höhere Anlagentemperatur im Vergleich zur Messung von Abb. 3-5. Das an der Quelle wirkende effektive Saugvermögen liegt ungefähr um 30 % höher als bei dem Vergleichsexperiment. Dies könnte eventuell darauf zurückzuführen sein, dass auf den Kammerwänden Oberflächenschichten, die durch die Sputterwirkung der Gasentladung entstanden sind, als Getter wirken und eine zusätzliche Pumpwirkung liefern. In Abb. 3-7 sind der gemessene und angenäherte $p-t$ Verlauf zu einem noch späteren Zeitpunkt dargestellt. Die Parameterwerte für die beste Annäherung

sind: $S_{eff} = 0,15 \text{ l/s}$, $p_{e0} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, $\tau_{GA} = 202 \text{ s}$ und $I_L = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ bei $p_0 = 17 \text{ mbar}$.

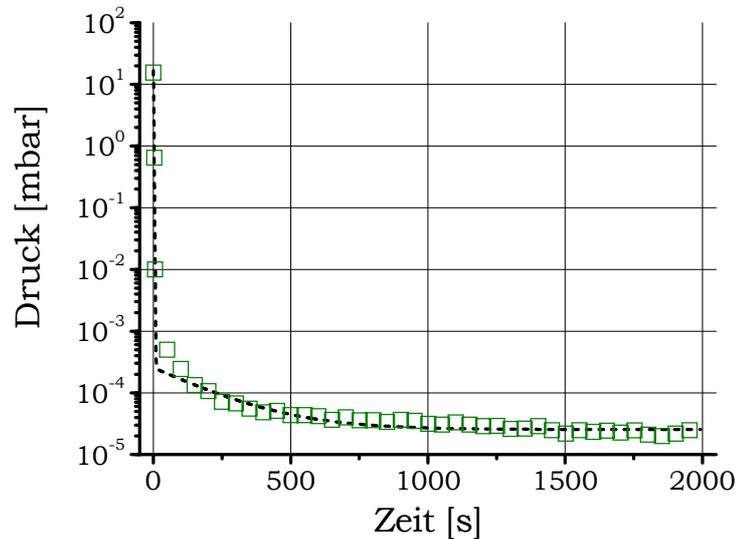


Abb. 3-7: Das optimierte Vakuumsystem zeichnet sich durch ein schnelleres Abpumpen auf einen niedrigeren Enddruck aus; dies lässt sich u. a. durch die Simulationsparameter (S_{eff} und I_L), welche durch die Näherungskurve (gestrichelt) bestimmt wurden, gut belegen

In der folgenden Tabelle sind die aus der Iteration gewonnenen Parametersätze der 3 Messungen, die jeweils in Abständen von etwa einem halben Jahr erhalten wurden, zusammengestellt. Sie zeigen den diskutierten Anstieg von S_{eff} , einen Abfall von p_{e0} , der eventuell durch die zunehmende Gasverarmung der Quellwandmaterialien erklärt werden könnte, und eine Abnahme der Leckrate I_L , die auf eine Optimierung von Dichtungen (Material und Nutgeometrie) im Bereich der Quelle zurückzuführen ist.

Tab. 3-2: Übersicht der simulierten Abpumpparameter der Kurven aus den Abb. 3-5 bis 3-7

Größe	Abb. 3-5	Abb. 3-6	Abb. 3-7
S_{eff} in l/s	0,093	0,12	0,15
p_{e0} in mbar	$29 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
τ_{GA} in s	211	46	202
p_0 in mbar	30	10	17
I_L in mbar·l/s	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
$p(2000 \text{ s})$ in mbar	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1,15 \cdot 10^{-4}$	$\sim 0,2 \cdot 10^{-4}$
V in l	0,13	0,13	0,13

Es wird darauf hingewiesen, dass die in Tab. 3-2 aufgeführten Leckraten nur Auskunft über die Leckrate der Quelle mit dem kleineren Volumen ($V = 0,13 \text{ l}$) geben. Bestimmt man jedoch an der Anlage (durch Schließen aller Ventile) die Leckrate des Vakuumsystems mit dem Druckanstiegsverfahren, dann muss ein größeres Volumen berücksichtigt werden. Es ist eine größere Leckrate zu erwarten, da das für die Druckanstiegsberechnung zur Quelle nunmehr hinzuzurechnende Rohrleitungssystem einschließlich der Ventile für sich eine - wenn auch kleine - endliche Leckrate aufweist. Bei der Aufnahme der Abpumpkurven kann man dieses Volumen vernachlässigen, da die Rohrleitungen respektive Ventile aufgrund der Systemgeometrie keinen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse in der Quelle haben.

Abb. 3-8 zeigt eine Druckanstiegskurve (rechts), welche unmittelbar nach der Aufnahme einer Abpumpkurve (links) aufgenommen worden ist.

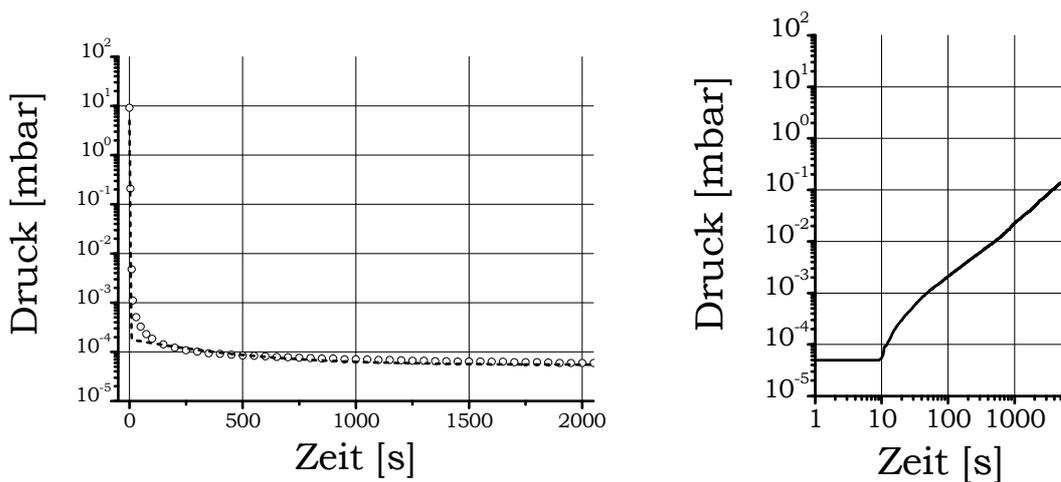


Abb. 3-8: links: Abpumpkennkurve und Simulation (gestrichelte Linie)
rechts: unmittelbar danach aufgenommene Druckanstiegskurve
(doppeltlogarithmische Darstellung)

Die aus der Simulation der Abpumpkurve ermittelte Leckrate beträgt $I_L = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$, während man aus dem oberen (nahezu geradlinigen) Teil der Druckanstiegskurve (Abb. 7 rechts) mit Hilfe der Gleichung

$$I_L = V \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

die Leckrate $I_L = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ errechnet. Dieser Wert stimmt in grober Näherung mit der aus der Simulation errechneten Leckrate überein und stützt

somit die Richtigkeit des Ansatzes von Gl. 3.7. In Gl. 3.9 muss das gesamte Volumen berücksichtigt werden:

$$V = V_{Quelle} + V_{Rohrleitung} = 0,13 \text{ l} + 0,3 \text{ l} = 0,43 \text{ l} . \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Für den verbleibenden Unterschied von etwa 20 % sind die Leckeströmungen im Bereich der Pumpleitung zu vermuten, welche wegen des deutlich größeren Leitwertes zur Pumpe bei der Evakuierung keinen wesentlichen Einfluss auf den sich einstellenden Druck in der Quelle haben.

Eigene Monte-Carlo-Rechnungen zur Abschätzung des zu erwartenden effektiven Saugvermögens für das Pumpsystem stimmen größenordnungsmäßig sehr gut mit dem aus den Abpumpkennkurven simuliertem S_{eff} überein.

3.3.2 Aktive Kontaminationsverminderung

Durch ein effektives Evakuieren lassen sich überwiegend die im Volumen enthaltenen Kontaminationen abtransportieren. Problematisch bleiben aber alle an den Innenoberflächen gebundenen Adsorbate, die dann unter dem Temperatureinfluss des Sputterprozesses desorbieren und die Entladungszone diffundieren. Sie äußern sich dann durch die typischen Kontaminationspeaks, wie sie in Abb. 3-9 am Beispiel eines Silicium Wafers zu sehen sind. Nach einem steilen Anstieg der Intensität nehmen sie dann exponentiell ab.

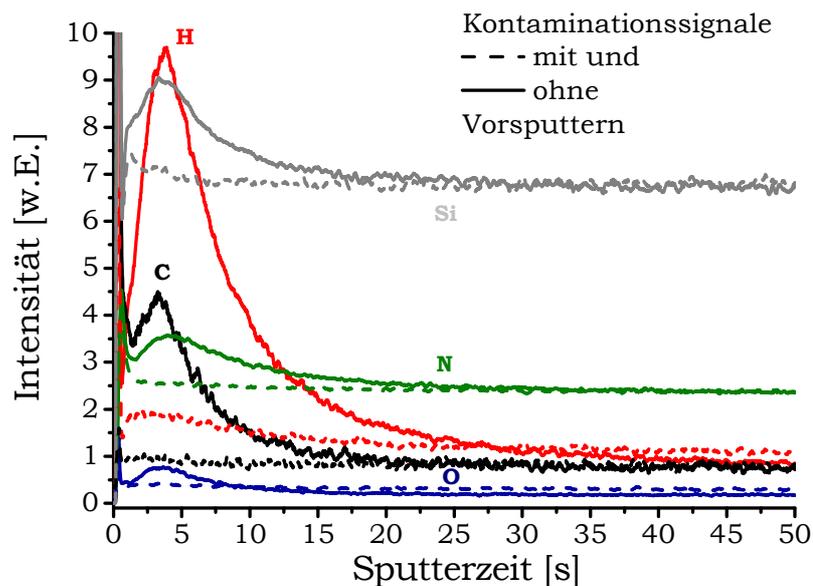


Abb. 3-9: GD-OES Analyse eines Silicium Wafers

Die oberflächlich gebundenen Moleküle stehen mit den im Volumen gelösten Molekülen in einem Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht. Dies lässt sich durch die Temperatur und den Druck der Umgebung sowie durch aktive Stoßprozesse beeinflussen.

Jede Temperaturerhöhung verschiebt das Beladungsgleichgewicht in Richtung größerer Desorption, daher ist die Quelltemperatur von ca. 38 °C auf 50 °C erhöht wurden. Optimal wäre es, könnte man die Quellenoberflächen einem Temperaturwechsel aussetzen. Dann würde man versuchen, *vor* der Messung die Desorption erhöhen und *während* der Analyse gerade entgegengesetzt zu beeinflussen. Für eine Temperaturänderung der gesamten Quelle im Zyklus der Probenuntersuchungen ist die Quelle zu träge. Die Platzierung von inneren Heizquellen, die nur die Oberflächen beeinflussen, ist versucht worden [72]. Die Wärmeleitfähigkeit des Quellenkörpers ist allerdings zu groß, als dass es zu einer merklichen Erhöhung der Oberflächentemperatur respektive Desorption von Kontaminationen gekommen wäre.

Der Einsatz einer Kryokühlung, wie in der GD-MS [73], ist auch nicht praktikabel, da man durch das Belüften des Quelleninneren bei jedem Probenwechsel den vereisten Kühlfinger zu oft wieder enteisen müsste.

Eine Regeneration durch Druckwechsel, zum Beispiel durch wiederholtes Pumpen und Spülen müsste theoretisch auch zu einer Abnahme der adsorbierten Komponenten führen. Dies wurde ausführlich untersucht, erbrachte allerdings für die GD-Quelle keinen messbaren Effekt (vgl. KLEMM et al. [72]).

3.3.3 Desorptionsbehinderung

Erfolgreicher war die Strategie die Desorption während der Messung gering zu halten. Dies gelingt durch ein sogenanntes Vorsputtern. Dabei sputtert man vor der eigentlichen Messung eine Si-Probe ohne anschließend die Anodeninnenfläche (vgl. Abb. 1-3b) mit dem Fräser zu reinigen. Dadurch ‚beschichtet‘ man den gesamten Bereich der Anodeninnenoberflächen mit einer dünnen Si-Schicht und verhindert ein Desorbieren der Kontaminationen aus dem porösen Belag, der sich mit der Zeit durch die Analysen auf jeder Anodeninnenfläche bildet (siehe Abb. 1-3c). Einen ähnlichen Effekt haben INAYOSHI et al. für Si-beschichtete Stahloberflächen beobachtet [62]. Zusätzlich zur Abdeckung von

porösen Oberflächenstrukturen wirkt der geringe Haftkoeffizient von Silicium gegenüber dem von Metallen ($s_{Si} < 10 \cdot s_{Metall}$, vgl. [74]).

Auf diese Art und Weise kann das Vorsputtern von Si auf die Innenflächen der Anode zu einer niedrigen und reproduzierbaren Desorptionsrate beitragen. Es ist förderlich, wenn man für das Vorsputtern etwas erhöhte Glimmentladungsbedingungen als für die eigentliche Analyse verwendet. Dadurch erreicht man eine größere räumliche Ausdehnung des Plasmas (\triangleq einer gleichzeitigen Reinigung durch stoßinduzierte Desorption), sodass sich die Si-Beschichtung auch über eine größere Fläche ausdehnt.

Die positive Wirkung des Si-Vorsputterns wurde von KLEMM et al. für die Analyse von ECD-Cu-Schichten angewendet [75].

3.4 Regelungs- und Anregungsmodi

Während der DC-Glimmentladung (engl.: direct current = DC) besteht zwischen der Anode und Kathode eine Potenzialdifferenz U_G , welche Gl. 3.11 näher beschreibt [76].

$$U_G \approx U_0 + i_G \cdot R_G \quad . \quad (\text{Gl. 3.11})$$

U_0 ist die nötige Schwellwertspannung, ab der ein Plasma aufrecht erhalten werden kann. In der GRIMMSchen Quelle liegt diese im Bereich von 150 – 350 V [77]. i_G^* und R_G beschreiben den Strom beziehungsweise den differentiellen Widerstand der Entladung. Der Plasmawiderstand R_G und die Zündspannung U_0 sind abhängig von der Matrix und dem verwendeten Druck. Bei einem festen Abstand zwischen Anode und Kathode verhält sich der Widerstand R_G indirekt proportional zum Druck p und dem Anodendurchmesser d_{Anode} [78].

$$U_G \approx U_0 + \frac{4c \cdot i_G^a}{\pi d_{Anode}^m \cdot p^b} \quad . \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Die Konstante c charakterisiert den Anoden-Kathoden-Abstand; dieser ist typischerweise 0,15 ... 0,18 mm. Der Parameter a besitzt einen konstanten Wert zwischen 1 und 2, m und b sind ungefähr 2. Die genauen Werte der Konstanten sind abhängig von der Matrix des zu sputternden Materials. Dies hat zwei

* Zur besseren Unterscheidung der Formelzeichen wird in der Arbeit für den elektrischen Strom i verwendet. Dies soll die Abgrenzung zur Linienintensität I erleichtern und hat keine weitere inhaltliche Bedeutung.

Konsequenzen: (i) Zur Beschreibung und Regelung des Glimmentladungsplasmas dienen die drei Werte Spannung, Strom und Druck. Zwischen diesen drei Größen existiert in Abhängigkeit der Matrix ein fester Zusammenhang, sodass sich bei zwei vorgegeben Werten der dritte ergibt. (ii) Wegen der Matrixabhängigkeit ist es allerdings unmöglich, bei exakt gleichen Bedingungen (von sowohl U , i und p) während der Kalibrierung, der Durchschnittsanalyse und/oder einem Tiefenprofil zu arbeiten. Dies ist besonders für die Interpretation von Tiefenprofilen zu beachten, da sich hierbei sogar innerhalb einer Messung beim Übergang von einer Schicht in die andere die Entladungsbedingungen ändern. Die Analysen betreibt man im Allgemeinen in einem der Regelungsmodi von Tab. 3-3, indem man eine konstante Größe vorgibt und auf einen konstanten zweiten Wert regelt; die restlichen Entladungsparameter ergeben sich von selbst. Die früher für fotografische Detektion wichtige Regelung auf konstante Leistung und konstanten Druck wird heute für die RF-Entladung wieder aktuell. Früher hat man statt den Druck alternativ den Gasfluss gesteuert, da sich die Massendurchflussregler (engl.: mass flow controller = MFC) genauer einstellen ließen. Heute stehen entsprechend leistungsfähige Druckregler zur Verfügung; die Regelung des Flusses ist nach wie vor möglich.

Die Glimmentladung kann neben der Gleich- als mit Wechselspannung betrieben werden. Man spricht dann von einer RF-Entladung (engl.: radio frequency = RF). PAYLING et al. haben gezeigt, dass man für beide Entladungsarten ähnliche analytische Ergebnisse erzielt, da die Empfindlichkeiten sowie die untergrundäquivalente Konzentration und damit auch die Nachweisgrenzen vergleichbar sind [79;80]. In erster Näherung gilt im Bereich negativer Spannungen zwischen der Spannung U_G und dem Entladestrom i_G ein ähnlicher Zusammenhang wie im DC-Modus (vgl. Gl. 3.11) [81]. Mit einer RF-Entladung bietet sich dem Anwender zwar die Möglichkeit auch nichtleitfähige Proben zu untersuchen, jedoch sind die für die Quantifizierung nötigen elektrischen Kenngrößen nicht einfach bestimmbar. Daher wird stattdessen oft eine Regelung auf konstante Leistung verwendet. Außerdem besteht das Vorurteil, dass RF-GD-OES für die Dünnschichtanalytik eventuell wegen des sanfteren Zündverhaltens besser geeignet wäre. Wie später noch gezeigt werden wird, erreicht man mit beiden Anregungsarten vergleichbare Ergebnisse.

Eine Zusammenfassung aller möglichen Operationsmodi ist in Tab. 3-3 dargestellt. In der Praxis setzt man einen Parameter auf einen konstanten Wert und regelt den zweiten auf den gewünschten Sollwert. Der dritte freie Parameter ergibt sich, wie oben beschrieben, von selbst beziehungsweise dient zur Einstellung des zweiten Parameters. Zum Beispiel bei $U-i$ Regelung gibt man die Spannung vor und variiert den Druck so, dass man einen konstanten Strom erhält.

Tab. 3-3: Auswahl aus den möglichen Operationsmodi der Glimmentladungsspektroskopie für DC- beziehungsweise RF-Anregung (übliche Modi sind mit * gekennzeichnet).

DC-Entladung	
spannungskonstant-stromgeregelt*	stromkonstant-spannungsgeregelt
spannungskonstant-druckgeregelt*	stromkonstant-druckgeregelt
spannungskonstant-flussgeregelt*	stromkonstant-flussgeregelt
RF-Entladung	
leistungskonstant-spannungsgeregelt*	spannungskonstant-leistungsgeregelt
leistungskonstant-druckgeregelt*	spannungskonstant-druckgeregelt
leistungskonstant-flussgeregelt	spannungskonstant-flussgeregelt*

Die Reihenfolge der beiden Parameter ist zwar prinzipiell beliebig, unter Umständen kann dies aber einen Unterschied bewirken. Im Fall eines Kurzschlusses (hoher Strom bei niedrigen Spannungen) wird bei einer $U-i$ Regelung die Spannung erhöht, was zu neuen Überschlägen und gegebenenfalls Schädigungen der Probe führen kann, während bei einer $i-U$ Regelung der Druck reduziert wird, um zu höheren Spannungen zu gelangen. Da sich gezeigt hat, dass die Emissionskonstanten nur schwach vom Druck abhängen [82;83], verwendet man normalerweise für die Kalibrierung, Durchschnitts- und Tiefenprofilanalyse eine $U-i$ Regelung. Für die Analyse dünner und ultradünner Schichten ist dagegen eine $U-p$, beziehungsweise $U-f$ Regelung, sinnvoller, da man diese beiden Größen bereits vor dem Zünden der Analyse konstant einstellen respektive regeln kann. Anderenfalls sind, wenngleich auch kurze, Gegenregelungen zu erwarten. Die Zeitkonstanten der Regelungen sind in der

gleichen Größenordnung wie die Analysenzeit der dünnen und dünnsten Schichten (siehe z. B. Kapitel 4.2 bis 4.5), was zu einer ungünstigen Überlagerung führen würde.

3.5 Kalibrierung leichter Elemente

Die Kalibrierung der leichten Elementen H, C, N und O (Im weiteren Sinne müsste man dazu auch noch die Elemente B, S, P, etc. zählen.) gehörten geplanterweise nicht zum Fokus der vorliegenden Arbeit. Dennoch hat sich relativ schnell herausgestellt, dass man für den Nachweis von Verbesserungen der Gerätetechnik respektive der Reduzierung der Kontaminationen außer dem Evakuierungsenddruck ein quantifizierbares Maß benötigt. Da die leichten Elemente elementare Bestandteile der Kohlenwasserstoff- und Wasserfilme ($C_xH_yR_z$ und H_2O) bzw. der Lecks (N_2 , O_2 , H_2O) sind, besteht ein Interesse an jeweils einer Kalibrierung in den entsprechenden Konzentrationsbereichen. Für die Elemente C und N gibt es relativ viele ZRMs mit denen sich akzeptable Kalibrierkurven erstellen lassen (siehe Abb. 3-10a-d). Die Quantifizierung von Kohlenstoff als Legierungsbestandteil in Metallen gelingt unproblematisch. Hier besteht kein Forschungsbedarf [84]. Auch mit keramischen Referenzmaterialien oder Hartstoffen, wie gesinterte $Ti(C_x, N_{1-x})$ Standards mit unterschiedlichen C-N-Verhältnissen ($x = 0 \% \dots 100 \%$) erreicht man eine matrixabhängige Kalibrierungskurve für C und N (vgl. ROSE et al. [84;85]). Eine weitere Veröffentlichung zur Quantifizierung von Carbiden und Nitriden stammt von PAYLING et al. ([54], siehe auch Kap 4.1 und 4.3).

Schwieriger gestaltet sich dies bei den Kohlenstoffmodifikationen, z. B. bei Graphit oder DLC ([86], siehe auch Kap. 5).

Ganz besonders interessiert sind die Analytiker der Industrie an der Bestimmung von Wasserstoff. Dieser beeinflusst zum Beispiel die mechanischen Eigenschaften von Stählen (Wasserstoffversprödung) und sollte daher monitoriert werden [87]. Der Wasserstoffs kann auf verschiedenen Wegen in das Material gelangt sein: Glühung unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre oder zum Beispiel während einer galvanischen Beschichtung, etc. Besonders bei verzinkten Blechen stellt man fest, dass eine erhöhte Rissbildung an der Grenzfläche Zink/Stahl mit Anreicherungen von Wasserstoff korreliert.

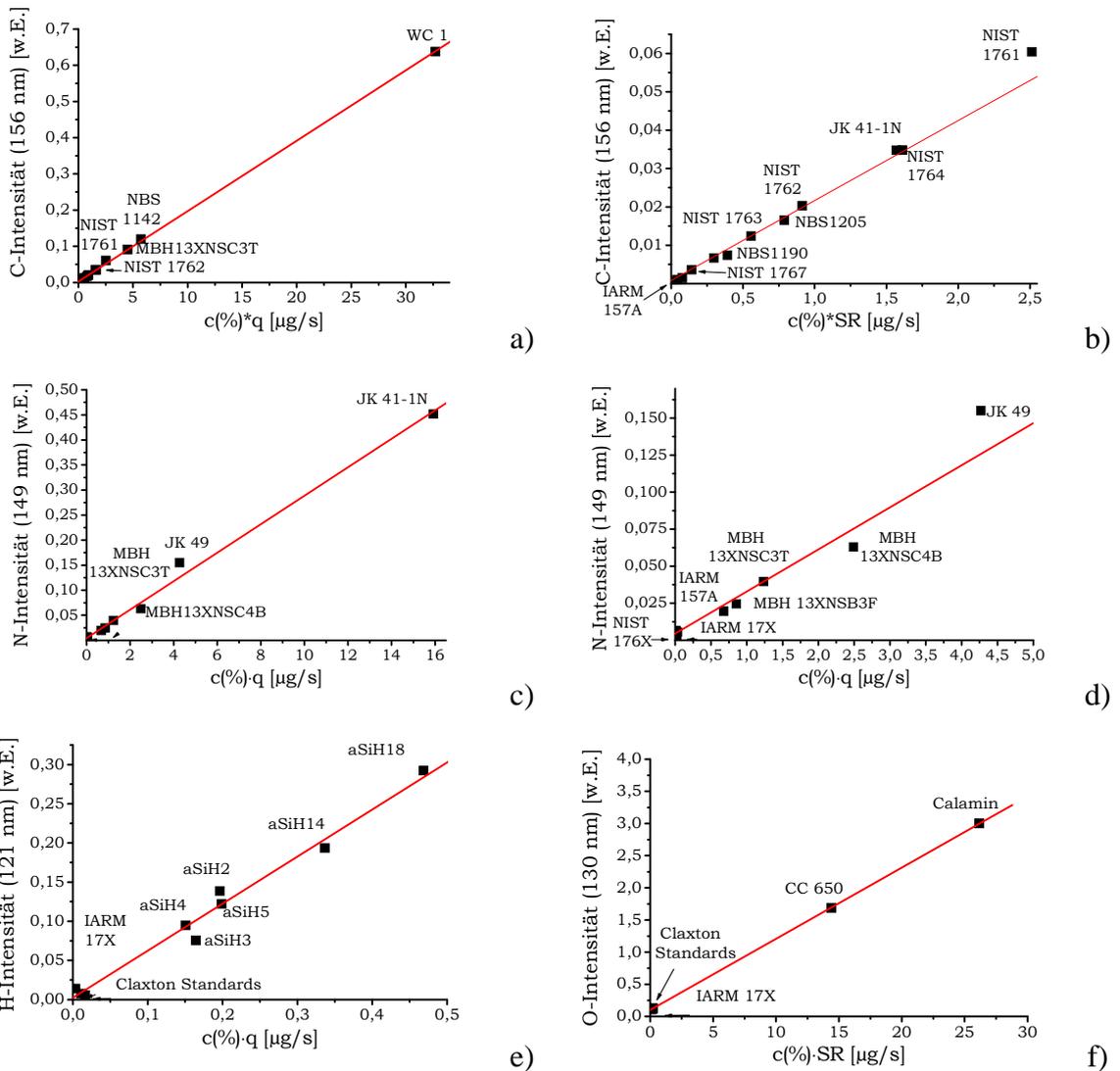


Abb. 3-10: Kalibrierungskurven der leichten Elemente C, N, H und O für den Konzentrationsbereich [88]

- a) hoch C b) niedrig C
- c) hoch N d) niedrig N
- e) hoch H f) hoch O

(Messbedingungen: a,b,c,d) 4 mm, 700 V, 20 mA;
e) 4 mm, 1000 V, 18 mA; f) 2,5 mm, 1100 V, 12 mA)

Für qualitative H-Tiefenprofile ist die GD-OES ausgezeichnet geeignet, da Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Methoden überhaupt und dazu noch sehr empfindlich detektiert werden kann. Quantifizierungen von H-Konzentration sind dagegen deutlich schwieriger. Dies ist einerseits mit dem Mangel an Referenzmaterialien begründet. Andererseits beeinflusst Wasserstoff selbst das Spektrum anderer Matrxielemente. Gemeinsam mit der BAM und dem HMI Berlin sind Schichtstandards für die Wasserstoffbestimmung getestet worden (Abb. 3-10e). Für mehr Informationen zur Entwicklung der Wasserstoff-

Referenzmaterialien wird auf die Veröffentlichungen von HODOROABA et al. [56;89] und KLEMM et al. [88] verwiesen.

Eine H-Kalibrierung gestattet nun zumindest größenordnungsmäßig die Abschätzung der Massen der Kontamination. Umgerechnet in Moleküllagen Wasser ergeben sich für verschiedenste Messungen Werte zwischen 1 und 5 Lagen.

Der Vollständigkeit halber seien auch die Quantifizierungen von Oxiden durch BENGTON bzw. MICHLER et al. [90;91] genannt. Für dieses Element gibt es im Prinzip die beiden Hochproben Calamin und die CC650 und für die Spuren die nicht zueinander passenden Ti- bzw. Cu-Serien von IARM bzw. BAM (vgl. Anhang B).

Die Kalibrierung der leichten Elemente im Allgemeinen und der matrixabhängigen Emissionsausbeute im Speziellen ist eines der Arbeitsgebiete der eigenen Arbeitsgruppe. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden auf zahlreichen Konferenzen präsentiert [88;92-95].

3.6 Das Quantifizierungsmodell

Qualitative Tiefenprofile (Intensität als Funktion der Zeit) bieten oft bereits ausreichende Möglichkeiten für die Interpretation von werkstoffwissenschaftlichen Problemen, wenn man (i) wissen möchte, ob ein Element in der Probe existiert (z. B. in Oxidations- und Diffusionsschichten) oder (ii) zwei Zustände vergleichen will (Qualitätskontrolle, Verwechslungsprüfung, Auswirkung von Wärmebehandlungen, halbquantitative Bestimmung von Konzentrationsgehalten). Viele Anwendungsfälle verlangen aber eine genauere Quantifizierung. Außerdem gibt es oft den Wunsch des Technologen nach einer Quantifizierung, weil er in dem Einheitensystem ‚Konzentration‘ und ‚Tiefe‘ eine bessere Vorstellung hat, gleichwohl ein qualitatives Tiefenprofil die gleichen Aussagen liefert. Das Quantifizierungsproblem lässt sich zweiteilen in die Bestimmung von Elementkonzentrationen (wahlweise in at% oder m%) aus den Signalintensitäten und die Umrechnung der Sputterzeit in die Sputtertiefe. Aus der Konzentration lassen sich wahlweise noch die Massenbelegung oder die Dichte ableiten.

Für den Spezialfall der Durchschnittsanalyse (engl., bulk analysis) sind in der Literatur seit Ende der 80er Jahre einfachere Modelle publiziert [2;79]. So kann

man eine Hauptkomponente als internen Standard verwenden (\triangleq matrixabhängige Quantifizierung). Demgegenüber stellt die Tiefenprofilanalyse von Schichten ein Multimatrixproblem dar. Erschwerend kommt dazu, dass sich, wie später im Kapitel 3.7 beschrieben, mindestens einer der Entladungsparameter (Spannung, Strom und Druck) beim Übergang einer Schicht in die nächste ändert.

Die Intensität ist abhängig von der Konzentration des emittierenden Elements in der Probe während des Sputterprozesses. Diese Eigenschaft ist die Voraussetzung für alle quantitativen Verfahren. Die Vermutung, dass die Intensität auch proportional der Sputterrate, also der Übertragungsrate des Elements von der Probe in das Plasma ist, wurde von KOCH [96] und BENGTON [97] etwa zeitgleich im Jahre 1985 veröffentlicht. Die einfachste Formel zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Intensität und Konzentration, welche die räumliche Trennung von Sputterprozess und Anregung der Elemente des Probenmaterials berücksichtigt, wurde von PAYLING et al. [79;98] vorgeschlagen:

$$I_{Z\lambda} = E_{Z\lambda} \cdot c_Z \cdot q + I_{Z0\lambda} \quad . \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Die Intensität $I_{Z\lambda}$ des Elements Z der Line λ ist proportional der Massekonzentration c_Z , der Sputterrate der Probe q und der Emissionsausbeute $E_{Z\lambda}$ des Elements Z bei der Line λ zuzüglich dem Signaluntergrund $I_{Z0\lambda}$ bei der Wellenlänge λ . Die Sputterrate q bezeichnet den Massenabtrag pro Zeit:

$$q = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad . \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Man bestimmt die Konstanten $E_{Z\lambda}$ und $I_{Z0\lambda}$ durch Kalibrierung mit zertifizierten Referenzmaterialien, deren Zusammensetzung und Sputterrate bekannt sind. In der Praxis trägt man die Intensität $I_{Z\lambda}$ über dem Produkt $c_Z q$ auf.

Für eine unbekannte Probe misst man die Intensitäten $I_{Z\lambda}$ aller Elemente Z und kann nun alle Konzentration c_Z bestimmen:

$$c_i = \left(\frac{I_{Z\lambda} - I_{Z0\lambda}}{E_{Z\lambda}} \right) \frac{1}{q} \quad . \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Die Gl. 3.15 ergibt für N Elemente ein Gleichungssystem mit $N+1$ Unbekannten. Eine Lösung des Gleichungssystems erreicht man durch die Normierung der Summe aller Konzentrationen:

$$\sum_N c_N = 1 \quad , \quad (\text{Gl. 3.16})$$

sodass man zunächst die Sputterrate der Probe

$$q = \sum_Z \left(\frac{I_{Z\lambda} - I_{Z0\lambda}}{E_{Z\lambda}} \right) \quad . \quad (\text{Gl. 3.17})$$

und anschließend mit Gl. 3.15 die einzelnen Konzentrationen ermitteln kann. Die Dichte bestimmt man als gewichteten Durchschnitt der Dichten der Einzel-elemente (vgl. [99]):

$$\rho = \sum_Z c_Z \cdot \rho_Z \quad . \quad (\text{Gl. 3.18})$$

Dieses Verfahren der Dichteermittlung funktioniert bei metallischen Komponenten sehr gut [1;100]. Bei den Elementen C, N, H und O gilt dies nur in erster Näherung und wird i. d. R. empirisch angepasst. Die Berechnung der Abbautiefe erfolgt dann aus:

$$\Delta d = q \cdot \Delta t / (A \cdot \rho) \quad . \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Bei Schichten variieren nicht nur die gemessenen Intensitäten entsprechend des Konzentrationsverlaufs, sondern auch die Sputterrate als Funktion der Sputterzeit. Daher wiederholt sich dieser Quantifizierungsalgorithmus für jedes Zeitintervall Δt . Die Gesamttiefe d ergibt sich dann aus:

$$d = \sum_I \Delta d_I \quad . \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Optimalerweise kalibriert man mit den gleichen elektrischen Bedingungen mit denen man das Tiefenprofil misst. Bei Tiefenprofilmessungen unter anderen Anregungsarten (z. B. spannungskonstant-druckgeregelt) ändert sich in Abhängigkeit der elektrischen Parametern die Sputterrate und die Emissionsausbeute. Zur Korrektur der Sputterrate verwendet man die Gleichung von

BOUMANS, welche die Abhängigkeit der Sputterraten von den angelegten elektrischen Parametern U und i unabhängig vom Druck beschreibt [101]:

$$q = C_Q \cdot i_G (U - U_0)^N \quad . \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Die Konstante C_Q ist die reduzierte Sputterratenkonstante und U_0 die Schwellwertspannung, ab der ein Sputtern erfolgt. Bei BOUMANS ist der Exponent $N = 1$. Dies wurde bei früheren Messungen der Arbeitsgruppe bestätigt [102], gleichwohl man in der Literatur auch andere Werte findet [78;103]. Die Korrektur der Emissionsausbeute bei geänderten elektrischen Bedingungen erfolgt durch eine Rekalibrierung. Die Idee der Verwendung konstanter Emissionsausbeuten beziehungsweise der Verhältnisse von Emissionsausbeuten geht auf OHTSUBO et al. [104] und PONS-CORBEAU et al. [105;106] zurück (IRSID-Konzept). Für tiefer gehende Informationen wird ausdrücklich auf den Reviewartikel von ZDENÉK WEISS [107] verwiesen.

Die Quantifizierungsmethoden für Tiefenprofile wurden später von BENGTON [1] und WEISS [108] weiter entwickelt. Das SIMR-Konzept von BENGTON normalisiert auf Standardentladungsbedingungen und eine Referenzmatrix mit einer Referenzsputterrate. Dazu hat man sich auf die von Reineisen geeinigt, da diese Sputterrate etwa in der Mitte zwischen allen schwach und stark sputternen Matrizes liegt [1]. Zudem wird zur Unterdrückung von Spannungsschwankungen eine Normalisierung der Intensität auf die Argonintensität beschrieben. Das obige skizzierte Quantifizierungsmodell ist für eine Reihe von metallischen Matrizes und für eine Vielzahl an Emissionslinien gültig. Einige der Linien liegen so nah bei einander ($\Delta\lambda < 0,02 \text{ nm} \triangleq$ typische spektrale Auflösung bedingt durch die Spaltbreite von ca. $50 \mu\text{m}$), dass sie sich zum Teil überlagern, was zu einer additiven Interferenz führt. Hat man genügend Standards mit nennenswerten Gehalten des Störelements, lässt sich dies durch Subtraktion eines mathematisch bestimmbareren Störterms korrigieren. Die Gl. 3.13 ändert sich zu

$$I_{z\lambda} = E_{z\lambda} \cdot c_z \cdot q + \sum_j \alpha_{zj} I_j + I_{z0\lambda} \quad . \quad (\text{Gl. 3.13a})$$

In gleicher Weise können auch matrixabhängige Schwankungen des Intensitätsuntergrundes behandelt werden [109]. Zudem zeigen einige Emissionslinien

(z. B. Al [396,152 nm] oder Cr [425,433 nm]) ab Gehalten von einigen Prozent Selbstabsorptionserscheinungen, d. h. Photonen, welche von angeregten Atomen emittiert wurden, werden auf ihrem Weg durch das Plasma erneut absorbiert (Resonanzübergänge). Dies führt neben dem Verlust an Lichtintensität zu einer Nichtlinearität der Kalibrierungsgeraden. Daher strebt man an, Selbstabsorptionslinien zu vermeiden oder diese nur im ungestörten Konzentrationsbereich zu verwenden. Lässt sich dies nicht vermeiden, muss die Gl. 3.13a abgeändert werden zu:

$$I_{Z\lambda} = E_{Z\lambda} \cdot c_Z \cdot S_\lambda \cdot q + \sum_j \alpha_{Zj} I_j + I_{Z0\lambda} \quad . \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Der Selbstabsorptionskoeffizient S_λ nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Mathematisch beschreiben lässt er sich mit folgender Näherung:

$$S_\lambda \approx \frac{1}{1 + 0,412 \cdot s_E \cdot c_Z \cdot q} \cdot \exp(-s_S \cdot c_Z \cdot q) \quad , \quad (\text{Gl. 3.22})$$

dabei sind s_E und s_S Konstanten und $s_E \approx 0,1$ s_S [110]. Bevor man aufwendig die obigen Konstanten bestimmt, verwendet man in der Praxis stattdessen für die Kalibrierung eine Gleichung zweiter Ordnung [111]:

$$I_{Z\lambda} = A \cdot (c_Z \cdot q) + B \cdot (c_Z \cdot q)^{\frac{1}{2}} + I_{Z0\lambda} \quad , \quad (\text{Gl. 3.23})$$

mit A und B als konstante Koeffizienten. Insbesondere Wasserstoff hat einen zum Teil erheblichen Einfluss auf die Emissionsausbeute verschiedener Intensitäten der zu analysierenden Probe, der so genannte Wasserstoff-Effekt (siehe z. B. [56]). Dieser Effekt tritt bevorzugt bei ionischen Emissionslinien mit Ionisationsenergien im Bereich von 12,5 – 14,0 eV auf [112].

Es existieren entsprechende Versuche diesen Einfluss durch einen Korrekturterm zu berücksichtigen [54]. Dies wurde von MICHLER et al. für TiO_2 auf Ti6Al4V [91] und PAYLING et al. [63] für $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlOOH}$ auf einem verzinkten Blech beziehungsweise für eine goldbeschichtete Ni/P Schicht erfolgreich angewendet. WEISS et al. [113] untersuchten ausführlich den Matrixeinfluss auf die Anregungen verschiedener Zn-Linien und schlagen folgende Korrektur vor

$$I_{Z\lambda} = E_{Z\lambda} \cdot (1 + \alpha_{ZH} c_H \cdot q) \cdot c_Z \cdot q + I_{Z0\lambda} \quad . \quad (\text{Gl. 3.24})$$

Die Gl. 3.24 ist so formuliert, dass man damit den Wasserstoff-Effekt korrigieren kann. Der Wert für α_{ZH} ist experimentell zu bestimmen. Positive Werte erhält man, wenn Wasserstoff die Anzahl der angeregten Atome/Ionen des Elements Z – und dadurch die emittierte Intensität - erhöht. Ein Beispiel für den positiven H-Effekt ist Si (288,157 nm), dagegen wird die Intensität von Cr (425,433 nm) in Anwesenheit von Wasserstoff erniedrigt.

Die Strategie dieser Arbeit verfolgt jedoch einen entgegengesetzten Ansatz. Der Einfluss von Wasserstoff und anderen leichten Elemente soll nicht durch eine nachträgliche Interelementkorrektur mithilfe eines Korrekturalgorithmus ‚herausgerechnet‘ werden, da man dazu relativ aufwendig die Koeffizienten bestimmen müsste. Eine bessere Herangehensweise wäre es, die absolute Menge der Kontaminationen durch geeignete Maßnahmen bereits *vor* jeder Analyse auf ein möglichst niedriges Niveau abzusenken und auf eine Korrektur zu verzichten.

3.7 Optimierung der Tiefenprofilauflösung

Die Wahl der Glimmentladungsparameter für eine optimale Tiefenauflösung ist ein notwendiges Kriterium für eine fundierte Analyse und eine aussagekräftige Interpretation.

Eine gute Einführung zur Problematik und Definitionen der Tiefenauflösung bei Tiefenprofilen gibt ZDENÉK WEISS [114].

Die Messungen der 3D-Sputterkrater wurden mit einem optischen Sensor der MicroProf Serie von der FRT GmbH durchgeführt.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, bestimmen sich die Glimmentladungsbedingungen - und damit die Kraterform - durch Vorgabe von zwei der drei Größen U , i und p . In Abb. 3-11 ist dies am Beispiel der Probe NIST 1761 als Funktion der Entladungsspannung und des Entladungsstroms dargestellt.

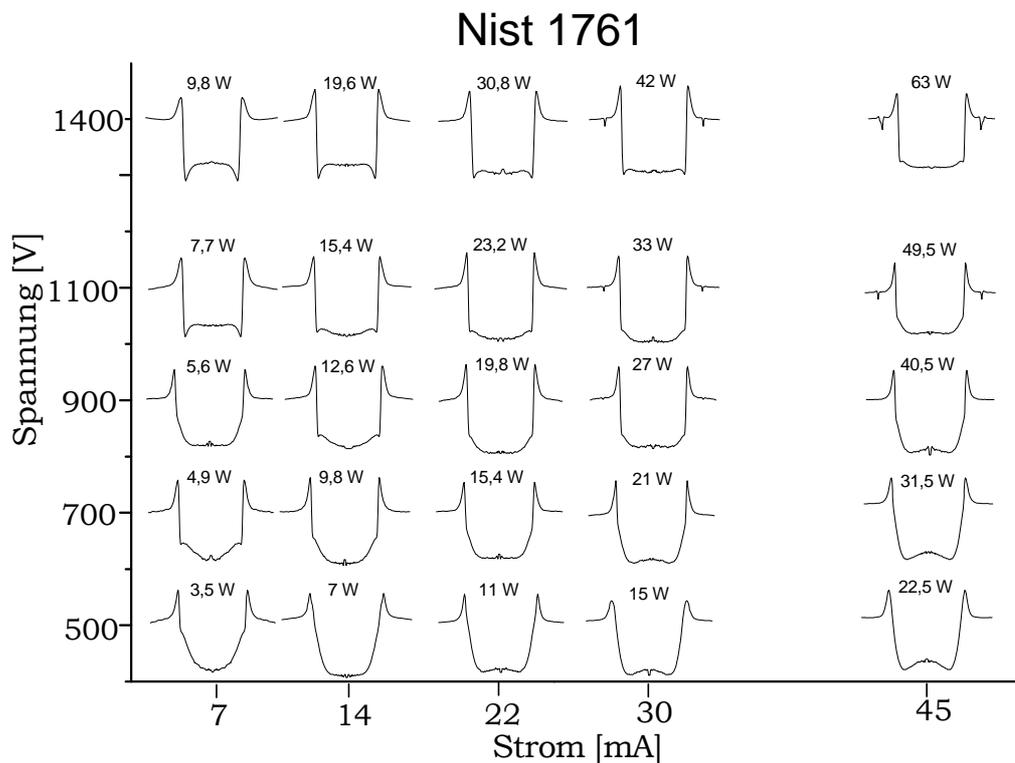


Abb. 3-11: Kraterformen als Funktion der Glimmentladungsbedingungen für die Probe NIST 1761

Leider sind die optimalen Entladungsbedingungen nicht universell, sondern müssen für jedes Material individuell bestimmt werden. Dies kann für Schichtuntersuchungen besonders problematisch sein, da man oft keine optimale Tiefenauflösung der obersten *und* der darunterliegende Schicht bzw. des Substrates erhalten kann.

4 Anwendung auf funktionale Schichten

Häufig erreicht ein Strukturbauteil erst durch die Kombination mit einer funktionalen Schicht seine endgültige Wirkung. Durch die Beschichtung werden Eigenschaften, wie die Farbe und die Haptik, das Korrosionsverhalten, die Reflektivität, die Hydrophobizität, das Verschleißverhalten, etc., maßgeblich bestimmt.

So sich die Funktionsschicht nicht von selbst bildet, muss sie durch einen Beschichtungsprozess aufgebracht werden. Für die Technologieentwicklung und die Qualitätskontrolle sind schichtanalytische Verfahren notwendig. In manchen Fällen kommt dafür die GD-OES zum Einsatz.

In Reihenfolge der abnehmenden Schichtdicke behandelt dieses Kapitel die Hartstoffschicht TiN, elektrochemisch abgeschiedene Cu-Schichten und TaN-Diffusionsbarriereschichten für die Mikroelektronik, eine magnetische Mehrschicht einer Festplatte, native Metalloxidschichten und monomolekulare Korrosionsschutzschichten werden diskutiert und die Herausforderungen für die GD-Tiefenprofilanalysen diskutiert.

4.1 Titannitridschichten

Nitridische Hartstoffschichten haben sich seit mehr als zwanzig Jahren im industriellen Einsatz als Verschleißschutz von Präzisionswerkzeugen in der Umform-, Urform- und Zerspanungstechnik bewährt. Man beschichtet Werkzeuge (z. B. Bohrer, Fräser, Stempel und Matrizen für Fließpressarbeitsgänge) mit wenigen μm dicken Hartstoffschichten, um deren Lebensdauer um ein Vielfaches zu verlängern. Bei den modernen Bearbeitungstechniken, wie dem Zerspanen extrem harter Werkstoffe (z. B. von gehärtetem Stahl) oder der Trockenzerspanung, bei der aus Kosten- und Umweltschutzgründen keine Kühlmittel verwendet werden, treten enorme Belastungen der Werkzeuge auf. An der Schneide erreicht man beim Zerspanen leicht Temperaturen von über

1000 °C. Dies stellt hohe Anforderungen an die Hochtemperaturfestigkeit und -oxidationsbeständigkeit der Schichten. Die bei der Bearbeitung auftretenden hohen Kräfte und Temperaturen sowie Oxidation führen zum Verschleiß der Hartstoffschicht und damit zu geringerer Lebensdauer des Werkzeugs.

Die heutigen Anforderungen an Hartstoffschichten gehen daher über die hinreichend hohe Härte allein hinaus. Man wünscht sich, dass sie selbst schmierend wirken, gegebenenfalls im Einsatz härter werden und/oder Schäden ausheilen. Die Hartstoffschicht auf dem Grundmaterial (Stahl oder Hartmetall) stellt zudem einen wirksamen Schutz gegen Verschweißungen oder Anhaftungen der bearbeiteten Werkstoffe dar.

Man unterscheidet dabei Einlagenschichten (TiN, TiAlN, CrN, DLC) und Mehrlagenschichten, zum Beispiel TiAlN auf TiN (erhöhte Verschleißfestigkeit), MoS₂ auf DLC (verminderte Reibung) oder NbN mit CrN (optimierte Oxidationsbeständigkeit).

Neben den hohen Festigkeitswerten nutzt man die nitridischen Hartstoffschichten aufgrund ihrer z. T. intensiv glänzenden Farben auch für dekorative Beschichtungen.

Die in dieser Arbeit untersuchte Hartstoffschicht ist eine Einfachschicht aus TiN, welche mit einem lichtbogenaktivierten PVD-Verfahren hergestellt wurde. Diese Standardbeschichtung mindert die Bildung von Belägen und minimiert den Verschleiß für viele Anwendungsbeispiele (Bohrer und Fräser) und ist an ihrer goldgelben Farbe zu erkennen.

Seit mindestens Ende der 80er Jahre verwendet man die optische Glimmentladungsspektroskopie parallel zur Schicht- und Technologieentwicklung: In [84] werden die Tiefenprofile von (i) 6 µm Ti(CN) und von (ii) 25 µm dicken TiN-Schichten gezeigt. Einerseits nutzte man die Vorteile dieser Methode – Untersuchung von vielen µm dicken Schichten innerhalb von Minuten – andererseits sind die Probleme, welche die Motivation für diese Arbeit ergaben bereits damals offensichtlich. Bei Tiefen kleiner 0,5 µm (i) beziehungsweise 1 µm (ii) sind die Signale von Ti (, C) und N so gestört, dass man keine Aussagen innerhalb dieser Schichttiefe treffen kann (\triangleq dem Bereich der Fehlbestimmung). Für die damaligen Schichtdicken von 5 µm und mehr spielte dies nur eine untergeordnete Rolle. Seitdem ist ein Trend zu immer dünneren Schichtdicken zu beobachten, wobei die optimale Schichtdicke im Zusammen-

hang mit der gesamten Prozesskette von der Herstellung bis zum Einsatz beim Anwender gesehen werden muss. Je kürzer die Beschichtungszeit, desto kleiner ist die Schichtdicke und desto geringer die Herstellungskosten. Damit reduziert sich allerdings die Werkzeuglebensdauer. Eine kürzere Standzeit kombiniert mit einer längeren relativen Rüstzeit bedeutet wieder weniger Effektivität, usw. Typische Schichtdicken heutiger Hartstoffschichten liegen im Bereich von 0,5 bis 3 μm (siehe Abb. 4-1).

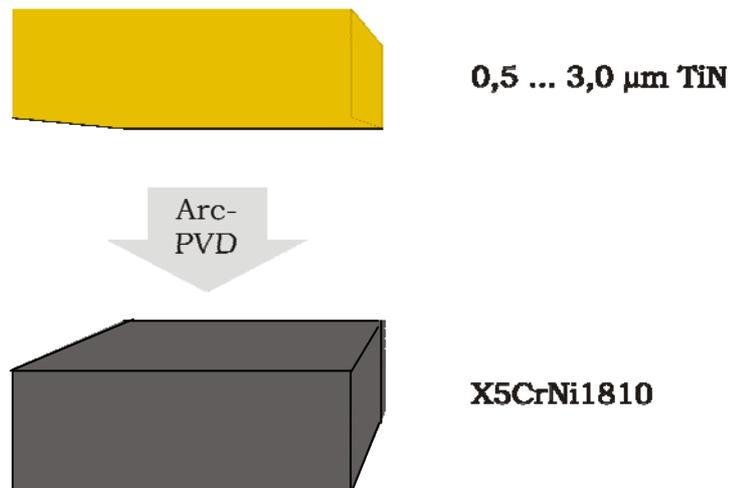


Abb. 4-1: Titannitrid - eine typische Hartstoffbeschichtung von Bohr- und Fräs Werkzeugen wird mittels Lichtbogenverdampfen auf ein Edelstahlsubstrat aufgebracht

Mit einem kommerziellen Glimmentladungsspektrometer erzielt man ein TiN Intensitäts-Zeitprofil vergleichbar dem in Abb. 4-2. In der bis zu 500 nm tiefen oberflächennahen Zone einer ca. 1,5 μm dicken TiN-Schicht führen die nicht konstanten Mengen an Verunreinigungen (vorwiegend H_2O und Kohlenwasserstoffe), welche sich in den Signalen von H, C und O widerspiegeln, zu einer deutlichen Verzögerung der Einstellung des Plasmagleichgewichts. Man erkennt sehr gut den intensitätssenkenden H-Effekt (Quenching) auf Ti beim Sputtern mit Argon (siehe auch [115]). Da zudem auf N eine intensitätssteigernde Wirkung beobachtet wird, wirkt sich diese Störung auf das quantifizierte Profil doppelt nachteilig aus.

Aufgrund des im Vergleich zu anderen Schichtsystemen recht starken negativen Einflusses der Kontaminationen auf die Signale der Schichtkomponenten, ist das System TiN ein gutes Beispiel die notwendigen Maßnahmen zu belegen, die für Dünnschichtanalysen mittels GD-OES notwendig sind. All diese Maßnahmen zielen darauf ab, die Menge an Kontaminationen *vor* und *während* der Analyse so gering, wie möglich zu halten.

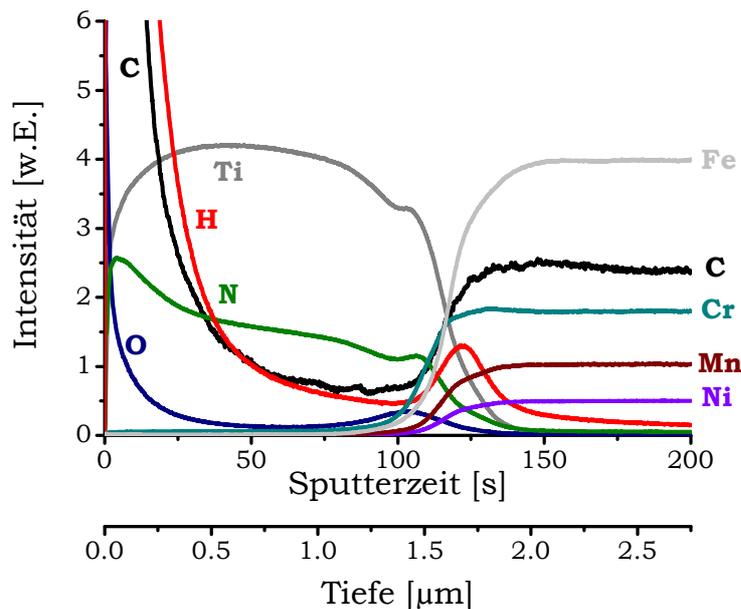
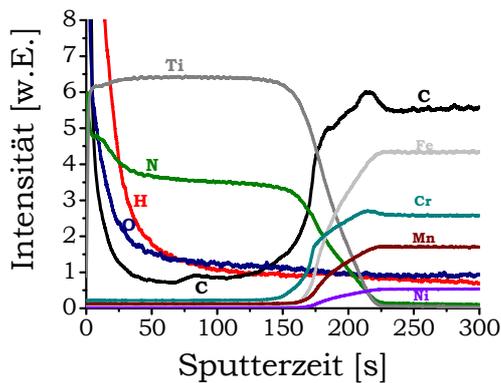


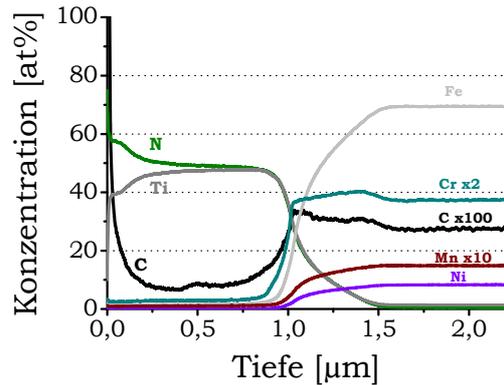
Abb. 4-2: Kontaminationen stören die GD-OES Analyse einer 1,5 µm dicken TiN-Schicht im Schichtdickenbereich bis zu 500 nm. Die Intensitäten von H, C und O sind besonders hervorgehoben.
(Glimmentladungsbedingungen: Anode: 4 mm, 800 V und 12 mA)

Für die Quantifizierung der Konzentrationen in Abhängigkeit der Tiefe wurden folgende zertifizierte Referenzmaterialien verwendet: NIST Serie: 1761/1763/1765; IARM 157A; NBS Serie: 1141/1142; MBH Serie: 13XNSC3T/13XNSC3F/13XNSC3B sowie JK41-1N und JK49 (alle Eisenmatrix) und die Titanbasislegierungen der IARM Serie: 177A/177B/178A/178B und Ti 6-6-2 und Ti 5-2,5. Ausführlichere Informationen zu den zertifizierten Referenzmaterialien sind im Anhang B aufgelistet.

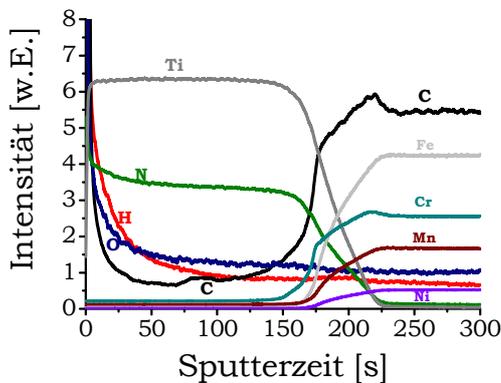
Wie sehr bereits eine gründliche Optimierung des Vakuumsystems (Neukonstruktion von Dichtungsnuten, Wahl geeigneter Dichtungsmaterialien, allgemeine Reduzierung der Leckrate) die Kontaminationen reduzierte, ist in Abb. 4-3a dargestellt. In den quantifizierten Darstellungen (vgl. Abb. 4-3b, d, f) erkennt man deutlich an dem Bereich der Fehlbestimmung, in dem die scheinbare Zusammensetzung von der nominellen Zusammensetzung von TiN abweicht, den Einfluss der Kontaminationen. Die Größe des Bereichs der Fehlbestimmung von Ti und N beträgt bei einem herkömmlichen Glimmentladungsspektrometer mit Scrollpumpe etwa 0,5 µm, ähnlich den Ergebnissen von ROSE et al. [84].



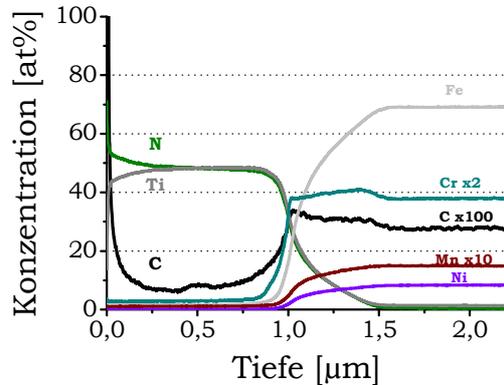
a)



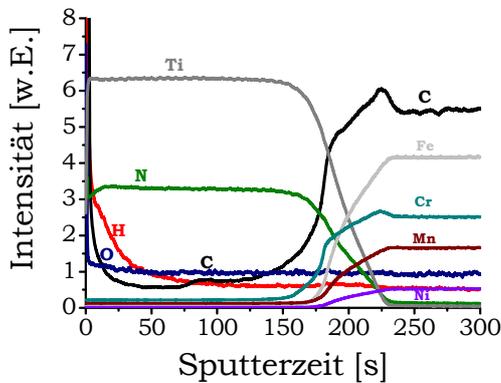
b)



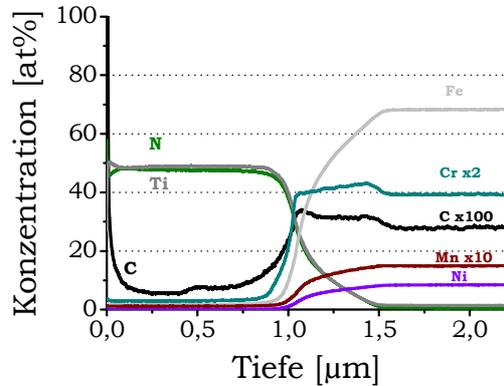
c)



d)



e)



f)

Abb. 4-3: GD-OES Messungen an TiN-Schichten auf Stahlblechen (Dicke: $\sim 1,0 \mu\text{m}$)
 links: Intensitäts-Zeitprofile rechts: Konzentrations-Tiefenprofile
 a,c) Abpumpzeit: 30 s, Spülzeit: 5 s, nur Scrollpumpe
 b,d) Abpumpzeit: 300 s, Spülzeit: 300 s, mit Turbomolekularpumpe (TMP)
 e,f) Vorsputtern + Abpumpzeit: 60 s, Spülzeit: 60 s, mit TMP

Eine weitere Absenkung des Enddrucks durch den Einsatz einer Turbomolekularpumpe führt zur einer besseren Entfernung von Wasser und Kohlenwasserstoffen aus dem Volumen sowie von den Innenoberflächen der Quelle durch Verschiebung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts zugunsten einer höheren Gasabgabe. Gleichzeitig wurde die Abpump- und Spülzeit erhöht. Der Bereich der Fehlbestimmung reduziert sich auf etwa 200 nm.

Die zusätzliche Anwendung eines Vorsputtern mit einem Si-Wafer führt zu einer weiteren Reduzierung der Signale von H und insbesondere von O. Gleichzeitig beobachtet man unmittelbar nach dem Zünden des Plasmas bereits ein konstantes Ti Signal. Man quantifiziert daher auch bereits ab ~50 nm (!) eine Stöchiometrie entsprechend der theoretischen zu erwartenden Zusammensetzung. Selbst für Schichtdicken < 50 nm würde man nur einen Fehler von $\pm 2,5$ m% berücksichtigen müssen.

Damit kann für die Methode der Glimmentladungsspektroskopie im Fall der Hartstoffschicht TiN gezeigt werden, dass man in der Lage ist Schichten zu untersuchen, die dünner sind als die heute gängiger Schichten auf Bohr- und Fräswerkzeugen.

Die auffällige Fluktuation des C Profils in ca. 0,5 μ m Tiefe ist ein klarer Hinweis auf eine Störung des technologischen Prozesses während der Abscheidung. Dies wäre ein gutes Beispiel für die Verwendung der GD-OES als Methode der Qualitätskontrolle. Der Aufklärung der Ursache war nicht Gegenstand dieser Arbeit, eine vergleichbare Fluktuation des C Profils wurde bereits früher von BENGTON innerhalb einer 12 μ m dicken TiN-Schicht auf WC berichtet und diskutiert [1].

Eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit war es, eine annähernd so gute Reproduzierbarkeit für die Signale nach kurzer Sputterzeit – gleichbedeutend mit geringen Sputtertiefen - zu erhalten, wie man dies auch für dickere Schichten standardmäßig erreicht. Dies entspräche akzeptablen Schwankungen der Intensitäten um einen Wert von höchstens ± 10 % sowie der Konzentrationen um maximal ± 5 %. Da der Einfluss der Kontaminationen mit zunehmender Sputterzeit abnimmt, ist die Reproduzierbarkeit in Abhängigkeit der Sputtertiefe ausgewertet worden. Die statistische Auswertung erfolgte mit 13 Messungen auf einer von der MAT PlasMATec GmbH mittels Lichtbogenverdampfen (kurz: Arc-PVD) beschichteten TiN Probe. In der Abb. 4-4a sind beispielhaft Konzentrationsverläufe, die Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung und die Streuung der Wiederholungsmessungen dargestellt. Vergleichend wurde auch der Einfluss des Vorsputterns beziehungsweise des Evakuierungsenddruckes untersucht (siehe Abb. 4-4b-d; Statistik: je 8 Messungen).

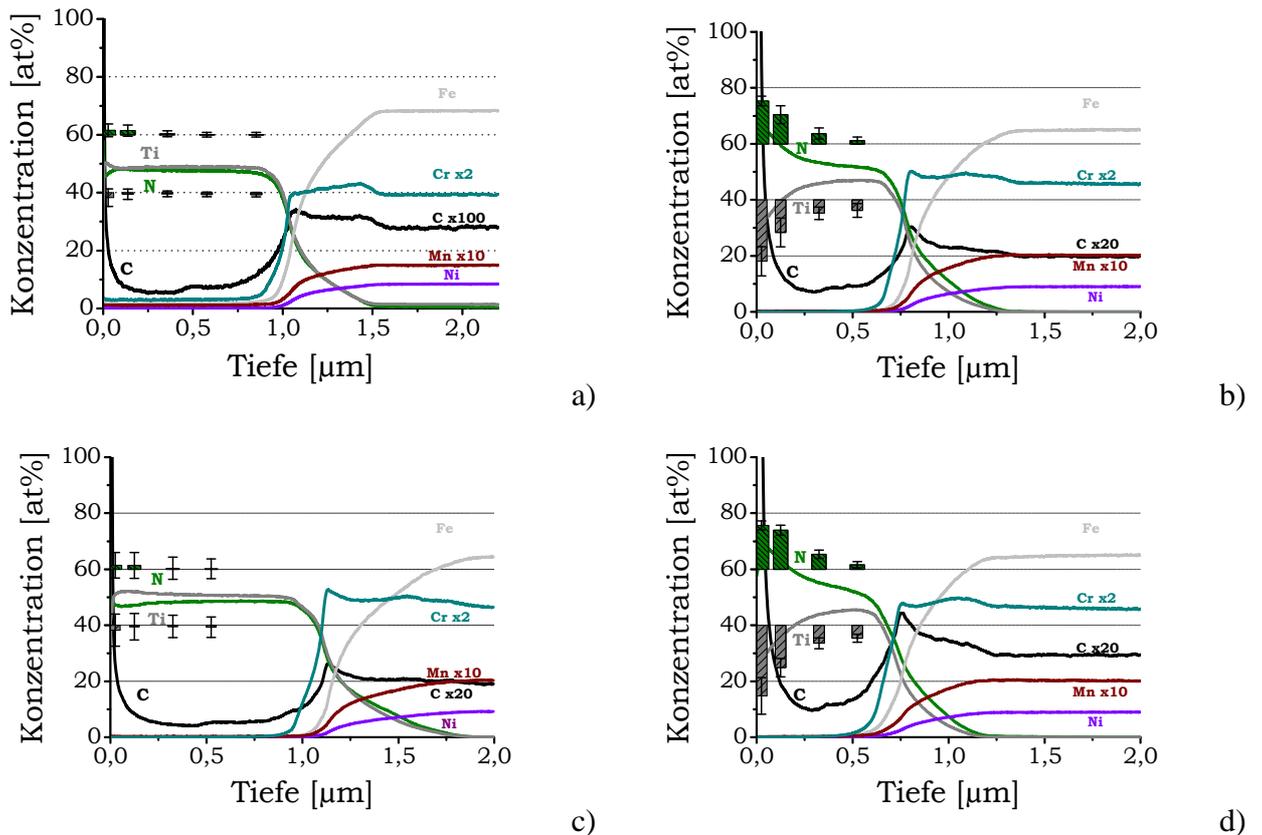


Abb. 4-4: Konzentrations-Tiefenprofil von TiN-Schichten (unterschiedlicher Dicke). Zusätzlich sieht man die absoluten Abweichungen (Balken: grün für N; grau für Ti) von der nominellen Zusammensetzung ($Ti/N = 1:1$) und in Überhöhung die Streuung der Wiederholungsmessungen in verschiedenen Tiefen (vgl. auch Tab. 2-1c+d).

- a) mit Vorsputtern – Pumpen auf Enddruck
- b) ohne Vorsputtern – Pumpen auf Enddruck
- c) mit Vorsputtern – Pumpen auf Betriebsdruck
- d) ohne Vorsputtern – Pumpen auf Betriebsdruck

Man erkennt im Vergleich aller Tiefenprofile in Abb. 4-4, dass man sowohl die kleinsten Abweichungen von der Normkonzentration als auch die kleinsten Streuungen bei der Verwendung des Vorsputterns und dem intensiveren Evakuieren bis auf Enddruck ($p \approx 10^{-3}$ mbar) erhält. Dabei beeinflusst das Vorsputtern die Reproduzierbarkeit vergleichsweise stärker als die Wahl des Abpumpmodus. In Tab. 2-1a,b sind alle Intensitäten und in Tab. 2-1c,d alle Konzentrationen von Ti und N in Abhängigkeit von Sputterzeit beziehungsweise äquivalenter Sputtertiefe als Zahlenwerte übersichtlich dargestellt.

4 Anwendung auf funktionale Schichten

Tab. 4-1: Zusammenstellung der relativen Standardabweichungen der Intensitäten und Konzentrationen (vgl. den Fehlerbalken in Abb. 4-4) für Ti und N in Abhängigkeit der Messmodi

a) Ti-Intensität

RSD [%]	Abpumpen auf	Mittelung über Sputterzeit von				
		0-5 s	10-15 s	31-36 s	51-56 s	77-82 s
mit Vorsputtern	Enddruck	3,6	1,1	1,0	1,0	1,0
ohne Vorsputtern	Enddruck	5,1	3,1	2,4	2,7	
mit Vorsputtern	Betriebsdruck	2,2	2,0	1,7	1,8	5,4
ohne Vorsputtern	Betriebsdruck	3,9	2,1	1,7	1,8	

b) N-Intensität

RSD [%]	Abpumpen auf	Mittelung über Sputterzeit von				
		0-5 s	10-15 s	31-36 s	51-56 s	77-82 s
mit Vorsputtern	Enddruck	3,0	3,6	2,4	2,1	2,1
ohne Vorsputtern	Enddruck	2,9	5,5	2,7	0,4	
mit Vorsputtern	Betriebsdruck	6,6	7,2	6,6	5,9	5,8
ohne Vorsputtern	Betriebsdruck	1,6	2,9	1,9	1,1	

c) Ti-Konzentration

RSD [%]	Abpumpen auf	Mittelung über Sputtertiefe von				
		0-50 nm	100-150 nm	300-350 nm	500-550 nm	750-800 nm
mit Vorsputtern	Enddruck	2,2	1,9	1,0	0,8	0,8
ohne Vorsputtern	Enddruck	1,7	3,2	2	1,3	
mit Vorsputtern	Betriebsdruck	4,6	4,6	4,0	3,5	
ohne Vorsputtern	Betriebsdruck	1,6	1,8	1,5	1,1	

d) N-Konzentration

RSD [%]	Abpumpen auf	Mittelung über Sputtertiefe von				
		0-50 nm	100-150 nm	300-350 nm	500-550 nm	750-800 nm
mit Vorsputtern	Enddruck	3,1	1,8	1,0	0,8	0,8
ohne Vorsputtern	Enddruck	5,2	5,1	2,2	2,4	
mit Vorsputtern	Betriebsdruck	5,7	4,7	4,0	3,7	
ohne Vorsputtern	Betriebsdruck	6,6	3,3	1,9	1,4	

4.1.1 Zusammenfassung

Durch den Einsatz von Turbomolekularpumpen und dem Vorsputtern lassen sich der bei TiN besonders stark wirkende H-Effekt auf die Ti- und N-Signale nach dem Rückgang der Kontaminationen reduzieren.

Mit den ermittelten relativen Standardabweichungen [Intensitäten: Ti, N (jeweils < 3,6 %); Konzentrationen: Ti (< 2,2 %), N (< 3,1 %)] konnten die selbst gesteckten Ziele bei Anwendung des Vorsputterns und dem Abpumpen auf Enddruck sogar für den kritischen oberflächennahen Tiefenbereich von < 100 nm noch deutlich übertroffen werden. Dadurch zeigt sich, dass die GD-OES neben anderen analytischen Methoden einen wichtigen Beitrag für die Qualitätskontrolle von TiN-Hartstoffschichten leisten kann.

4.2 Nachweis von Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten

Kupfer ist heutzutage das weitest verbreitete Leitbahnmaterial für Halbleiterbauteile höchster Integrationsdichte (10^5 - 10^6 Gatteräquivalente pro Chip, entspricht der ‚ULSI‘ Technologie, [116]). Die Erzeugung der Leitbahnmetallisierung erfolgt mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung (engl., electrochemical deposition = ECD) in Damaszen Technologie [117]. Neueste Untersuchungen [118-120;120] zeigen, dass vor allem nichtmetallische Fremdstoffe (H, C, O, S und Cl) die Gefügemwandlung (Rekristallisation) nach der Abscheidung beeinflussen. Zudem kann auch die Leitbahnbeständigkeit wesentlich beeinträchtigt werden, daher ist möglichst reines Kupfer anzustreben. Der Einbau dieser Verunreinigungen ist hierbei eindeutig auf Additivbestandteile im Elektrolyten zurückzuführen und erfolgt insbesondere zu Beginn der Abscheidung [121]. Menge und der Einbauort von nichtmetallischen Fremdstoffen sind diesbezüglich mit der GD-OES zu bestimmen.

Für die Untersuchungen wird ein schichtartiges Substrat entsprechend dem üblichen Aufbau mikroelektronischer Bauelemente verwendet. Auf einen thermisch oxidierten Si-Wafer (Oxidschichtdicke etwa 1 μ m) erfolgt durch ein PVD Verfahren (Magnetronputtern) die Deposition einer Diffusionsbarrierschicht (50 nm Ta) und einer dünnen Kupferkeimschicht (50 nm Cu) (siehe Abb. 4-5). Letztere dient der verbesserten Leitfähigkeit des Substrates, da der Wafer während der elektrochemischen Abscheidung in einer Laborabscheidungsanlage als Kathode fungiert. Die Standardstromdichte beträgt 15 mA/cm². Der Elektrolyt besteht typischerweise aus 0,25 M CuSO₄ • 5 H₂O, 1,8 M H₂SO₄ und 1,41 mM Cl⁻ in Form von KCl [122-125]. Dem Elektrolytbad werden weitere organische Additive (SC MD, SC LO 70/30 [126]) zugesetzt, um die Schicht

hinsichtlich Glanz und Ebenheit zu optimieren. Die Adsorption von Elektrolyt- und Additivbestandteilen an die Cu-Keimschicht vor dem Beginn als auch der Einbau während der Abscheidung in die Cu-Schicht lässt sich dabei nicht völlig vermeiden. Die relative Wirkung dieser beiden Teilprozesse wird nachfolgend untersucht.

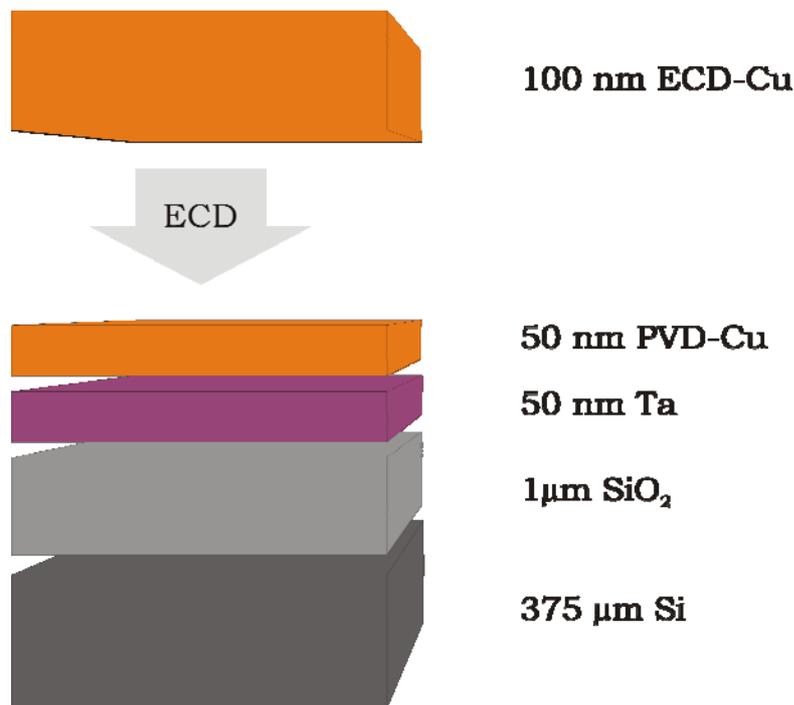


Abb. 4-5: Elektrochemische Abscheidung (ECD) von Cu auf ein Substrat bestehend aus einer Cu-Keimschicht, einer Ta-Barrierschicht und einem thermisch oxidierten Si-Wafer

Zur Untersuchung des Einflusses der Additive ist deren Gehalt in einem Vergleichsexperiment jeweils um den Faktor 10 erhöht worden (siehe Tab. 4-2).

Tab. 4-2 Unterschiedliche Bedingungen der elektrochemisch abgeschiedenen Cu-Schichten (100 nm ECD-Cu - 50 nm PVD-Cu - 50 nm Ta-Barrierschicht - thermisch oxidiertes Si-Wafer)

Probenbezeichnung	Abscheidebedingungen	
	Additivgehaltsfaktor	ECD Abscheidung
#1	10	normal
#2	10	Anschlaggalvanisierung
#3	1	Normal
#4	1	Anschlaggalvanisierung

Während der herkömmlichen elektrochemischen Cu-Abscheidung in der Abscheidenzelle wird der Elektrolyt zugegeben und nach kurzer Zeit (etwa eine Minute) der Abscheidestrom eingeschaltet (vgl. Abb. 4-6).

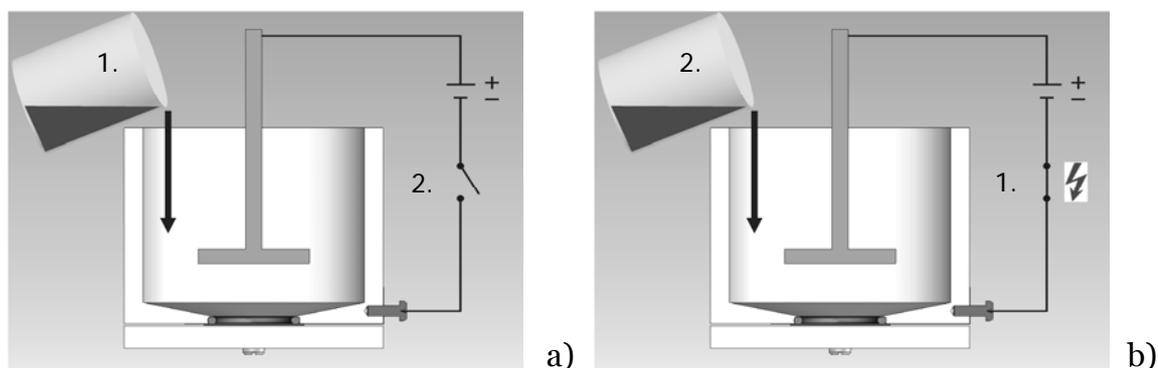


Abb. 4-6: Varianten der elektrochemischen Cu-Abscheidung: Einfüllen des Elektrolyten in die Abscheidenzelle und anschließende Abscheidung von Cu nach Stromschluss [a] \triangleq herkömmliche ECD] und sofortiger Beginn der Abscheidung beim Einfüllen des Elektroden unter anliegendem Potenzial [b] \triangleq Anschlaggalvanisierung). (Abbildungen aus: [118])

Diese beiden Prozesse erfolgen bei der so genannten Anschlagabscheidung in umgekehrter Reihenfolge: Das elektrische Potenzial liegt bereits im Moment der Elektrolytzugabe an. In der Industrie ist jene Form der Abscheidung bereits etabliert [127] und wird als ‚Flash Plating‘ bezeichnet.

4.2.1 Quantitative Tiefenprofilanalyse der Kupferschichten mit der GD-OES

Hauptziel der Untersuchung war nicht nur die quantitative Bestimmung der Fremdstoffe im Kupfer (H, C, O, S und P), sondern auch deren Verteilung im Cu-Schichtsystem. Zudem sollte die Annahme verifiziert werden, dass eine Modifikation der elektrochemischen Abscheidung (Anschlaggalvanisierung) die absolute Menge an Verunreinigungen beeinflusst.

Dieses Beispiel zeigt gleichzeitig eine der Herausforderungen für die Dünnschichtanalytik mittels Glimmentladungsspektroskopie. Die hohe Sputterrate – sonst *der* große Vorteil gegenüber anderen oberflächensensitiven Verfahren - verlangt die schnelle Einstellung konstanter Plasmabedingungen. Da Kupfer eine der höchsten Sputterraten besitzt, beträgt die Analysezeit für die 100 nm ECD und 50 nm PVD-Cu-Schicht gerade einmal 1 s. Aufgrund der Kontaminationsproblematik müssen die störenden Wasser- und Kohlenwasserstoffmoleküle bereits weitgehend während des Evakuierungs- und Spülvorgangs

entfernt werden. Hierbei machen sich die vorherigen Anstrengungen zur Verbesserung des Vakuumsystems sehr positiv bemerkbar.

Alle GD-Messungen wurden im DC-Modus bei konstanter Spannung von 1100 V und einem konstantem Ar-Fluss, der einem konstanten Druck von etwa 1,9 mbar entspricht, durchgeführt. Die Hochspannung wird von der Oberflächenseite in die Probe eingekoppelt, so dass die leitfähigen Schichten oberhalb des Siliciumoxids untersucht werden können. Nach einem 60 s langen Evakuierungsvorgang schließt sich ein ebenso langes Spülen mit Ar an. Zur zusätzlichen Reduktion der störenden Einflüsse der leichten Elemente (insbesondere H und C) erfolgt ein Vorglimmen mit Si bei $U = 1100$ V und $i = 20$ mA (vgl. Kap. 3.3.2).

In Abb. 4-7a sind qualitative Tiefenprofile der gesamten Kupferschicht und der Ta-Barriere der Probe #1 (10-facher Additivgehalt) dargestellt. Im Gegensatz zum konstanten Cu-Intensitätssignal kann man die Grenzfläche zwischen ECD und PVD an den erhöhten Signalen der eingebauten Verunreinigungen H, C, S, N, and O nach einer Sputterzeit von $\approx 0,6$ s bereits ohne Quantifizierung erahnen. Der veränderte Additiveinbau im Zuge der Anschlaggalvanisierung ist ebenfalls bereits im qualitativen Tiefenprofil deutlich zu erkennen. Im Bereich der gesamten Cu-Schicht kann kaum ein signifikanter Unterschied der Signalintensitäten wahrgenommen werden (siehe Abb. 4-7b). Zur Reduzierung des hohen Signal/Rausch-Anteils wurden beide Abbildungen geglättet (gleitender Durchschnitt mit 20 Messpunkten).

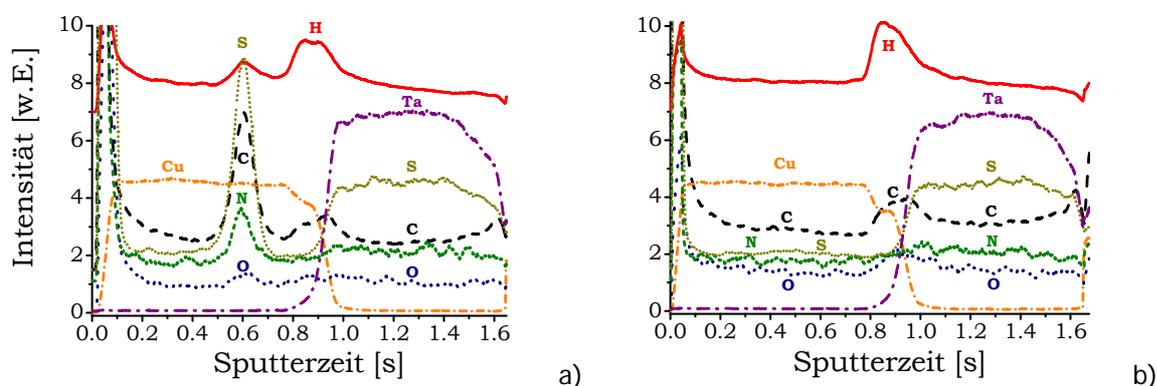


Abb. 4-7: GD-OES Messungen der Proben #1 [a] - herkömmliche ECD-Abscheidung] und #2 [b] - Anschlaggalvanisierung]

Bem.: Einige Signale sind zu Gunsten einer besseren Erkennbarkeit verschoben: H um 7, S und C um 1,5 und N um 1 Einheit(en).

Die Stabilität der Entladung nach der Zündung ist u. a. am Ar Signal ablesbar. Eine exakte Datenauswertung ergibt, dass bereits nach 0,06 s ein konstantes Signal beobachtet wird. Auch die anderen Signale der leichten Elemente sind nach spätestens 0,2 s (H, C, N, O) konstant. Es wird später im Text noch zu diskutieren sein, ob dies als ein typisches Abklingensignal von desorbierenden Molekülen zu bewerten ist.

Zur Umrechnung der Intensitäts-Zeitprofile in Konzentrations-Tiefenprofile wird eine Kalibrierung bestehend aus 24 zertifizierten Referenzmaterialien und 2 Schichtstandards verwendet. Diese sind im Einzelnen: Standards mit einer Matrix aus Eisen [NIST 1761/1763/1766/1767, IARM 16A, NBS 1141/ 1142 und TRP 1043-2]; Edelstahl [IARM 157A und NBS 1190/1204/1205]; Kupfer [BAM 379-1/379-2/379-3, IARM 82B und BCR 22] und Titan [IARM 177A/178B] sowie 2 Schichten von amorphem Siliciumhydrid für die Kalibrierung von Wasserstoff [89;95;128]. Ausführliche Angaben zu den Referenzmaterialien finden sich im Anhang B. Für einige Emissionslinien müssen Interferenzkorrekturen verwendet werden [Elementlinie (*zugehörige Interferenz*): S (*Ta*), Cu (*Ni*), N (*Fe*), C (*Ta*), und Ta (*Fe*)] – zum Beispiel deutlich erkennbar an der S Intensität im Bereich der Ta-Barriere, die im quantifizierten Tiefenprofil korrigiert wird.

Mit Hilfe der beschriebenen Kalibrierung erfolgte für die Proben #1 bis #4 die quantifizierte Auswertung mit den daraus resultierenden Konzentrations-Tiefenprofilen, die in Abb. 4-8 dargestellt sind. In Abb. 4-8a erkennt man die insgesamt 150 nm dicke Cu-Schicht auf der Ta-Barrierschicht. In der beabsichtigten Tiefe von exakt 100 nm – an der Grenzfläche zwischen ECD und PVD-Cu – findet man erhöhte Gehalte der Verunreinigungen H, C, N, S and O. Die maximalen Einzelementgehalte werden für die Probe #1 an der Grenzfläche wie folgt bestimmt: 500 µg/g (H), 1000 µg/g ©, 930 µg/g (N), 2000 µg/g (O), 900 µg/g (S) und 10 µg/g (P - nicht gezeigt).

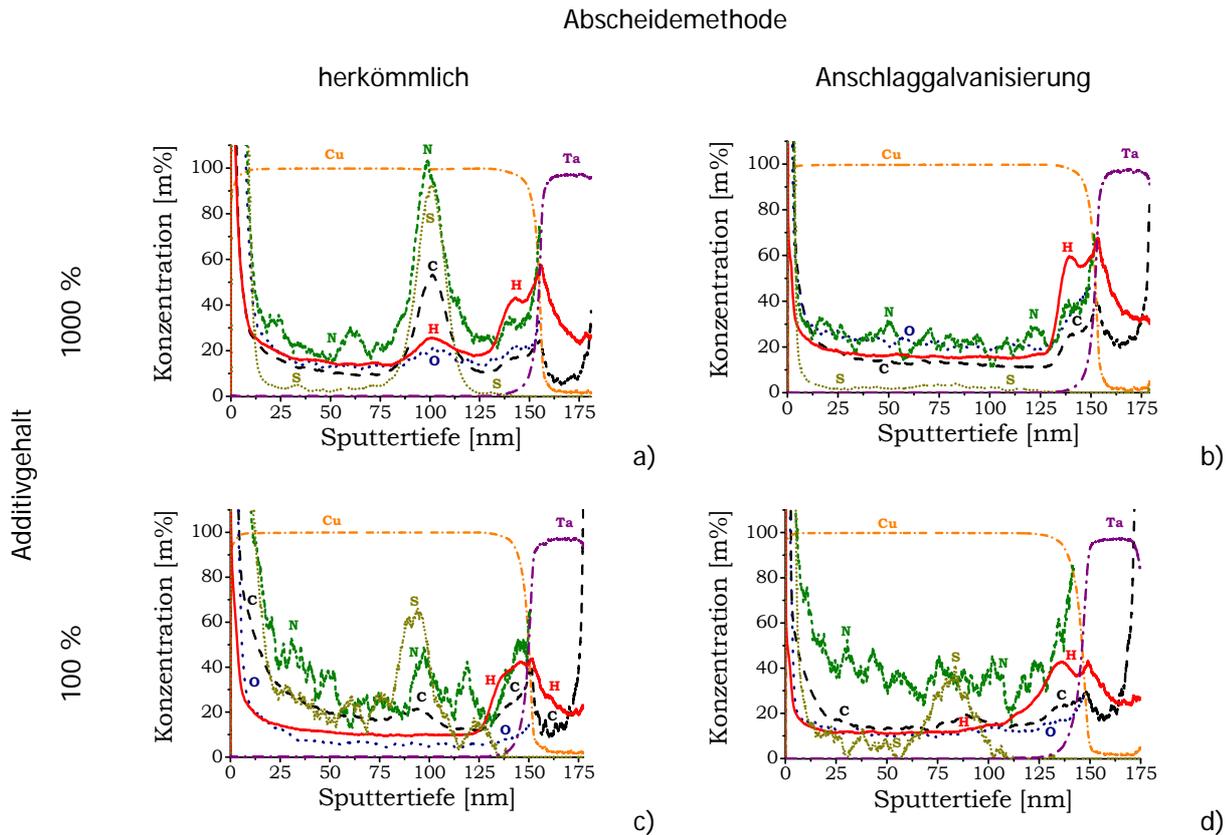


Abb. 4-8: Die quantifizierten GD-OES Tiefenprofile der Proben #1-4 zeigen die Abhängigkeit des Einbaus von Verunreinigungen vom Additivgehalt beziehungsweise der Abscheidemethode. Bem.: Einige Elemente sind zu Gunsten einer besseren Erkennbarkeit verstärkt dargestellt (Abb. 4-8a,b: O x100, H und C x500, S und N x1000; Abb. 4-8c,d: O x100, H x500, C x1000, N x2000 und S x10000. Für die obigen Darstellungen wurde eine Glättung über 40 Messwerte (gleitender Durchschnitt) benutzt.)

Die nahezu vollständige Unterdrückung des Fremdstoffeinbaus durch die Anwendung der Anschlaggalvanisierung ist in Abb. 4-8b dargestellt. An der Grenzfläche ECD/PVD-Cu nehmen die Verunreinigungsgehalte verglichen mit den maximalen Konzentrationen des herkömmlichen Abscheideprozesses bei H um 40 %, bei C um 78 %, bei N um 80 % und bei S um 96 % ab.

Die Wiederholung des Vergleichs der beiden Abscheidearten bei Normalkonzentration der Additive im Elektrolyten bestätigt das Ergebnis des zuvor belegten Effektes (vgl. Abb. 4-8c und d). Der Gehalt an C reduziert sich um 15 % und auch S kann um knapp 50 % gesenkt werden. Die leicht erhöhten Gehalte an N und O in der Probe #4 sind innerhalb der Reproduzierbarkeit der Schichtqualität beim Abscheiden und der Reproduzierbarkeit der Messmethode.

Bei allen Messungen sind gegenüber der ECD-Cu-Schicht an der Grenzfläche vom PVD-Cu zur Ta-Barriere erhöhte Gehalte von H, C, N und O zu beobachten

(vgl. Abb. 4-8a bis d). An einer Vergleichsprobe vor der elektrochemischen Abscheidung – also mit einer ≈ 50 nm PVD-Cu-Schicht auf einem Ta-beschichteten Si-Wafer – ist dies jedoch nicht zu beobachten. Eine Erklärung wäre die Diffusion von Molekülen oder Molekülfragmenten der eingebauten Additive hin zu der (reaktiven) Tantalschicht.

4.2.2 Untersuchung der ECD-Kupferschichten mit TOF-SIMS

Als vergleichende Methode wurden die Proben #1 und #2 (Gegenüberstellung von herkömmlicher Abscheidung und Anschlaggalvanisierung mit 10fachem Additivgehalt) mit einem ebenfalls sputternden Verfahren – der Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie (engl., Time of flight secondary ion mass spectrometry = TOF-SIMS) untersucht. Diese Methode ist besonders in der Halbleiterindustrie eine weit verbreitete Analysetechnik, um Verunreinigung und Dotierungsprofile zu bestimmen. Der Hauptvorteil ist die simultane Detektion aller, entweder positiver oder negativer, generierter Sekundärionen bei gleichzeitiger hoher Massenauflösung. Es können sowohl Atome und Moleküle als auch Molekülfragmente (C_x , C_xH_y , $C_xH_yO_z$, $C_xH_yN_z$, etc.) nachgewiesen werden. Neben dem Vergleich der Tiefenprofile interessierte die mit dieser Analyseverfahren erreichbare Tiefenauflösung und Sensitivität relativ zu den erzielten Ergebnissen mit der GD-OES.

Die TOF-SIMS Analysen wurden an dem kommerziellen Gerät ION-TOF IV (Hersteller: ION-TOF GmbH, Münster) durchgeführt. Durch Anwendung des Zweistrahlmodus lässt sich damit auch in akzeptablen Zeiten eine Tiefenprofilanalyse durchführen. Während der Bi^+ Primärstrahl mit einer Energie von 25 keV einen Krater erzeugt, analysiert ein zweiter Strahl von Cs^+ Ionen (Energie: ≈ 1 keV) die Oberfläche des Kraterbodens. Mit Hilfe von Implantationslaborstandards (geprüft durch RBS Messungen) gelingt eine gute Quantifizierung von Konzentration und Tiefe für H, C, O, S und Cl. Im Gegensatz zu der exzellenten Tiefenauflösung ist die laterale Auflösung im μm -Bereich, was gegenüber der GD-OES einen deutlichen Vorteil darstellt. Nachteile hat diese Methode bezüglich der Analysendauer pro Probe (ca. 100 Mal langsamer) auf Grund des langsameren Sputterprozesses und den längeren Evakuierungszeiten bis zum Erreichen der Ultrahochvakuumbedingungen. Daher sind statistisch

abgesicherte Aussagen oft schwierig, zumal die Kosten pro Probe ebenfalls deutlich größer ausfallen.

Die Verunreinigung in den Cu-Schichten lassen sich mit TOF-SIMS Untersuchungen sehr gut nachweisen und quantifizieren (vgl. Abb. 4-9). Diese lokalisieren sich überwiegend in der ECD Schicht und speziell bei der herkömmlichen Abscheidung an der Grenzfläche zum PVD-Cu (Abb. 4-9a).

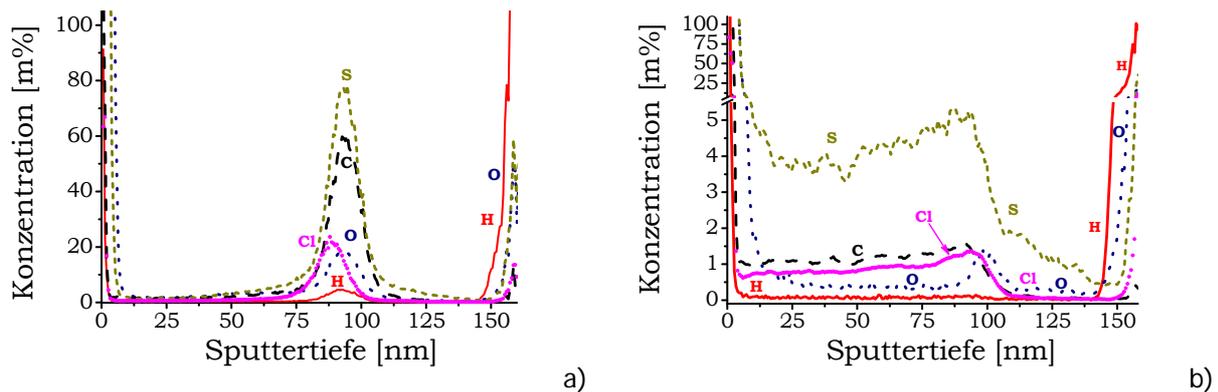


Abb. 4-9: Quantifizierte TOF-SIMS Tiefenprofile der Proben #1 (herkömmliche Abscheidung, a) und #2 (Anschlaggalvanisierung, b). Bem.: Einige Elemente sind zu Gunsten einer besseren Erkennbarkeit verstärkt dargestellt: H x25, O x100, C, Cl x250 und S x1000. Die Skalierung der Konzentrationsachse bei der Abb. 4-9b ist zweigeteilt.

Für die Probe #1 ermittelt man mit TOF-SIMS an der Grenzfläche ECD/PVD 1800 µg/g (H), 2400 µg/g ©, 1890 µg/g (O), 780 µg/g (S) und 860 µg/g (Cl). Der Vergleich der beiden Untersuchungen in Abb. 4-9 zeigt außerdem eindrucksvoll, welche Wirkung die richtige Wahl der Abscheidemethode hat. Mit der Anschlaggalvanisierung verringert sich der Einbau der Verunreinigungen um mehr als eine Größenordnung (vgl. Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Auswirkung der Abscheidemethode auf die relative Menge an Verunreinigungen (TOF-SIMS Messungen)

Element	Reduzierung von Verunreinigungs-komponenten um den Faktor	
	in der ECD Schicht	an der Grenzfläche ECD/PVD-Cu
H	10	38
O	7	13
C	2	37
S	1	15
Cl	1	16

Dass die Wahl der Abscheidemethode den Gehalt einzelner Elementen wie H, O und C auch innerhalb der Schicht (Tiefe ~ 50 nm) beeinflusst, wurde zunächst nicht erwartet, da diese nur einen Einfluss auf den Start der Abscheidung besitzt. Dies stellt ein Indiz für eine hinreichend hohe Beweglichkeit der Fremdstoffe im Kupfer auch noch nach der Abscheidung dar.

4.2.3 Vergleich von GD-OES und TOF-SIMS

Die Charakterisierung vergleichbarer ECD-Cu-Schichten hinsichtlich des Einbaus von Verunreinigungen unter Berücksichtigung der Abscheidemethode erlaubt auch einen guten Vergleich der Analyseverfahren GD-OES und TOF-SIMS. Beide sind den sputternden Verfahren zuzuordnen, wobei sich die jeweiligen Sputterbedingungen allerdings deutlich unterscheiden. So hat allein die unterschiedliche Beschleunigungsspannung einen erheblichen Einfluss auf die Wechselwirkung der sputternden Teilchen mit den Teilchen der Probenoberfläche und oberflächennahen Zone (Sputterabtrag, Mixing, Implantation, Aufrauung, etc.).

Die quantifizierten Tiefenprofile, welche mit GD-OES (Abb. 4-8a) und TOF-SIMS (Abb. 4-9a) bestimmt werden, stimmen sowohl in der Tiefenberechnung als in den maximalen Konzentrationen an der Grenzfläche ECD/PVD-Cu größenordnungsmäßig überein. Unter Berücksichtigung der Verwendung unterschiedlicher Standards ist von einem übereinstimmenden Ergebnis zu sprechen. Ebenso gut weisen beide Methoden die Wirkung der unterschiedlichen Abscheidemethoden auf den Einbau nichtmetallischer Fremdstoffen im ECD-Cu nach. Mit beiden Analyseverfahren lässt sich hierbei eine mögliche Reduzierung der Verunreinigungen an der Grenzfläche ECD/PVD-Cu um ein bis zwei Größenordnungen belegen.

Die Peakbreite der Konzentrationsverläufe am Übergang der beiden Cu-Schichten ist ähnlich, was einer vergleichbaren Tiefenprofilauflösung entspricht. Dies ist, wegen den unterschiedlichen Anregungsbedingungen, etwas überraschend. Welche Wirkung haben die zuvor diskutierten Kontaminationen auf die für die Dünnschichtanalytik nötige Stabilität der GD-OES Analysen? Die H, C, N und O Signale klingen nach ca. 0,1 s auf ein konstantes Niveau ab (vgl. Abb. 4-7). Da dieses Abklingen im gleichen Maße auch bei TOF-SIMS Messungen, trotz der UHV Apparatur, beobachtet wird, sind die desorbierenden Kontaminationen

der Quelle wohl nicht die dominierende Ursache. Es wird vermutet, dass sich beim Herausziehen der Proben aus dem Elektrolytbad nach der Abscheidung auf der Oberfläche ein LANGMUIR-BLODGETT-Film bildet [129].

Der Hauptvorteil der GD-OES gegenüber TOF-SIMS liegt sicherlich in der kurzen Messzeit (die Gesamtanalysezeit einer Messung: GD-OES \sim 5 min - TOF-SIMS: mindestens 30 min pro Probe). Beide Verfahren zählen zu den indirekten Analyseverfahren, d. h. sie benötigen zur Umrechnung in die Konzentrationsverhältnisse entsprechende Standards.

Aus der GD-OES Kalibrierung bestimmen sich folgende Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente: H 2 $\mu\text{g/g}$, C und S 15 $\mu\text{g/g}$ und O 68 $\mu\text{g/g}$. Ein direkter Vergleich zu TOF-SIMS ist nicht möglich, da die Empfindlichkeit stark matrixabhängig ist. Typischerweise können Werte im unteren $\mu\text{g/g}$ Bereich und darunter erreicht werden. Im direkten Vergleich mit TOF-SIMS erkennt man klar, dass die Grenze der Bestimmbarkeit mit der GD-OES höher ist (gilt speziell für H und O, vgl. die Konzentrationsverhältnisse in Abb. 4-8a und Abb. 4-9 am Maximalwert und in der Schicht).

Die Bestimmung von Cl war mit der GD-OES nicht möglich, da die vorhandene Cl Linie (133,572 nm) eine zu schwache Empfindlichkeit aufweist. MICHAEL KÖSTER schlägt diesbezüglich vor, eine empfindlichere Linie zu verwenden. (120,142 nm und 134,724 nm) [130].

4.2.4 Zusammenfassung

Am Beispiel der Tiefenprofilanalyse von 100 nm ECD-Cu-Schichten auf 50 nm PVD-Cu-Keimschicht zeigt die GD-OES ihre herausragenden Vorteile. Mit einer matrixunabhängigen Kalibrierung lassen sich nichtmetallische Verunreinigungen wie H, C, S und O im Kupfer sehr gut lokalisieren und quantifizieren. Erstmals erfolgt eine Wasserstoffkalibrierung mit amorphem Siliciumhydrid. Für die Technologieentwicklung unterschiedlicher Abscheidevariationen sind Fortschritte hinsichtlich des Fremdstoffeinbaus analytisch belegbar. Die Ergebnisse werden durch die Sekundärionenmassenspektroskopie mit einem Flugzeitdetektor bestätigt und ergänzt. Im Vergleich der beiden Methoden treten die Vor- und Nachteile deutlich hervor: die GD-OES ist die schnellere und günstigere, TOF-SIMS die empfindlichere Methode. Ein nicht zu verachtender

Vorteil der GD-OES gegenüber TOF-SIMS stellt die Möglichkeit der matrixunabhängigen Kalibrierung von C und H dar.

Die Analytik dünner Schichten erfordert hierbei das Zusammenspiel eines konstruktiv optimierten Vakuumsystems und die Verwendung des Vorsputterns mit Silicium. Dies gilt besonders wenn, wie in diesem Fall, Elemente von Kontaminationen (H und O) gleichzeitig nachzuweisende Verunreinigungen darstellen. Die Stabilität des Wasserstoffsignals – und damit des Plasmas insgesamt - ab einer Messzeit von 0,1 s ist für den Anwender von hohem Interesse, da sinnvolle Messsignale für das Konzentrations-Tiefenprofil im Bereich tieferer Schichtregionen bis hin zu 10 nm Tiefe möglich sind.

Eine detaillierte Untersuchung zur Elektromigrationsresistenz von STANGL [118] belegt eindeutig, dass ECD-Cu-Schichten mit hohen Gehalten an Verunreinigungen eine deutlich geringe Aktivierungsenergie für derartige Schädigungsprozesse besitzen. In der Literatur wird bisher besonders die Wirkung von S diskutiert [124;131;132]. Die hohe Empfindlichkeit für S macht die GD-OES daher zu einem ausgesprochen wertvollen Analyseverfahren, um die Charakterisierung der Lebensdauerbeständigkeit von Cu-Leitbahnen zu studieren.

4.3 Tantalnitridschichten

Im Zuge der zunehmenden Integrationsdichte mikroelektronischer Bauelemente wurde das Leitbahnmaterial wegen der besseren spezifischen Leitfähigkeit von Al auf Cu umgestellt. Ein direkter Kontakt zwischen Cu und Si/SiO₂ würde allerdings schon bei geringer Energiezufuhr (während der Abscheidung oder nachfolgender Temperungen oberhalb 200 °C) zur Bildung von Kupfersilicid Cu₃Si und dadurch zur Degradation der Siliciumkontakte führen [133]. Dies wird durch die Verwendung einer Diffusionsbarriereschicht verhindert. In Abhängigkeit des Einsatzortes werden an die Diffusionsschichten spezielle Anforderungen hinsichtlich des spezifischen elektrischen Widerstands gestellt ($\rho = 2 \dots 100 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$) [133]. Des Weiteren wird eine ausreichende Haftung und Stabilität gegenüber den zum chemischen Polieren verwendeten Materialien (Damaszen Technologie) verlangt. Ferner muss eine ausreichende Stabilität für die nachfolgenden Prozessschritte bestehen (Temperaturstabilität bis mindestens 400 °C). Die Barriere wirkt dabei weder als ein gutes Dielektrikum noch als ein guter Leiter. Zur Unterdrückung der Diffusion des Metalls in das Dielek-

trikum benötigt diese jedoch eine Mindestschichtdicke. Mit zunehmender Integrationsdichte, das heißt abnehmender Breite der Leiterbahnen, müssen dagegen die Höhe-Breite-Dimensionen der Barriere abnehmen [134]. Mögliche Barrierematerialien sind Siliziumnitrid, Siliciumcarbid beziehungsweise Ta, Ti, W und ihre Nitride. Diese können als Einzel- oder auch als Mehrschichten ausgebildet sein (z. B. [135]). Der Stand der Ta-basierten Diffusionsbarrieren wurde sehr ausführlich u. a. von RENE HÜBNER dargestellt [136]. Aktuellste Forschungen richten ihr Augenmerk zunehmend auf organische Verbindungen (siehe z. B. [134]).

4.3.1 Bestimmung der Schichtdickenhomogenität

Je geringer die Schichtdicken der Diffusionsbarrieren, desto größer werden die Anforderungen an die Homogenität der Schichten. Die Bestimmung dieser Schichtdickenhomogenität über die Beschichtungsfläche eines 6" Wafers am Beispiel von Tantalnitrid ist Gegenstand dieses Kapitels. Die TaN-Schichtdicken der untersuchten Proben betragen 10, 20 beziehungsweise 50 nm (siehe Abb. 4-10). Das Substrat besteht aus einem oxidierten Siliciumwafer.

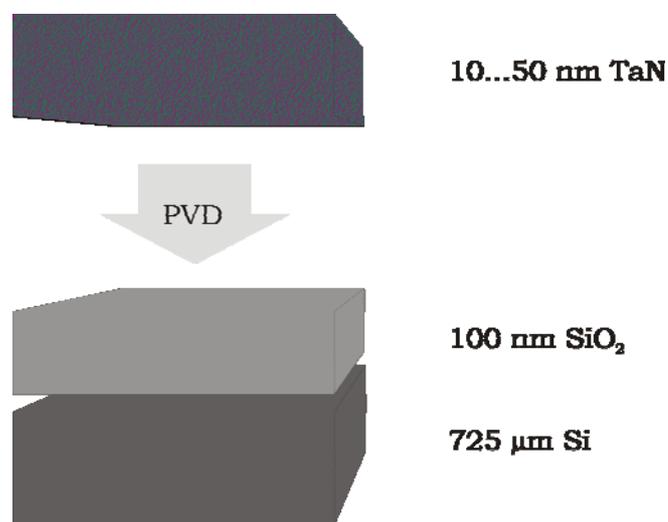


Abb. 4-10: Untersuchte Schichtstapel: 10, 20 beziehungsweise 50 nm TaN auf thermisch oxidiertem Si

Frühere Arbeiten von BAUNACK et al. haben bereits prinzipiell gezeigt, dass die GD-OES vergleichbare Ergebnisse wie die Augerelektronenspektrometrie (AES) bei der Schichtcharakterisierung erzielen kann [137;138]. Die Verwendung der GD-OES für ein Wafermapping der Schichtdicke erfordert indes ein hohes Maß

an Reproduzierbarkeit, wie dies wegen der Kontaminationsanfälligkeit für die GD-OES bisher in der Literatur nicht belegt werden konnte.

Die Herstellung der TaN-Schichten erfolgt mittels Linearem PVD Magnetron Sputtern (engl.: Linear Dynamic Deposition = LDD) in einem TIMARIS System der Firma Singulus Nano Deposition Technologies GmbH auf einem oxidierten Si Substrat (siehe Abb. 4-11).

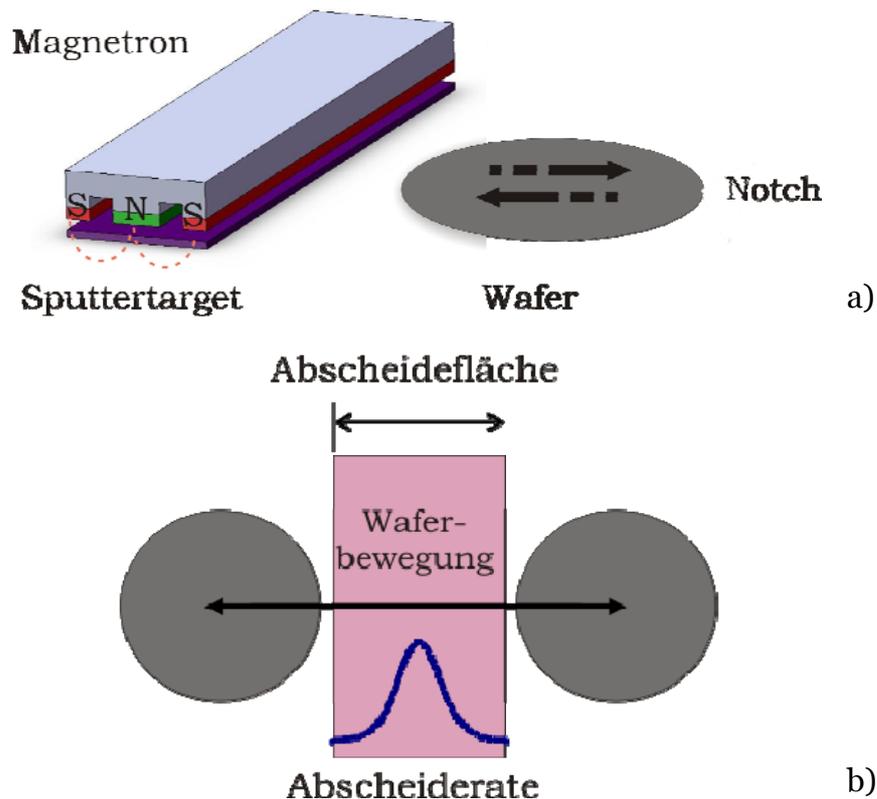


Abb. 4-11: Prinzip der homogenen Abscheidung beim linearen Magnetronsputtern

Der Wafer wird unter dem Ta-Sputtertarget in einer N_2/Ar Atmosphäre hin- und herbewegt. Durch Steuerung der Geschwindigkeit und Anzahl der Bewegungen lässt sich die Schichtdicke exakt einstellen.

Für die GD-OES Messungen wurde wegen der nicht leitenden Oxidschicht (SiO_2) die Hochfrequenzanregung verwendet (Glimmentladungsbedingungen für alle nachfolgenden Messungen: $U_{Anode} = 900 V$ bei $p = 1,4 mbar$). Für die Analyse dieser Proben ist das Vorsputtern mit Silicium dringend nötig. Der positive Effekt wird in einem späteren Zusammenhang noch ausführlicher dargestellt (Abb. 4-20). Das Beispiel eines Tiefenprofils einer 50 nm dünnen TaN-Schicht ist in Abb. 4-12 dargestellt. Die nachzuweisenden Schichten TaN

(Sputterzeit: 0,0 – 0,95 s) und SiO₂ (Sputterzeit: 0,95 – 1,8 s) sowie das Si Substrat lassen sich klar erkennen.

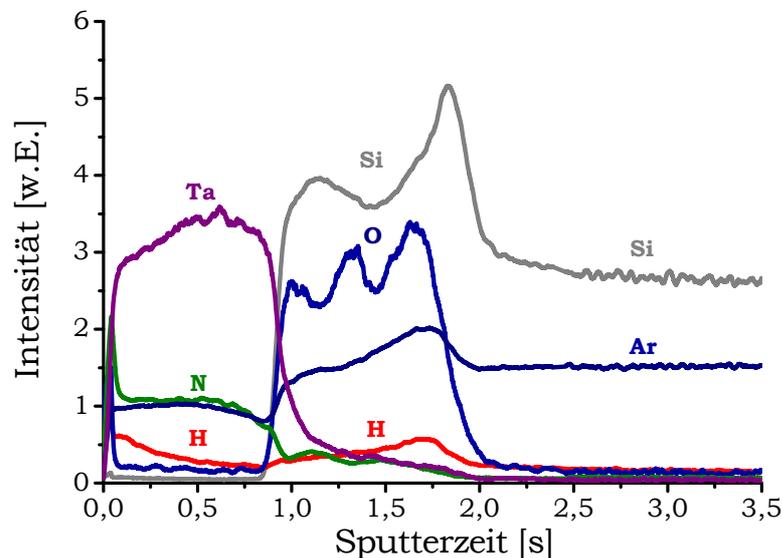


Abb. 4-12: RF-GD-OES Tiefenprofil einer 50 nm dünnen Tantalnitridschicht auf oxidiertem Si Substrat (Glimmentladungsbedingungen: 4 mm, 900 V, 1,4 mbar)

Allerdings gibt es einige erklärungsbedürftige Abweichungen von einem theoretisch zu erwartenden Stufenprofil: (i) Intensitätsprofile von Ta und N sind unterschiedlich (Anfangspeak von N, längeres Ansteigen des Ta-Signals, N-Signal sinkt in der Nähe Grenzfläche zum SiO₂ eher ab), (ii) man beobachtet Ta und N im SiO₂ und (iii) die Intensitäten von Si und O oszillieren innerhalb des Oxids. Solche Oszillationen beobachtet man in der Glimmentladungsspektroskopie stets, wenn eine optisch transparente Schicht geputtert wird. Dies wird durch eine Überlagerung des reflektierten Lichtes am Kraterboden und des reflektierten Lichtes an der Grenzfläche SiO₂/Si im Detektor hervorgerufen, da sich mit zunehmender Sputterzeit die Schichtdicke ändert und sich wegen der Änderung der optischen Weglänge wechselweise die Intensität erhöht oder vermindert (siehe Abb. 4-13). Dieses Phänomen wurde von HOFFMANN et al. bereits früher beschrieben [139].

Man beobachtet Intensitäten von Ta und N beim Sputtern der tiefer gelegenen SiO₂ Schicht während der Sputterzeit von 0,95 – 1,8 s (ii). Dies begründet sich einerseits damit, dass der Krater nicht ideal zylindrisch ist, andererseits – und dies ist wohl hier das Entscheidende – beim Übergang in eine deutlich weniger leitfähige Schicht sich die geometrische Ausprägung des Plasmas leicht ändert,

was zu einem erhöhten Sputterabtrag an der Kraterwand führt. Die unterschiedlichen Verläufe der Ta- und N-Signale (i) werden später noch diskutiert.

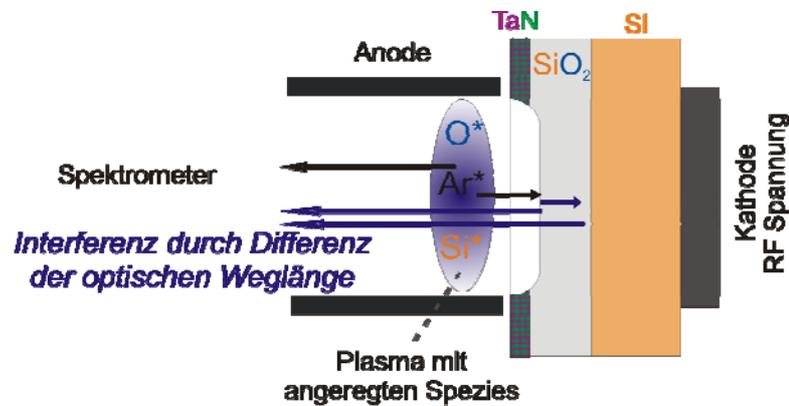


Abb. 4-13: Schematische Ansicht zur Illustration des Interferenzeffektes bei Untersuchungen von transparenten Schichten mittels GD-OES

Für die Auswertung der Schichtdickenhomogenität werden zwei indirekte Verfahren gewählt, da aufgrund fehlender Standards keine Sputterabtragsgeschwindigkeit bekannt ist. Wegen der materialabhängigen aber konstanten Sputterrate ist die Schichtdicke der Sputterzeit proportional.

$$d_{TaN} \sim \Delta t_{TaN} = t_2 - t_1 . \quad (\text{Gl. 4.1})$$

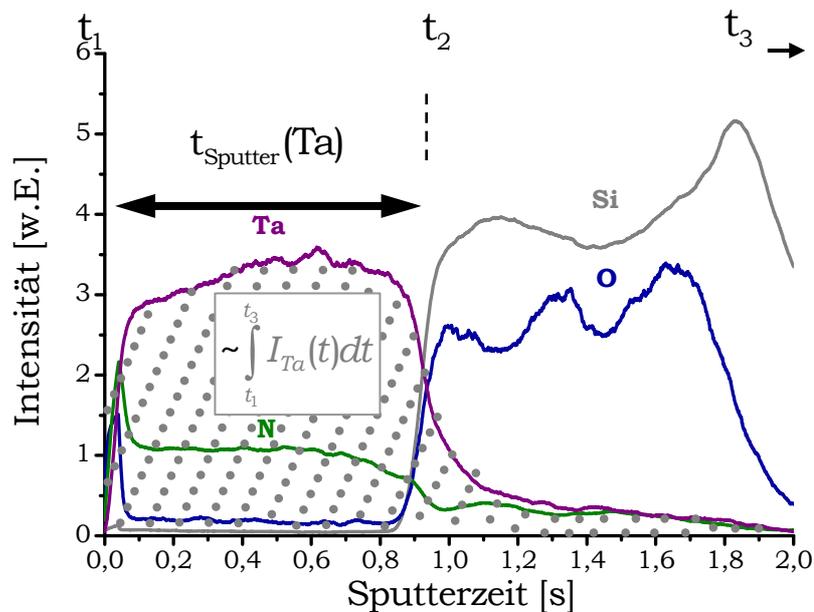


Abb. 4-14: Detaildarstellung von Abb. 4-12: Indirekte Bestimmung der Schichtdickenhomogenität durch die Auswertung der Ta-Sputterzeit beziehungsweise des Ta-Integralwerts (nähere Erläuterung siehe Text)

Die Verteilung der TaN-Sputterzeit (genauer: der Sputterzeit mit $I_{Ta} \geq I_{Ta}^{\max} / 2$) in Abhängigkeit der Position auf dem Wafer entspricht damit auch der Schichtdickenverteilung. Alternativ kann man auch den proportionalen Zusammenhang der Flächen unterhalb der Intensitätsverläufe mit der gesputterten Materialmenge ausnutzen. Denn es gilt:

$$d_{TaN} \sim m(TaN) \sim m(Ta) \sim \int_{t_1}^{t_3} I_{Ta} dt \quad . \quad (Gl. 4.2)$$

Es hat sich gezeigt, dass man mit beiden Verfahren vergleichbare Ergebnisse erhält, sodass der Einfachheit halber die Sputterzeit ausgewertet wurde. Erstellt man ein Mapping gemäß der Abb. 4-15a und wendet die oben beschriebene Vorgehensweise an, erhält man eine Verteilung der Sputterzeit beziehungsweise der Schichtdicke, wie sie in Abb. 4-15b für das Beispiel einer TaN-Schichtdicke von 50 nm gezeigt ist.

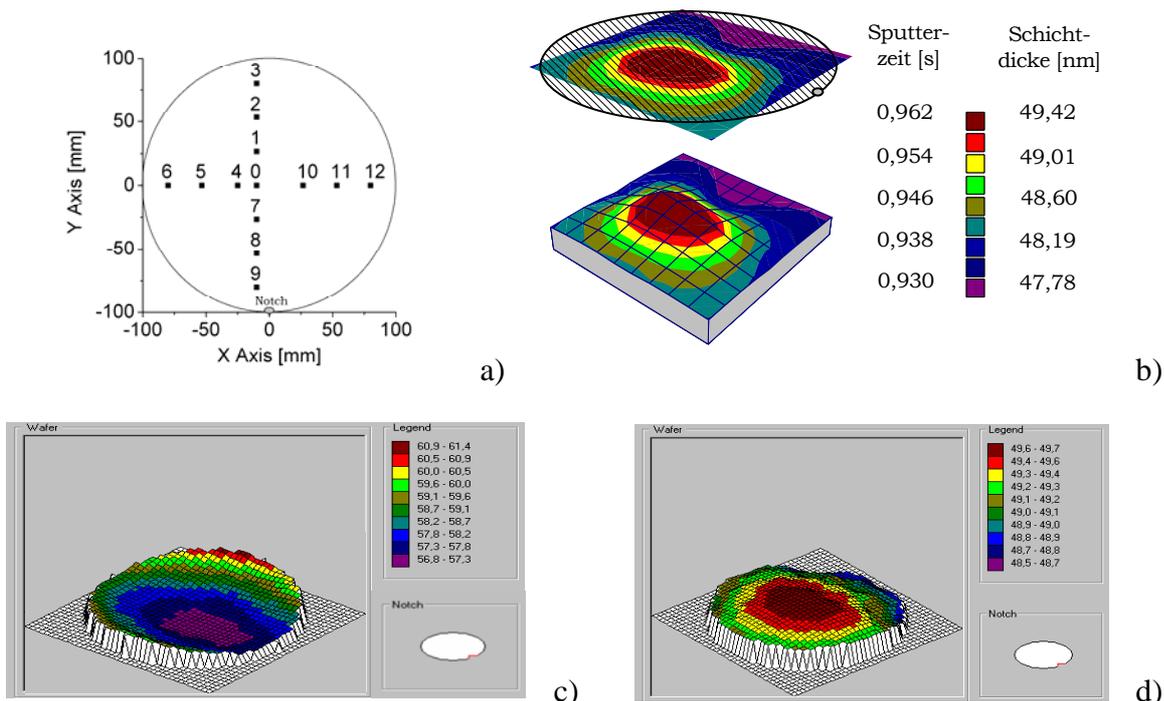


Abb. 4-15: Schichtdickenverteilung (Wafermapping) eines mit 50 nm TaN beschichteten Wafers
 a,b) GDOES: Messpunkte und Ta-Sputterzeit (stark überhöht)
 c) Schichtwiderstandsmessung mit 4PP* (Zahlenwerte in Ω/sq)
 d) Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie* (XRR, nm)

* Die Ergebnisse wurden freundlicherweise vom Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelemente-technologie zur Verfügung gestellt.

Dabei kann man zwei bemerkenswerte Feststellungen treffen: (i) Die Bestimmung der Sputterzeit kann sehr exakt erfolgen. Die Unterschiede der Sputterzeiten am Rand und im Zentrum des Wafers entsprechen einer Schichtdickenvariabilität von maximal einem Nanometer bei einer Schichtdicke von 50 nm! Voraussetzung dafür sind GD-OES Dünnschichtmessungen, die mit hoher Reproduzierbarkeit ausgeführt werden können. Dies ist möglich gewesen, weil u. a. der störende Einfluss der Kontaminationen mit den oben beschriebenen Maßnahmen deutlich reduziert wurde sowie die schnelle Einstellung eines stabilen Plasmas erreicht (Wirkung von leistungsfähiger Generator- und Druckregelung) und gemessen (Signalstabilität) werden konnte. (ii) Die Mappings zeigen eine sehr gute Korrelation mit vorher erfolgten Messungen des elektrischen Schichtwiderstands (vgl. Abb. 4-15c; engl.: 4 point probe = 4PP, Bem.: Der Schichtwiderstand ist indirekt proportional der Schichtdicke.) und den bestimmten Schichtdicken mittels Röntgenreflektometrie (engl.: X-ray reflectometry = XRR). Sehr gut bei allen Methoden zu sehen ist der Abfall der Schichtdicke in der Nähe der Position 12. Bei allen Wafermappings der Schichtdicke stellt man zudem eine Symmetrie bezüglich der X- als auch zur Y-Achse fest (siehe Abb. 4-15). Dies erklärt sich mit der Charakteristik des LDD Magnetronsputters.

Auf die gleiche Art und Weise sind für eine statistisch abgesicherte Homogenitätsbestimmung jeweils zwei Wafer der Schichtdicken 10, 20 beziehungsweise 50 nm TaN-Schichten mit RF-GDOES analysiert worden. Je ein Beispiel für ein Intensitäts-Zeitprofil ist in Abb. 4-16 gezeigt.

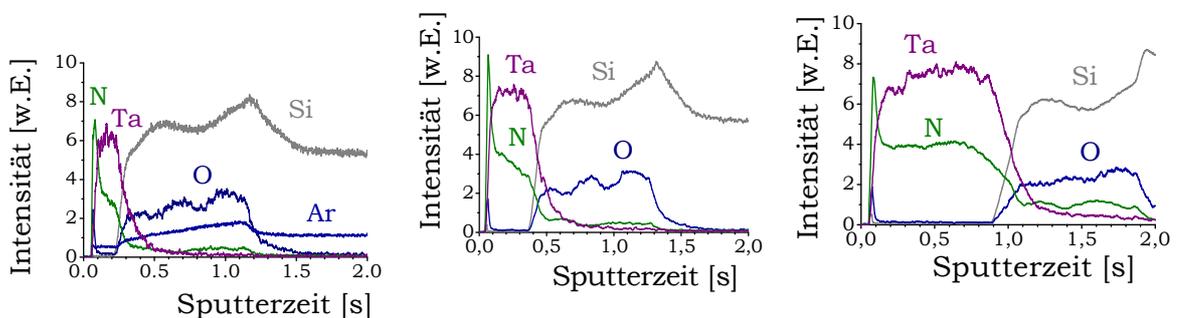


Abb. 4-16: GD-OES Tiefenprofile dünner TaN-Schichten mit unterschiedlicher nomineller Schichtdicke
links: 10 nm mitte: 20 nm rechts: 50 nm

Auch für diese Proben wurden die mittleren Abweichungen MD der Schichtdicken über alle Waferpositionen mit 4PP und XRR untersucht.

$$MD = \frac{1}{N} \sum_j |X - \bar{x}| . \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die mittlere Abweichung MD (Gl.4.3) gibt die mittlere Differenz der Messwerte vom Durchschnitt aller N Messwerte an und wird in der Einheit der Messwerte angegeben. Für Vergleiche mit anderen Untersuchungsverfahren nutzt man die relative mittlere Abweichung RMD :

$$RMD [\%] = \frac{MD}{\bar{x}} . \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Durch die Definition von MD ergibt sich im Falle von normalverteilten Daten folgender Zusammenhang zur Standardabweichung σ :

$$MD = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma . \quad (\text{Gl. 4.5})$$

In Tab. 4-4 sind alle Ergebnisse und relativen mittleren Abweichungen aufgelistet. Die GD-OES Sputterzeiten korrelieren sehr gut mit den ermittelten Schichtdicken und -widerständen der TaN-Schichten. Die mittleren Abweichungen dieser Parameter relativ zur Position auf dem Wafer befinden sich in derselben Größenordnung.

Tab. 4-4: Korrelation der Absolutwerte und der mittleren relativen Abweichungen von der TaN-Schichtdicke mit dem Schichtwiderstand und der Sputterzeit.

Probe	Ermittelte Schichtdicke	Widerstandsmessungen	Sputterzeit
	TEM* /XRR	4 Punktmessungen	GD-OES
TaN_10nm #1	11,5 nm / 11,2 nm ± 0,4 %	371,2 Ω/sq ± 2,6 %	0,23 s ± 2,7 %
#2	11,7 nm / 11,1 nm ± 0,5 %	411,1 Ω/sq ± 1,8 %	0,22 s ± 2,4 %
TaN_20nm #1	22,0 nm / 20,8 nm ± 0,4 %	156,5 Ω/sq ± 1,4 %	0,41 s ± 1,0 %
#2	21,9 nm / 20,8 nm ± 0,3 %	169,9 Ω/sq ± 1,4 %	0,41 s ± 1,3 %
TaN_50nm #1	48,6 nm / 49,9 nm ± 0,4 %	53,4 Ω/sq ± 1,1 %	0,95 s ± 0,8 %
#2	54,0 nm / 49,3 nm ± 0,5 %	58,7 Ω/sq ± 1,5 %	0,96 s ± 0,6 %

Da die Schichtdicke mit 4PP und GD-OES nur indirekt und bei XRR als einer der Simulationsparameter bestimmt wird, erfolgt an Einzelpositionen zur Kontrolle eine direkte Abbildung eines Querschnitts mittels konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (siehe Abb. 4-17). Auffällig ist, dass bis

* Gesamtschichtdicke von TaN einschließlich nativer Oxidschicht

auf eine Ausnahme, gilt: $d_{XRR} \leq d_{TEM}$. Dies ist verständlich, da es bei Querschnittsabbildungen mit dem TEM schwierig ist, die TEM-Labelle perfekt senkrecht rechtwinklig zur Schicht herauszupräparieren.

Im Vergleich aller Methoden gilt scheinbar, dass bei TEM/XRR und 4PP eher eine konstante relative mittlere Abweichung RMD und bei der GD-OES eher eine konstante absolute mittlere Abweichung MD vorliegt. Dies könnte in Zusammenhang mit einem Artefakt stehen, der am Ende dieses Kapitels diskutiert wird.

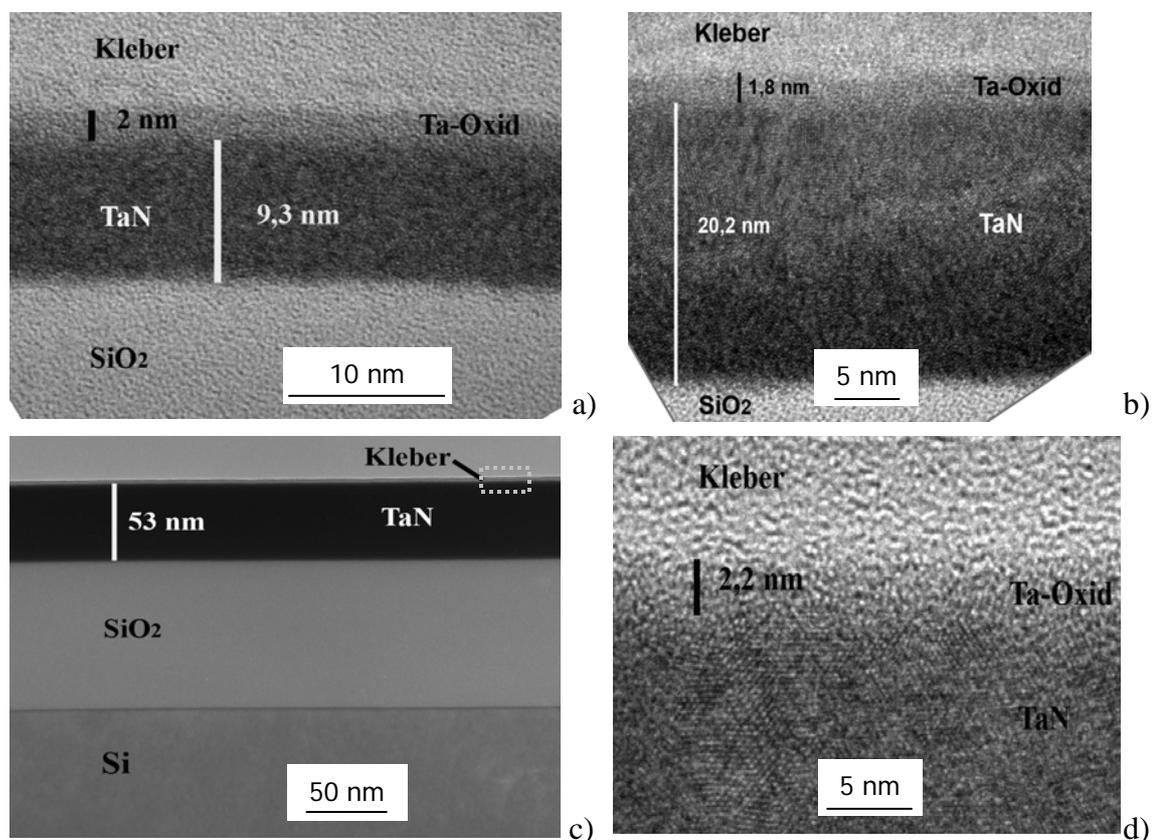


Abb. 4-17: TEM Abbildungen* von TaN-Schichten verschiedener Schichtdicke
a) 10 nm, b) 20 nm, c) 50 nm, d) Vergrößerung aus c)

Die TEM Bilder bestätigen die ermittelten Schichtdicken. Des Weiteren erkennt man bei allen TaN-Schichten ein etwa 2 nm dünnes Oberflächenoxid. Die Bildung verschiedener Tantaloxide (TaO , Ta_2O , Ta_2O_5 und Ta_2O_7) mit Ta_2O_5 als einzige stabile Phase auf TaN bei Kontakt mit Luftatmosphäre berichteten bereits KIM et al. [140]. SUNG und BARD ermittelten eine Dicke der nativen

* TEM Abbildungen vom Fraunhofer Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie

Oxidschicht von Tantal auf 2,5 nm [141]. Die Oxidschicht ist mit der RF-GD-OES ebenfalls eindeutig nachweisbar (siehe Abb. 4-14 und Abb. 4-21).

Für die Bestimmung der Schichtdickenhomogenität mittels GD-OES wurde die indirekte Größe der Ta-Sputterzeit verwendet, da für eine direkte Quantifizierung der Schichtdicke keine geeigneten N-Standards (mit 50 at% N) vorhanden sind. Selbst wenn passende Referenzmaterialien verfügbar wären, müsste man die Dichte von N in einem Festkörper ermitteln (Dichtemodell; [99]) und zudem zeigen, dass die Kalibrierung matrixunabhängig ist.

Derartige Kalibrierproben sollten zur Bestimmung der Sputterrate optimalerweise mehrere μm dick sein. Dagegen ist eine Kalibrierung zur Bestimmung der Konzentrationen mit einer Serie von TaN-Schichtstandards versucht worden. Durch Einstellung unterschiedlicher N_2/Ar Gasflussverhältnisse während der Abscheidung stellen sich verschiedene Ta/N Zusammensetzungen ein (siehe Tab. 4-5). Diese wurden mit einer Kombination von Nuklearer Kernreaktionsanalyse (engl.: nuclear reaction analysis = NRA) und RUTHERFORD-Rückstreuungsspektrometrie (engl.: rutherford back scattering = RBS) bestimmt. Bei der NRA werden einerseits die Wechselwirkung von Deuteronen auf ^{14}N -Atome ausgenutzt. Durch die Detektion der Zerfallsprodukte - Alphateilchen und ^{12}C -Restkern - kann man die relativen Flächendichte von N bestimmen. Andererseits korrelieren die an den schweren Ta-Kernen gestreuten Deuteronen mit der Ta-Flächendichte. Für die Umrechnung der qualitativen Flächendichten in absolute Werte wurde einmalig mit RBS eine TaN-Schicht auf einem Glaskohlensubstrat (kein störendes Si Rauschen im Bereich des N-Signals) quantifiziert.

Tab. 4-5: TaN-Schichtstandards zur Quantifizierung der Konzentrationen der TaN-Schichten

Schichtstandard	Gasfluss [sccm]		Zusammensetzung (NRA/RBS)			
	Ar	N_2	at%		m%	
			Ta	N_2	Ta	N_2
TaN RM 395	145	75	45,6	54,4	91,5	8,5
TaN RM 396	175	45	58,7	41,3	94,8	5,2
TaN RM 397	190	30	69,9	30,1	96,8	3,2
TaN RM 398	130	90	43,5	56,5	90,9	9,1

Trägt man die Ta- und N-Intensitäten von Tiefenprofilen dieser Schichtstandards gegen die nun bekannten Konzentrationen auf, lassen sich auch ohne

Kenntnis der Sputterraten für beide Elemente sinnvolle Kalibrierungsgeraden erstellen (Abb. 4-18 und Abb. 4-19).

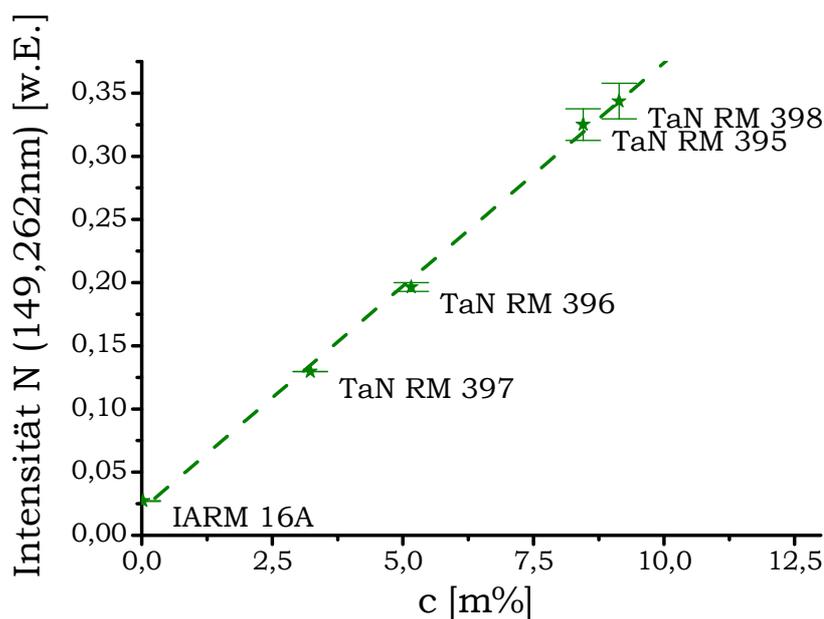


Abb. 4-18: GD-OES N Kalibrierung: Die Intensitäten sind direkt proportional den Konzentrationen. (Niedrigstickstoffprobe: IARM 16A, 20 ppm)

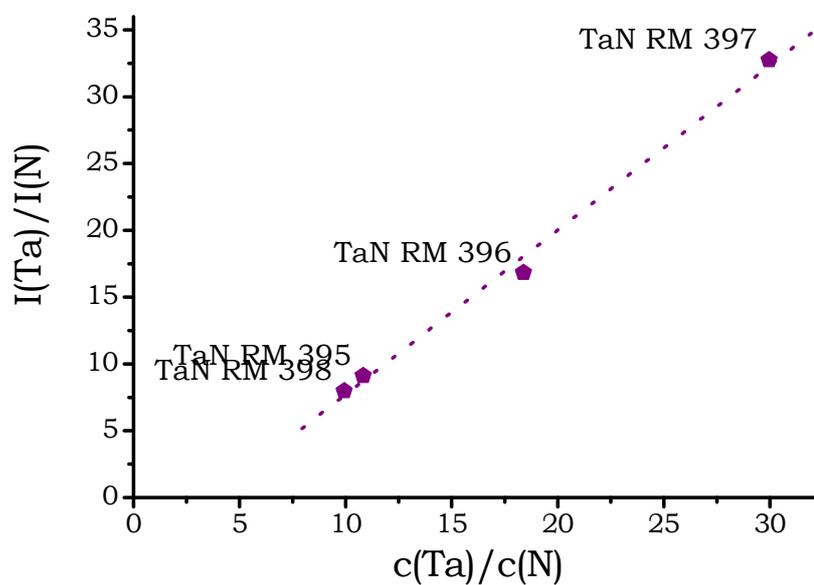


Abb. 4-19: GD-OES Ta/N-Kalibrierung: Die Intensitätsverhältnisse stehen mit den Konzentrationsverhältnissen in einem linearen Zusammenhang.

Die gleiche Art und Weise der ‚erweiterten Kalibrierung mit Schichtstandards‘ wurde für das SiO_2 angewendet. In Abb. 4-20 sind die Quantifizierungen von

zwei Intensitäts-Zeitprofilen in Konzentrations-Zeit-Profile dargestellt. Es wurde die gleiche Probe im Messmodus ohne und mit Si Vorsputtern analysiert. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf die Menge des Wasserstoffs im Plasma und die dadurch hervorgerufenen Einflüsse auf die Intensitäten der Schicht-elemente.

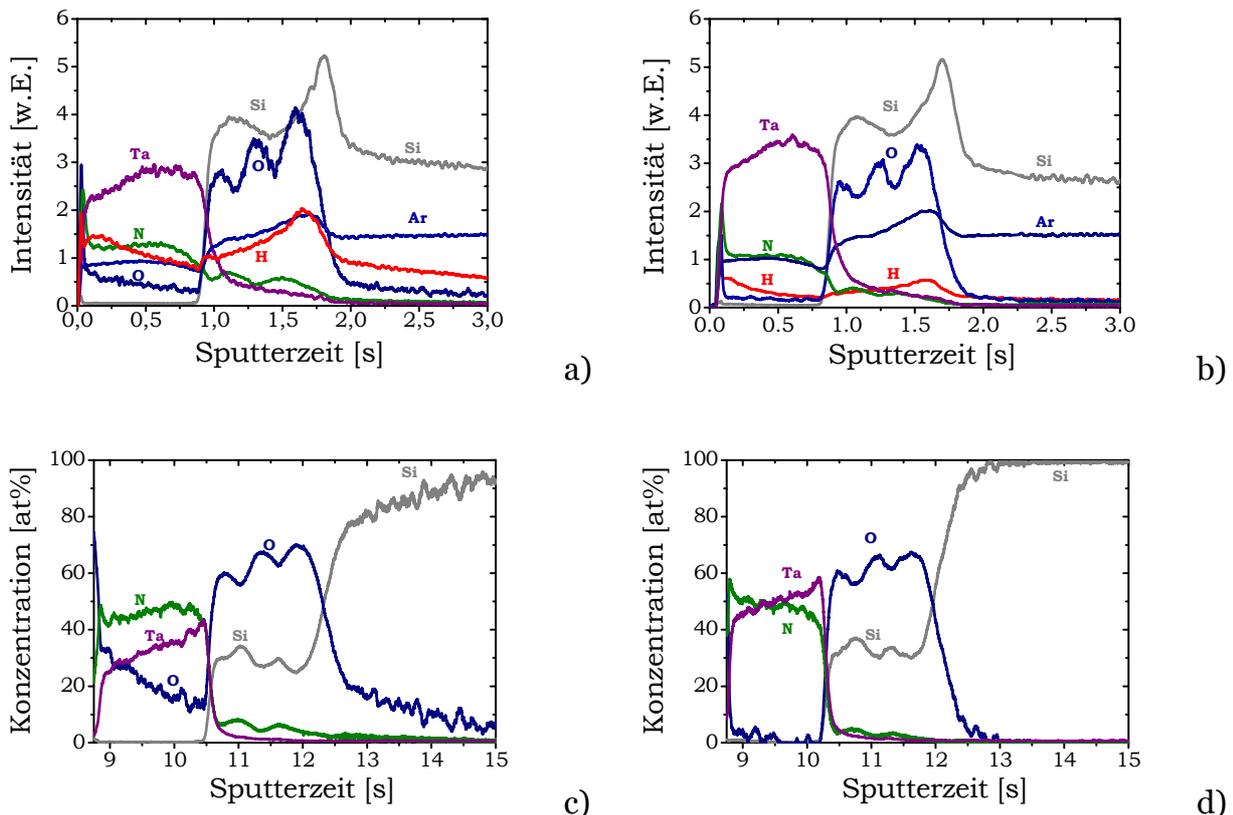


Abb. 4-20: Erhöhter H-Gehalt im Plasma (Kontamination) verändert die Intensitäten von Ta, N und O. Bei einer Quantifizierung würde man entsprechend verfälschte Konzentrationen ermitteln.

- a,c) Standardmessmodus ohne Vorsputtern mit Silicium
- b,d) Verminderter Kontaminationseinfluss durch das Vorsputtern

Man erkennt, dass für die Analyse der maximalen 50 nm dünnen Tantalnitride die Verwendung des Vorsputterns unabdingbar ist. Aus der Abb. 4-20a ist deutlich abzulesen, wie die höhere Intensität an H zu einer Erhöhung der N- und O-Intensitäten beziehungsweise zu einer Verringerung der Ta-Intensität führt. Dadurch erzielt man entsprechend eine Überbestimmung von O und N, sowie eine Unterbestimmung von Ta in der Schicht (Abb. 4-20c). Bei einer Reduzierung der negativ wirkenden Kontaminationen erhält man in etwa die nominelle Zusammensetzung von TaN und SiO₂. Die Oszillationen von Si und O

im SiO_2 sind entsprechend den obigen Ausführungen zum Sputtern optisch transparenter Schichten ein Artefakt.

Wie sind die erhöhten Intensitäten beziehungsweise Konzentrationen von N im oberflächennahen Bereich der TaN-Schichten zu interpretieren?

Schaut man sich den Beginn des obigen GD-OES Tiefenprofils von TaN etwas genauer an (siehe Abb. 4-21), dann beobachtet man deutlich das erhöhte O Signal, hervorgerufen durch die Bildung des Tantaloxids [140]. Im Bereich von 0,0 – 0,05 s Sputterzeit beobachtet man einen Peak von N, der schließlich auf reichlich ein Drittel der maximalen Intensität abfällt. Dagegen zeigt Ta ein stetiges Ansteigen mit einem asymptotischen Charakter. Dieser Verlauf widerspricht dem zu erwartenden Intensitäts-Profil, wenn man ein stöchiometrisches Ta/N-Verhältnis annimmt. Da die Intensität des H-Signals schnell abklingt und man anhand des quasikonstanten Ar Signals auf konstante Entladungsbedingungen schließen kann, muss eine andere Erklärung gesucht werden.

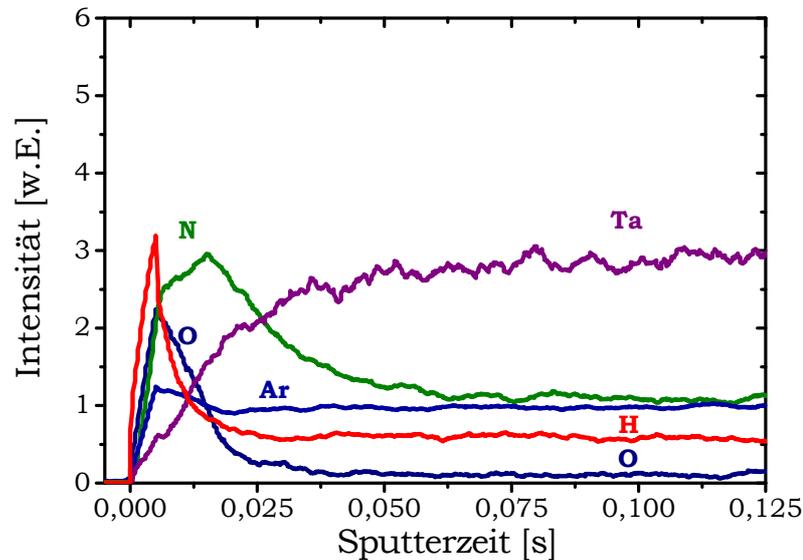


Abb. 4-21: Detailansicht von Abb. 4-20b: O und N zeigen einen anfänglichen Peak, während das Ta-Signal erst später eine konstante Intensität erreicht

Gibt es an der Oberfläche eine Anreicherung an Stickstoff oder gar eine andere Phase? Oder kann man beim System TaN das auch für die Glimmentladungsspektroskopie erwartete, aber bisher nicht beobachtete, Artefakt des *Vorzugs-sputterns* erkennen? Diese Fragen sollen im letzten Teil dieses Anwendungskapitels (siehe Kap. 4.3.2) noch ausführlich diskutiert werden.

Erhöhter N-Anteil in der oberflächennahen Schicht?

Naheliegender wäre auch die Bildung eines Tantaloxynitrids. Dies ist aber relativ unwahrscheinlich, denn SCHÖNBERG berichtet, dass sich verschiedene Tantaloxynitride ausgehend von TaN ($\text{TaN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$, $\text{TaN}_{0,75}\text{O}_{0,25}$, $\text{TaN}_{0,65}\text{O}_{0,35}$ und $\text{TaN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$) erst bei Temperaturen von mehr als 700 °C unter einer Wasserdampf-atmosphäre bilden. Die Abscheidung der TaN-Schichten geschieht allerdings bei Raumtemperatur. Eine etwaige Löslichkeit von N in Ta_2O_5 ist nicht bekannt [142], auch eine über mehrere Stunden erhitzte Probe (< 90°C) unter Feinvakuumeinfluss (< 10^{-4} mbar) zeigt keine Änderung der N-Intensität im GD-OES Tiefenprofil.

Eine Übersicht zu den möglichen TaN-Phasen zeigt das Phasendiagramm von Ta-N in Abb. 4-22. Neben der Strichphase ϵ -TaN [143] existieren noch weitere TaN-Phasen: α - Ta_2N , die Hochtemperaturphasen β - und δ -TaN. Zudem werden noch die hexagonalen Phasen $\text{TaN}_{0,8}$ und $\text{TaN}_{0,9}$ beschrieben [144]. Es wird auch von N-reicheren TaN-Verbindungen, wie Ta_3N_5 , Ta_4N_5 und Ta_5N_6 berichtet [145;146].

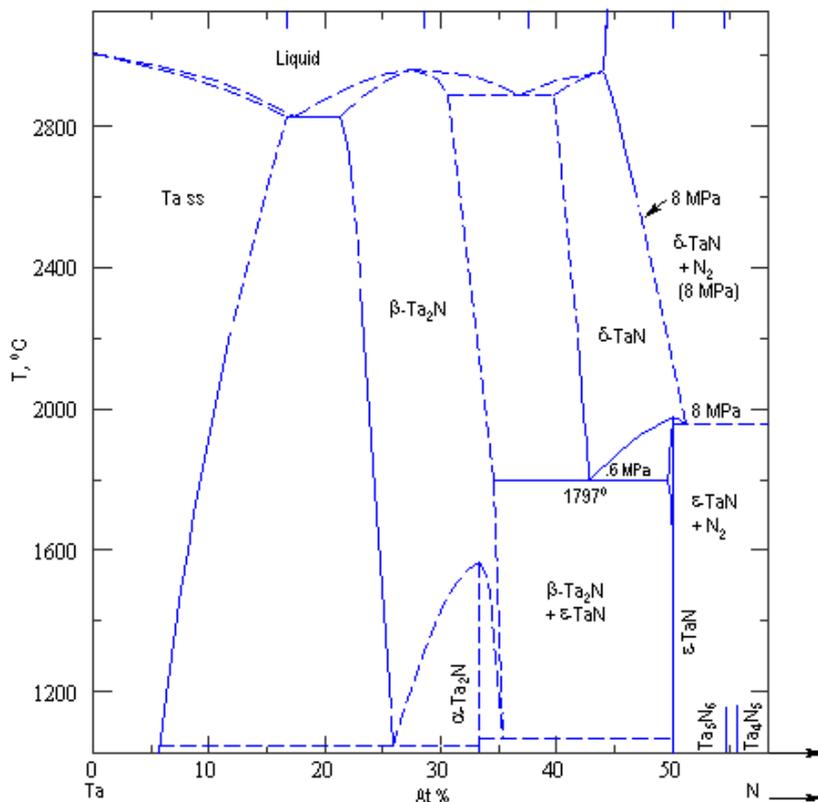


Abb. 4-22: Ta-N-Phasendiagramm (aus [146])

Um zu bestimmen, welche Phasen in den mit der GD-OES untersuchten TaN Proben vorliegen, ist mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Abb. 4-23) eine Phasenanalyse durchgeführt worden. Die Untersuchungsbedingungen sind in Tab. 4-6 aufgelistet.

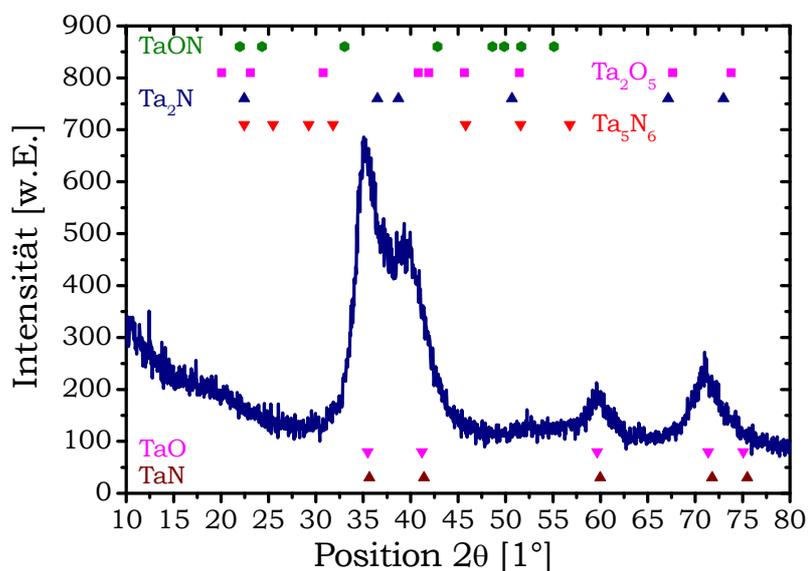


Abb. 4-23: Röntgendiffraktogramm einer 50 nm dicken TaN-Schicht mit den theoretischen Peaklagen verschiedener Tantalverbindungen

Es lässt sich nur eine der Tantalnitridphasen, das kubische ϵ -TaN, nachweisen. Die Peaklagen passen zwar auch für das kubische γ -TaO, dies sollte jedoch nicht in der Schicht enthalten sein – weder die GD-OES noch die anderen analytischen Verfahren geben einen Hinweis auf diese sauerstoffreiche Phase. Zudem wird berichtet, dass von den Oxiden aus thermodynamischer Sicht lediglich das Ta₂O₅ stabil ist [147]. Das mit der GD-OES gefundene Oberflächenoxid von 2 - 3 nm lässt sich mit XRD, auch mit der Methode des streifenden Einfalls aus methodischen Gründen nicht nachweisen. Andere Kollegen finden noch Ta₂N-beziehungsweise Ta₅N₆-Phasen [148], welche anhand des obigen Diffraktogramms für die in dieser Arbeit untersuchten Proben allerdings nicht bestätigt werden konnten.

Tab. 4-6: XRD Messparameter für die Untersuchung von TaN

Röntgendiffraktometer	Bruker D8
Strahlung	Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,154$ nm)
Messprinzip	streifender Einfall $\theta = 4^{\circ} = \text{konstant}$
Messbereich	$2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$
Schrittweite	$\Delta 2\theta = 0,05^{\circ}$
Integrationszeit	150 s/Messpunkt
Probenauslenkung	$\varphi = 30^{\circ}$

Scheinbare N-Anreicherung durch Sputterartefakt?

Da in der oberflächennahen Schicht weder ein hoher Anteil gelösten Stickstoffs noch eine mindestens dreimal so stickstoffreiche Phase wie die der homogenen Schichtzusammensetzung gefunden werden kann, handelt es sich hierbei vielleicht um ein Artefakt der auf einer methodenbedingten Charakteristik beruht. Generell können sputternde Verfahren verschiedene Änderungen der oberflächennahen Zusammensetzung bewirken. Neben dem weiter unten näher beschriebenen Vorzugssputtern gibt es noch andere physikalische und chemische Prozesse, die diesen Änderungen bewirken können: Durchmischen (Mixing), strahlungsinduzierte Diffusion, strahlungsinduzierte GIBBSsche Oberflächensegregation. Mixing tritt bei der vorliegenden Niederdruckentladung nicht auf, da man - z. B. relativ zu SIMS - niedrige Energien und eine große Winkelverteilung der Sputterteilchen verwendet. Oberflächensegregationen kennt man eher von binären metallischen Legierungen.

Vorzugssputtern tritt bei mehrkomponentigen Systemen auf, deren Atome unterschiedliche Massen besitzen und/oder unterschiedlich stark in der Festkörperoberfläche gebunden sind. Ersteres sollte für das System TaN ($A_r^{Ta} = 180,9$; $A_r^N = 14,0$) maßgeblich sein. Die unterschiedliche Impuls- und Energieübertragung führt zu einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit die Oberfläche zu verlassen. Über Vorzugssputtern von Ta₂O₅ und Nb₂O₅ durch Argonionen berichtete zum Beispiel SANZ MARTINEZ [149].

Die Verwendung des Begriffs *Vorzugssputtern* wird in der Literatur nicht einheitlich verwendet, daher erscheint eine klare Begriffserklärung notwendig.

Manche Autoren verwenden für das bevorzugte Abtragen einer Komponente des Targets auch die Begriffe *differenzielles* oder *selektives* Sputtern. Dies führt in jedem Fall zu einer anderen Zusammensetzung der Oberfläche und oberflächennahen Zone gegenüber der des Volumens eines Materials (engl.: altered layer). Andererseits bezeichnen manche Autoren den Zeitraum während der Änderung der Oberflächenzusammensetzung bis zur Ausbildung eines konstanten Zustands als *Vorzugssputtern* [150]. Hier und im Allgemeinen meint man damit bei mehrkomponentigen Systemen das Herausschlagen aus unterschiedlichen Orten der oberen Atomlagen aufgrund unterschiedlicher Teilchenmassen [151]. Demzufolge findet Vorzugssputtern im Gleichgewichtszustand statt, nachdem sich an der Oberfläche eine andere Zusammensetzung eingestellt hat.

Eine sehr gute Einführung über den Zusammenhang zwischen dem Vorzugssputtern und der sich ausbildenden Oberflächenzusammensetzung ist in WERNER und WARMOLTZ [152] dargestellt. Dies soll nachfolgend für das System Ta und N diskutiert werden. Dabei soll die These skizziert werden, dass das hohe N-Signal zu Beginn eines GD-OES Tiefenprofils (\triangleq Anreicherung der N-Atome im Plasma) nicht von einer N-Anreicherung in der Oberflächenschicht, sondern durch ein kurzzeitig verändertes Sputterverhalten bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes des Vorzugssputterns hervorgerufen wird.

Man geht von einer einphasigen Verbindung TaN aus, die in erster Näherung kein kristallorientierungsabhängiges Sputterverhalten zeigt. Die Zusammensetzung im Volumen und der Oberfläche vor dem Sputtern sind stöchiometrisch:

$$c_N^V = c_{Ta}^V = c_{Ta}^O(t=0) = c_N^O(t=0) = 0,5 \quad . \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Der Sputterprozess wird dominiert durch rein ballistische Effekte. Des Weiteren wird angenommen, dass nur einzelne der homogen verteilten Ta- oder N-Atomen, jedoch keine Fragmente Ta_xN_y gesputtert werden. Der Abtrag erfolgt dabei stets von der Oberfläche, unabhängig von der wirklichen Position des Atoms, entweder direkt von der äußersten Atomlage oder von den in den furchenartig tiefer liegenden Atomlagen (siehe Abb. 4-24). Zur Vereinfachung soll ein periodisches, gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen ausgebreitetes Gitter betrachtet werden.

Die partielle Sputterausbeute S_Z der Komponente Z eines mehrkomponentigen Systems ist definiert als die durchschnittliche Anzahl an abgesputterten Atomen

von Z pro einfallendem Ion. Es ist anzunehmen, dass die Komponenten Ta und N aufgrund ihrer unterschiedlichen Atommassen unterschiedliche partielle Sputterausbeuten besitzen:

$$S_N > S_{Ta} \quad . \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Die Komponentensputterausbeute S_Z^c entsprechen der Sputterausbeute, als würde man das reine Element sputtern. Dadurch lassen sich Matrixeffekte ausgleichen. In der Literatur werden sowohl S_Z als auch S_Z^c als partielle Sputterausbeute bezeichnet, daher ist eine klare Definition wichtig. Zwischen der Oberflächenkonzentration c_Z^o und der partiellen Sputterausbeute existiert der folgende triviale lineare Zusammenhang (vgl. [153]):

$$S_N^c \cdot c_N^o = S_N \quad (\text{Gl. 4.8a})$$

beziehungsweise

$$S_{Ta}^c \cdot c_{Ta}^o = S_{Ta} \quad . \quad (\text{Gl. 4.8b})$$

Die Oberflächenkonzentration c_Z^o wird bestimmt durch die partielle Oberflächenbedeckung ϑ_Z . Bezieht man diese auf die gesamte Anzahl an Atomen pro Oberfläche ϑ_0 , kann man die zeitabhängige Konzentration beziehungsweise die partielle Oberflächenbedeckung θ_{Ta} und θ_N beschreiben durch:

$$\theta_{Ta}(t) = c_{Ta}^o(t) = \frac{\vartheta_{Ta}}{\vartheta_0} \quad (\text{Gl. 4.9a})$$

beziehungsweise

$$\theta_N(t) = c_N^o(t) = \frac{\vartheta_N}{\vartheta_0} \quad . \quad (\text{Gl. 4.9b})$$

Zur Vereinfachung nimmt man für die Herleitung der Oberflächenbedeckung an, dass die Atomdurchmesser von Ta und N in erster Näherung gleich sind, d. h. die Gesamtanzahl der Atome ist konstant. Außerdem gilt stets:

$$\theta_{Ta}(t) + \theta_N(t) = 1 \quad . \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Die zeitliche Änderung der Oberflächenbedeckung der N-Atome während des Sputterns lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{d\theta_N(t)}{dt} = -\dot{n}_{Ar} \cdot S_N^c \theta_N(t) + \dot{n}_{Ar} \cdot S_N^c c_N^V \theta_N(t) + \dot{n}_{Ar} \cdot S_{Ta}^c c_N^V \theta_{Ta}(t) . \quad (\text{Gl. 4.11})$$

\dot{n}_{Ar} symbolisiert die Flussdichte der sputternden Ar^+ Ionen (Anzahl, die pro Sekunde auf eine Fläche von einem cm^2 auftrifft). Einerseits werden N-Atome durch das Sputtern entfernt (erste Term). Andererseits nimmt die Anzahl an ‚oberflächlichen‘ N-Atomen zu, wenn darüberliegende Atome entfernt werden, unabhängig davon, ob dies N (zweiter Term) oder Ta-Atome (dritter Term) waren. Unter Verwendung von Gl. 4.10 erhält man als Lösung der Differenzialgleichung:

$$\theta_N(t) = [\theta_N(0) - \theta_N(\infty)]e^{-t/\tau} + \theta_N(\infty) . \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die nötige Sputterzeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes

$$\tau = \frac{\mathcal{G}_0}{\dot{n}_{Ar}} \frac{1}{S_N^c - S_N^c c_{Ta}^V + S_{Ta}^c c_{Ta}^V} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

berechnen. Die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes ist umgekehrt proportional zur Anzahl der sputternden Teilchen pro Zeiteinheit \dot{n}_{Ar} . Man kann zeigen, dass sich die Verhältnisse der Konzentrationen der Oberfläche relativ zum Volumen mit Hilfe der Komponentensputterausbeuten abschätzen lassen (vgl. [153]):

$$\frac{c_N^O(\infty)}{c_{Ta}^O(\infty)} = \frac{\theta_N(\infty)}{\theta_{Ta}(\infty)} = \frac{S_{Ta}^c c_N^V}{S_N^c c_{Ta}^V} . \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Im Gleichgewichtszustand sind die Verhältnisse der Sputterausbeuten indirekt proportional den Bedeckungsgraden. Die Komponente mit der größeren Komponentensputterausbeute ist an der Oberfläche verarmt.

Der Einfluss der unterschiedlich starken Bindungen wurde bisher völlig vernachlässigt. Würde dieser Effekt gegenüber denen der unterschiedlichen Atommassen stärker dominieren, kann man sich das Verhältnis der Komponenten-

sputterausbeuten aus den Atommassen und den Oberflächenbindungsenergien berechnen (nach [154]):

$$\frac{S_{Ta}^c}{S_N^c} = \left(\frac{A_r^N}{A_r^{Ta}} \right)^{2m} \left(\frac{U_N^S}{U_{Ta}^S} \right)^{1-2m}, \quad (\text{Gl. 4.15})$$

wobei typischerweise gilt: $0 \leq m \leq 0,25$. A_r^Z sind die Atommassen und U_Z^S die Oberflächenbindungsenergien der Komponenten Z. In der Realität hat man in der Regel einen Zustand zwischen diesen beiden Fällen.

Beim Sputtern der TaN-Oberfläche während der GD-OES Analyse sollten entsprechend der obigen Darstellung bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes des Sputtervorgangs (\triangleq Stadium des Vorzugssputterns) folgende Phänomene zu erwarten sein. (Die Bildung des nativen Oxides wird in erster Näherung vernachlässigt.) Vor dem Beginn des Sputterprozesses entspricht die Oberflächenzusammensetzung derjenigen im Volumen. Ab dem Zünden des Plasmas wird die TaN-Oberfläche mit Ar^+ Ionen und Atomen bombardiert (siehe Abb. 4-24a; das Eigensputtern durch Atome der Probe soll hier zur Vereinfachung vernachlässigt werden). Nun werden wegen der geringeren Atommasse mehr N- als Ta-Atome aus der Oberfläche herausgeschlagen ($n_N/n_{Ta} > 1$). Dadurch nimmt der Bedeckungsgrad beziehungsweise die Oberflächenkonzentration von Ta zu (siehe Abb. 4-24b).

Mit zunehmender Sputterzeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein (siehe Abbn 4-25 und 4-26). Gleichwohl die Bedeckungsgrade recht unterschiedlich sind, werden, eine stöchiometrische Zusammensetzung von TaN vorausgesetzt, gleichviel Atome N wie Ta ins Plasmagebiet übertragen (Abb. 4-24e,f). Dieser quasistationäre Zustand entspricht gerade dem Phänomen des Vorzugssputterns. Dies ist durch das Gleichgewicht

$$\frac{n_N}{n_{Ta}} = \frac{c_{Ta}^V}{c_N^V} \quad (\text{Gl. 4.16})$$

charakterisiert.

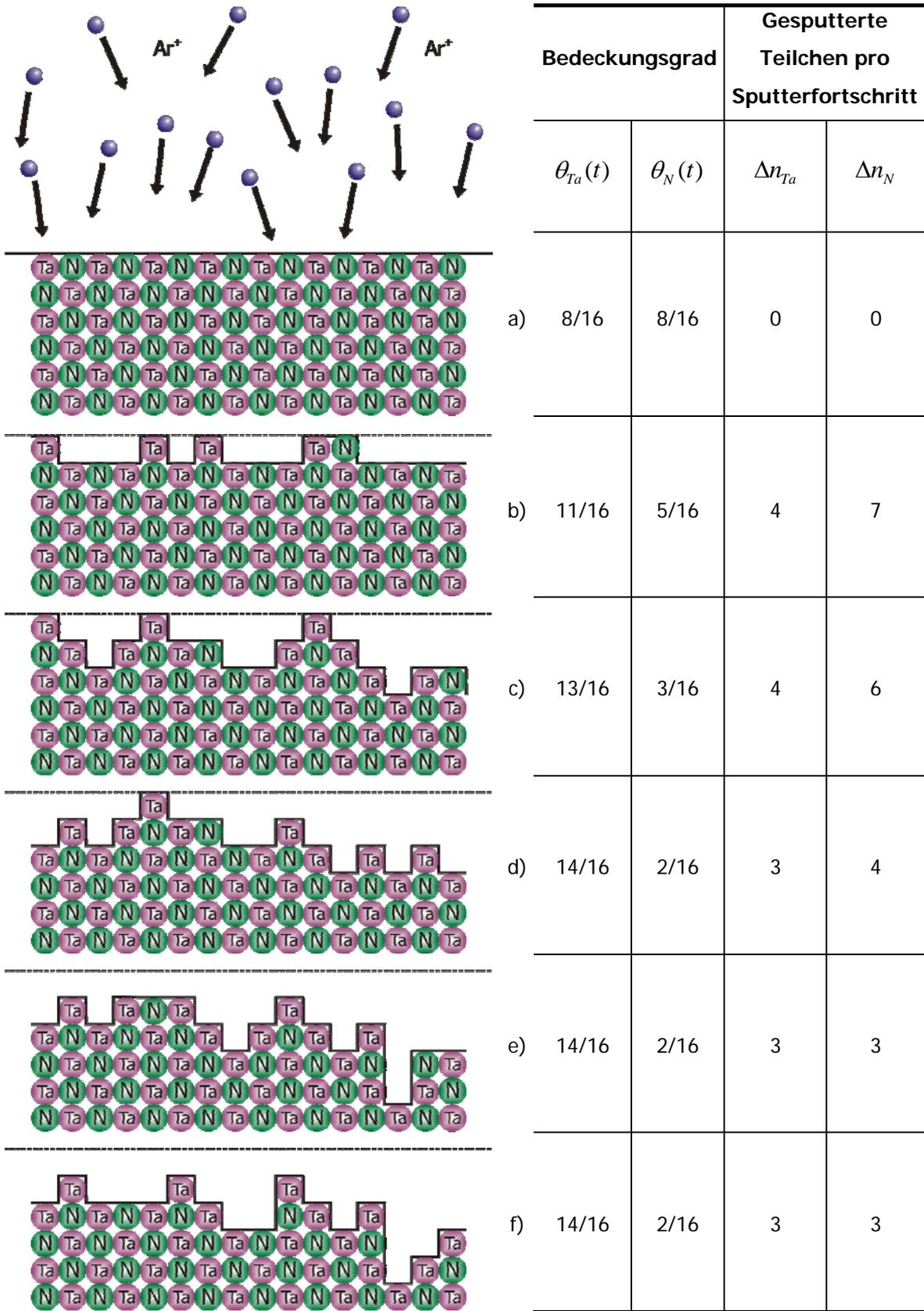


Abb. 4-24: Schematische Darstellung der sukzessiven topographischen Entwicklung einer TaN-Schichtoberfläche unter Ar^+ Beschuss (aus Platzgründen nur in Abb. 4-24a dargestellt)

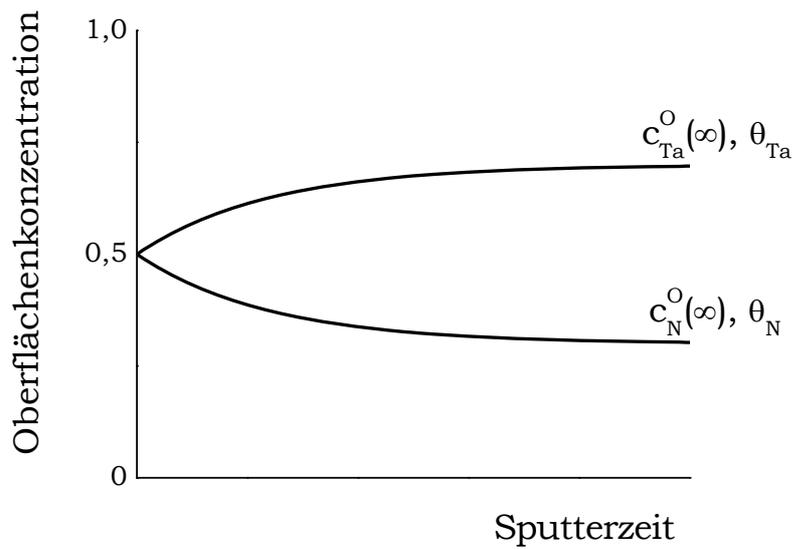


Abb. 4-25: Zeitliche Änderung der Oberflächenkonzentration und des Bedeckungsgrades einer TaN-Oberfläche während des Sputterns (schematische Darstellung)

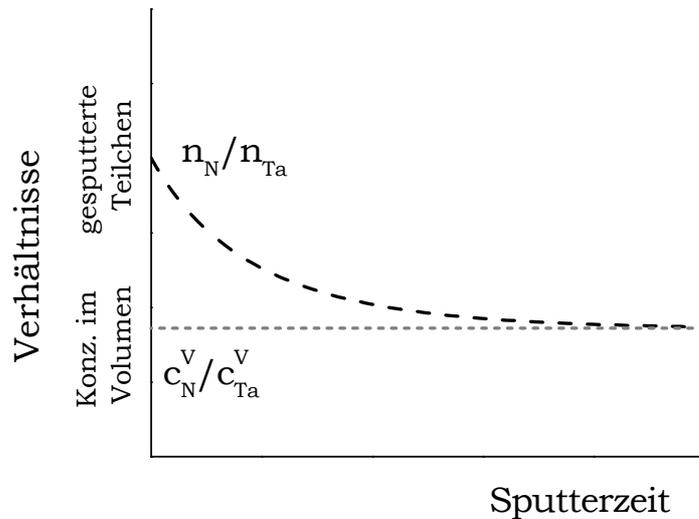


Abb. 4-26: Die Verhältnisse der abgesputterten Teilchen nähern sich mit der Zeit einem Gleichgewicht, dem Zustand des Vorzugssputterns, an. Wegen dem Massenerhaltungssatz muss dieses der Zusammensetzung des Volumens entsprechen, auch wenn die Teilchen aus unterschiedlichen Tiefen stammen.

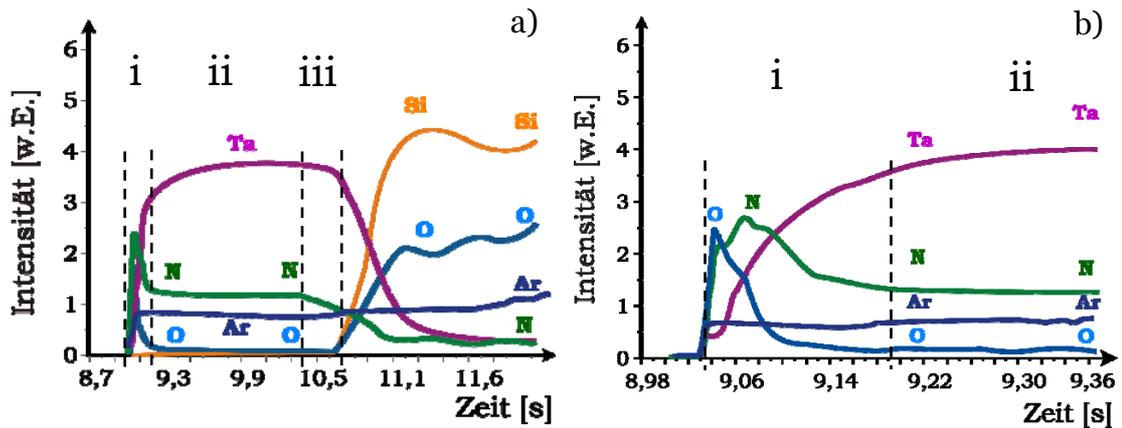


Abb. 4-27: Argumente für das Auftreten von Vorzugssputtern bei TaN
 a) gesamtes Tiefenprofil
 b) Detailausschnitt von a)

In Abb. 4-27 sind alle Argumente, die für ein Vorzugssputtern im Falle des TaN sprechen, schematisch veranschaulicht. (i) Erhöhtes N-Signal zu Beginn der Messung wegen einem effektiveren Energietransfer, entsprechend verringerte Ta-Intensität, (ii) Phase des Vorzugssputterns: Gleichgewichtskonzentration an Ta und N im Plasma, gleichwohl Ta an der Oberfläche angereichert ist. Beobachtet man das Signalverhalten von Ta und N beim Erreichen der Grenzfläche zum SiO₂, kann man ein weiteres gewichtiges Argument für das Vorzugssputtern ableiten: (iii) das N-Signal nimmt eher ab als das Ta-Signal. Dies ist zu erwarten, wenn N wirklich aus einem tiefer liegenden Oberflächenbereich heraus gesputtert wird als Ta.

4.3.2 Simulation des Vorzugssputterns mit TRIDYN

Die Möglichkeit eines Vorzugssputterns und die Tiefe der Oberflächenzone mit veränderter Oberflächenzusammensetzung ist mit atomistischer Simulation untersucht worden. Das verwendete Programm TRIDYN wurde von WOLFHARD MÖLLER entwickelt [155], um die dynamische Änderung von Schichtdicken und Schichtzusammensetzung von multikomponentigen Targets unter der Einwirkung von Ionenstrahlen zu simulieren. Für ausführlichere Informationen zur Beschreibung des Programms wird auf MÖLLER et al. [156] verwiesen. Neben dem Sputterprozess kann auch eine Implantation oder eine ionenassistierte Abscheidung untersucht werden. Dabei werden nur ballistische Effekte berücksichtigt, d. h. man geht von einer amorphen Schicht aus; es können keine kristallrichtungsabhängigen Effekte nachgestellt werden. Es werden auch keine

Diffusions- und Segregationseffekte berücksichtigt. Dabei können bis zu vier Komponenten im Ionenstrahl als auch im Target beziehungsweise der Schicht berücksichtigt werden. ECKSTEIN und BIRSACK veröffentlichten grundlegende Simulationen zu den Teilaspekten des Sputterns (totale und partielle Sputterausbeuten, Oberflächenzusammensetzung bei stationären Bedingungen, Einfluss der Winkel- und Energieverteilung der sputternden Teilchen, sowie die Austrittstiefe der gesputterten Partikel) am Beispiel von zweikomponentigen Targets, wie zum Beispiel TaC, WC, TiC, TiD₂ [157]. Simulationen zum Vorzugssputtern mit TRIDYN von PLANK und ECKSTEIN erbringen am Beispiel von Carbiden übereinstimmende Ergebnisse mit experimentellen Untersuchungen [158].

Im Rahmen dieser Arbeit kommt TRIDYN zum Einsatz, um die Interpretation des erhöhten N-Signals zu Beginn jeder GD-OES Untersuchung von TaN-Schichten als ein notwendiger, dem Vorzugssputtern vorlaufender, Effekt zu untermauern oder zu widerlegen. Dabei wird von einer homogenen TaN-Schicht mit stöchiometrischer Zusammensetzung ausgegangen. Die sputternden Argon Ionen weisen in der Realität Verteilungen der Energie und der Einfallsrichtung auf. Für die Simulation wird die Winkelverteilung durch zwei scheinbar verschiedene Komponenten (Ar⁺ Ionen mit zwei verschiedenen Einfallswinkeln: 2/3 im Winkel von 0°; restliche Ionen: 30° zur Probennormale) repräsentiert. Entsprechend den leicht unterschiedlichen Angaben in der Literatur wurden zwei Simulationen mit einer Teilchenenergie von 50 beziehungsweise 75 eV durchgeführt (Abb. 4-28). Je kleiner die Teilchenenergie der sputternden Argon Ionen, desto größer ist die Zone der oberflächlichen Anreicherungen an Ta, da in dem Fall der Unterschied der beiden verschiedenen Austrittsarbeiten der gesputterten Atome N und Ta relativ zur Energie des Sputterteilchens größer ist. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Befunden hängt maßgeblich von der Wahl der richtigen Eingangsparameter ab. Die Dosis der Sputterteilchen kann aus dem gemessenen Strom während einer Messung berechnet werden.

$$D = \frac{4 \cdot I \cdot t}{e \cdot \pi \cdot d_{Anode}^2} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

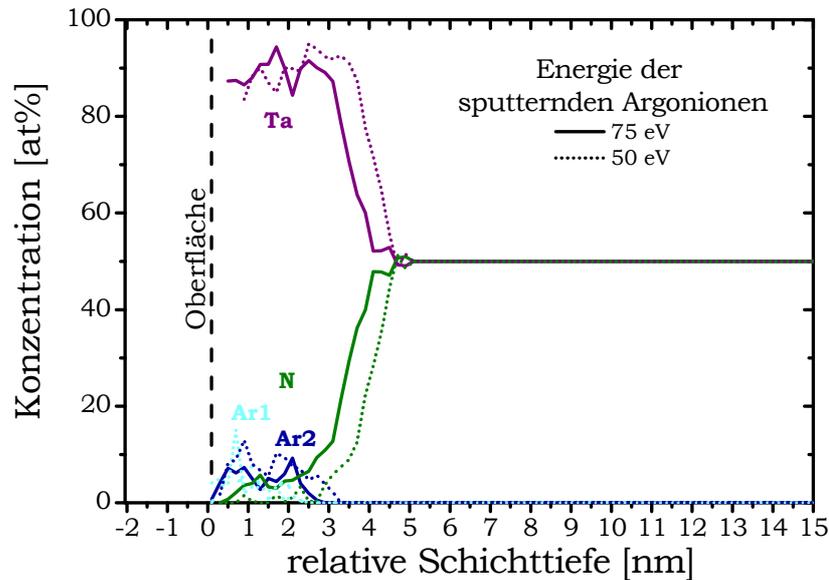


Abb. 4-28: Konzentrationsverteilung im quasistationären Zustand als Ergebnis der TRIDYN Simulation der TaN-Oberflächenschicht. Während des Vorzugsputtern wird Ta bevorzugt von der Oberfläche und N eher aus der oberflächennahen Schicht (bis in 4 nm Tiefe) gesputtert (verwendete Simulationsparameter, siehe Text).

Das Sputtern einer ca. 50 nm dünnen TaN-Schicht dauert 1,5 s bei einem Strom $i = 15$ mA. Daraus ergibt sich eine vorläufige Dosis der sputternden Teilchen.

$$D_{Ionen} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 4}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \pi \cdot 0,4^2} \cdot \frac{As}{As \cdot cm^2} = 1,12 \cdot 10^{18} cm^{-2} \quad (Gl. 4.18)$$

In diesem Fall geht man davon aus, dass nur die Ionen am Sputterprozess teilnehmen. In Wirklichkeit existieren im Plasma allerdings noch etliche Atome, die nach einem erfolgten Ladungstransfer zwar neutral sind, allerdings noch hinreichend hohe kinetische Energie besitzen, um zum Sputterabtrag beizutragen. Das Verhältnis der sputternden Ionen und Atomen ist nicht genau bekannt.

Da es sich immer um Ta-N oder N-Ta Bindungen handelt, habe ich für beide die gleichen Bindungsenergien angesetzt.

Tab. 4-7: Inputparameter für die Simulation des Sputterns von TaN mit TRIDYN

Werte aus [159;160]	Strahl- Schicht-		
	komponente		
Element	Ar	Ta	N
Atommasse [amu]	39,95	180,95	14,01
Energie [eV]	50/75	50/75	
Probennormale zum Ionenstrahl [°]	0	30	
Anteil [at%]	67	33	50
Atomvolumen [Å ³]	40,19	18,03	5,60
(Volumen-) Bindungsenergie [eV]	0,10	6,35	6,35
Oberflächenbindungsenergie [†] [eV]	0,01	3,0	3,0
Pseudopartikel	5000		

Eine weitere Randbedingung ist die Begrenzung des maximalen Anteils von Ar-Ionen ($Ar_1 \triangleq 0^\circ$, $Ar_2 \triangleq 30^\circ$ zur Probennormalen) in der Probenoberfläche infolge von Implantation auf nicht mehr als 5 % (vgl. Abb. 4-28).

Mit der Dosis D_{Ionen} und $E_0 = 75$ eV beträgt die simulierte gesputterte Tiefe nur 14,4 nm. Unter der Voraussetzung, dass die anderen Parameter korrekt angenommen worden, kann man durch Verhältnissbildung der realen und simulierten Tiefe die wirkliche Dosis abschätzen.

$$D_{gesamt} = D_{Ionen} \frac{50 \text{ nm}}{14,4 \text{ nm}} = 389 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 4.18a})$$

In Gl. 4.18a ist dabei noch nicht berücksichtigt, dass gesputtertes Material in der Umgebung, einschließlich dem Krater wieder deponiert wird; dies soll für diese Abschätzung vernachlässigt werden.

Ein Ergebnis aller TRIDYN Simulationen - eine oberflächliche Anreicherung an Ta mit einer Ausdehnung zwischen 1 bis 4 nm (für letzteren Wert vgl. Abb. 4-28) bereits nach kürzester Sputterzeit - stimmt gut mit den Experimenten überein.

Die Ergebnisse von Simulationen sind stets kritisch auf ihre Richtigkeit zu hinterfragen. Der Algorithmus erzeugt in jedem Fall eine Lösung. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Realzuständen hängt maßgeblich von der Wahl der richtigen Parameter ab. Während einige Konstanten sehr gut

[†] Die Bindungsenergie errechnet sich aus der Sublimationsenergie. Es wurde ein mittlerer Wert der TaN-Phasen verwendet.

bekannt sind (z. B. Atommasse), kann man andere Parameter nur grob abschätzen (z. B. Atomvolumen von N in TaN) oder sind gar nicht bekannt (Oberflächenbindungsenergien). Die Unsicherheiten für die hier vorgestellten Simulationen sind besonders bei den Bindungsenergien und der exakten Dosis der sputternden Teilchen zu sehen. Letzteren müsste man richtigerweise eine Energieverteilung zuordnen. Wie dargestellt, ermittelt die TRIDYN Simulation die Konzentrationsänderung des oberflächennahen Bereichs. Die daraus resultierenden Änderungen der Oberflächenbindungsverhältnisse von Ta beziehungsweise N bleiben unberücksichtigt.

Ein Ausweg bietet die Variation der kritischen Größen und Quantifizierung des Einflusses der einzelnen Parameter. Im Ergebnis dessen ist festzustellen, dass das Phänomen des Vorzugssputtern bei allen Simulationen beobachtet wird. Die geometrische Ausdehnung der oberflächennahen Zone mit abweichender Stöchiometrie bei den durchgeführten Simulationen unter Variation der unbekannt Parameter 1 bis 4 nm. Daher werden die Ergebnisse der TRIDYN Simulationen als ein starkes hinreichendes Argument für die Existenz eines Vorzugssputterns gewertet. Gleichwohl müssen hierfür weitere Untersuchungen erfolgen. Erste eigene Arbeiten mit 15 nm dünnen FeSi₂ und FeNi Schichten zeigen entsprechend der unterschiedlichen Differenz der Atommassen unterschiedliche Intensitäts-Zeit-Verläufe, die auf ein unterschiedlich starkes Vorzugssputtern hinweisen.

Eine Verifizierung bzw. Falsifizierung der zuvor formulierten These soll ein Vergleich mit zwei weiteren sputternden Analyseverfahren bringen: Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS (engl.:X-ray photo electron spectroscopy) und Augerelektronenspektrometrie (AES).

4.3.3 Analyse mit XPS

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Ein Festkörper, der mit Photonen der Energie E_{photon} bestrahlt wird, setzt Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} frei.

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{photon}} - E_B - \Phi \quad . \quad (\text{Gl. 4.19})$$

Die Bindungsenergie E_B und die Austrittsarbeit Φ des Probenmaterials sind charakteristische, material- beziehungsweise oberflächenspezifische Größen.

Über diese Gleichung können bei bekannter Photonenenergie und gemessener Elektronenenergie Aussagen über die Bindungsverhältnisse der Elektronen in dem untersuchten Material gemacht werden. Stellt man den Analysator (meist ein Halbkugelanalysator) über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen so ein, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren können, kann man die Bindungsenergie des Elektrons bestimmen. Im Ergebnis erhält man ein Spektrum, bei dem die Intensität (Zählrate) über der kinetischen Energie der Photoelektronen aufgetragen wird. Für weiterführende Informationen wird auf die Monografie von GRASSERBAUER verwiesen [161].

Die XPS-Analyse wurde mit einem PHI Quantum 2000 durchgeführt. Für die Anregung der Photoelektronen wird monochromatische Al-K α Strahlung (1486,6 eV) genutzt. Typische verwendete Messparameter für Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse sind in Tab. 4-8 aufgelistet.

Tab. 4-8: XPS-Messparameter zur Untersuchung von TaN

Oberflächenanalyse (XPS)	Sputterbedingungen
Al-K α (1486,6 eV)	Ar ⁺ Ionen
E _p = 15 keV (LaB ₆ Kathode)	E _p = 1,0 keV
Spotdurchmesser D = 100 μ m	
E _{pass} = 23,5 eV	Rasterfläche: 3,0 x 3,0 mm ²
Schrittweite = 0,2 eV/Step	Probennormale zum Ionenstrahl = 45°
N1s Peakseparation vom Ta4p _{3/2} -Peak (397,5 eV)	
Ta4f-Peak (22,5 eV)	

Für die Bestimmung von Stickstoff wurde eine N_{1s}-Peakseparation vom Ta4p_{3/2}-Peak (397,5 eV) vorgenommen. Zur Quantifizierung werden für Tantal der Ta_{4f}-Peak (22,5 eV), für Sauerstoff der O_{1s}-Peak und für Silicium der Si_{2p}-Peak verwendet. Dabei wird jeweils eine Untergrundbewertung nach SHIRLEY [162] vorgenommen.

Zur Aufnahme eines Tiefenprofils wird wechselweise mit der Röntgensonde analysiert und mit einem Ionenstrahl in die Tiefe gesputtert, sodass man genau genommen ein stufenartiges Tiefenprofil bestimmt (Abb. 4-29).

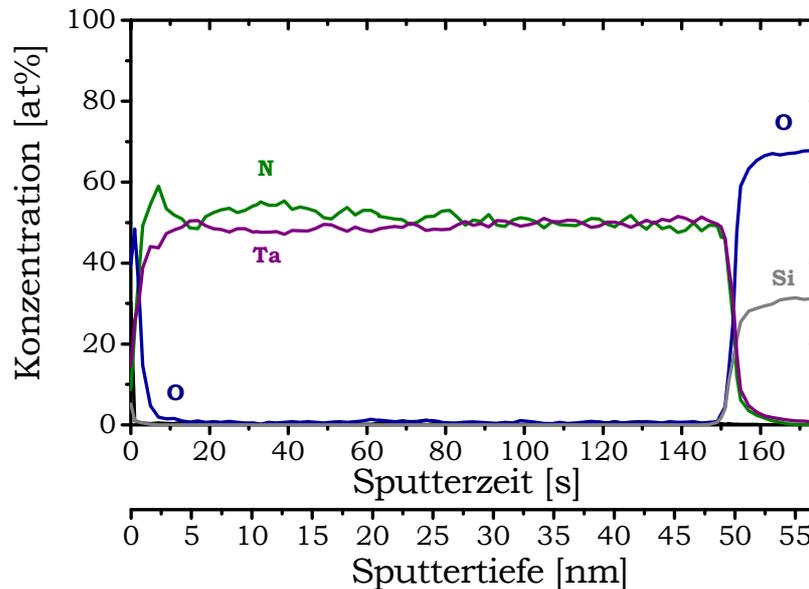


Abb. 4-29: Quantifiziertes XPS-Sputterstufenprofil einer 50 nm dünnen TaN-Schicht; es zeigt sich ebenfalls eine geringe N-Anreicherung an der Oberfläche

Man erkennt deutlich das etwa 2 nm dünne Oberflächenoxid und eine Anreicherung des Stickstoffs um maximal 10 % an der Oberfläche, die im Vergleich zu GD-OES deutlich geringer ausgeprägt ist. Bis zur Grenzfläche haben beide, das Ta- und N-Signal, einen ähnlichen Verlauf.

4.3.4 Analyse mit AES

Mit der Augerelektronenspektroskopie (AES) kann man ausgezeichnet die atomare Zusammensetzung von Oberflächen bestimmen. Bestrahlt man eine Probe mit Elektronen deren kinetische Energie zwischen 1 und 10 keV beträgt, kann man ein Elektron aus einer der inneren Schalen herauslösen (Ionisationsprozess). Der frei gewordene Platz wird aufgrund seiner niedrigen energetischen Lage durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau wieder belegt (Relaxationsprozess). Die dabei frei werdende Energie muss aber nicht in jedem Fall durch Emission eines Photons abgeführt werden, sondern kann auch auf ein anderes Elektron übertragen werden, dass das Atom als Auger Elektron verlässt (AUGER Effekt, [163]). Die kinetische Energie des Auger Elektrons ist dabei nur von den Energieniveaus, die an dem Auger Prozess beteiligt sind, bestimmt und nicht durch die Energie der eingestrahlteten Elektronen.

Wegen der mit zunehmender Ordnungszahl größer werdenden Ausbeute für Röntgenphotonen nimmt die Emission von Augerelektronen gegenüber Röntgenquanten für schwerere Elemente deutlich ab. Die Augerelektronenspektroskopie (AES) ist wegen der geringen Energie der austretenden Elektronen eine sehr oberflächenspezifische Methode.

Die AES Untersuchungen erfolgten mit der Mikrosonde PHI 660. Die experimentellen Bedingungen während den Untersuchungen der TaN-Schichten sind in Tab. 4-9 dargestellt.

Tab. 4-9: AES Messparameter zur Untersuchung von TaN

Oberflächenanalyse (AES)	Sputterbedingungen
$E_p = 10 \text{ keV}$	Ar ⁺ Ionen
$i = 100 \text{ nA}$	$E_p = 1,5 \text{ keV}$
Messfläche: 100x100 μm^2	Rasterfläche: 3 x 3 mm^2
Probennormale zum Elektronenstrahl: 30°	Probennormale zum Ionenstrahl: 60°
$p = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$	$p = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$
	Sputterabtrag in SiO ₂ ca. 2.8 nm/min

Je nach Bindungszustand kommt es zu Verschiebungen der Peaklage innerhalb eines charakteristischen Übergangs (siehe Tab. 4-10).

Tab. 4-10: Entsprechend den zur AES Analyse verwendeten Übergängen kann man Rückschlüsse auf den Bindungszustand ziehen

Element	Übergang	Energie [eV]	Form
N	N(K-VV)	384	
O	O(K-VV)	505...515	je nach Oxid
Si	Si(L-VV)	83	Si-Oxid
		95	Element
Ta	Ta(N ₄ -N ₆₇ N ₇)	179	Ta-Oxid
		182	Ta-Nitrid

Die Peakformen der Elemente wurden mittels Faktorenanalyse ausgewertet. Für die Quantifizierung der AES Tiefenprofile wurden diese mit Messungen an Referenzproben verglichen.

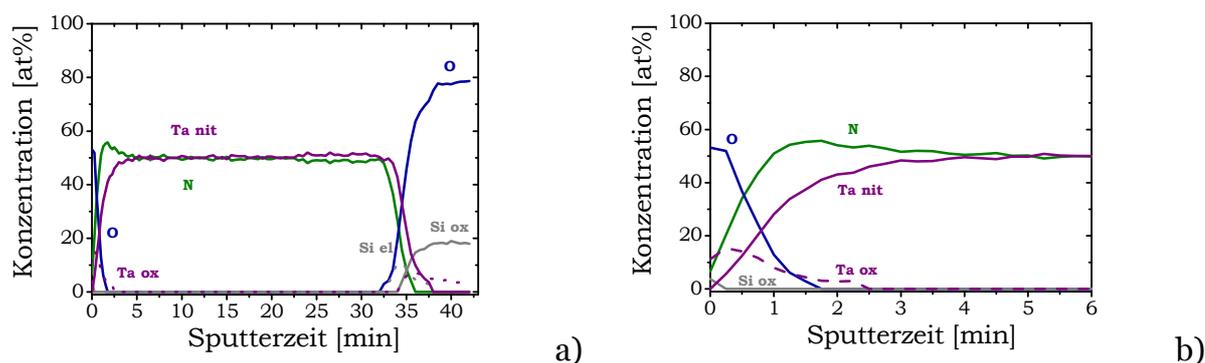


Abb. 4-30: AES Konzentrations-Tiefenprofile

- a) gesamte Schicht
b) Ausschnitt des AES Tiefenprofils an der Oberfläche

Die Ergebnisse der AES Messung sind denen der XPS-Untersuchung sehr ähnlich. Zuerst findet man wieder das native Oxid (Ta_2O_5). Die Bildung eines Tantaloxynitrids TaO_xN_y , welches von anderen Autoren beschrieben wird [164], kann nicht ausgeschlossen werden. Auch das erhöhte Stickstoffsignal im Oberflächenbereich der TaN-Schicht wird bestätigt, auch wenn die Erhöhung nur wenige Prozent beträgt. Die Schichtzusammensetzung ist ausgesprochen homogen bis zur SiO_2 Grenzfläche.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen der TaN-Schichten mittels GD-OES untersuchten zwei Fragestellungen. Für die Bestimmung von Schichtdickenhomogenitäten konnte die GD-OES ihr Potenzial für die Qualitätskontrolle belegen. Wegen der niedrigen Bruttoanalysezeit (5 min pro Messung) und der einfachen Probenhandhabung (keine Präparation der 6" Wafer notwendig) lassen sich schnell statistisch abgesicherte Ergebnisse erzielen. Diese Standardaufgabe für mikrometerdicke Schichten konnte aufgrund der vakuumtechnischen Optimierung auch für dünne Schichten der Schichtdicken 10, 20 und 50 nm bewältigt werden. Mit RBS untersuchten Referenzschichten lässt sich sogar für eine Quantifizierung der Konzentrationen eine Kalibrierung erstellen. Auch die Anwendung des Vorsputterns zeigt einen deutlichen positiven Aspekt. Der Vergleich mit anderen direkten und indirekten Schichtdickenmessverfahren (TEM, 4PP, XRR und Ellipsometrie; für letzteres vgl. [148]) erbringt übereinstimmende Ergebnisse. Daher kann der GD-OES auch für den industriellen Einsatz zur Produk-

tionskontrolle von dünnen Schichten eine zunehmende Bedeutung vorausgesagt werden, wenn ein zerstörendes Prüfverfahren Verwendung finden darf.

Die zweite werkstoffwissenschaftlich interessantere Fragestellung ist die Aufklärung der Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht im Bereich bis zu 5 nm Schichttiefe. Neben der Bildung eines nativen Oxids bestimmt man mit der GD-OES scheinbar eine deutliche Stickstoffanreicherung. Dieser Befund konnte durch Vergleich mit XPS und AES, wenngleich in einem deutlich geringeren Maße, bestätigt werden. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die Unterschiede des N- und des Ta-Signals für die GD-OES als ein Sputterartefakt im Zusammenhang mit dem sogenannten Vorzugssputtern erklärt werden können. Dies wird ausführlich erklärt und durch Simulationen mit dem Programm TRIDYN für das System TaN unterstützt. GD-OES Untersuchungen an anderen binären Schichten (FeSi_2 und FeNi) bestätigen die These des Vorzugssputterns als Folge von Atommassenunterschieden der gesputterten Teilchen.

Der von den anderen sputternden Verfahren, wie SIMS oder AES, bekannte Effekt des Vorzugssputterns wurde zwar auch für die GDOES erwartet, allerdings ist diesbezüglich kaum eine Veröffentlichung bekannt. Lediglich in HABAZAKI et al. [165] wird diese Vermutung geäußert. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass man bei Tiefenprofilmessungen mit der GD-OES den Bereich kurz nach dem Zünden des Plasmas – also das Absputtern des oberflächennahen Schichtbereichs - wegen der Kontaminationsproblematik und anderen Ungleichgewichtsverhältnissen für die Interpretation verworfen hat.

Die Anwendung der GD-OES zur Bestimmung der Schichthomogenität von TaN-Schichten sowie die These eines Vorzugssputterns wurde auf drei Tagungen zur Diskussion gestellt [166-168].

4.4 Nanometerschichten

Die Glimmentladungsspektroskopie wird wegen der hohen Sputterabtragsrate im Bereich von einigen $\mu\text{m}/\text{min}$ herkömmlicherweise für die Analyse von dicken (mehrere $10\ \mu\text{m}$) Schichten eingesetzt. Doch spätestens seit dem Internationalen Symposium ‚GD-OES für die Oberflächenanalyse‘ an der Keio Universität in Yokohama im Jahre 2002 wurde deutlich, dass die GD-OES ein bisher ungenutztes Potenzial für die Oberflächenanalytik bietet [169]. Seitdem tritt diese Methode öfter als ergänzende und konkurrierende Methode zu den

klassischen Methoden der Oberflächenanalytik, wie AES, SIMS und XPS, in Erscheinung.

Die zu untersuchenden Schichten im Nanometerbereich können als Einzel-, aber auch als Mehr- oder Viellagenschichten ausgebildet sein. Letztere spielen bei einer Kombination von Eigenschaften eine wichtige Rolle. So bieten beispielsweise dünne oberflächennahe Schichten hohen Schlag-, Verschleiß- und/oder Oxidationsschutz, hohe oder niedrige Adhäsion beziehungsweise Benetzung, während tiefer liegende, dickere Schichten die mechanischen oder magnetischen Funktionen übernehmen.

4.4.1 Oberflächentiefenprofil eines Festplattenspeichers

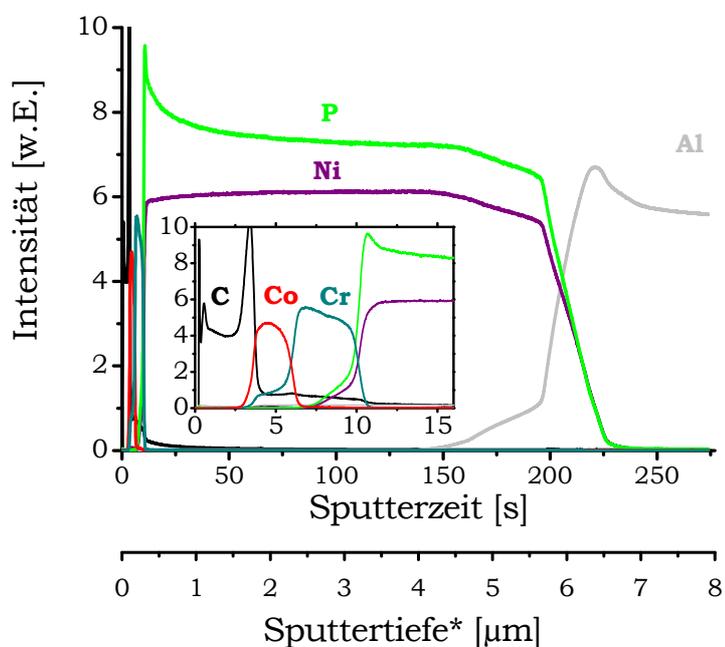


Abb. 4-31: GD-OES Tiefenprofil eines Festplattenspeichers

(Messbedingungen: 4 mm Anode: 1000 V, 14 mA; zur besseren Darstellung der insgesamt nur etwa 100 nm dünnen Mehrlagenschicht (C/Co/Cr) ist der Beginn der Messung zusätzlich vergrößert dargestellt)

* Die Sputtertiefe ist nur als Richtwert angegeben (keine quantifizierte Werte).

Ein Beispiel für die beschriebene Eigenschaftskombination einer Mehrlagenschicht ist die in Abb. 4-31 dargestellte 20 nm Kohlenstoffschicht auf der elektromagnetischen Co/Cr Speicherschicht (80 nm), welche auf einer ca. 6 μm dicken Ni/P Schicht aufgebracht wird. Das Grundmaterial der Festplattenscheiben besteht aus Al.

Für solche Fragestellungen – gleichzeitige Schichtanalytik von Schichten der nm- und μm -Skala – ist die GD-OES ausgesprochen gut geeignet.

4.4.2 Natürliche Metalloxidschichten

Weitere Beispiele für nur wenige nm dünne Schichten sind Oxidschichten auf Metalloberflächen. Diese bilden sich von selbst oder in Folge von Wärmebehandlungen oder Beizprozessen. Im Rahmen eines im Dezember 2007 durchgeführten Ringversuchs (*Round Robin Test on samples with metal oxide films* – Koordinator: ARNE BENGTSON, KIMAB, Schweden) wurden u. a. einige solcher Metalloxide mit DC- und RF-GD-OES untersucht.

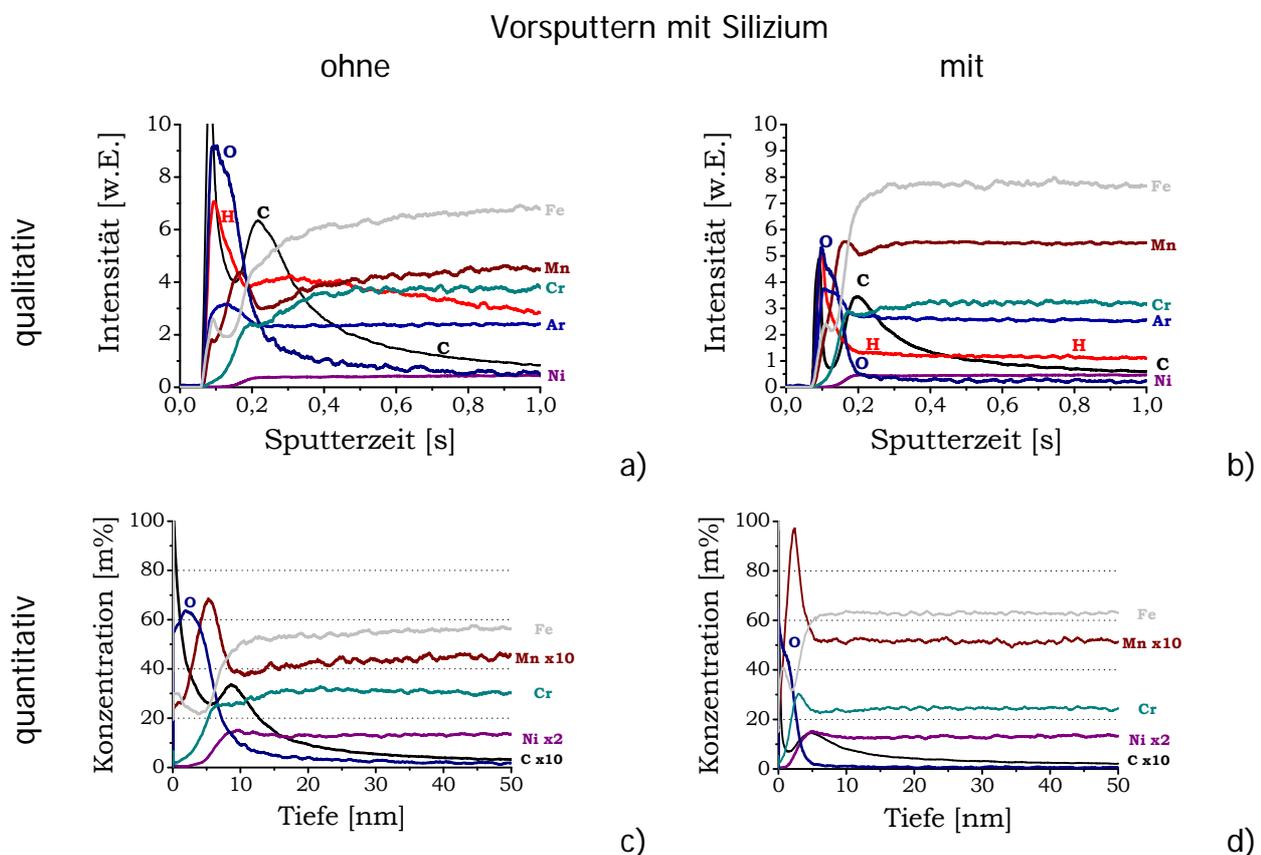


Abb. 4-32: Qualitative und quantifizierte GD-OES Tiefenprofile einer hochlegierten Stahlprobe mit und ohne Verwendung der in-situ Dekontamination des Vorsputterns mit Si (Messbedingungen: 4mm, DC, 1050 V, 1,4 mbar) Bem.: Einige Elemente sind in Abb. 4-32c,d zu Gunsten einer besseren Erkennbarkeit verstärkt dargestellt. Für die Darstellungen wurde ein Glättungsfaktor von 20 (gleitender Durchschnitt) benutzt.

In Abb. 4-32 sind zwei Oberflächentiefenprofile (jeweils qualitativ und quantitativ) eines hochlegierten Stahls dargestellt. Diese Legierung bildet an der Oberfläche ein weniger als 10 nm dünnes Mischoxid der Metalle Fe, Cr und Mn aus. Für Untersuchungen solch ultradünner Schichten ist die extrem schnelle

Einstellung (hier: $\ll 1$ s) eines Plasmagleichgewichts von entscheidender Bedeutung. Die Optimierung des Vakuumsystems und die gewissenhafte Reinigung der Probenoberfläche sind dafür allein nicht ausreichend. Durch das Vorsputtern mit Silicium senkt man die Menge an Kontaminationen zum Sputterbeginn. Dies sieht man gut im Vergleich von Abb. 4-32a) und b): Das Vorsputtern mit Silicium reduziert deutlich die Menge an Kontaminationen (Wasserstoff und Kohlenstoff). Entsprechend weniger verfälscht sind die Signale von Sauerstoff. Man beobachtet ein schnelles Absinken der Intensitäten auf konstantes Niveau innerhalb von 0,2 s. Dies führt, infolge des weniger wirkenden H-Effekts, ebenfalls zu einem ungestörteren Signalverlauf der Legierungsbestandteile Eisen, Chrom und Mangan. In Folge dessen quantifiziert man die Oxidschichtdicke nicht auf ca. 7,0 nm (vgl. Abb. 4-32c), sondern nur auf etwa 3 nm (Abb. 4-32d, Schichtdicke bestimmt aus der Tiefenauflösfunktion nach [170]). Es wird deutlich, dass die Verwendung des Vorsputterns zur Reduzierung der Kontaminationen für die korrekte Schichtdickenbestimmung von entscheidender Bedeutung ist.

Wenn überhaupt, dann kann nur mittels konventionellem TEM eine direkte Abbildung einer derart dünnen Passivierungsschicht erfolgen (siehe Abb. 4-33). Bei der dafür erforderlichen, aufwendigen Querschnittspräparation nach der so genannten ‚face-to-face‘ Technik wurde zum Schutz der Oberfläche zuerst eine Platinschicht aufgebracht. In Abb. 4-33 erkennt man zwischen dieser Schutzschicht und dem Grundmaterial einen gleichmäßig breiten, helleren Streifen, der eine Dicke von ca. 4 nm hat. Für eine verlässliche qualitative Analyse dieser Schicht mit der Energieelektronenverlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy = EELS) oder der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-Ray spectroscopy = EDXS) ist die Probe leider zu dick. Der in diesem Bereich dominierende Streuabsorptionskontrast liefert zumindest ein Indiz dafür, dass die mittlere Ordnungszahl dieser dünnen Schicht kleiner als die der umgebenden Komponenten ist.

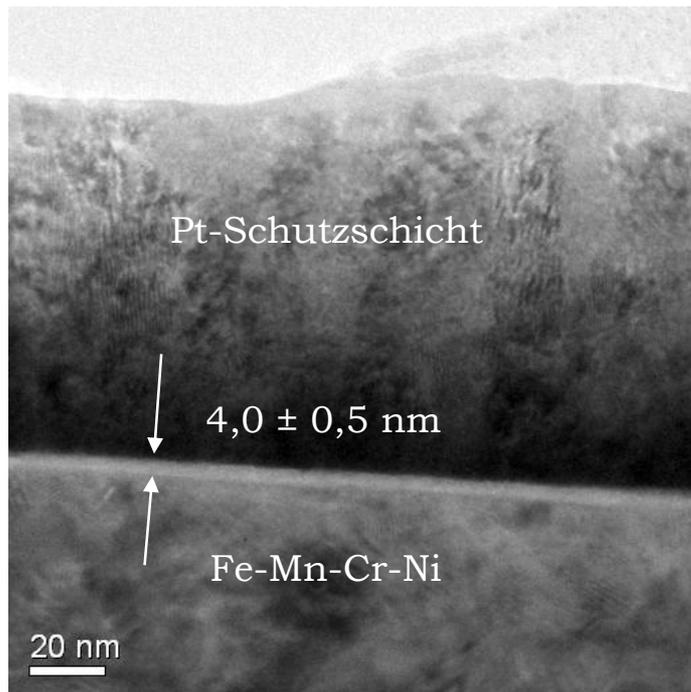


Abb. 4-33: TEM Hellfeldbild des Querschnitts einer Passivierungsschicht eines hochlegierten Stahls

Die Aufnahme der Abb. 4-33 erfolgte mit einem Transmissionselektronenmikroskop Tecnai F30 von FEI. Mit einer SCHOTTKY-Feldemissionskathode (maximale Beschleunigungsspannung: 300 kV) erreicht man eine Punktauflösung von 0,19 nm. Die im TEM Bild gemessene Schichtdicke stimmt gut mit der aus den GD-OES Untersuchungen ermittelten Passivierungsschichtdicke überein.

4.5 GD-OES Untersuchungen im Subnanometerbereich

Dieses letzte Kapitel der Anwendungsbeispiele beschäftigt sich nicht mit einer industriellen Standardanwendungen der Glimmentladungsspektroskopie, sondern mit einer eher akademischen Fragestellung.

Es wird versucht die Grenze des Möglichen auszuloten. Es soll folgende Frage geklärt werden: Wie dünn kann eine Schicht sein, dass die GD-OES trotz der Limitierungen ihrer Gerätetechnik (nur Feinvakuumsystem, etc.) noch zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse bringen kann?

4.5.1 Organische Monolagenschichten

Den Nachweis, dass man adsorbierte, selbstorganisierende Monoschichten mit RF-GD-OES untersuchen kann, erbrachte KENICHI SHIMIZU [25] bereits im Jahre 2004 für Thioharnstoff und Benzotriazol (BTA). Thioharnstoff ist ein weit

verbreiteter Elektrolytbestandteil. Er wirkt positiv als Glanzbildner und trägt zur Kornverfeinerung bei [171]. Daher ist die Bindung von Thioharnstoff an Metalle (Cu, Ag, ...) bereits ausführlich untersucht (z. B. mit Ramanspektroskopie [172]).

Für den Nachweis der selbstorganisierenden Monolagenschicht sind die Schwefel- beziehungsweise Stickstoffatome von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zu Kohlenstoff und Wasserstoff sind Schwefel und Stickstoff nicht Bestandteil adsorbierter Kontaminationen aus der Laborluft (i. d. R. nur Wasser und Kohlenwasserstoffe). Die Interpretation der Profile der Elemente S und N gibt daher eindeutige Aussagen zum Nachweis und der adsorbierten Menge des jeweiligen Moleküls.

SHIMIZU behauptet, dass man beim Sputtern des sich senkrecht zur Cu-Oberfläche ausrichtenden Thioharnstoffmoleküls eine Peakseparierung der Elementen H, N und S entsprechend der Anordnung relativ zur Oberfläche erhält. Die weiter von der Oberfläche entfernten Atome werden eher nachgewiesen, als die näher liegenden Atome der Moleküle [25]. Gestützt wird diese Behauptung von einem Vergleichsexperiment mit einer aromatischen Verbindung. Bei einer Orientierung parallel zur Oberfläche beobachtet SHIMIZU keine Peakseparierung (Vorstellungen der Orientierung, siehe Abb. 4-37 und Abb. 4-38). Die von ihm gezeigten Oberflächentiefenprofile wurden und werden von der Anwendergemeinschaft mit Skepsis über die richtige Interpretation aufgenommen. Bisher wurde weder eine Wiederholung, noch eine Fortsetzung dieser außergewöhnlichen Experimente publiziert. Genau diese Strategie wurde mit den eigenen Experimenten verfolgt. Zunächst sind die gleichen Adsorptionsexperimente durchgeführt worden und die organischen Monolagenschichten wurden sowohl mit DC- als auch mit RF-GD-OES untersucht. Zum Erhalt weiterer Hinweise für die Interpretation der Oberflächentiefenprofilanalysen monomolekularer organischer Schichten wurden zwei weitere selbstorganisierende Moleküle – Hexanthiol und Benzothiazol (BTH) untersucht.

Die organischen Monolagenschichten werden jeweils unmittelbar vor jeder Analyse nach dem gleichen Schema präpariert. Das Substrat ist eine 50 nm dicke PVD-Cu-Schicht, welche auf einem Si-Wafer (n-Si mit $\rho = 10 \text{ m}\Omega\text{cm}$) mittels Magnetronsputtern (2 min@300 W) aufgebracht wurde. Man erzielt dadurch eine äußerst glatte Cu-Oberfläche ($R_a = 0,183 \text{ nm}$, bestimmt mit AFM,

Messfläche: $5 \times 5 \mu\text{m}$). Vor der Präparation der organischen Schichten reinigt man zunächst das Substrat mit Ethanol, bevor es für ca. 30 s in 10%-ige H_3PO_4 getaucht wird. Nach einem kurzen Spülen in tridestilliertem ($\kappa = 0,05 \mu\text{Sm}^{-1}$) Wasser wird das Substrat ohne zu trocknen für ca. 60 s in eine Petrischale mit der entsprechenden Moleküllösung gegeben. Nach einem erneuten Spülen mit Wasser trocknet man die Oberfläche im sauberen Luftstrom. Unmittelbar im Anschluss daran wird die GD-OES Analyse durchgeführt. Zur Reduktion der störenden Einflüsse der leichten Elemente (insbesondere H und C) erfolgt ein Vorglimmen mit Si bei einer DC-Spannung $U = 1200 \text{ V}$ und einem Druck $p = 2 \text{ mbar}$, was einem Strom $i = 20 \text{ mA}$ entspricht. Für alle GD-Messungen wurden die 4 mm Quelle sowie stets 30 s Abpump- und 60 s Spülzeit verwendet. Die DC-Messungen der organischen Monolagenschichten wurden bei konstanter Spannung ($U = 800 \text{ V}$) und konstantem Druck ($p = 2 \text{ mbar}$) durchgeführt. Da die ultradünnen Schichten bereits 20 ms nach Beginn der Entladung abgesputtert sind, könnte auch der Einschaltvorgang selbst einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Aus diesem Grunde und um eine Vergleichbarkeit mit den Untersuchungen von SHIMIZU herzustellen, sind die gleichen Proben auch mit Hochfrequenzanregung untersucht worden. Im RF-Fall erreicht man bei einer Anodenspannung des RF-Generators $U = 660 \text{ V}$ (\triangleq etwa dem Amplitudenwert der Entladungsspannung) und $p = 2 \text{ mbar}$ etwa gleiche Ar-Intensitäten, dies entspricht vergleichbaren Entladungsbedingungen.

In Abb. 4-34a ist das Tiefenprofil des Substrates – eine 50 nm dicke Cu-Schicht auf einem Si-Wafer – dargestellt.

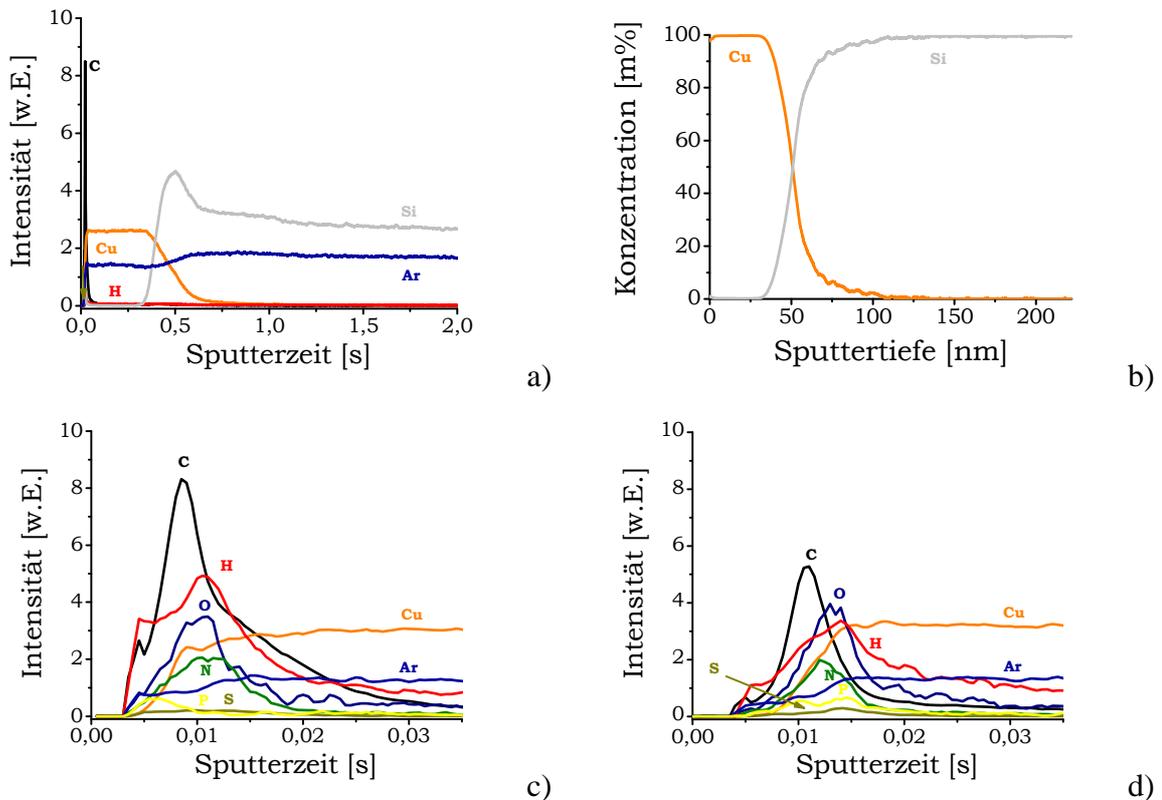
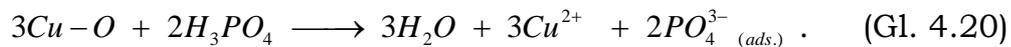


Abb. 4-34: DC-GD-OES Oberflächentiefenprofile des Substrates für die Monolagenexperimente
 a) Intensitäts-Zeitprofil des Substrates (ungereinigt)
 b) Quantifizierte Darstellung von a)
 c) Kontaminationspeak eines ungereinigten Substrates - Detailausschnitt von Abb. 4-34a
 d) mit Ethanol gesäubertes Substrat (Entfernung der Kohlenwasserstoffe wird am Rückgang der C- und H-Signale erkennbar)

Zur besseren Vergleichbarkeit der Oberflächentiefenprofile sind alle Intensitäten und Sputterzeiten dieses Kapitels in den gleichen Skalen dargestellt.

Bereits die Untersuchung des 50 nm Cu-Substrates belegt die Eignung der GD-OES für die Untersuchung dünner und dünnster Schichten. Die Cu-Schicht wird in knapp einer halben Sekunde abgesputtert. Bereits 10 bis 20 ms nach dem Zünden erreicht man konstante Glimmentladungsbedingungen. Deshalb ist eine zuverlässige Schichtanalytik bereits ab etwa 1-2 nm Schichttiefe möglich! Die abklingenden Peaks von C, H und N, welche der Gesamtmenge an Kontaminationen und Lecks entsprechen, erkennt man in Abb. 4-34c. Die Differenz zur Abb. 4-34d entspricht in etwa den Kohlenwasserstoffkontaminationen der Probe, welche mit dem Ethanol entfernt worden. Im anschließenden Ätzschritt

mit der 10%-igen H_3PO_4 wird die natürliche Kupferoxidschicht entfernt (vgl. Gl. 4.20 und Abb. 4-35).



Die Reduzierung des Kupfers ist deutlich erkennbar am geringeren Sauerstoffsignal. Gleichzeitig erkennt man ein erhöhtes Phosphorsignal, was von den an der Kupferoberfläche adsorbierten Phosphatgruppen verursacht wird. Auch wenn man die Herkunft der Teilchen im Plasma nicht unterscheiden kann, aber der Großteil des verbleibenden Sauerstoffs müsste nunmehr von den Phosphationen stammen. Gleichzeitig verringern sich die Signale von C, H und N weiter. Dies spricht dafür, dass weitere Kontaminationen der Probe, welche in die Oxidschicht eingebaut gewesen sind, entfernt wurden.

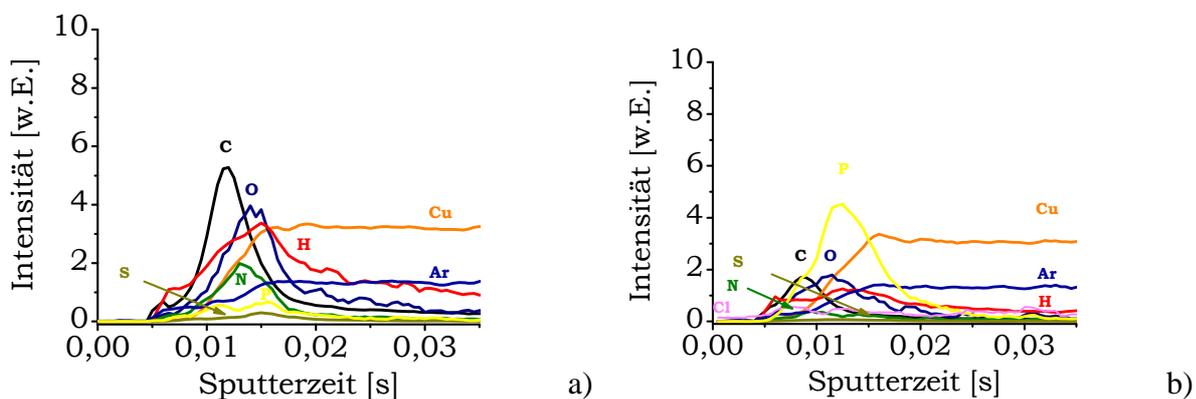
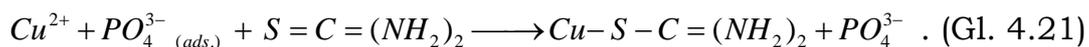


Abb. 4-35: DC-GD-OES Oberflächentiefenprofile

- a) Substrat nach Ethanolreinigung vor dem Ätzschritt
- b) mit H_3PO_4 geätztes Substrat (Zustand vor der Benetzung mit der organischen Moleküllösung)

Taucht man nun eine solche frisch geätzte Kupferschicht in eine 0,01 M Thioharnstofflösung (Merck, pro analysis), kommt es zu einer Austauschreaktion von den Phosphationen mit den Thioharnstoffmolekülen:



Die schwach gebundene Phosphatgruppe wird wieder gelöst und durch eine stabilere S-Brückenbindung ersetzt. In der Literatur wird unterschiedlich diskutiert, ob die Bindung direkt an der Cu-Oberfläche oder einem Cu-Adatom erfolgt. In jedem Fall äußert sich dies in den GD-OES Tiefenprofilen unter Ausbildung eines S-Peaks, während der P-Peak wieder verschwindet (man

vergleiche Abb. 4-35b Abb. 4-36). Die weiteren Bestandteile des Thioharnstoffmoleküls - C, H und N - zeigen ebenfalls einen deutlich Anstieg im Vergleich zur Messung der frisch geätzten Oberfläche.

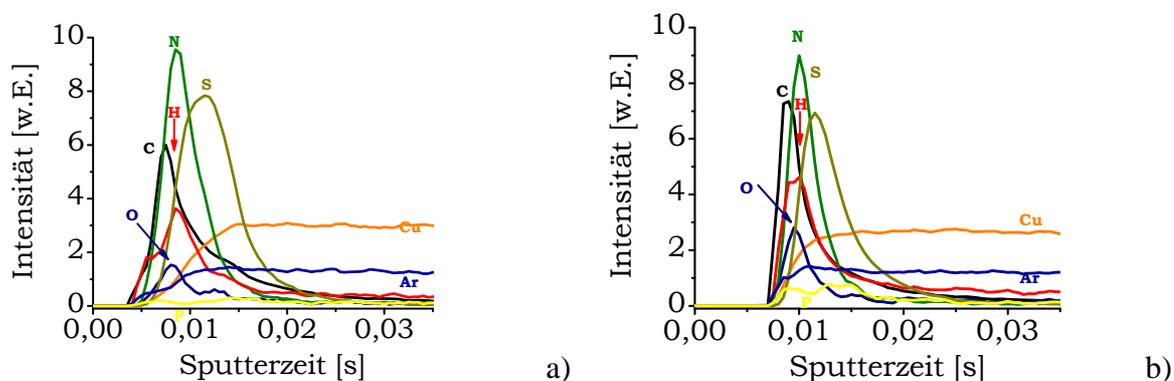


Abb. 4-36: Adsorbierte Monolage Thioharnstoff auf einem Cu-Substrat gemessen mit
 a) DC-GD-OES
 b) RF-GD-OES

Prinzipiell erkennt man keinen Unterschied im Oberflächentiefenprofil in Abhängigkeit der Art der Anregung. Zu Beginn erhält man einen hohen C-Peak mit einem Abklingverhalten, wie er auch für Kontaminationen typisch ist. Es ist anzunehmen, dass hierbei eine Intensitätsüberlagerung von C als Analyt und C als desorbierter Kontaminationsbestandteil vorliegt. Dieses Abklingverhalten beobachtet man auch für H, aber nicht für die Signale von N und S. Dies ist ein eindeutiger Beleg für die Adsorption des organischen Moleküls. Es fällt auf, dass bei beiden Entladungsarten reproduzierbar über viele Messungen die Peaks von H und N gleichzeitig und S etwas zeitversetzt registriert werden.

Wie lässt sich dies interpretieren? Zunächst kann man durch Vergleich der N- und S-Signalverläufe von Abb. 4-35 sicher behaupten, dass eine Adsorption von Thioharnstoff stattgefunden hat. Der Unterschied zwischen den C und H Profilen der Abb. 4-35 und Abb. 4-36 ergibt in etwa den Beitrag durch das organische Molekül. LOO et al. [172] und FLEISCHMANN et al. [173] haben nachgewiesen, dass sich die Thioharnstoffmoleküle aufgrund der S-Brückenbindung und den intermolekularen Abstoßungskräften senkrecht zur Oberfläche ausrichten (vgl. Abb. 4-38a,c). SHIMIZU behauptet nun, dass die zeitliche Trennung zwischen dem Peak von N und S - entsprechend der Analogie zwischen Sputterzeit und Sputtertiefe - am wahrscheinlichsten mit einem sukzessiven Absputtern des Moleküls von außen nach innen interpretiert werden kann [25].

Diese Vorstellung ist stark anzuzweifeln, denn einerseits sollte die Spaltung von Bindungen entsprechend der Reihenfolge der Bindungsstärke vor sich gehen, andererseits bewegen sich Energien von Einfachbindungen in der Größenordnung von 140 - 595 kJ/mol beziehungsweise 1,5 - 6 eV [160;174]. Ein einzelnes sputterndes Ar-Ion mit einer typischen Energie von mindestens 50 eV sollte das Molekül mit einem einzigen Stoßprozess in mehrere Atome oder Molekülfragmente zerlegen.

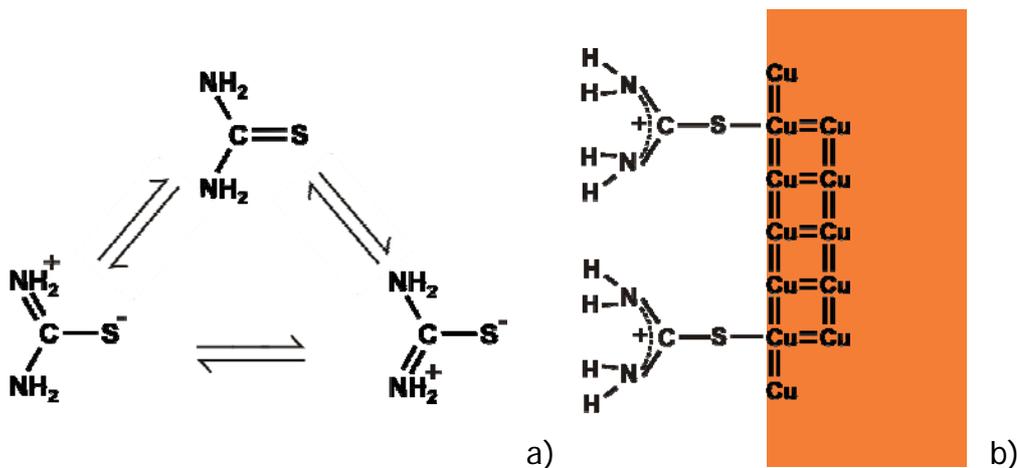


Abb. 4-37: Strukturformeln von Thioharnstoff und seine Orientierung zur Substratoberfläche [172;173]
 a) einige Isomere des Thioharnstoffs bilden Zwitterionen
 b) die Ausbildung von S-Brückenbindungen und Orientierung des Thioharnstoffmoleküls senkrecht zur Oberfläche

Es kann daher angenommen werden, dass die Zerlegung des Moleküls in seine atomaren Bestandteile zum gleichen Zeitpunkt geschieht. Vielleicht ist dann die Zeit für die Diffusion der Atome des zerlegten Moleküls in das Plasmagebiet masse- und damit atomabhängig? Die beobachtete Zeitdifferenz zwischen den N- und S-Peaks beträgt bei der DC-GD-OES Messung 3 ms, bei der Untersuchung mit RF 1,6 ms (vgl. Abb. 4-36). Man kann bereits durch eine grobe Abschätzung der mittleren freien Weglänge, und der mittleren Geschwindigkeit erkennen, dass die Zeit für den Transport der gesputterten Teilchen ins Plasma (1-3 mm) deutlich unterhalb von 10 μ s stattfindet (vgl. Tab. 4-11).

Tab. 4-11: Abschätzung der mittleren freien Weglänge und der mittleren Geschwindigkeit sowie der mittleren Stoßzeit von Teilchen im Plasma bei typischen Entladungsbedingungen ($T = 330 \text{ K}$, $p = 3 \text{ mbar}$, $r_1, r_2 \dots$ Radien der stoßenden Atome, $k \dots$ BOLTZMANNkonstante)

	mittl. freie Weglänge [μm] $\Lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi(r_1 + r_2)p}$	mittl. Geschwindigkeit [m/s] $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot kT}{\pi m_M}}$	mittl. Zeit zwischen 2 Stößen [μs] $\Delta t = \frac{\Lambda}{\bar{v}}$
Ar in Ar	240	418	0,57
N in Ar	300	500	0,60
S in Ar	190	467	0,41

Die Gesamttransportzeiten sind zwar sicherlich masseabhängig, allerdings trotzdem deutlich kleiner als die beobachtete Zeitdifferenz der N-, S- und P-Peaks. Selbst mit der größtmöglichen Datenrate (Δ beste zeitliche Auflösung) von zwei Messwerten im Abstand von $500 \mu\text{s}$ könnte man dies nicht auflösen. Dieser Ansatz bietet daher auch keine Erklärung für die Peakseparierung.

Zur weiteren Untersuchung der Peakseparierung wurden auf die gleiche Weise weitere adsorbierte Moleküle untersucht: 2 ähnliche aromatische Verbindungen (1H-Benzotriazol und Benzothiazol, vgl. Abb. 4-38 bis Abb. 4-41) sowie eine langkettige Thiolverbindung (Hexanthiol, vgl. Abb. 4-42 und Abb. 4-43).

Die Verbindung 1H-Benzotriazol (BTA) wird ebenso wie Thioharnstoff industriell als Inhibitor gegen Korrosion von Cu-Oberflächen verwendet. Die Benetzung erfolgte wie beim Experiment mit Thioharnstoff. Die Moleküle wurden aus einer 3 %-igen NaCl Lösung mit $0,02 \text{ M}$ BTA (Merck, zur Synthese) auf einer frisch geätzten Cu-Schicht abgeschieden, die Probe wird schließlich mit Wasser gespült und sofort getrocknet.

TORNKVIST et al. berichten, dass sich beim Benetzen einer Cu-Oberfläche mit BTA Cu(I)-BTA Ketten bilden [175]. Die Dicke der organischen Schicht ist in Abhängigkeit des verbleibenden Kupferoxides $0,6$ bis 3 nm . Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von MORITO und SWETAKA überein, deren Schichtdicke bei den vorliegenden Bedingungen 2 Monolagen beträgt [176]. Mehrere Autoren publizieren eine Orientierung der Moleküle parallel zur Cu-Oberfläche [175;177], wobei FANG et al. zusätzlich eine Abhängigkeit von der Orientierung der Cu-Kristallite an der Oberfläche beobachtet [178].

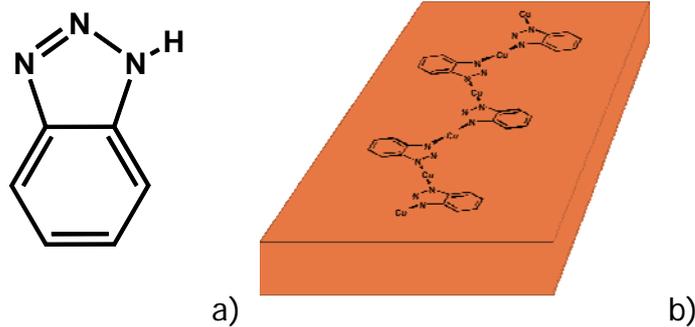


Abb. 4-38: Strukturformel von 1H-Benzotriazol (BTA) und die Orientierung zur Substratoberfläche
 die aromatische Verbindung enthält 3 N-Atome
 a) die Ausbildung von Cu(I)-BTA Ketten ordnet die Moleküle in der Ebene an [175;177]

DC- und RF-GD-OES Messungen zeigen die gleichen Ergebnisse; der Austausch der Phosphatgruppen gegen das Molekül ist vollständig und einem C-Peak folgen zeitgleich je ein H-, N- und Cl-Peak. Schwefel ist im Molekül nicht enthalten, entsprechend findet man nur ein Untergrundsignal. Das Cl-Signal ist eindeutig dem aus der wässrigen Lösung koadsorbierten Chloridion zu zuschreiben. Man vergleiche diesbezüglich mit der Abb. 4-35b.

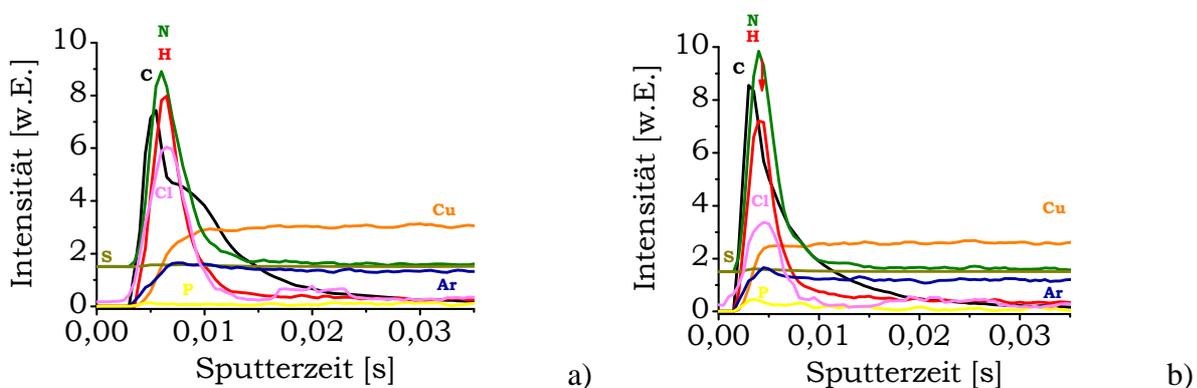


Abb. 4-39: Tiefenprofile einer adsorbierten Monolage Benzotriazol (BTA) auf einem Cu-Substrat (Bemerkung: Die Signale von N und S sind zugunsten einer besseren Erkennbarkeit um 1,5 Einheiten verschoben worden.)
 a) DC-GD-OES
 b) RF-GD-OES

Die H- und N-Peaks beobachtet man also unabhängig von der angenommenen Orientierung des adsorbierten Moleküls stets zeitgleich. Gibt es auch eine Peakseparierung zu S, wenn man dieses Element in die aromatische Verbindung einbaut? Dafür wurde eine dem BTA ähnliche Verbindung, das Benzothiazol (BTH), gewählt. Diese Moleküle wurden ebenfalls aus einer 3 %-igen NaCl-

Lösung mit 0,01 M BTH (Merck, zur Synthese) auf einer frisch geätzten Cu-Schicht abgeschieden, anschließend mit Wasser gespült und sofort getrocknet. Die GD-OES Untersuchungen sind in Abb. 4-40 und Abb. 4-41 dargestellt.

Wegen der dem BTA ähnlichen chemischen Struktur (vgl. Abb. 4-40) verwundert es nicht, dass 1,3-Benzothiazol ebenfalls als Korrosionsinhibitor verwendet wird [179]. In der Literatur ist bisher keine Untersuchung zur Adsorption auf Cu-Oberflächen bekannt. Für den Korrosionsschutz von Eisen sind gegenüber BTA vergleichbare Bedeckungsgrade bei ähnlichen Adsorptionsenergien bestimmt worden [180], sodass ein ähnlicher Adsorptionsmechanismus mit der Cu-Oberfläche angenommen wird.

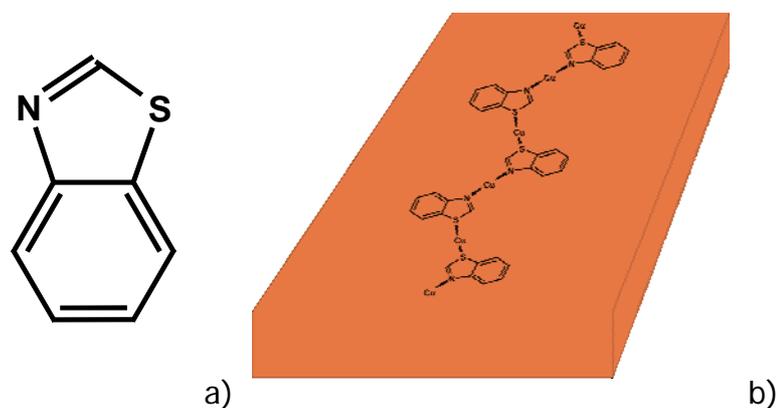


Abb. 4-40: Strukturformel von 1,3-Benzothiazol (BTH) und die Orientierung zur Substratoberfläche (angelehnt an [175;177])
 a) die aromatische Verbindung enthält je Monomer ein N- und S-Atom
 b) aufgrund der chemischen Ähnlichkeit gegenüber BTA wird eine parallele Orientierung erwartet

Alle Beobachtungen der bisherigen Tiefenprofile erkennt man auch bei der Untersuchung von 1,3-Benzothiazol wieder. Die Intensitäts-Zeit-Verläufe sind unabhängig von den Anregungsmodi (DC - Abb. 4-41a; RF - Abb. 4-41b).

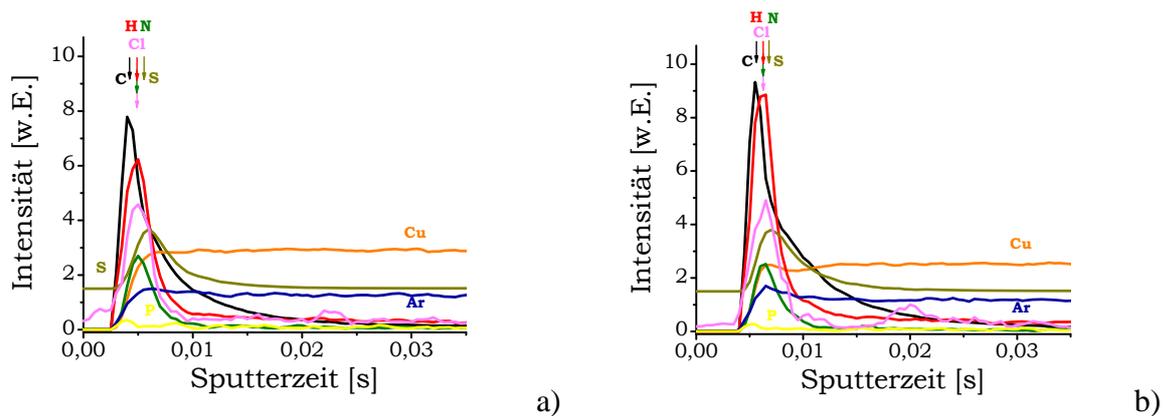


Abb. 4-41: Tiefenprofile einer adsorbierten Monolage 1,3-Benzothiazol (BTH) auf einem Cu-Substrat (Bemerkung: Das Signal von S ist zu Gunsten einer besseren Erkennbarkeit um 1,5 Einheiten verschoben worden.)
 a) DC-GD-OES
 b) RF-GD-OES

Außerdem stellt man erneut die gleiche Peaksequenz fest: als Erstes der C-Peak mit langer Abklingflanke, gleichzeitige Peaks von H, N und Cl. Mit einer konstanten Verzögerung von etwa einer Millisekunde beobachtet man das Maximum des S-Signals.

Die Versuchsreihe von Dünnschichtuntersuchungen von adsorbierten organischen Molekülen auf einer Cu-Oberfläche wird mit dem Beispiel des kettenförmigen Hexanthiol (Alfa Aesar, 97 %) abgeschlossen. Auch dieses Molekül (vgl. Abb. 4-42) bildet selbstanordnende Monolagenschichten aus [181].

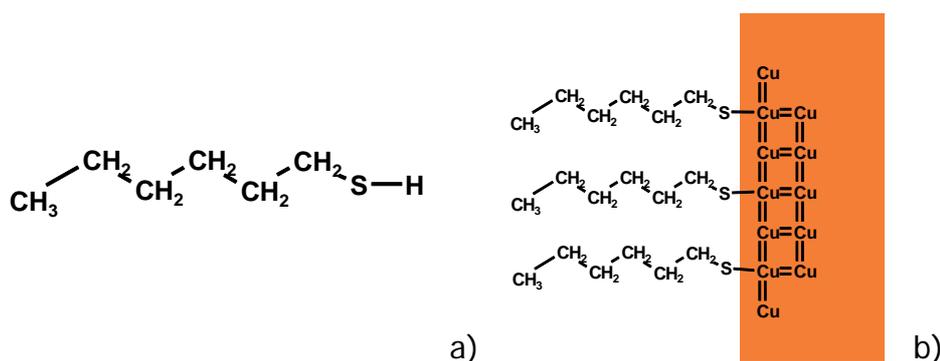


Abb. 4-42: Strukturformel von 1-Hexanthiol und dessen Orientierung zum Substrat
 a) die langkettige Verbindung enthält neben den Methyl- und den Ethylgruppen noch eine Thiolgruppe
 b) Vorstellung zur Orientierung der Hexanthiolmoleküle (nach [181])

Dadurch erklärt sich auch die beobachtete Korrosionsschutzwirkung [182] wegen der Abschirmung der Oberfläche mit den nach außen gerichteten hydrophoben Seiten des Moleküls.

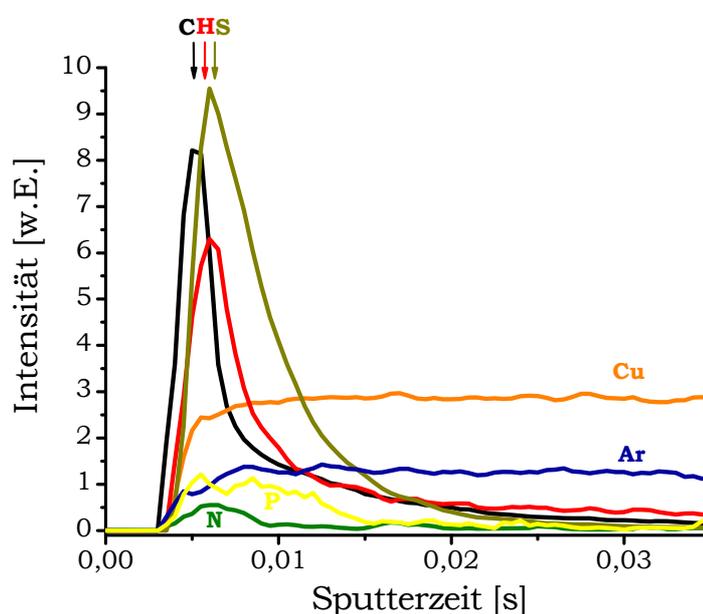


Abb. 4-43: DC-GD-OES Tiefenprofil des adsorbierten Moleküls Hexanthiol auf einem Cu-Substrat

Auch bei diesem Molekül treten die Signalpeaks in der gleichen Reihenfolge auf: C, H und schließlich S. Interessanterweise beobachtet man gegenüber der Messung mit Thioharnstoff relativ zur C-Intensität eine größere S-Intensität, obwohl man wegen der längeren C-Kette den umgekehrten Fall erwarten müsste. Möglicherweise ist dies mit einem deutlich geringeren Anteil von Kohlenstoffkontaminationen zu begründen.

Zusammenfassend über die GD-OES Ergebnisse der verschiedenen adsorbierten Moleküle kann man sagen - dass soweit vorhanden - sich in den Intensitäts-Zeitprofilen stets die gleiche Sequenz (C/(zeitgleich H und N)/S) der Peakmaxima abbildet. Unter der Annahme, dass das Molekül beim Bombardement mit Ar^+ Ionen sofort in einzelne Atome oder Molekülfragmente zerfällt und die masseabhängigen Transportzeiten keine Rolle spielen, ist es wahrscheinlich, dass die Ursache nicht im Sputterprozess, sondern bei dem nachfolgenden Prozess der Atomanregung im Plasma zu suchen sein könnte. Das Verhalten der einzelnen Atome muss nämlich aufgrund der verloren gegangenen Information zum Herkunftsmolekül ähnlich sein.

Versuch einer Quantifizierung

Eine solide Quantifizierung der Menge der Molekülbestandteile ist nur bedingt möglich, da das Sputtern sicherlich nicht bei Gleichgewichtsbedingungen stattfindet und zusätzliche Prozesse im Plasma (wie z. B. der H-Effekt) vernachlässigt werden. Nichtsdestotrotz ist dies mit einer geeigneten Kalibrierung versucht worden. Damit wurde die Massenbelegung M_Z^* aller Molekülbestandteile bestimmt, welche in Tab. 4-12 dargestellt sind. Die Massenbelegung eines Elements Z ergibt sich durch Summation über alle Tiefensegmente j gemäß folgender Gleichung zu:

$$M_Z^* = \frac{m_Z}{A_{Anode}} = \frac{1}{A_{Anode}} \cdot \sum_j (c_Z \cdot \Delta m_j) = \frac{1}{A_{Anode}} \cdot \sum_j \left(\frac{I_{Z\lambda} - I_{Z0\lambda}}{E_{Z\lambda}} \cdot \frac{1}{q} \cdot \Delta m_j \right) \quad (\text{Gl. 4.22})$$

mit der Anodenfläche A_{Anode} .

Tab. 4-12: Quantifizierte Massenbelegungen M_Z^* der adsorbierten Moleküle aufgelistet nach den Molekülbestandteilen C, H, N und S und den Messmodi

adsorbierte Moleküle	Massenbelegung M_Z^* [ng/m ²]			
	C	H · 10 ⁻³	N	S
Thioharnstoff - C ₁ H ₄ N ₂ S ₁				
DC	580	100	33	440
RF	450	75	18	450
1H-Benzotriazol (BTA) - C ₆ H ₄ N ₃ S ₀ -H				
DC	320	80	19	5
RF	750	440	41	20
1,3-Benzothiazol (BTH) - C ₇ H ₅ N ₁ S ₁				
DC	95	65	5,5	95
RF	150	110	6,7	150
Hexanthiol - C ₆ H ₁₃ N ₀ S ₁ -H				
DC	280	110	0,5	550

Diese Ergebnisse sind sicherlich aufgrund der Ungleichgewichtsverhältnisse und der geringen Anzahl an Daten während der extrem kurzen Sputterzeit mit

größeren Fehlern verbunden. Nichtsdestotrotz wird an dieser Stelle eine Abschätzung des Bedeckungsgrades der Moleküle beziehungsweise der Anzahl der Moleküllagen versucht. Er wird zunächst nur die Menge an Schwefel betrachtet, weil dieser eindeutig nur von dem adsorbierten Molekül und nicht von irgendwelchen Kontaminationen überlagert sein kann. Nimmt man an, dass im Fall von Thioharnstoff jedes Adatom eine Bindung mit Schwefel eingehen kann, muss noch die Anzahl an Adatomen berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit von der Orientierung ist in Tab. 4-13 veranschaulicht.

Tab. 4-13: Schema zur Ermittlung der Fläche pro Cu-Adatome

Orientierung	$\frac{1}{\text{Oberflächenatomdichte } \dot{\rho}_{Cu}} = \frac{\text{Fläche}}{\text{Cu Adatom}} = b_{(abc)} \cdot a_{Cu}^2$
(111)	$\frac{\sqrt{3}}{2} a_{Cu}^2$
(100)	a_{Cu}^2
(110)	$\sqrt{2} a_{Cu}^2$

Gitterparameter von Cu: $a_{Cu} = 361,5 \text{ pm}$ [183]

Mit der Atommasse eines Schwefelatoms A_r^S und der kristallorientierungsabhängigen Oberflächendichte der Cu-Adatome $\dot{\rho}_{Cu}$ lässt sich die theoretische Massenbelegung M_s^* von S bestimmen. Entsprechend den Vorstellungen von FLEISCHMANN et al. [173] kann man dafür den einfachsten Fall – eine monomolekulare Schicht bei einer quasivollständigen Bedeckung (Bedeckungsgrad $\Theta = 100 \%$) – zur Berechnung annehmen.

$$M_s^* \left[\frac{ng}{m^2} \right] = \frac{\Theta \cdot A_r^S}{b_{(abc)} \cdot a_{Cu}^2} = \frac{100\% \cdot 32 \cdot amu}{b_{(abc)} \cdot a_{Cu}^2} = \frac{32 \cdot 1,667 \cdot 10^{-18} ng}{b_{(abc)} \cdot (361,5 \cdot 10^{-12} m)^2} \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Entsprechend der abnehmenden Oberflächenatomdichte ($\dot{\rho}_{(111)} > \dot{\rho}_{(100)} > \dot{\rho}_{(110)}$) verringert sich die Massenbelegung in Abhängigkeit der Orientierung:

$$\begin{aligned} M_{S-(111)}^* (b_{(111)} = 0,866) &= 471,4 \frac{ng}{m^2}, \\ M_{S-(100)}^* (b_{Cu(100)} = 1) &= 408,2 \frac{ng}{m^2}, \\ M_{S-(110)}^* (b_{Cu(110)} = 1,41) &= 289,5 \frac{ng}{m^2}. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Somit stellt man eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Massenbelegung $M_s^* = 440$ bis $450 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2}$ fest, wenn man die extrem vereinfachte Herangehensweise der Abschätzung und die Unkenntnis über die Plasmareaktionen kurz nach dem Zündvorgang berücksichtigt. Dies bedeutet gleichzeitig eine Bestätigung der chemisch begründeten Annahme, dass nicht mehr als eine monomolekulare Schicht auf der Cu-Oberfläche adsorbiert. Für das S-Atom kann man, im Gegensatz zu den anderen Molekülbestandteilen, davon ausgehen, dass es allein vom adsorbierten Molekül her stammt. Für anderen Elemente C, H und N kommt nur der Ursprung aus Kontaminationen beziehungsweise Lecks hinzu. Die Größe der einzelnen Anteile ist unbekannt. Dies soll durch die folgende Rechnung abgeschätzt werden:

$$M_C^* \left[\frac{ng}{m^2} \right] = \frac{\Theta \cdot A_r^C}{b_{(abc)} \cdot a_{Cu}^2} = \frac{100\% \cdot 12 \cdot amu}{b_{(abc)} \cdot a_{Cu}^2} = \frac{12 \cdot 1,667 \cdot 10^{-18} ng}{b_{(abc)} \cdot (361,5 \cdot 10^{-12} m)^2} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Analog zur Rechnung des Schwefels gilt in Abhängigkeit der Oberflächenatomdichte der unterschiedlichen Orientierungen:

$$\begin{aligned} M_{C-(111)}^* (b_{(111)} = 0,866) &= 353,5 \frac{ng}{m^2}, \\ M_{C-(100)}^* (b_{Cu(100)} = 1) &= 306,2 \frac{ng}{m^2}, \\ M_{C-(110)}^* (b_{Cu(110)} = 1,41) &= 217,1 \frac{ng}{m^2}. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Dies ist - wie zu erwarten - deutlich weniger als der in Tab. 4-12 quantifizierte Mengen (Faktor 1,3 bis 2,6). Aus der Differenz des theoretischen und quantifizierten Wertes kann man eine Vorstellung über die Menge der Kohlenstoffkontaminationen erhalten. Im skizzierten Fall würde dies einer maximal zweifachen Menge einer 100%-ig dichten monomolekularen Thioharnstoffschicht entsprechen.

4.5.2 Zusammenfassung

Der Nachweis von adsorbierten organischen Monolagenschichten mittels RF-GD-OES, wie dies von SHIMIZU et al. publiziert wird, konnte für die Moleküle Thioharnstoff und 1H-Benzotriazol (BTA) reproduziert werden. Es lassen sich alle atomaren Bestandteile der Moleküle nachweisen. Zudem wurde erstmals gezeigt, dass man auch mit der DC-GD-OES die gleichen Ergebnisse erreicht. Das Intensitäts-Tiefenprofil für Thioharnstoff entspricht völlig dem der Veröffentlichung von SHIMIZU et al. [25]. Dagegen erhält man beim wahrscheinlich parallel zur Cu-Oberfläche adsorbierten BTA ein anderes Ergebnis, was daher auch eine andere Interpretation der Analysen zulässt. Zur Klärung dessen sind weitere Moleküle [Benzothiazol (BTH) und Hexanthiol) auf die gleiche Weise auf frisch geätzte Cu-Oberflächen abgelegt worden. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass zwar die Signale durch die Molekülbestandteile bestimmt werden, aber die beobachtete Peaksequenz unabhängig von der Art des adsorbierten Moleküls zu sein scheint. Daher wird eine andere Interpretation der Analyseergebnisse als SHIMIZU et al. formuliert. Es scheint zumindest keine Abhängigkeit von der Orientierung der Moleküle zu beobachten sein. Es wird die Hypothese formuliert, dass die extrem gut reproduzierbaren Intensitäts-Zeitprofile eine Folge von plasmaphysikalischen Vorgängen sein könnte. Dies muss allerdings noch mit weiteren Untersuchungen untermauert werden. Ein Großteil der hier gezeigten Ergebnisse konnten bereits beim Praxisseminar *GD-OES Analysen dünner und dünnster Schichten* an einem anderen Gerät reproduziert werden (Workshop der TAZ GmbH, Oktober 2008). Der Versuch einer Quantifizierung, der für diesen Zeitbereich kurz nach der Zündung sehr fehlerbehaftet sein wird, bringt eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch abgeschätzten und den quantifizierten Werten.

Bei den Untersuchungen zu den monomolekularen Adsorbatschichten haben sich erneut die extrem positiven Auswirkungen des Vorsputterns mit Silicium gezeigt. Auch nach häufiger Wiederholung der Ergebnisse sind die GD-OES Untersuchungen von Schichten im Subnanometerbereich immer wieder beeindruckend, wenn man sich den Stand der Technik vor wenigen Jahren vergegenwärtigt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ausgehend vom aktuellen Stand der Technik, die Möglichkeiten der optische Glimmentladungsspektroskopie für Tiefenprofilanalysen dünner und dünnster Schichten ($d_{\text{Schicht}} = 1$ bis 100 nm) zu bestimmen und geeignete instrumentelle und methodischen Modifikationen vorzuschlagen, um die Einsatzmöglichkeiten weiter auszubauen. Dies gilt gleichermaßen unter Berücksichtigung der Anforderungen des Einsatzes im Routinebetrieb (geringe Bruttoanalysezeit und Reproduzierbarkeit) sowie in der Erforschung und der Entwicklung dünner Schichten (geringe Nachweisgrenzen, hohe Flexibilität zum Beispiel bei den analysierbaren Elementen oder der Leitfähigkeit der Proben, geringe Matrixeffekte, etc.).

Während jeder Analyse finden drei räumlich und zeitlich getrennte Teilprozesse statt: (A) durch das Zerstäuben der Oberfläche wird die Probe in der lateralen Ausdehnung des Anodendurchmessers in die Tiefe abgetragen und in die atomaren Bestandteile zerlegt (Sputterprozess); (B) in das Plasmagebiet diffundierte Partikel reagieren mit dem Analysegas (i. d. R. Argon), dadurch werden die Atome (und Ionen) der Probe in angeregte Zustände versetzt, im nachfolgenden Relaxationsschritt emittieren diese unter anderem Photonen einer charakteristischen Wellenlänge, die (C) alle in einem Detektionssystem (Mono- bzw. Polychromator oder CCD-Spektrometer) in ihrer Intensität als Funktion der spektralen Wellenlänge und der Zeit erfasst werden.

Ein Vorteil der Methode, die niedrige Analysendauer - bedingt durch den vergleichsweise hohen Sputterabtrag - bewirkt, dass die Analyse dünner Schichten innerhalb weniger - im Extremfall sogar nur innerhalb von Bruchteilen von - Sekunden stattfindet. Dies lässt die Herausforderungen für die Analyse dünner Schichten verstehen. Der unter anderem von den elektrischen Entladungsbedingungen abhängige Sputterprozess und die komplexen Reak-

tionen im Plasma müssen möglichst unmittelbar (< 50 ms) nach dem Zündvorgang in einen stabilen Zustand übergehen. Einerseits ist dies instrumentell durch eine Anpassung der Steuer- und Regelungstechnik (z. B. Wahl geeigneter Druckregelventile, -sensoren, etc.) gelungen. Andererseits beeinflussen die unvermeidlichen Kontaminationen [Wasser(filme) und Kohlenwasserstoffe], die in das Plasmagebiet diffundieren, negativ die Stabilität die Entladung. Die Hauptstrategie zur Unterdrückung dieser ‚Dreckeffekte‘ wurden erfolgreich verschiedene Wege der ex-situ (maximalmögliche Reduzierung der Leckrate, Einsatz von Hochvakuumbauteilen, Einführung von Richtlinien zur Vakuumhygiene) und in-situ Dekontamination (aktive Desorptionsminderung durch ein Vorsputtern mit Si) gewählt.

Erst in der Summe aller apparativen Verbesserungen ist die Voraussetzung für die Verwendung der Glimmentladungsspektroskopie als zuverlässige Methode der Dünnschichtanalytik gegeben.

Für die laborpraktischen Arbeiten wurde während der sukzessiven Optimierung des Vakuumsystems als Nebenergebnis ein anwenderfreundlicher Schnelltest zur Charakterisierung des Geräts für Kurz- und Langzeitvergleiche entwickelt. Dieser wertet die Abpumpkurven bzw. Druckanstiegskurven aus. In Abhängigkeit der Bedürfnisse und dem Aufwand des Anwenders lassen sich interessante Parameter, wie das effektive Saugvermögen S_{eff} , eine Zeitkonstante für die Gasabgabe τ_{GA} oder die Leckrate I_L bestimmen.

Die methodische Entwicklung eines Verfahrens kostet einerseits viel Zeit mit geringen Aussichten auf Würdigung durch die späteren Nutznießer, andererseits bildet gerade dies eine der notwendigen Voraussetzungen für werkstoffwissenschaftlich fundierte und korrekte Charakterisierungen, d. h. Analyse *und* Interpretation der Messergebnisse. Wenngleich die Weiterentwicklung des Verfahrens zeitlich einen Großteil der Promotion eingenommen hat, so ist doch der Verlauf klar durch die Anforderungen der werkstoffwissenschaftlichen Fragestellungen bestimmt worden.

Die Bandbreite der untersuchten Proben ist dabei ähnlich unterschiedlich, wie die Fragestellungen: leitfähige und nichtleitfähige Proben; Nachweis und Bestimmung von Matrixelementen, Legierungsbestandteilen oder Spuren; Einfach-, Mehrlagen- und Wechselschichten, Oberflächen- und Zwischenschichten;

Adsorbate an Ober- und Grenzflächen, Schichtdickenhomogenität als Teil der Qualitätskontrolle, etc.

Ein Teil dieser Schichtsysteme sind in dieser Arbeit ausführlicher diskutiert worden. Das Hartstoffschichtsystem TiN gehört mit den Schichtdicken von 0,5 bis 3 μm zwar eher zu den dicken Schichten, allerdings sollte besonders der oberflächennahe Bereich ($< 100 \text{ nm}$) zuverlässig untersucht werden (vgl. Kap. 4.1).

Mit dem Nachweis und der Quantifizierung von - in der Grenzfläche (100 bzw. 1000 nm unter der Oberfläche) zwischen den elektrochemisch (ECD-Cu) und physikalisch (PVD-Cu) abgeschiedenen Cu-Schichten versteckten - Adsorbaten bietet GD-OES dem Schichthersteller oder dem Werkstoffwissenschaftler wichtige Informationen, um zum Beispiel gezielt Gefügeänderungen für die Erhöhung der Elektromigrationsresistenz einzustellen. Es wurde einerseits die prinzipielle Machbarkeit und andererseits auch die Grenzen der Methode im Vergleich mit TOF-SIMS gezeigt. Ein weiteres Schichtsystem aus der Mikroelektronik ist im anschließenden Kap. 4.3 Gegenstand der GD-OES Untersuchungen. Dabei sollten nicht nur die Schichtdicken von 10 bis 50 nm dünnen TaN-Barriereschichten, sondern auch die Homogenität der Schichtdicken über einen kompletten 6" Wafer bestimmt werden. Die nachzuweisenden Unterschiede liegen im Bereich von einigen Angström bis zu wenigen Nanometern und stellten eine enorme Herausforderung dar. Die Ergebnisse zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit anderen Messverfahren, die elektrische oder röntgenografische Prinzipien nutzen. Es hat sich gezeigt, dass für die Analyse der bis zu 50 nm dünnen Tantalnitride die Verwendung des Vorsputterns unabdingbar ist.

Die GD-OES Untersuchungen von TaN zeigten zu Beginn und in der Nähe der Grenzfläche zum Substrat ungewöhnliche Intensitätsverläufe von Ta und N. Erst in Kombination mit anderen oberflächenanalytischen Verfahren (XPS und AES) gelang die Interpretation der Messergebnisse. Aus der Summe aller Argumente wird die Hypothese formuliert, dass sich im Fall des Zerstäubungsprozesses von TaN wegen der großen Unterschiede in den Atommassen ein *Vorzugssputtern* (engl. preferential sputtering) herausbildet. Bei anderen sputternden Verfahren, z. B. SIMS, ist dieses Phänomen längst bekannt und wurde auch für die Glimmentladungsspektroskopie vermutet. Dies konnte

bislang allerdings noch nie beobachtet werden. Rechnungen mit einem Simulationsprogramm für Kollisionsvorgänge aufgrund ballistischer Effekte (TRIDYN) sowie ein negativ verlaufendes Gegenexperiment an einem binären Probensystem mit ähnlichen Atommassen stützen diese Hypothese. Begünstigt wurde die Beobachtung des Vorzugssputterns durch die sauberen Messbedingungen, durch die man in Lage versetzt war, Anfangspeaks klar von Kontaminationspeak zu unterscheiden.

Das vorletzte Kapitel 4.4 beschäftigt sich mit Schichten im untersten Nanometerbereich (< 5 nm). Es ist gezeigt worden, dass die wenige Nanometer dicken, natürlichen Oxidschichten deutlich besser analysierbar sind, wenn man die in der Arbeit vorgestellte in-situ Dekontamination durch ein Vorsputtern anwendet. Diese Proben waren Teil eines Ringversuchs (*Round Robin Test on samples with metal oxide films* – organisiert durch ARNE BENGTSON), an dem unsere Arbeitsgruppe teilgenommen hat.

Die GD-OES Untersuchungen an organischen Monolagenschichten in Kap. 4.5 sind Teil einer aktuellen wissenschaftlichen Diskussion innerhalb der weltweiten GD-OES Fachwelt. Die von KENICHI SHIMIZU vorgestellten Ergebnisse konnten am Beispiel von Thioharnstoff mit RF bestätigt und erstmals auch mit einer DC-Entladung gezeigt werden. Das Verfahren der GD-OES kann qualitativ die Existenz von monomolekularen Schichten im Subnanometerbereich nachweisen. Allerdings stellen die Ergebnisse von Substraten mit anderen Molekülen die Interpretation der Intensitäts-Zeitprofile in Frage. Ein anderer Interpretationsansatz wird als Hypothese formuliert, konnte jedoch noch nicht verifiziert werden.

Sollte dies gelingen, dann könnte die Methode - neben ihrem Haupteinsatzgebiet der Tiefenprofilanalyse - zunehmend als ergänzende und konkurrierende Methode zu den klassischen Methoden der Oberflächenanalytik, wie AES, SIMS und XPS, in Erscheinung treten.

Die Ergebnisse der Arbeiten wurden auf zahlreichen nationalen und internationalen Tagungen den Fachkollegen präsentiert (siehe [93-95;166-168;184-188]) und haben oft Anstöße für fruchtbringende Diskussionen oder weiteren wissenschaftlichen Austausch geben können.

Ausblick

Die weitere Entwicklung der GD-OES wird sicherlich auch in Zukunft maßgeblich durch interessante Anwendung getrieben werden. Es lassen sich bereits heute einige interessante neue Probensysteme absehen, die ihrerseits auch neue Herausforderungen an den Anwender und das Verfahren stellen werden.

Diese wären beispielsweise Tiefenprofilanalysen von SAW Schichten (engl.: surface acoustic wave) für Bauteile der Informationstechnologie oder von siliciumfreien Schichten (CuInGaSe und CuInS, vgl. [189-191]) für den Einsatz in Solarzellen der nächsten Generation. Es wäre interessant, ob sich die GD-OES zukünftig sogar im Bereich der Mikroelektronik als eine Methode für die Qualitätskontrolle durchsetzen könnte. So können zum Beispiel Ru/TaN Barrierschichten wegen Interferenzeffekten nicht mit XPS oder AES nicht untersucht werden. Etabliert sich die GD-OES auch für den Routinebetrieb der Dünnschichtanalytik, ergäbe sich mit der Qualitätskontrolle von ALD-Schichten (engl.: atomic layer deposition, vgl. [192]) eine neues, kommerziell interessantes Anwendungsgebiet.

Ein weiteres interessantes Anwendungsbeispiel für die GD-OES stellen die diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (engl., DLC = diamond like carbon) dar. Sie sind extrem hart (bis zu 4000 HV) und weisen gleichzeitig einen niedrigen Reibungskoeffizienten auf ($< 0,2$) [193]. Mittlerweile unterscheidet man innerhalb der Materialklasse DLC mehr als 10 verschiedene Arten [86]. Das Ergebnis einer GD-OES Untersuchung einer amorphen, wasserstoffhaltigen (bis zu 40 at%), diamantähnlichen Kohlenstoffschicht ist in Abb. 5-1 dargestellt.

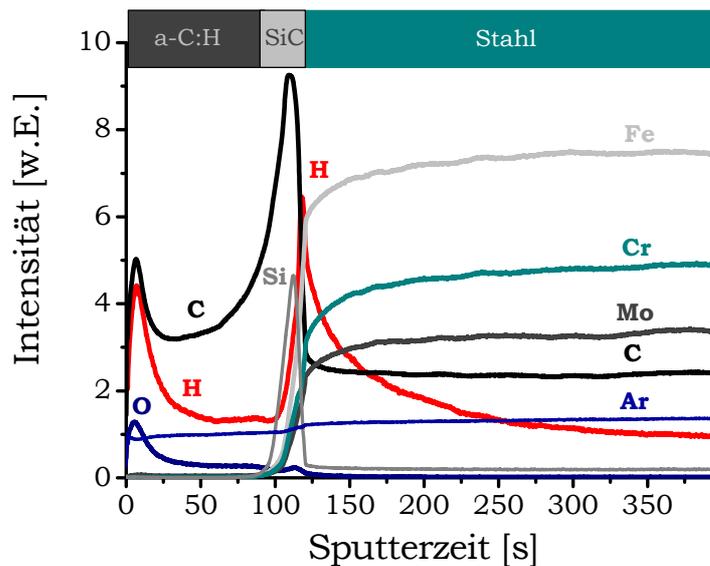


Abb. 5-1: GD-OES Tiefenprofil einer ca. 2,5 µm dicken amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht (a-C:H) (Anode: 2,5 mm, 1150 V und 8 mA)

Es lässt sich deutlich die Anreicherung von Wasserstoff an der Grenzfläche Si/SiC (Haftvermittlerschicht) zum Stahl erkennen. Es ist nicht restlos klar, ob die hohen Signale von Wasserstoff im Stahl echt oder ein Artefakt sind. Es könnte sein, dass ungebundener Wasserstoff entlang der Grenzfläche in die Entladungszone eindiffundiert. Geschah dies bei der Abscheidung oder ist dies ein sputterinduzierter Effekt?

Ebenso ist eine Interpretation des Intensitäts-Zeitprofils ohne eine Quantifizierung schwierig. Für das Quantifizierungsmodell bräuchte man wiederum Informationen zur vorliegenden Kohlenstoffmodifikation (DLC hat sp^2 - und auch sp^3 -gebundene C-Atome [194]) bzw. zur Dichte. Weiterhin ist bekannt aber unverstanden, dass sich in Abhängigkeit des Bindungstyps die Sputterrate um den Faktor 5 variieren kann. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, bevor man eine Interpretation der DLC-Messergebnisse vornehmen sollte.

Interessante aktuelle Arbeiten beschäftigen sich mit gepulsten DC- und RF-Entladung [195;196]. Dabei kann man die Sputtergeschwindigkeit verringern, was für die Untersuchung dünner Schichten von Vorteil sein kann [197]. Durch die gepulste DC- und RF-Entladung hat der Anwender zwei weitere Parameter, die Pulsfrequenz und den Tastgrad (duty cycle), zur Verfügung und der nutzbare Strom- und Spannungsbereich wird größer. Mit der gepulsten Entladung hat man die Möglichkeit einerseits die Sputterzeit zu vergrößern, was für dünne

Schichten z. T. sehr sinnvoll sein kann, andererseits lässt sich dadurch auch die eingebrachte Wärmemenge pro Zeiteinheit reduzieren, was für schlecht Wärme leitende und spröde Proben, wie Glas(substrate), vorteilhaft wäre. Dies konnte bereits an ersten eigenen Messungen belegt werden [189]. Auch für die oben aufgeworfene Frage des sputterinduzierten Effektes bei den DLC-Schichten könnten mit gepulsten Entladungen und einer starken Variation der Anregungsbedingungen sicher neue Erkenntnisse erhalten werden.

Stellt man sich die Kontaminationen der Probenoberfläche als eine ‚extrem dünne Schicht‘ vor, dann liegt der Gedanke nahe, den Pulsbetrieb als eine weitere Methode der in-situ Dekontamination zu verwenden, um anschließend eine konventionelle DC- oder RF-Messung zu starten. Erste Experimente in diese Richtung konnten den Ansatz erfolgreich belegen, dies müsste aber an weiteren Proben verifiziert und tiefer gehender studiert werden.

Wogegen eigene Arbeiten lediglich Gasflüsse innerhalb der GD-Quelle zu simulieren versuchten, um z. B. die Auswirkung virtueller Querschnittsänderungen auf die Strömungsverhältnisse zu verstehen, versuchen anderen Arbeitsgruppen Temperaturleitungsprobleme, Clusterbildung und Koagulation (z. B. die Abscheidungen auf der Anode) und nunmehr sogar die Plasmaentladung sowohl auf den Ebenen der Molekulardynamik und verschiedener Kontinuummodelle nachzubilden. Daraus werden sicherlich neue Erkenntnisse zu den Plasmaprozessen entstehen, die wiederum die Geräteentwicklung und damit die Anwendungsmöglichkeiten voranbringen werden. Für weitere allgemeine Trends wird auf die Arbeit von JAKUBOWSKI et al. verwiesen [198]. Ob mit der GD-OES auch eine dreidimensionale Analyse möglich sein wird [199], werden die Forschungen der nächsten Jahre zeigen. Gleichwohl interessant sind die Arbeiten zur in-situ Tiefenmessung von WILKEN et al. [44], auch wenn der praktischen Umsetzung noch ökonomische Aspekte entgegenstehen.

Nicht zuletzt durch die aktuell laufenden europäischen Forschungsprogramme GLADNET (www.gladnet.de) und EMPDA (www.empda.eu) erfährt die Methode der Glimmentladungsspektroskopie eine spürbare Aufwertung.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Bengtson: *Spectrochim Acta Part B*, 49 **1994** S. 411-429, DOI: 10.1016/0584-8547(94)80034-0
- [2] R. Payling, D. G. Jones: *Surf Interface Anal*, 20 **1993** S. 787-795, DOI: 10.1002/sia.740200907
- [3] J. Angeli, A. Bengtson, A. Bogaerts, V. Hoffmann, V.-D. Hodoroaba, E. B. M. Steers: *J Anal At Spectrom*, 18 **2003** S. 670-679, DOI: 10.1039/b301293j
- [4] M. R. Winchester, J. K. Miller: *J Anal At Spectrom*, 16 **2001** S. 122-128
- [5] B. Fernández, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel: *Anal Chem*, 76 **2004** S. 1039-1044
- [6] A. Menéndez, N. Bordel, R. Pereiro, A. Sanz-Medel: *J Anal At Spectrom*, 20 **2005** S. 233-235
- [7] K. R. Marcus: *J Anal At Spectrom*, 15 **2000** S. 1271-1277
- [8] A. Bengtson: *J Anal At Spectrom*, 18 **2003** S. 1066-1068
- [9] W. Grimm: *Spectrochim Acta Part B*, 23 **1968** S. 443-454, DOI: 10.1016/0584-8547(68)80023-0
- [10] W. Grimm: *Entladungsquelle für die Glimmentladungsspektroskopie*, Patent Nr. DE 1 589 389 **1967**
- [11] W. Grimm: *Naturwissenschaften*, 54 **1967** S. 586
- [12] J. E. Greene, J. M. Whelan: *J Appl Phys*, 44 **1973** S. 2509-2513
- [13] C. J. Belle, J. D. Johnson: *Appl Spectrosc*, 2 **1973** S. 118-123
- [14] M. R. Berneron: *Spectrochim Acta*, 33B **1978** S. 665-673
- [15] M. R. Berneron, J. C. Charbonnier: *Surf Interface Anal*, 3 **1981** S. 134-141
- [16] M. Chevrier, R. Passetemps: *Procede et dispositif d'analyse de surfaces non conductrices*, Patent Nr. FR 2 616 545 - A1 **1987**
- [17] M. Chevrier, R. Passetemps: *Vorrichtung zum Analysieren von nichtleitenden Oberflächen*, Patent Nr. DE 38 78 053 T2 **1987**
- [18] K. R. Marcus: *Method and apparatus for analysing solid samples*, Patent Nr. US 0407 030 A1 **1989**
- [19] J. Angeli, T. Kaltenbrunner, F. M. Androsch: *Fresenius J Anal Chem*, **1991** S. 140-144
- [20] R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. John Wiley & Sons New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1997**

- [21] A. Bengtson, 2008, nichtveröffentlichte Ergebnisse des Ringversuchs, persönliche Mitteilung
- [22] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers, M. Griepentrog, A. Dück, U. Beck: *J Anal At Spectrom*, 21 **2006** S. 74-81, DOI: 10.1039/b513426a
- [23] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood: *Surf Interface Anal*, 27 **1999** S. 998-1002
- [24] K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, K. R. Marcus: *Surf Interface Anal*, 31 **2001** S. 869-873
- [25] K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson: *J Anal At Spectrom*, 19 **2004** S. 692-695
- [26] K. Shimizu: *RF-GDOES depth profiling analysis of nano-layers at an atomic-scale depth resolution* - ECASIA Brüssel **2007** (Vortrag)
- [27] V. Hoffmann, R. Dorka, L. Wilken, V.-D. Hodoroaba, K. Wetzig: *Surf Interface Anal*, 35 **2003** S. 575-582
- [28] J. F. O'Hanlon: A User's Guide to Vacuum Technology. **2003**
- [29] B. B. Dayton. Trans.8th Vac.Symp., 1959, S. 42-57
- [30] M. Wutz, K. Jousten: Handbuch der Vakuumtechnik - Theorie und Praxis. 8, Vieweg Verlag Wiesbaden, **2004**
- [31] A. V. Phelps: *J Phys Chem Ref Data*, 21 **1992** S. 883-897
- [32] A. V. Phelps, L. C. Pitchford, C. Pedoussat, Z. Donko: *Plasma Sources Sci Technol*, 8 **1999** S. B1-B2
- [33] A. V. Phelps, Z. Lj. Petrovic: *Plasma Sources Sci Technol*, **1999** S. R21-R44
- [34] S. F. Boulyga, J. Heilmann, T. Prohaska, K. G. Heumann: *Anal Bioanal Chem*, 389 **2007** S. 697-706, DOI: 10.1007/s00216-007-1485-7
- [35] G. R. Kirchhoff, R. Bunsen: *Phil Mag*, 20 **1860** S. 106-109
- [36] G. R. Kirchhoff, R. Bunsen: Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. **1860**
- [37] R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Varcárcel, M. Widmer: Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science. 2, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2004**
- [38] J. A. C. Broekaert: Atomic Spectroscopy, In: Verlag Chemie, Hrsg.: Vol. B5, Weinheim, **1994**
- [39] D. Sommer, J. Flock: *GIT Fachz Lab*, **1996** S. 508-515
- [40] K. Schade, G. Suchaneck, H.-J. Tiller: Plasmatechnik - Anwendung in der Elektronik. Technik GmbH Berlin **1990**, S. Hoffmann
- [41] F. M. Penning: Philips Technical Library. Eindhoven, **1957**, S. S. 41 ff.
- [42] D. Fang, K. R. Marcus: *Spectrochim Acta*, 9 **1990** S. 1053-1074
- [43] G. Gamez, A. Bogaerts, F. J. Andrade, G. M. Hieftje: *Spectrochim Acta Part B*, 59 **2004** S. 435-447

- [44] L. Wilken, V. Hoffmann, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 18 **2003** S. 1133-1140
- [45] A. Bogaerts, R. Gijbels: *J Anal At Spectrom*, 19 **2004** S. 1206-1212
- [46] T. Asam, 2005, persönliche Mitteilung
- [47] H. Vettors: Glimmentladungsspektroskopie, In: H. J. Hunger, Hrsg.:
Werkstoffanalytische Verfahren, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig;
Stuttgart, **1995**
- [48] M. Analytis, R Meishner: *Automatischer Probenwechsler* (2008)
- [49] Meinke, Gundlach: Taschenbuch der Hochfrequenztechnik : Grundlagen,
Komponenten, Systeme. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris,
Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1992**
- [50] S. Hofmann: *Surf Interface Anal*, 35 **2003** S. 556-563
- [51] W. Umrath: *Grundlagen der Vakuumtechnik* - Leybold **1997**
- [52] C. Edelmann: Vakuumphysik - Grundlagen, Vakuumphysik und -messung,
Anwendungen. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, **1998**, S. 95
- [53] A. Martin, A. Menéndez, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel: *Anal Bioanal Chem*, 388
2007 S. 1573-1582
- [54] R. Payling, M. Aeberhard, D. Delfosse: *J Anal At Spectrom*, 16 **2001** S. 50-55
- [55] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 15
2000 S. 951-958
- [56] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 15
2000 S. 1075-1080
- [57] V.-D. Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 16
2001 S. 43-49
- [58] V.-D. Hodoroaba, E. B. M. Steers, V. Hoffmann, W. E. S. Unger, W. Paatsch, K. Wetzig:
J Anal At Spectrom, 18 **2003** S. 521-526
- [59] B. P. Lavrov, A. S. Melnikov, M. Käning, J. Röpcke: *Phys Rev E*, 59 **1999** S. 3526-3543
- [60] A. Bengtson: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63 **2008** S. 917-928,
DOI: 10.1016/j.sab.2008.05.005
- [61] Y. Ohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama, H. Kishidaka: *Surf Interface Anal*, 1 **1979** S.
53-57
- [62] S. S. Inayoshi, S. Tsukahara, A. Kinbara: *Vacuum*, 53 **1999** S. 281-284
- [63] R. Payling, J. Michler, M. Aeberhard: *Surf Interface Anal*, 33 **2002** S. 472-477
- [64] K. F. Poole, M. M. Michaelis: *Vacuum*, 30 **1980** S. 415-417
- [65] D. J. Crawley, L. de Csernatony: *Vacuum*, 14 **1964** S. 7-9
- [66] L. de Csernatony: *Vacuum*, 16 **1966** S. 247-251
- [67] M. Wutz, A. Hermann, W. Walcher: Handbuch der Vakuumtechnik. 6, Vieweg
Braunschweig, **1997**, S. 158

- [68] C. Edelmann: Vakuumentchnik: Grundlagen u. Anwendungen. Hüthig Heidelberg, **1985**, S. 158
- [69] A. I. Pipko, V. A. Pliskovskij, A. E. Pencko: Konstruktion und Berechnung von Vakuumsystemen. Energija Moskau, **1979**, S. 49, 466-470
- [70] K. Levenberg: *Quart Appl Math*, 2 **1944** S. 164-168
- [71] D. Marquardt: *SIAM J Appl Math*, 11 **1963** S. 431-441
- [72] D. Klemm, V. Hoffmann und K. Wetzig: *Improvements for Thin Film Analysis with GD-OES* - Tuscon, USA **2006** (Poster)
- [73] S. K. Ohorodnik, W. W. Harrison: *Anal Chem*, 65 **1993** S. 2542-2544
- [74] M. L. Wise, L. A. Okada, O. Sneh, S. M. George: *J Vac Sci Technol A*, 13 **2007** S. 1853-1860
- [75] D. Klemm, M. Stangl, A. Peeva, V. Hoffmann, K. Wetzig, J. Eckert: *Surf Interface Anal*, 40 **2008** S. 418-422, DOI: 10.1002/sia.2743
- [76] G. F. Weston: Cold Cathode Glow Discharge Tubes. Life Books London, **1968**, S. 69
- [77] V. Hoffmann, F. Präbller, K. Wetzig: 30 Jahre Grimmsche Glimmentladungsquelle, In: C. Vogt, R. Wennrich, G. Werner, Hrsg.: Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Universität Leipzig **1998**
- [78] R. Payling: *Surf Interface Anal*, 21 **1994** S. 785-790
- [79] R. Payling, D. G. Jones, S. A. Gower: *Surf Interface Anal*, 20 **1993** S. 959-966, DOI: 10.1002/sia.740201206
- [80] F. Präbller, V. Hoffmann, J. Schumann, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 9 **1995** S. 677-680
- [81] L. Wilken, V. Hoffmann, K. Wetzig: *Spectrochim Acta Part B*, 62 **2007** S. 1085-1122, DOI: 10.1016/j.sab.2007.07.003
- [82] R. Payling: *Surf Interface Anal*, 23 **1995** S. 12-21
- [83] A. Bengtson, S. Hänström: *J Anal At Spectrom*, 13 **1998** S. 437-441
- [84] E. Rose, P. Mayr: Möglichkeiten der Quantifizierung der GDOS-Tiefenprofilanalyse von TiNx- und Ti(C,N)- Hartstoffschichten auf Stahl, In: J. Rottmann, Hrsg.: Tagungsbericht "Analytische Glimmentladungsspektroskopie" 25.-26.4.1990, Jülich, **1990**
- [85] E. Rose: Möglichkeiten der analytischen Erfassung von molekularem Stickstoff mit der Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) in Verbindungsschichten nitrierter und nitrocarburiertes Eisenwerkstoffe, Dissertation, Universität Bremen, 1993.
- [86] <http://www.ist.fraunhofer.de/c-produkte/tab/komplett.html>, 14.5.2007
- [87] W. Hupe, 2007, persönliche Mitteilung
- [88] D. Klemm, V. Hoffmann, Y.-S. Kim und K. Wetzig: *Analysis of light elements by GD-OES* - European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Taormina, Italien **2007** (Poster)

- [89] V.-D. Hodoroaba, D. Klemm, U. Reinholz, E. Strub, J. Röhrich, W. Bohne, V. Hoffmann, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 23 **2008** S. 460-462
- [90] A. Bengtson: Recent Developments in quantitative Depth Profile Analysis with GD-OES, In: J. Rottmann, Hrsg.: Tagungsbericht "3. Anwendertreffen Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie", Jülich, **1990**, S. 17
- [91] J. Michler, M. Aeberhard, D. Velten, S. Winter, R. Payling, J. Brems: *Thin Solid Films*, 447-448 **2004** S. 278-283, DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01105-2
- [92] V. Hoffmann, L. Wilken, D. Klemm, Y.-S. Kim, D. Martínez-Martínez und K. Wetzig: *Emission yield related Research at IFW Dresden - European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Budapest, Ungarn 2005 (Vortrag)*
- [93] V. Hoffmann, D. Klemm und K. Wetzig: *Analysis of light elements by glow discharge optical emission spectrometry - Second Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Bangkok, Thailand 2006 (Vortrag)*
- [94] V. Hoffmann, L. Wilken, D. Klemm und K. Wetzig: *Analysis of Light Elements by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry - Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Tuscon, USA 2006 (Vortrag)*
- [95] D. Klemm, V. Hoffmann und U. Reinholz: *Wasserstoffbestimmung mit der GDOES - aktueller Stand der Arbeiten am IFW Dresden - 13. Anwendertreffen "Glimmentladungs-Spektrometrie" Hanau 2006 (Vortrag)*
- [96] K. H. Koch, D. Sommer, D. Grunenberg: *Microchimica Acta Suppl*, 11 **1985** S. 137-144
- [97] A. Bengtson: *Spectrochim Acta Part B*, 40 **1985** S. 631-639
- [98] R. Payling, D. G. Jones: Quantitative Depth Profiling, Quantitative Models Based on Emission Yield, In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [99] Mass Loss Versus Depth Dilemma: In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [100] R. Payling: Sputtering, Mass Loss Versus Depth Dilemma, In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [101] P. W. J. M. Boumans: *Anal Chem*, 44 **1972** S. 1219-1228
- [102] L. Wilken, V. Hoffmann, K. Wetzig: *J Anal At Spectrom*, 18 **2003** S. 1141-1145
- [103] R. Payling: *Surf Interface Anal*, 21 **1994** S. 791-799
- [104] K. Takimoto, K. Nishizaka, K. Suzuki, T. Ohtsubo: *Fachbericht - Nippon Steel Technical Report*, **1987** S. 28-35
- [105] J. Takadoum, J. C. Pivin, J. Pons-Corbeau, M. R. Berneron, J. C. Charbonnier: *Surf Interface Anal*, 4 **1984** S. 174-183
- [106] J. Pons-Corbeau, J. P. Cazet, J. P. Moreau, M. R. Berneron, J. C. Charbonnier: *Surf Interface Anal*, 9 **1986** S. 21-25
- [107] Z. Weiss: *Spectrochim Acta Part B*, 61 **2006** S. 121-133, DOI: 10.1016/j.sab.2005.11.006
- [108] Z. Weiss: *J Anal At Spectrom*, 10 **1995** S. 891-895

- [109] Z. Weiss: Bulk Analysis, Multi-element Calibration, In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [110] R. Payling: An Overview of GD-OES, In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [111] WinGDOES [Computerprogramm]. Version 4.2 2008.
- [112] E. B. M. Steers, P. Smid, Z. Weiss: *Spectrochim Acta B*, 61 **2006** S. 414-420, DOI: 10.1016/j.sab.2005.12.002
- [113] Z. Weiss, E. B. M. Steers, P. Smid: *J Anal At Spectrom*, 20 **2005** S. 839-846
- [114] Z. Weiss: Crater Effect, Depth Resolution and Thickness Determination, In: R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, Hrsg.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons **1997**
- [115] V.-D. Hodoroaba: Wasserstoffeffekt und -analyse in der GDS - Anwendungen in der Werkstofforschung, Dissertation, 2002.
- [116] A. S. Tanenbaum: Computerarchitektur: Strukturen - Konzepte - Grundlagen. Pearson Studium München, Boston, **2006**, S. 167
- [117] S. P. Murarka, I. V. Verner, R. J. Gutmann: Copper - Fundamental Mechanisms for Microelectronic Applications. John Wiley & Sons New York, **2000**
- [118] M. Stangl: Charakterisierung und Optimierung elektrochemisch abgeschiedener Kupferdünnschichtmetallisierungen für Leitbahnen höchstintegrierter Schaltkreise, Dissertation, TU Dresden, 2007.
- [119] M. Stangl, M. Lipták, J. Acker, V. Hoffmann, K. Wetzig: Thermoelektrische Schädigungsmechanismen an elektrochemisch abgeschiedenen Kupfer-Damaszen-Leitbahnen, Jahrbuch Oberflächentechnik, 64, Eugen G. Leuze Verlag **2008**
- [120] M. Stangl, M. Liptak, A. Fletcher, J. Acker, J. Thomas, H. Wendrock, S. Oswald, K. Wetzig: *Microelectr Eng*, 85 **2008** S. 534-541, DOI: 10.1016/j.mee.2007.09.007
- [121] M. Stangl, J. Acker, S. Oswald, M. Uhlemann, T. Gemming, S. Baunack, K. Wetzig: *Microelectr Eng*, 84 **2006** S. 54-59, DOI: 10.1016/j.mee.2006.08.004
- [122] C. Gabrielli, P. Mocoteguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek: *Electrochim Acta*, 51 **2006** S. 1462-1472, DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.127
- [123] T. P. Moffat, D. Wheeler, D. Jossell: *J Electrochem Soc*, 151 **2004** S. C262-C271, DOI: 10.1149/1.1651530
- [124] S. Miura, H. Honma: *Surf Coat Technol*, 169-170 **2003** S. 91-95
- [125] M. Militzer, P. Freundlich, D. Bizzotto: *Mat Sci Forum*, 467-470 **2004** S. 1339-1344
- [126] Enthone Inc., Technisches Datenblatt: CUBATH SC - Acid copper electroplating process for semiconductor application (2001)
- [127] M.-H. Tsai, W.-J. Tsai, S.-L. Shue, C.-H. Yu: *Method for improvement of gap filling capability of electrochemical deposition of copper*, Patent Nr. US 6 224 737 B1 **2001**
- [128] <http://www.bam.de/pdf/service/referenzmaterialien/certificate.pdf>, 28.10.2007
- [129] M. Stangl, 2007, bestätigt mit XPS-Messungen, persönliche Mitteilung

- [130] M. Köster: *Chlorprofile von SiO₂/TaX/Cu-Schichten auf Si* (2007) - Applikationsbericht.
- [131] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson: *Acta Mater*, 47 **1999** S. 1417-1424
- [132] A. Zehe: *Microelectronics Reliability*, 42 **2002** S. 1849-1855
- [133] J. Baumann: Herstellung, Charakterisierung und Bewertung von leitfähigen Diffusionsbarrieren auf Basis von Ta, Ti und W für die Kupfermetallisierung von Siliciumschaltkreisen, Dissertation, TU Chemnitz, 2003.
- [134] R. Sezi, A. Walter, A. Maltenberger, K. Lowack: *Dielectrics with copper diffusion barrier*, Patent Nr. EP1375559 **2006**
- [135] R. Hübner, R. Reiche, M. Hecker, N. Mattern, V. Hoffmann, K. Wetzig, H. Heuer, Ch. Wenzel, H.-J. Engelmann, E. Zschech: *Cryst Res Technol*, 40 **2005** S. 135-142, DOI: 10.1002/crat.200410316
- [136] R. Hübner: Advanced Ta-based diffusion barriers for Cu interconnects. Nova Science Publishers Inc. **2008**
- [137] S. Baunack, R. Hübner, V. Hoffmann, S. Menzel, Ch. Wenger, Ch. Wenzel, R. Grötzschel, and K. Wetzig: *Quantitative AES Analysis and Depth Profiling of Nitrogen-Based Diffusion Barriers* - International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure Uppsala **2003** (Poster)
- [138] S. Baunack, V. Hoffmann, W. Zahn: *Microchim Acta*, 156 **2006** S. 69-72, DOI: 10.1007/s00604-006-0587-9
- [139] V. Hoffmann, R. Kurt, K. Kämmer, R. Thielsch, T. Wirth, U. Beck: *Appl Spectrosc*, 53 **1999** S. 987-990
- [140] S. Kim, D. J. Duquette: *Surf Coat Technol*, 201 **2006** S. 2712-2716
- [141] Y. E. Sung, A. J. Bard: *J Phys Chem B*, 102 **1998** S. 9806-9811
- [142] N. Schönberg: *Acta Chemica Scandinavica*, 8 **1954** S. 260-263
- [143] G. Brauer, E. Mohr-Rosenbaum: *Monatshefte für Chemie*, 102 **1971** S. 1311-1316, DOI: 10.1007/BF00917186
- [144] E. K. Stroms: *Special Report to the Phase Equilibria Program* (1989)
- [145] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, R. Kieffer: *Monatshefte für Chemie*, 106 **1975** S. 1137-1147
- [146] Phase Equilibria Diagrams - NIST Standard Reference Database 31 [Computerprogramm]. Version 3.0.1. Westerville: 1993.
- [147] M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **1974**
- [148] M. Kozłowska, 2008, nichtveröffentlichte interne Ergebnisse des FH-IISB, persönliche Mitteilung
- [149] J. M. Sanz Martinez: Untersuchung des Abbaus von anodisch hergestellten Oxidschichten (insbesondere Ta₂O₅ und Nb₂O₅) durch Argon-Ionenbeschuss mit AES und ESCA (XPS), Dissertation, TU Stuttgart, 1982.
- [150] J. W. Coburn: *J Vac Sci Technol*, 13 **1976** S. 1037-1044

- [151] H. H. Andersen: *J Vac Sci Technol*, 16 **1979** S. 770-771
- [152] H. W. Werner, N. Warmoltz: *Surface Science*, 57 **1976** S. 706-714
- [153] G. Betz, G. K. Wehner: Sputtering of multicomponent materials, In: R. Behrisch, Hrsg.: Sputtering by particle bombardment II - Sputtering of alloys and compounds, electron and neutron sputtering, surface topography, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, **1983**, S. 18
- [154] R. Behrich: Sputtering by particle bombardment. I. Physical sputtering of single-element solids. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, **1983**
- [155] TRIDYN - binary collision simulation of atomic collisions dynamic composition changes in solids [Computerprogramm]. Version 4.0 Department of Surface Physics, Max-Planck Institute of Plasma Physics; 1989.
- [156] W. Möller, W. Eckstein, J. P. Biersack: *Computer Physics Communications*, 51 **1988** S. 355-368
- [157] W. Eckstein, J. P. Biersack: *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 37 **1985** S. 95-108, DOI: 10.1007/BF00618859
- [158] H. Plank, W. Eckstein: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 124 **1997** S. 23-30
- [159] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermochemical properties of inorganic substances. 1, Springer Berlin ; Heidelberg ; New York ; London ; Paris ; Tokyo ; Hong Kong ; Barcelona ; Budapest, **1991**, S. 2 Bände
- [160] D. R. Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 71, CRC Press Inc. Boca Raton, Ann Arbor, Tokyo, **1990**
- [161] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel: Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS. Akademie-Verlag Berlin, **1986**
- [162] D. A. Shirley: *Phys Rev B*, 5 **1972** S. 4709
- [163] L. Meitner: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 11 **1922** S. 35-54, DOI: 10.1007/BF01328399
- [164] K. Dittmar, H. J. Engelmann, M. Peikert, E. Wieser, J. V. Borany: *Appl Surf Sci*, 252 **2005** S. 185-188
- [165] H. Habazaki, T. Matsuo, H. Konno, K. Shimizu, K. Matsumoto, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, G. E. Thompson: *Surf Interface Anal*, 35 **2003** S. 618-622
- [166] D. Klemm, V. Hoffmann, and K. Wetzig: *Plasma Spectrochemical Analysis of Materials and Interfaces - Application of GD-OES for Thin Film Analysis* - Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Temecula, USA **2008** (Vortrag)
- [167] V. Hoffmann, D. Klemm, K. Wetzig, and J. Eckert: *GD-OES Analyse ultradünner Schichten mit verbesserter Hardware* - 14. Deutsches Anwendertreffen "Analytische Glimmentladungs-Spektrometrie" Berlin **2008** (Vortrag)
- [168] V. Hoffmann, D. Klemm, and K. Wetzig: *Progress at Thin Film Analysis by Glow Discharge Spectrometry* - Third Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry Loen, Norwegen **2008** (Vortrag)
- [169] K. Shimizu: *Surf Interface Anal*, 35 **2003** S. 555

- [170] S. Hofmann: *Surf Interface Anal*, 27 **1999** S. 825-834
- [171] B. Ke, J. J. Hoekstra, J. Sison, D. Trivich: *Journal of The Electrochemical Society*, 106 **1959** S. 382-388
- [172] B. H. Loo: *Chemical Physics Letters*, 89 **1982** S. 346-350
- [173] M. Fleischmann, I. R. Hill, G. Sundholm: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 157 **1983** S. 359-368
- [174] http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie:_Enthalpie_und_Bindungsenergie#Bindungsenergie_.2F_Dissoziationsenergie, 14.4.2008
- [175] C. Tornkvist, D. Thierry, J. Bergman, B. Liedberg, C. Leygraf: *Journal of The Electrochemical Society*, 136 **1989** S. 58-64
- [176] M. Morito, W. Swetaka: *J Japan Inst Metals*, 35 **1971** S. 1165-1170
- [177] S. L. Cohen, V. A. Brusica, F. B. Kaufman, G. S. Frankel, S. Motakef, B. Rush: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 8 **1990** S. 2417-2424
- [178] M. Sugimasa, L. J. Wan, J. Inukai, K. Itaya: *J Electrochem Soc*, 149 **2002** S. 367-373
- [179] A. Popova: *Corrosion Science*, 49 **2007** S. 2144-2158
- [180] A. Popova, M. Christov, A. Zwetanova: *Corrosion Science*, 49 **2007** S. 2131-2143
- [181] H. Y. Ma, C. Yang, B. S. Yin, G. Y. Li, S. H. Chen, J. L. Luo: *Appl Surf Sci*, 218 **2003** S. 144-154
- [182] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides: *J Am Chem Soc*, 114 **1992** S. 9022-9028
- [183] http://www.webelements.com/copper/crystal_structure.html, 2008
- [184] V. Hoffmann, V. Efimova, D. Klemm, M. V. Voronov, and J. Eckert: *Pulsed glow discharges from fundamentals to applications* - Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Tsukuba, Japan **2008** (Vortrag)
- [185] D. Klemm and V. Hoffmann: *Workshop GD-OES Analysen dünner und dünnster Schichten* - Eurasburg **2008** (Vortrag)
- [186] D. Klemm, V. Hoffmann, M. Uhlemann, G. Pietzsch und K. Wetzig: *GD-OES-Dünnschichtanalytik in wenigen Minuten?!* - vaQum Magdeburg **2006** (Vortrag)
- [187] D. Klemm, M. Stangl, V. Hoffmann und K. Wetzig: *Improvements for Thin Film Analysis with GD-OES - Application on Electrochemically plated Copper Layers* - ECASIA Brüssel, Belgien **2007** (Vortrag)
- [188] V. Hoffmann, D. Klemm und K. Wetzig: *Plasma Spectrochemical Analysis of Materials and Interfaces - Application of GD-OES for Thin Film Analysis* - Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Temecula, USA **2008** (Vortrag)
- [189] D. Abou-Ras, C. A. Kaufmann, A. Schöpke, C. Stephan, S. Schorr, A. Eicke, M. Döbeli, B. Gade, T. Nunney, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier und G. Dollinger: *Elemental distribution profiles across Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers acquired by various techniques* - EMC 2008 Aachen **2008** (Poster)
- [190] D. Abou-Ras, C. A. Kaufmann, A. Schöpke, C. Stephan, S. Schorr, A. Eicke, M. Döbeli, B. Gade, T. Nunney, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier und G. Dollinger: *Comparison of elemental distribution profiles across Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers*

- acquired by various techniques* - Microscopy & Microanalysis 2008 Albuquerque, USA **2008** (Poster)
- [191] D. Abou-Ras, C. A. Kaufmann, I. Lauermaier, A. Schöpke, C. Stephan, S. Schorr, A. Eicke, M. Döbeli, B. Gade, J. Hinrichs, T. Nunney, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier und G. Dollinger: *Comparison of elemental distribution profiles in Cu(In,Ga)Se₂ acquired by various techniques* - MRS 2009 San Francisco, USA **2009** (angemeldeter Vortrag)
- [192] M. Albert, J. W. Bartha: *Vakuum in Forschung und Praxis*, 1 **2008** S. 7-11
- [193] G. Bräuer: *Schicht- und Oberflächentechnik in Deutschland - Status und Trends* - TSH-Initiative Oberflächentechnik Geesthacht **2003** (Vortrag)
- [194] B. Schultrich, H.-J. Scheibe: Neuere Entwicklungen bei harten Kohlenstoffschichten, In: A. Zielonka, Hrsg.: *Jahrbuch Oberflächentechnik*, 56, Isernhagen, **2000**
- [195] L. Li, J. Robertson-Honecker, V. Vaghela, F. L. King: *Spectrochim Acta B*, 61 **2006** S. 722-731, DOI: 10.1016/j.sab.2005.08.006
- [196] C. L. Lewis, L. Li, J. T. Millay, S. Downey, J. Warrick, F. L. King: *J Anal At Spectrom*, 18 **2003** S. 527-532
- [197] C. Yang, K. Ingeneri, M. L. Mohill, W. W. Harrison: *Anal Chem*, 71 **1999** S. 5328-5334
- [198] N. Jakubowski, R. Dorka, E. B. M. Steers, A. Tempez: *J Anal At Spectrom*, 22 **2007** S. 722-735, DOI: 10.1039/b705238n
- [199] G. Gamez, S. J. Ray, F. J. Andrade, M. R. Webb, G. M. Hieftje: *Anal Chem*, 79 **2007** S. 1317-1326, DOI: 10.1021/ac061361l

7 Anhang A Quellcode: Anpassung der Abpumpkennkurven

Die Parameter der Abpumpkennkurven wurden mit einer angepassten Funktion im Menüpunkt *Nichtlineare Kurvenanpassung* des Programms Origin 7.5 (OriginLab) bestimmt. Alternativ kann dies auch mit folgender C-Routine gelöst werden.

```
#include <origin.h>
//-----
//
void _nlsfPumpDowntime_IL(
// Fit Parameter(s):
double p0, double pe0, double Seff, double V, double tGA, double IL,
// Independent Variable(s):
double t,
// Dependent Variable(s):
double& p)
{
// Beginning of editable part
p=p0*exp(-Seff*t/V)+pe0*exp(-t/tGA)*(1-exp(-Seff*t/V))+IL/Seff*(1-exp(-
Seff*t/V));
// End of editable part
}
```


8 Anhang B Referenzmaterialien

Tab. 8-1: Zusammensetzung und experimentell bestimmte Sputterratenfaktoren verwendeter Referenzmaterialien (alle Angaben in m%)
Alle Sputterratenfaktoren sind bezogen auf die von Reineisen.

Probenbezeichnung	Hersteller*	Sputterratenfaktor q	Dichte [g/cm ³]	Matrix	H [%]	C [%]	N [%]	O [%]	Standardtyp
1761	NIST	1,00	7,79	95,1 % Fe		1,030	0,0044		ZRM
1762	NIST	0,90	7,81	94,1 % Fe		0,337	0,0022		ZRM
1763	NIST	0,89	7,75	95,0 % Fe		0,203	0,0044		ZRM
1764	NIST	0,92	7,82	95,5 % Fe		0,592	0,0023		ZRM
1765	NIST	0,89	7,84	99,6 % Fe		0,006	0,0010		ZRM
1766	NIST	0,89	7,82	99,8 % Fe		0,015	0,0033		ZRM
1767	NIST	0,89	7,86	99,8 % Fe		0,052	0,0008		ZRM
Ti 5-2,5	Claxton	2,28	4,44	91,6 % Ti	0,0038	0,02	0,0170	0,205	ZRM
Ti 6-6-2	Claxton	2,31	4,53	85,4 % Ti	0,0050	0,04	0,0190	0,157	ZRM
177A	IARM	1,86	4,53	85,8 % Ti	0,0060	0,008	0,0084	0,150	ZRM
177B	IARM	1,89	4,50	85,7 % Ti	0,0140	0,010	0,0040	0,100	ZRM
178A	IARM	2,15	4,52	85,8 % Ti	0,0086	0,012	0,0114	0,190	ZRM
178B	IARM	2,12	4,50	85,5 % Ti	0,0030	0,030	0,0080	0,160	ZRM
JK 41-1N	Jernkontoret	1,06	6,98	48,2 % Fe			6,92	0,72	ZRM
JK 49	KIMAB	1,08	8,05	98,1 % Fe		1,0			ZRM
CC 650	Sandvik	5,28	4,29	70 % Al ₂ O ₃ 22,5 % TiN 7,5 % TiC		1,65	4,87	32,4	ZRM
13XNSC3T	MBH	1,09	7,86	50,8 % Fe		2,0	0,55		ZRM
13XNSB3F	MBH	0,83	7,47	71,2 % Fe		0,101	0,29		ZRM
13XNSC4B	MBH	0,82	7,47	44,7 % Fe		0,554	0,84		ZRM
16A	IARM	0,78	7,72	76,4 % Fe		0,01	0,002	0,012	ZRM
157A	IARM	0,72	7,99	48,1 % Fe		0,023	0,2		ZRM
1142	NBS	1,25	7,55	90,0 % Fe		2,94			ZRM
1190	NBS	0,623	8,02	51,9 % Ni		0,1			ZRM
1205	NBS	0,588	7,79	67,6 % Ni		0,19			ZRM
379-1	BAM	0,271	8,93	99,9 % Cu				0,0212	ZRM
379-2	BAM	0,268	8,92	99,9 % Cu				0,0378	ZRM
379-3	BAM	0,269	8,93	99,9 % Cu				0,0038	ZRM
aSiH 2	BAM	6,13	2,33	99,5 % Si	0,493				Schicht-RM
aSiH 3	BAM	7,15	2,33	99,5 % Si	0,482				Schicht-RM
aSiH 4	BAM	7,94	2,33	99,5 % Si	0,490				Schicht-RM
aSiH 5	BAM	5,72	2,33	99,5 % Si	0,466				Schicht-RM
aSiH 14	HMI	2,62	2,33	99,4 % Si	0,592				Schicht-RM
aSiH 18	HMI	2,62	2,33	99,2 % Si	0,824				Schicht-RM
WC 1	IKTS	0,44	15,75	94,1 % W		5,9			Rekalibrierstandard
Calamin	IRSID	2,07	5,17	74,6 % Fe	55	0,059	0,0121	22,2	Rekalibrierstandard

* Abkürzungen der Hersteller:

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (www.bam.de)
Claxton	Division of Materials Analysis, Inc. (http://www.materialsanalysis.com)
KIMAB	Swerea KIMAB (http://www.swreakimab.se/web/page.aspx?pageid=8488)
IARM	Analytical Reference Materials International Corporation (http://www.armi.com)
IKTS	Fraunhofer-Institute for Ceramic Technologies and Systems (http://www.ikts.fraunhofer.de)
IRSID	Institut de Recherches de la Sidérurgie Francaise (http://www.evariste.org/comp/irsid.html)
MBH	MBH Analytical Limited (http://www.mbh.co.uk)
NBS	National Bureau of Standards (bis 1988 früherer Name des NIST)
NIST	National Institute of Standards and Technology (http://ts.nist.gov/measurementservices/referencematerials/index.cfm)
Sandvik	Sandvik Coromant (http://www.carbidedepot.com/sandvik-grades.htm)

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Herrn Prof. Dr. Klaus Wetzig, Herrn Dr. Volker Hoffmann.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden an.

Dresden, 1. Dezember 2008

Denis Klemm