

**Schichtdickenbestimmung
dünner Metallfilme mittels
Schwingquarzwaage, Lichtabschwächung und
AFM**



Bachelorarbeit

von

Michael Klues

Philipps-Universität Marburg

Juni 2010

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als
Bachelorarbeit am 21.06.2010 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Gregor Witte

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1. Einleitung	1
2. Material und Handhabung	3
2.1 Die Aufdampfanlage	3
2.2 Eine Schicht herstellen	4
2.3 Das Substratmaterial	5
3. Die Messmethoden	9
3.1 Der Schwingquarz	9
3.2 Das AFM	11
3.3 Die Transmissionsmessung	13
4. Optisches Verhalten dünner Schichten	17
4.1 Was ist eine dünne Schicht?	17
4.2 Absorption	18
4.3 Absorption in dünnen Schichten	19
5. Erste Messungen	21
5.1 Die ersten Kanten am AFM	22
5.2 Erste Transmissionsmessungen	26
6. Verbesserungen	29
6.1 Abweichungen durch die Geometrie?	29
6.2 Messung mit zwei Schwingquarzsensoren	30
6.3 Charakterisierung des Transmissionsmessgerätes	34
6.4 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit	36
6.5 Vorteil der Transmissionsmessung	41
6.6 Verbesserung der AFM-Auswertung	43
7. Zusammenfassung	49
7.1 Endergebnis und abschließende Bewertung der Messmethoden	49

Literaturverzeichnis	52
Danksagung	52
Abbildungsverzeichnis	55
Tabellenverzeichnis	57
Erklärungen	60

Kapitel 1

Einleitung

Auf dem Gebiet molekularer Halbleiter wird seit einigen Jahren mit zunehmender Intensität geforscht. Viele Erfolge machen konkrete Anwendungen immer wahrscheinlicher oder sogar schon möglich. Das wiederum liefert zusätzliche Motivation, die zu Grunde liegenden Prozesse genauer oder überhaupt erst zu verstehen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang dünnste Schichten organischer Substanzen. Dünn meint hier Schichten von wenigen Lagen bis hinab in den Submonolagenbereich. Die Herstellung solcher Schichten ist eine der wesentlichen Hürden, die es bei der Untersuchung solcher Systeme zu nehmen gilt, da die Eigenschaften der Dünnschichtsysteme signifikant von der Qualität der Probe abhängen. Das in der Arbeitsgruppe „Molekulare Festkörperphysik“ gängige Verfahren zur Herstellung gehört zur Gruppe der PVD-Verfahren (*Physikal Vapor Deposition*). Die organische Substanz wird dabei im Vakuum verdampft und resublimiert auf einem Substrat. Was einfach klingt, hängt in der Praxis von vielen Parametern empfindlich ab. Neben Temperatur, Druck und Aufdampftrate ist das Substrat ein entscheidender Faktor. Außer der Reinheit der Oberfläche ist vor allem ihre Beschaffenheit wichtig. Für viele Anwendungen sind einkristalline und über weite Ebenen glatte Oberflächen entscheidend. Es hat sich gezeigt, dass sich durch Aufdampfen z.B. von Gold auf ein passendes Substrat solche Oberflächen kostengünstig herstellen lassen. Aus diesem Grund wurde eine Verdampferanlage aufgebaut, die zum Herstellen guter Substrate dienen soll.

Allerdings hängt die Qualität der Ergebnisse auch hier von vielen Faktoren ab und ist noch nicht gleichbleibend gut. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Kontrolle der Aufdampftrate. Eine Bestimmung der fertigen Schichtdicken kann Aufschluss geben über die Zuverlässigkeit der dynamischen Messung während des Herstellungsprozesses. In dieser Arbeit soll es deshalb um die Bestimmung der Schichtdicken und die damit verbundene Charakterisierung der Messmethoden gehen. Zu diesem Zweck werden die Ergebnisse des bei der Herstellung zum Einsatz kommenden Schwingquarzes mit Hilfe von AFM-Messungen überprüft. Außerdem werden die Ergebnisse mit denen eines Transmissionsmessgeräts verglichen, das zukünftig zur einfachen und schnellen Kontrolle der Schichtdicke bzw. ihrer Gleichmäßigkeit dienen soll. Dieses Gerät wurde in der Arbeitsgruppe selbst konstruiert. Die Möglichkeiten des Gerätes und der Messmethode müssen zunächst überprüft werden und das Gerät wird in einigen

Details verbessert.

Kapitel 2

Material und Handhabung

2.1 Die Aufdampfanlage

Ein großer Teil der praktischen Aufgaben in dieser Arbeit bestand in der Herstellung von Metallschichten. Zu diesem Zweck dient die in der Arbeitsgruppe selbst entwickelte Aufdampfanlage. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um eine Vakuumkammer von 50cm Höhe und 40cm Durchmesser. Die aus einem Rohrsegment bestehende Kuppel kann zum einfachen Bestücken mit neuem Material pneumatisch gehoben und gesenkt werden. Am Boden der Anlage befinden sich zwei Paare von elektrischen Anschlüssen, zwischen die jeweils ein Wolframschiffchen geklemmt werden kann. Das sehr temperaturbeständige Wolfram dient hier zugleich als Heizelement und Tigel, wenn es mit Hilfe von Strömen bis zu 150A zum Glühen gebracht wird um das in einer Mulde befindliche zukünftige Substratmetall zu verdampfen. Die Anlage kann also unabhängig von einander mit zwei verschiedenen Metallen bestückt werden. Über die Schiffchen ist jeweils ein bodenloser Erlmeyerkolben aufgehängt, der dazu dient, den Strom verdampfter Atome zu kollimieren. Überschüssiges Material bildet eine Schicht am Glas und kann abgezogen und auf diesem Weg recycelt werden. Etwa 30cm über den Verdampfern ist eine Halterung für das Substrat angebracht. Etwas seitlich vom Hauptstrahl des Verdampfers, wenige cm unterhalb der Substrathalterung, befindet sich ein wassergekühlter Halter für den Schwingquarz. Oben auf der Substrathalterung findet sich eine Kupferplatte mit eingelassenem Heizdraht. Dieses Bauteil dient als Substratheizung. An die Kupferplatte ist zudem ein Temperaturfühler angebracht, mit dem sich die Substrattemperatur kontrollieren lässt.

In der Mitte der Kammer ist auf eine Drehdurchführung ein Shutter aufgesetzt. Der Motor kann den Shutter in 90° Drehungen bewegen, sodass die Verdampfer einzeln blockiert und frei geschaltet werden können. Diese Vorrichtung wurde um eine spezielle Shutterblende, die in Abbildung 2.1 zu sehen ist, erweitert, um in einem Bedampfungsvorgang mehrere Dicken auf einer Probe realisieren zu können. Die Shuttersteuerung wurde jedoch erst gegen Ende dieser Arbeit montiert, sodass nur eine Probe auf diesem Weg hergestellt werden konnte.

Das Vakuum wird mit einer Turbopumpe erzeugt, der eine Drehschieberpumpe als Vorpumpe dient. Damit sind Drücke im unteren $10^{-8}mbar$ Bereich erreichbar. Die

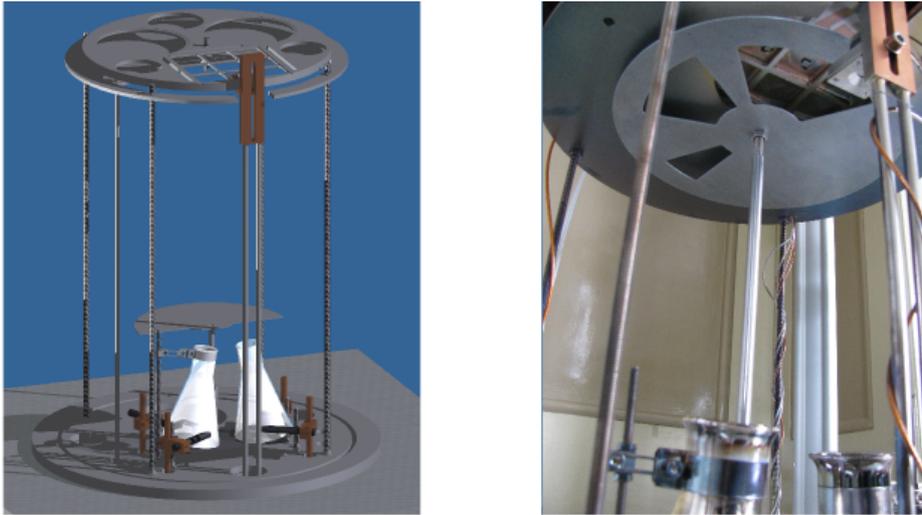


Abb. 2.1: Links ist der innere Aufbau der Kammer zu sehen. Die rechte Aufnahme zeigt das Substrat von unten. Hier wurde ein spezieller Shutter angefertigt, um eine Probe mit drei Zonen unterschiedlicher Dicke in einem Herstellungsprozess erzeugen zu können.

Verdampfer erreichen Temperaturen von über 1000C° . Der Schwingquarz kann Raten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,037\text{\AA s}^{-1}$ auflösen.

Im Sockel der Anlage finden sich die Vakuumpumpen, Trafos und Stelltrafos für die verschiedenen Heizungen, das Druckmessgerät und Anzeige, sowie die zum Schwingquarz gehörige Elektronik.

2.2 Eine Schicht herstellen

Als erstes muss die Anlage mit einem Substrat und dem gewünschten Metall bestückt werden. Nach dem Verschließen wird die Kammer abgepumpt. Um einen möglichst niedrigen und vor allem während des Bedampfungs Vorganges stabilen Druck zu erhalten, muss die Kammer ausgeheizt werden. Dazu wird die gesamte Kammer auf eine Temperatur zwischen 70 und $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Optimaler Weise wird dieser Zustand über ein Wochenende hinweg aufrecht erhalten, damit adsorbiertes Wasser Zeit hat, die Oberflächen in der Kammer zu verlassen. Beim späteren Verdampfen desorbieren alle Moleküle in der direkten Umgebung des Schiffchens, die durch das Ausheizen noch nicht entfernt wurden, sehr schnell, sodass der Druck beim Aufdampfen plötzlich stark ansteigt. Um diesen für die Turbopumpe, wie auch für die Kontrolle der Aufdampftrate, schädlichen Effekt zu vermeiden, wird das Metall im Vorfeld ausgegast. Dazu wird das Metall langsam erhitzt, bis nahe an den Bereich, in dem es verdampft. Dieser Punkt kann abgepasst werden, indem die Aufdampftrate des Schwingquarzes beobachtet wird. Mit dem später installierten Shutter kann der Teilchenstrom zwischen Verdampfer und Substrat gar ganz unterbunden werden, sodass die Temperaturen

großzügiger gewählt werden können.

Nach dem Abkühlen der Kammer kann der eigentliche Aufdampfprozess gestartet werden. Zum Wachstum einkristalliner Schichten ist jedoch in der Regel eine erhöhte Substrattemperatur nötig. Mit der Temperatur steigt die Mobilität der Metallatome, wodurch die Anordnung in der Kristallstruktur erleichtert wird. Für eine Goldschicht auf einem Micasubstrat ist z.B. eine Temperatur von knapp über 270°C nötig. Zu der Beschaffenheit des Micasubstrates später mehr.

Um nun Metall aufzudampfen wird das Schiffchen mit einem großen Strom beschickt. Durch die Stanzung der Mulde im Schiffchen ist es an dieser Stelle dünner im Material und besitzt deshalb dort den größten Widerstand. Dadurch fällt an dieser Stelle der größte Teil der Leistung ab. Praktisch erwärmen sich bei Strömen um 100A natürlich auch die Klemmkontakte, Zuleitungen und der Trafo selbst. Das wiederum ist ein Problem für die Reproduzierbarkeit der Aufdampfraten. Der Stelltrafo besitzt eine Einteilung in Prozent der zur Verfügung stehenden Leistung. Für die tatsächliche Heizleistung ist natürlich der wirklich fließende Strom entscheidend. Durch die Erwärmung fällt der Strom, der gesondert gemessen werden kann, nach dem Hochregeln jedoch dramatisch. Um eine konstante Heizleistung einstellen zu können, muss also gewartet werden, bis sich ein thermisches Gleichgewicht ergibt. Zudem muss die Aufdampfrate mit dem Schwingquarz stets überprüft werden, da eine am Stelltrafo angewählte Heizleistung bei zwei verschiedenen Aufdampfdurchgängen wegen der Druck- und Temperaturabhängigkeiten nicht zwingend zur selben Rate führen muss.

Besonderes Augenmerk ist beim Aufdampfen von Titan nötig, das deutlich höhere Temperaturen benötigt. Um mit dem Titan arbeiten zu können, muss die mögliche Heizleistung fast völlig ausgeschöpft werden. Allerdings wird dann an der Belastungsgrenze der Schiffchen gearbeitet. Das Wolfram schmilzt zwar nicht, aber das Material wird durch die hohen Temperaturen spröde und schon geringe Spannungen, z.B. durch thermische Verspannung, reichen dann um das Schiffchen zerspringen zu lassen.

2.3 Das Substratmaterial

Das oft gewünschte, epitaktische Wachstum einkristalliner Oberflächen ist nicht auf jedem Substratmaterial möglich. Aus Kostengründen wurde für die Proben zur Bestimmung der Schichtdicken im Rahmen dieser Arbeit Floatglas als Substratmaterial verwendet. Die einfachen Scheiben von 2mm Dicke werden mit Ethanol entfettet und mit Silber bedampft. Durch das technisch weit entwickelte Herstellungsverfahren des Floatglases, bei dem die Glasschmelze über ein Bad aus flüssigem Zinn geschickt wird, entsteht durch die Oberflächenspannungen eine sehr glatte Oberfläche.

Glatt ist dabei ein Begriff, den es genauer zu definieren gilt: Auf makroskopischer Ebene hat jeder eine Vorstellung, was mit glatt gemeint ist. Für die hier beschriebenen Betrachtungen ist jedoch eine exaktere Definition nötig. Für die späteren Un-

tersuchungen der organischen Schichten werden nur sehr kleine Areale auf den Proben benötigt. Flächen von einigen μm^2 sind bereits groß. D.h. selbst Proben, deren Oberflächen mit bloßem Auge betrachtet Kanten aufweisen, können durchaus Bereiche mit optimalen Oberflächeneigenschaften aufweisen. Um die „Glattheit“ einer Probe auf mikroskopischer Ebene quantifizieren zu können, wird der Begriff der Rauigkeit definiert[7]. Es gibt verschiedene Definitionen, wie genau die Rauigkeit zu berechnen ist. Die Grundidee ist jedoch immer die Höhenabweichung eines Bildpunktes gegenüber dem Mittelwert der Höhe zu gewichten, aufzuaddieren und letztlich wieder einen Mittelwert dieser Schwankungen zu bilden. Eine gängige Methode ist, dies im Sinne einer Standardabweichung zu tun. Das Ergebnis ist der sogenannte RMS-Wert. Mit einem RMS-Wert um 1nm ist Glas auch auf mikroskopischer Ebene im Vergleich zu den Metallschichten, die typischer Weise einen mehr als das 10fache höheren RMS-Wert aufweisen, recht glatt. Dennoch kann es auf Glas niemals epitaktisches Wachstum geben, da es sich bei Glas um ein amorphes Material handelt. Für epitaktisches Wachstum ist aber eine regelmäßige Grundstruktur nötig, an der sich die entstehende Schicht ausrichten kann.

Die Lösung für dieses Problem ist Mica, oft besser bekannt unter dem Begriff Glimmer. Streng genommen handelt es sich dabei um eine Klasse von Silicaten, die sich durch eine bestimmte Schichtstruktur auszeichnen. Im Wesentlichen geht es dabei um eine Art „Sandwichstruktur“.

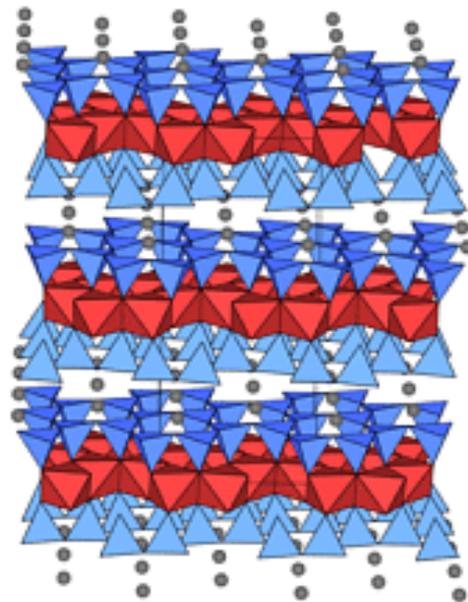


Abb. 2.2: Struktur des Micasubstrates.

Silizium ist dabei tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Diese kovalent gebundenen Tetraeder bilden eine Schicht, indem jeweils drei der Sauerstoffatome in einer Ebene liegen und zwischen den Siliziumatomen vermitteln. Das vierte Sauerstoffatom bleibt zunächst frei und ragt jeweils zur selben Seite aus der Ebene. In der Summe trägt diese Schicht pro Siliziumatom eine negative Ladung. Die zweite Schichtart besteht im Wesentlichen aus Kationen, die oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind. Diese Grundeinheit ist ebenfalls in einer Ebene angeordnet. Indem nun zwei der erst genannten Schichten die oktaedrische Schicht einschließen und zwar so, dass die noch freien Sauerstoffatome jeweils eine Position in dem oktaedrischen Sauerstoffmantel der Kationen übernehmen, entsteht eine neutrale und nach außen hin unreaktive Schicht. Solche Lagen sind im Glimmer durch vergleichsweise wenige vermittelnde Ionen und van der Waalskräfte aneinander gebunden. Dies ist der Grund für die Spaltbarkeit des Glimmers. Mit etwas Geschick lassen sich selbst Schichten von deutlich weniger als einem Millimeter mit einem Skalpell von Hand spalten. So entsteht auf natürliche Art und Weise eine auf weiten Ebenen glatte Oberfläche mit der inneren Struktur der Silicatschicht. Der entscheidende Vorteil des Micasubstrates ist jedoch das für Gold günstige Epitaxieverhältnis. Es liegen also nicht nur die passende Struktur, sondern auch günstige Gitterkonstanten vor, um einer Goldschicht eine weitgehend spannungsfreie Anlagerung zu ermöglichen. Nur deshalb ist epitaktisches Wachstum über weite Flächen möglich.

Die gängiger Weise verwendete Glimmerart heißt Muskovit. Die aus diesem Mineral gewonnenen Schichten sind transparent, was für spätere Messungen mit Transmission wichtig ist. Eine ungünstige Eigenschaft dieses Materials ist jedoch, dass es hygroskopisch ist. Deshalb empfiehlt es sich, die Glimmerschichten in der Vakuumkammer zu lagern und vor dem Bedampfen mit der Substratheizung nochmals gezielt auszuheizen.

Kapitel 3

Die Messmethoden

3.1 Der Schwingquarz

In seinen wesentlichen Bestandteilen arbeitet dieses Messinstrument noch genau so, wie von G. Sauerbrey [12] ursprünglich beschrieben. Der einzige größere Unterschied zur damaligen Version besteht in einer Verfeinerung der theoretischen Behandlung. Die gesamte Messeinheit besteht aus drei Komponenten: Dem eigentlichen Schwingquarz, dem Oszillator und dem Messinstrument. Der Schwingquarz ist eine kleine Quarzscheibe von ca. einem cm Durchmesser und weniger als einem Millimeter Dicke. Die Scheibe ist beidseitig mit dünnen Metallschichten, in diesem Fall Gold, kontaktiert. Dieses zerbrechliche Bauteil wird in eine Kupferfassung eingebaut, die den Schwingquarz in den Teilchenstrom einbringt, kühlt und darüber hinaus den Kontakt der Koax-Leitung zu den Metallschichten des Quarzes herstellt. Das Koax-Kabel wiederum wird aus der Vakuumkammer geleitet und an den Oszillator angeschlossen. Dabei handelt es sich um einen Kasten von wenigen Zentimetern Kantenlänge, der die gesamte Elektronik für den Schwingkreis enthält, mit dem der Quarz angeregt werden soll. Wichtig ist, dass die Verbindung von Quarz und Oszillator möglichst kurz (nicht über einen Meter) gehalten wird. Andernfalls werden die Kabel selbst ein dominierender Bestandteil des Schwingkreises, mit dem am Quarz gearbeitet wird. Darüber hinaus sind die Leistungsverluste zu hoch. Das Signal des Oszillators wird an das Messinstrument weiter gegeben, wo aus der gemessenen Eigenfrequenz des Quarzes, bzw. aus der Änderung der Eigenfrequenz, eine Schichtdicke errechnet wird. Mit Hilfe einer internen Zeitmessung kann das Gerät auch die Änderung der Schichtdicke pro Zeit, das heißt eine Rate anzeigen. Damit dieses Verfahren einwandfrei und möglichst genau arbeitet, müssen allerdings eine Reihe von Einstellungen gemacht werden, deren Ursache es genauer zu verstehen gilt:

Die Anregung der Schwingung des Quarzes beruht auf dem piezoelektrischen Effekt. Durch Anlegen einer Spannung verschieben die positiv und negativ geladenen Ionen ihre Schwerpunktlage zueinander. Dadurch baut sich eine Spannung auf, die die externe kompensiert. Gleichzeitig verformt sich der Kristall geringfügig. Damit ist die Schnittstelle zwischen mechanischen und elektrischen Schwingungen geschaffen. Der Quarz wird zu Schwingungen angeregt, genauer gesagt zu Schwingungen bei seiner

Resonanzfrequenz. Indem die Anregungselektronik durchgeregelt wird, um die Resonanzfrequenz zu finden, kann selbige sehr genau gemessen werden. Die Eigenfrequenz, die in einem Bereich von 4-6 MHz liegt, kann auf bis zu 0,03 Hz genau bestimmt werden.

Die Eigenfrequenz der Quarzscheibe hängt von ihrer Geometrie und der Art des anliegenden Materials ab. Wird nun also Material aufgedampft, wird die Scheibe dicker und das zusätzliche Material nimmt mit seinen spezifischen Materialeigenschaften Einfluss auf die Eigenfrequenz des Quarzkristalls. Ein weiterer Faktor, der die Eigenfrequenz verändern kann, ist die Temperatur. Sauerbrey schätzt den Einfluß der Temperatur wie folgt ab:

$$\frac{\Delta m}{F} = \pm 0,4 \cdot 10^{-8} \cdot \Delta T \frac{g}{cm^2}$$

Ein Schwingquarz mit einer Fläche F von einem cm^2 würde bei einer Temperaturänderung von einem Kelvin also eine Massenänderung von $0,4 \cdot 10^{-8}g$ verzeichnen, was für Silber einer Schichtdicke von $0,04\text{\AA}$ entspricht. Da beim Bedampfen aber mit Temperaturänderungen von einigen hundert Kelvin zu rechnen ist, kann dieser Faktor die Messung stören. Deshalb wird der Quarz gekühlt.

Grundsätzlich nimmt die Eigenfrequenz mit zunehmender aufgedampfter Masse zu. Das ist auch der Grund, weshalb die Quarzkristalle irgendwann ausgewechselt werden müssen, da die Eigenfrequenz irgendwann aus dem Arbeitsbereich der Anlage läuft und vor allem zunehmend durch das aufgedampfte Material dominiert wird. Auf theoretischer Ebene lässt sich das System als akustischer Resonator behandeln. Auf diesem Weg haben J.G.Miller und D.I.Bolef [9] den Zusammenhang zwischen Frequenz und Schichtdicke hergeleitet:

$$d_M = \frac{\nu_0 \cdot d_Q \cdot \rho_Q}{\pi \cdot \rho_M \cdot \nu_0^a \cdot Z \cdot \tan \left\{ Z \cdot \tan \left(\pi \cdot \frac{\Delta \nu_0}{\nu_0} \right) \right\}} \quad (3.1)$$

Der Index M steht hier für Material und meint die jeweiligen Eigenschaften des aufgedampften Materials, während Q für Quarz steht. In die Formel gehen die Dicken d , die Dichten ρ und die Eigenfrequenzen ν_0 ein. Dabei steht der hochgestellte Index a für die aktuelle Frequenz, während sonst die Ausgangsfrequenz gemeint ist. Von besonderer Bedeutung ist der sogenannte Z-Faktor. Er stellt im Wesentlichen die Erweiterung der Theorie durch die Herangehensweise über den akustischen Resonator dar. Definiert ist er als:

$$Z = \frac{Z_Q}{Z_M} = \sqrt{\frac{\rho_Q \cdot G_Q}{\rho_M \cdot G_M}} \quad (3.2)$$

Z_Q und Z_M sind die akustischen Impedanzen der Materialien, G_Q und G_M die jeweiligen Schermodule. Hier ist nochmal gut zu sehen, dass die Grundidee eine Schwingung des Kristalls ist, für deren Beschreibung die mechanischen Eigenschaften der

Materialien bekannt sein müssen. Für eine Reihe von Materialien kann dem Anhang der Bedienungsanleitung des Messinstrumentes [6] der Z-Faktor entnommen werden. Tatsächlich ist dieser Wert aber für viele Substanzen nicht verfügbar. Gerade für organische Substanzen, die für aktuelle Forschungen interessant sind, ist er oft nicht bekannt und muss selbst ermittelt, genähert oder gar ganz weg gelassen werden, was dann der ursprünglich von Sauerbrey gemachten Näherung entspricht.

Ein weiterer Faktor, der zur Kalibrierung des Messinstrumentes dient, ist der sogenannte Toolingfaktor. Er ist der Anordnungsgeometrie von Substrat und Quarz geschuldet. Nur wenn Substrat und Schwingquarz die selbe Position einnehmen, ist auch sicher gestellt, dass die selbe Menge Material auf beiden deponiert wird. Im Normalfall ist der Quarz aber etwas seitlich positioniert und erhält, durch die Strahlungsverteilung der Quelle bedingt, nur einen bestimmten Bruchteil der Menge auf dem Substrat. Um dem entgegen zu wirken wird ein Faktor eingeführt, der diesen Unterschied zurückrechnet. Welcher Wert hier allerdings genau gebraucht wird kann grob berechnet werden, muss aber für eine exakte Messung mit einem anderen Messgerät für die Schichtdicke gegengemessen werden. Eine alternative Möglichkeit dieses Problem zu umgehen ist es, Substrat und Quarz auf einem drehbaren Probenhalter zu montieren. Ist man sicher, dass die Rate stabil ist, kann man sie einmal messen und dann das Substrat in den Teilchenstrom drehen. Über eine einfache Zeitmessung lässt sich dann die Schichtdicke bestimmen.

Ein weiteres Problem, das mit dem Toolingfaktor ausgeglichen werden kann, ist die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten. Treffen die Atome oder Moleküle des Teilchenstroms auf die Substratoberfläche, bleiben nicht zwingend alle dort haften. Welcher Anteil der eintreffenden Teilchen an der Oberfläche bleibt, hängt von mehreren Faktoren ab. Neben der Art der Bindung, der Oberflächenbeschaffenheit, Energie und Impuls ist die Temperatur entscheidend, da mit ihr die Länge der Verweildauer an der Oberfläche verbunden ist. Mit sinkender Temperatur steigt die Verweildauer und damit die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen längerfristig adsorbiert wird. Sollte die Substratoberfläche eine andere Temperatur haben als der Schwingquarz, ist ebenfalls nicht sicher, dass sich an beiden Stellen die selbe Schichtdicke abscheidet.

3.2 Das AFM

AFM steht für *Atomic Force Microscope*. Dabei geht es um mikroskopische Abtastung einer Oberfläche [8].

Bringt man zwei Objekte zusammen und betrachtet das Szenario auf mikroskopischer Ebene, genauer gesagt auf Längenskalen im nm- oder gar Å-Bereich, stellt man fest, dass dort attraktive und repulsive Kräfte wirken. Die repulsiven Kräfte gehen auf Paulirepulsion zurück und sind sehr kurzreichweitig aber stark. Diese Abstoßung macht man sich in der ursprünglichen Bauform des AFM zu nutze. Schlüsselement

im Aufbau ist der *Cantilever*. Dabei handelt es sich um eine Art Miniaturblattfeder aus Silizium oder dem sehr harten Siliziumnitrid. Diese Feder ist bis zu drei mm lang, wenige μm breit und nur 1 bis 3 μm dick. Am einen Ende läuft dieses Bauteil in eine etwas größere Fläche von einigen mm^2 des Wavers, aus dem der Cantilever mit Hilfe von Ätztechniken hergestellt wird, aus. Am anderen Ende befindet sich auf der Unterseite eine Spitze, die bis auf wenige Atome an ihrem Ende zuläuft.

Der Cantilever wird mit der Spitze zur Probe gerichtet in eine piezogesteuerte Halterung gespannt. Durch den oben bereits erwähnten Piezoeffekt können die Kristalle durch Anlegen einer passenden Spannung im Å-Bereich genau manipuliert werden. Damit ist es möglich den Abstand des Cantilevers mit eben jener Präzision zu steuern, die nötig ist, um bis hinzu atomaren Höhenunterschieden auflösen zu können. Nachdem die Bewegung des Cantilevers nun mit hinreichender Genauigkeit möglich ist, muss nun noch der Abstand der Spitze zur Oberfläche entsprechend genau bestimmt werden. Hier kommt das oben beschriebene repulsive Potential ins Spiel. Durch seinen sehr starken aber kurzreichweitigen Charakter (Näherungsrechnungen arbeiten oft mit einer *Abstand*¹² Abhängigkeit) wirkt es auf die Spitze beim Näherkommen wie eine Art Wand. Der Cantilever wird im Folgenden verbogen. Diese Verbiegung gilt es nun zu messen, da sie, wenn man die Federkonstante kennt, Aufschluss darüber gibt, mit welcher Kraft der Cantilever in das repulsive Regime eingedrungen ist.

Die Messung der Verbiegung erfolgt mit einer Laserdiode, die auf die Oberseite des Cantilevers ausgerichtet ist. Der Reflex vom Cantilever wird mit einer Photodiode gemessen. Mit der Verbiegung des Cantilevers wandert der Reflex über die Photodiode, sodass über die Auslenkung des Reflexes aus der Ruhelage auf die Auslenkung der „Siliziumfeder“ zurückgerechnet werden kann. Im Grunde ist mit diesem Aufbau also ein Kraftmesser für Kräfte im $n\text{N}$ -Bereich realisiert.

Um nun ein topographisches Bild der Oberfläche zu erhalten ist es nötig, die Spitze in den beiden verbliebenen Dimensionen, meist x und y genannt, über die Oberfläche zu fahren. Hierzu werden ebenfalls Piezoelemente bemüht. Die Spitze des Cantilevers wird in der xy -Ebene in parallelen Linien bewegt, die letztlich ein quadratisches Gebiet von $100\mu\text{m}$ bis zu wenigen nm Kantenlänge abdecken. Während dieser Rasterung, die für das Verfahren namensgebend ist, wird der Abstand ständig nachreguliert. Dazu ist die Messung der Cantileverauslenkung in einem Regelkreis mit der Abstandssteuerung gekoppelt. Indem ein Sollwert für die Auslenkung festgelegt wird, bewegt sich die Spitze beim Abrastern auf einer Äquipotentialebene des repulsiven Potentials. Da dieses Potential auf theoretischer Ebene durch das Verbot entsteht, zwei Fermionen im selben Zustand zu haben, resultiert es letztlich aus dem Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen. Der Wert des Überlapps hängt wiederum hauptsächlich vom Abstand der zugehörigen Teilchen ab, sodass das AFM, im Gegensatz z.B. zum STM, eine direkte Höheninformation liefert.

Der Vollständigkeit halber muss hier noch erwähnt werden, dass es verschiedene Möglichkeiten gibt ein AFM zu betreiben. Der oben beschriebene Weg wird *Conn-*

tact Mode genannt und wurde für die Aufnahmen in dieser Arbeit verwendet. Das Problem des Contact Mode ist, dass empfindliche Oberflächen, wie z.B. organische Schichten, beim Rastern beschädigt oder sogar abgetragen werden können. Deswegen arbeiten alternative Betriebsmodi mit einer Messung der Eigenfrequenz des Cantilevers. Da sich diese Frequenz durch die bereits erwähnten Potentiale ändert, kann auf den Abstand des Cantilevers zur Oberfläche geschlossen werden.

Da es später von Bedeutung ist, soll an dieser Stelle noch einmal spezielles Augenmerk auf die Rasterung in xy-Richtung gelegt werden. Die intuitiv zu erwartende Bauform, bei der zwei unabhängige Piezoelemente die Probe unter der Spitze bewegen bzw. die Spitze über die Probe, ist eher der Ausnahmefall. Diese Herangehensweise birgt die Gefahr, dass der Probe-Spitze Abstand nicht ausschließlich durch den z-Piezo beeinflusst wird. Die Anlage verlöre also an vertikaler Auflösung, und gerade die ist in vielen Fällen bei AFM-Aufnahmen sehr gefragt. Um dieses Problem zu umgehen, wird nur ein einziger Piezo für die beiden Richtungen genutzt. Um die Spitze in xy-Richtung auslenken zu können, wird ein zylindrischer Piezokristall entlang seiner Längsachse geschlitzt, wodurch vier Segmente erzeugt werden. Indem an jeweils gegenüberliegende Segmente Steuerspannungen mit unterschiedlichem Vorzeichen angelegt werden, wird der Piezo verbogen. So kann nun jeder Punkt der xy-Ebene innerhalb einer gewissen Reichweite angesteuert werden. Durch diese Methode können die Aufhängung des Spitzenpiezos und die Probenhalterung relativ zueinander unbewegt bleiben, wodurch zusätzliche Ungenauigkeiten vermieden werden. Dafür stört nun ein anderes Artefakt in der Messung. Durch die Verbiegung des Piezos entfernt sich die Spitze mit zunehmender Auslenkung von der Probe, ähnlich einem über einer Ebene schwingenden Pendel. Entlang der Linien sieht es also so aus, als sei die Probe zu den Rändern hin sattelartig gekrümmt. Durch aufwendiges Kalibrieren kann diese Störung über die z-Richtung herausgeregelt werden. Praktisch ist es jedoch so, dass die Piezos schon über einen Zeitraum von einem Tag nicht hundertprozentig stabil sind. Um also absolute Werte mit maximaler Sicherheit messen zu können, müsste die Anlage jeden Tag mit Kalibrierproben neu justiert werden. Ein Aufwand, der im Alltagsbetrieb, wenn absolute Abgaben nicht gefragt sind, nicht lohnt. Deshalb wird die Krümmung der Probenebene nicht direkt herausgeregelt, sondern im Nachhinein mit einer speziellen Software herausgerechnet. Zu diesem Zweck fittet das Programm ein Polynom zweiten oder dritten Grades an die topographischen Messwerte und zieht dieses hinterher ab. Die vermeintliche Krümmung der Probe ist natürlich nur dann ein Problem, wenn der Messbereich voll ausgeschöpft wird, der Piezo also stark gekrümmt werden muss.

3.3 Die Transmissionsmessung

Um Schichtdicken schnell, kostengünstig und zerstörungsfrei bestimmen zu können, wurde in der Arbeitsgruppe ein einfaches Transmissionsmessgerät entworfen. Die Idee

ist, die Probe zu durchleuchten und anhand der transmittierten Intensität auf die Dicke der durchleuchteten Schicht schließen zu können.

Kernstück des Apparates ist eine Photodiode [1]. Sie ist für den optischen Wellenlängenbereich optimiert und hat ihre maximale Empfindlichkeit laut Datenblatt bei 550 nm, während der Arbeitsbereich mit mehr als 10% der maximalen Fotoempfindlichkeit zwischen 350 und 820 nm liegt. Da zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Metallen ein großer Intensitätsbereich abgedeckt werden muss - schließlich wird schon bei wenigen nm Schichtdicke viel Intensität absorbiert - muss das Signal der Diode verstärkt werden. Zu diesem Zweck verfügt das Gerät über vier zusätzliche Verstärkerstufen, die das Eingangssignal jeweils um eine Größenordnung verstärken. Angezeigt wird also der Photostrom, der direkt proportional zur Intensität des einfallenden Lichtes ist. Durch die Verstärkung erlaubt die Anzeige das Ablesen von Werten zwischen 50 und $1 \cdot 10^{-6}$. In wie weit diese Anzeige immer sinnvoll ist, soll im Folgenden noch geklärt werden.

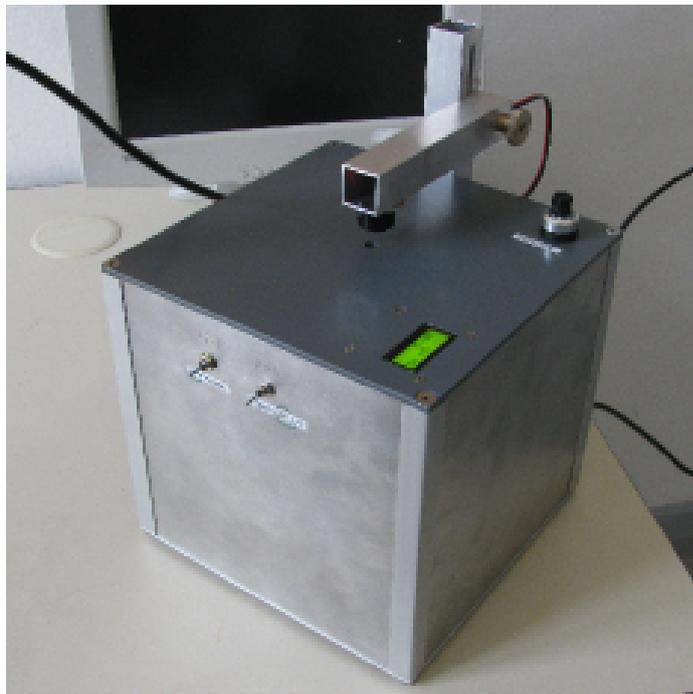


Abb. 3.1: Transmissionsmessinstrument: In der Mitte der dunkelgrauen Arbeitsplatte ist die Photodiode montiert. Direkt darüber am Aluausleger befindet sich die LED.

Um eine Metallschicht durchleuchten zu können, wird eine intensive Lichtquelle benötigt. Diese Aufgabe erfüllt eine weiße „Power-LED“ [3], die diesen Beinamen ihrer typischen Leistungsaufnahme von über einem Watt verdankt. Ihr Spektrum ist dem eines Schwarzstrahlers mit einer Temperatur von 5500K nachempfunden. Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz entspricht das einem Maximum im Spektrum bei 527nm. Um die Intensität der LED verändern zu können, ist sie an einen Trafo ange-

geschlossen und kann Stufenlos geregelt werden. Die LED ist an einem höhenverstellbaren Ausleger über der Photodiode montiert, die wiederum in die Mitte der Arbeitsfläche eingelassen ist.

Die letzte Funktion des Apparates ist die Variation des Mittelungsintervalls. In fünf Stufen lässt sich die Zeit, über die die Messergebnisse von der Elektronik automatisch gemittelt werden, von einigen Millisekunden bis zu fünf Sekunden verstellen.

Kapitel 4

Optisches Verhalten dünner Schichten

4.1 Was ist eine dünne Schicht?

Bis hier her war gelegentlich die Rede von dünnen Schichten bzw. Filmen. Dabei wurde das Adjektiv „dünn“ bisher rein intuitiv benutzt. Dünn ist etwas, was in mindestens einer seiner Dimensionen deutlich weniger ausgedehnt ist als in die anderen. Zudem verbindet man damit unbewusst eine Längenskala, die sich dem üblichen Umgang entzieht. So wird etwas, dass z.B. dünner als ein mm ist sicherlich eher als dünn bezeichnet, als etwas das einige cm durchmisst.

Tatsächlich ist dies natürlich keine Definition, sondern der Wahrnehmung in unserer Alltagswelt entwachsen. Genau genommen ist dünn ein relativer Begriff, bei dem es darauf ankommt was betrachtet wird. Eine Folie von wenigen μm Dicke würde man zunächst als dünn bezeichnen; für eine Transmissionsmessung wäre sie jedoch dick, da praktisch kein Licht sie durchdringen könnte.

Eine elegante Möglichkeit eine physikalische Definition vorzunehmen liefert Herbert Mayer in seinem Buch *Physik dünner Schichten*[10]. An den Grenzflächen zu einem anderen Medium verhalten sich viele Materialien oft völlig anders als im massiven Körper. Durch den Symmetriebruch verändern sich viele Materialeigenschaften, wie z.B. die Dichte. Mit Symmetriebruch ist in diesem Fall nicht mal unbedingt die Verletzung einer Kristallstruktur gemeint. Auch in Flüssigkeiten verhalten sich die Grenzflächen aufgrund der asymmetrischen Kräfte auf die Moleküle an der Oberfläche anders. Die Oberflächenspannung von Wasser ist ein anschauliches Beispiel hierfür.

Der Bereich an den Grenzflächen einer Schicht, in dem diese Effekte dominieren, ist für gewöhnlich nur einige Atomlagen mächtig, sodass es oft reicht das Verhalten des massiven Materials zu betrachten. Dies liefert eine mögliche Relation um den Begriff dünn zu definieren. Eine Schicht ist dann dünn, wenn ihr Verhalten durch die außergewöhnlichen Eigenschaften der Grenzzonen bestimmt wird. Oder anders gesagt: Eine Schicht ist dann dünn, wenn sich die Grenzschichten „sehen“.

4.2 Absorption

Für die Transmissionsmessung muss hier das Verhalten von Licht beim Durchdringen der Metallschicht noch genauer betrachtet werden.

Aus den Maxwellgleichungen folgt die Wellengleichung. Nimmt man einen komplexen Brechungsindex der Form $\bar{n} = n - i \cdot K$ für das Ausbreitungsmedium an, nimmt die Lösung dieser Gleichung für den einfachst denkbaren Fall einer ebenen Welle folgende Form an:

$$E = E_0 \cdot e^{\frac{-\omega \cdot K \cdot d}{c}} \cdot e^{i \cdot \omega(t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (4.1)$$

Hier ergibt sich automatisch ein Dämpfungsterm, der vom Absorptionsindex K abhängt. Eine Ausgangswelle mit der Amplitude E_0 wird in einem Medium also mit zunehmender zurückgelegter Strecke d gedämpft. Hier fällt auch schon auf, dass die Dämpfung Wellenlängenabhängig ist, da die Kreisfrequenz ω eingeht. Typischerweise ist aber nicht die Amplitude des E-Feldes von Interesse, sondern die Intensität I der Strahlung. Die Intensität hängt mit der Amplitude über das Quadrat zusammen. Außerdem stellt man das Absorptionsgesetz gerne wellenlängenabhängig dar, sodass sich folgende Gleichung ergibt:

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-4 \cdot \pi \cdot K}{\lambda} d} = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (4.2)$$

Diese Gleichung ist die Basis der Transmissionsmessung, da die Dicke d einer Schicht bestimmt werden kann, indem die Intensität des Lichtes vor und nach dem Durchlaufen der Schicht bestimmt wird. Des Weiteren müssen lediglich die Wellenlänge λ , sowie der Absorptionsindex bekannt sein. Für eine einfachere Darstellung werden die Konstanten auch oft zum Absorptionskoeffizient α zusammengefasst.

Für die Auswertung der tatsächlichen Messung ist jedoch noch zu berücksichtigen, dass an der Oberfläche der Schicht ein Teil der einfallenden Intensität reflektiert wird. Deswegen muss Gleichung 4.2 um die Reflektivität R erweitert werden, schließlich ist mit I_0 nur der Teil der Intensität gemeint, der tatsächlich ins absorbierende Medium eintritt.

$$\frac{I}{T_{Sub}} = I_0 \cdot (1 - R) \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (4.3)$$

Außerdem wird die Metallschicht auf ein Substrat aufgedampft. Licht, das die Schicht durchlaufen hat, musste also auch das Substrat passieren. Da es sich mit Glas oder Mica bei den Substraten um transparente, also nicht absorbierende Substanzen handelt, ist der Effekt vergleichsweise klein; dennoch erfährt das Licht auch hier eine zusätzliche Schwächung, die durch die Transmission des Substrates T_{Sub} berücksichtigt werden kann.

4.3 Absorption in dünnen Schichten

An dieser Stelle ist es noch einmal nötig, sich die obige Definition dünner Schichten vor Augen zu führen. An den Grenzflächen der Schichten treten zusätzliche Phänomene auf. Ob sie von Bedeutung sind, hängt dabei von der Schichtdicke ab.

Der erste zu bedenkende Effekt ist die Reflexion des Lichtes an der Metall-Substrat-Grenzschicht. Ein Teil des Lichtes wird hier zurück reflektiert und durchläuft das stark absorbierende Metall noch einmal. Bei mathematisch exakter Betrachtung findet diese Reflexion immer wieder statt, sodass ein Teil des Strahles in der Schicht gefangen ist. Wegen der starken Dämpfung wird schnell klar, dass dieses Phänomen nur dann relevant ist, wenn die Schicht so dünn ist, dass nach mehrmaligem Durchlaufen der Schicht noch messbare Intensität übrig bleibt. Will man dies berücksichtigen, gilt es die Reflexionen an den verschiedenen Grenzflächen mit den Brechungsindizes der unterschiedlichen Medien zu beachten und die aus den theoretisch unendlich häufigen Reflexionen entstehenden Reihen zu berechnen. In der Literatur lassen sich für diesen Fall Formeln finden, bei deren Herleitung einige vereinfachende Annahmen gemacht werden. So z.B., dass die Schichten planparallel sind und das Licht senkrecht einfällt. Bereits mit diesen Annahmen ergeben sich recht längliche Gleichungen, die sich nicht mehr explizit nach der Schichtdicke auflösen lassen. Für möglichst exakte Auswertungen sind deshalb iterative oder grafische Verfahren notwendig. Der dafür nötige Aufwand übersteigt den Nutzen für die hier angestrebte Messmethode, die möglichst schnell eine Abschätzung der Schichtdicken erlauben soll. Außerdem wird der Gewinn an theoretischer Genauigkeit durch solche Verfahren offenbar oft durch die physikalische Realität aufgehoben, in der entscheidende Annahmen der Herleitung einfach nicht gelten. Deshalb soll hier nur die einfachst mögliche Näherung für das oben beschriebene Problem genutzt werden:

$$d = \frac{-\lambda}{4 \cdot \pi \cdot K} \ln \left(\frac{I}{I_0 \cdot T_{Sub} \cdot (1 - R)} \cdot \frac{16 \cdot n_0 \cdot n_S \cdot (n_M^2 + K^2)}{[(n_M + n_0)^2 + K^2] \cdot [(n_M + n_S)^2 + K^2]} \right) \quad (4.4)$$

In der Formel steht n_0 für den Brechungsindex des Anfangsmediums. In diesem Aufbau ist das Luft und es kann $n_0 = 1$ angenommen werden. Die Indizes M und S stehen für Metall und Substrat. Ein sinnvoller Schichtdickenbereich, ab dem diese Näherung angenommen werden kann, ist laut Literatur $d > 15nm$, was dem typischen Anwendungsbereich des Transmissionsmessgerätes entspricht. Dünnere Schichten sind als Substrate, die weiter behandelt werden sollen, nicht sinnvoll.

Darüber hinaus stößt die Transmissionsmessung ohnehin schnell an ihre natürlichen Grenzen, da für noch dünnere Schichten die Variation der Materialeigenschaften im Bereich der Grenzonen zum Tragen kommt. Insbesondere K und n können im Randbereich stark von den Werten für das massive Material abweichen. Für diese Abweichungen findet man keine brauchbaren tabellarischen Werte, und selbst wenn, wären sie nutzlos, da die Variation dieser Konstanten dickenabhängig ist. Davon abgesehen

müssen einige Formeln aus der Optik überdacht werden, da z.B. in der Herleitung der Fresnel'schen Formeln die Annahme eingeht, dass die Grenzschichten scharf sind. Für Schichten von einigen Ångström bis wenigen nm Dicke ist die Theorie zur Absorption und der Optik allgemein also bedeutend komplexer als gewohnt. Allerdings treten hier auch wieder faszinierende neue Effekte auf. So zeigen derart dünne Metallschichten z.B. in Abhängigkeit von der Dicke unterschiedlichste Farben.

Kapitel 5

Erste Messungen

Um einen ersten Eindruck zu bekommen, wurde eine Silberschicht auf Mica hergestellt und anschließend bzw. während der Herstellung mit allen drei oben beschriebenen Methoden vermessen. Laut Schwingquarz sollte diese Schicht 39,8nm dick sein. Als zweites Testsystem wurde eine Goldschicht auf Glas hergestellt. Hier ist noch eine Besonderheit zu erwähnen, da Gold auf Glas schlecht bis überhaupt nicht haftet. Um dennoch eine Goldschicht auf dem Substrat erzeugen zu können, wird Titan als Haftvermittler eingesetzt. Das hochreaktive Metall lagert sich nicht nur an der Glasschicht an, sondern reduziert das Glas und reagiert mit dem Sauerstoff zu Titandioxid. Eine derart modifizierte Oberfläche besitzt einen deutlich günstigeren Haftkoeffizienten für Gold. Um an dieser Probe die Dicken der Titan- und Goldschicht nach Möglichkeit einzeln mit dem AFM bestimmen zu können, wurden auf das Substrat kleine VA-Blenden aufgeklebt, die sich zunutze machen, dass die Verdampferquellen für die verschiedenen Metalle fast 10cm auseinander liegen. So lässt sich Gold auf der rechten Seite ausblenden und eine reine Titanschicht herstellen. Laut Schwingquarz sollte die Titanschicht 2,5 nm dick sein während die Goldschicht auf 8,5 nm kommt. Als drittes Testsystem dient eine Silberschicht auf Glas, die laut Schwingquarz 2,3 nm dick sein sollte.

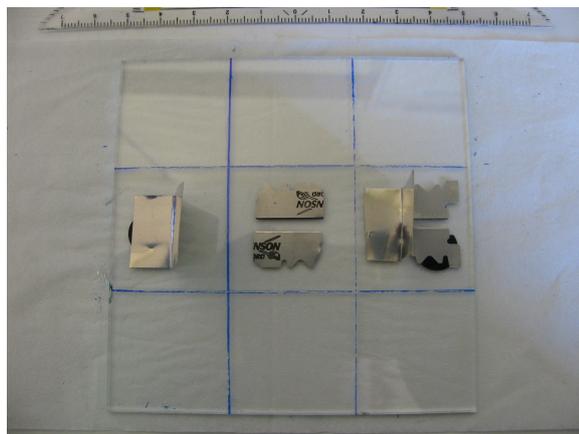


Abb. 5.1: Anordnung von Blenden und Rasierklingen auf dem Glassubstrat.

5.1 Die ersten Kanten am AFM

Wie oben erwähnt rastert das AFM eine Probe in parallelen Linien ab. Da die Höheninformationen innerhalb einer Linie zusammenhängend sind, während die Höhe von Linie zu Linie versetzt sein kann, war der erste Ansatz, die Kante senkrecht zu treffen. Auf dem Weg sollten möglichst viele Linien eine exakte Höheninformation enthalten. Außerdem wurde mit $100\mu\text{m}$ Kantenlänge der größt mögliche Bildausschnitt gewählt, den das AFM abrastern kann. Dies ist nötig, da die Steigungszone, in der das Niveau von der Substrathöhe auf die Silberebene ansteigt, durch den Abstand des Substrates zur Blende, die die Kante erzeugt, ausgedehnt ist. Im ersten Versuch mit Silber diente einfach die Halterung, auf der das Micasubstrat lag, als Blende. In späteren Versuchen wurde jeweils mit einem vakuumgeeigneten Kohlenstoffklebepad ein Stückchen Rasierklinge auf dem Substrat befestigt (siehe 5.1), um eine definierte Kante zu erhalten. Mit der Dicke der Klebepads von einigen Zehntel Millimeter, dem Abstand der Verdampferquelle zum Substrat von ca. 33 cm und dem Durchmesser der Mulde im Verdampferschiffchen von einem cm lässt sich die Breite der Steigungszone mit dem Strahlensatz zu $10\mu\text{m}$ abschätzen. Da es für die spätere Auswertung wichtig ist, dass auf der AFM-Aufnahme das Flächenverhältnis der ebenen Zonen zur Steigungszone möglichst groß ist, wurde der weite Bildbereich gewählt. Folgende Höhenprofile haben sich ergeben:

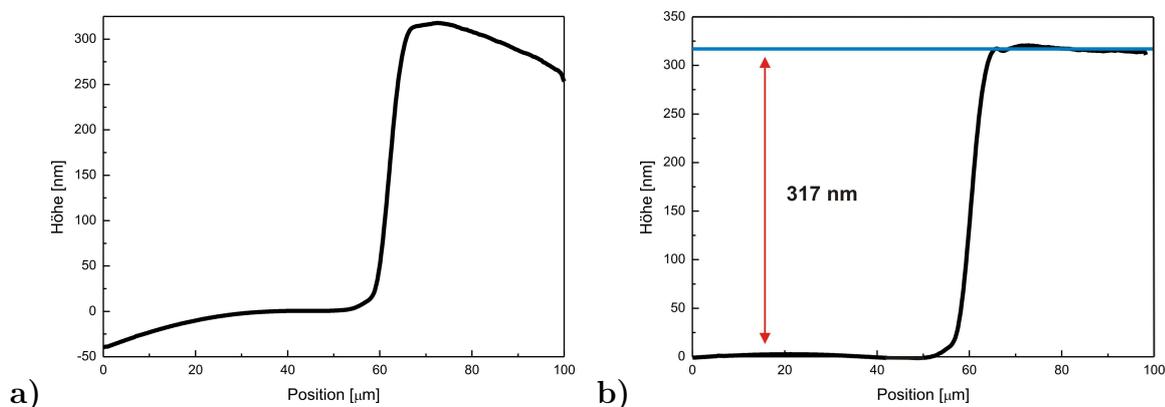


Abb. 5.2: Höhenprofile der ersten Silber-Mica-Probe **a)** Ohne Plancorrection **b)** Mit Plancorrection und weiterer Bearbeitung

In Abbildung 5.2 sind zwei Höhenprofile zu sehen. Die verwendete Software SPIP bietet mehrere Möglichkeiten eine Höhenauswertung vorzunehmen. Am einfachsten ist es, sich das Höhenprofil eines Linienscans zeigen zu lassen. Da so nur eine von 512 Linien des Bildes genutzt wird, ist diese Art der Auswertung statistisch betrachtet allerdings zu ungenau. Deutlich besser ist die Methode, bei der die Höhenprofile einer ganzen Fläche des Bildes gemittelt werden. In dem man möglichst das gesamte Bild auswählt, kann ein großer Teil der in dem Bild enthaltenen Information genutzt werden. Die Diagramme in Abbildung 5.2 sind auf diesem Weg entstanden. Die dritte und

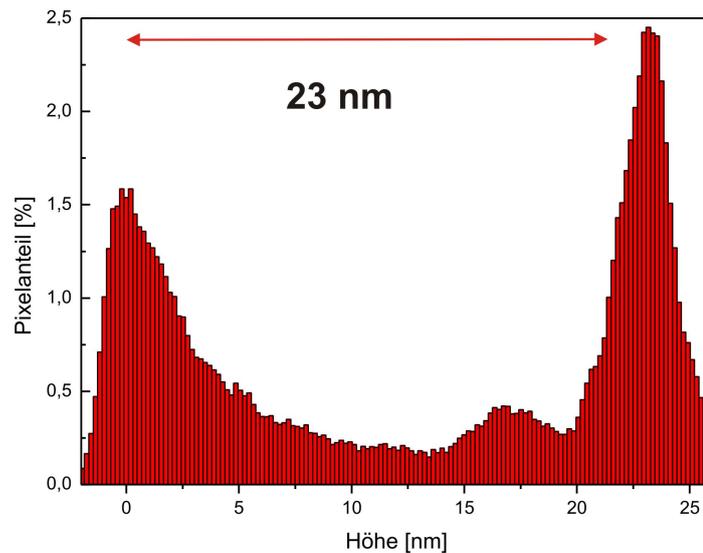


Abb. 5.3: Histogrammauswertung der Silber-Glas Probe.

eleganteste Methode ist die einer Histogrammauswertung wie in Abbildung 5.3. Dabei wird die Häufigkeit der Pixel im Bild gegen die Höhe für die sie jeweils stehen aufgetragen. Im Falle der hier betrachteten Kanten sollten sich in dieser Darstellungsweise zwei Peaks ergeben. Praktisch ist diese Art der Auswertung wegen der Krümmung der Bildebene durch die Piezogeometrie oft schwierig, sodass auf die Höhenprofile zurückgegriffen werden muss, um die Bilder nicht zu sehr zu verfremden. So ist im Histogramm zur Silber-Glas Probe ein kleiner zusätzlicher Peak zu erkennen, der durch die Bildbearbeitung entstanden ist.

In Abbildung 5.2 a) ist ein Höhenprofil zu sehen, wie es sich aus den Rohdaten ergibt. Um dieses Diagramm zu erstellen wurde das Bild lediglich verkippt, sodass es aus einer waagerechten Ebene zu liegen scheint. Diese Operation entspricht einer Planecorrection erster Ordnung und verändert die relative Höheninformation der Pixel zueinander nicht. In dem Diagramm ist die Krümmung der Ebene durch den Piezo gut zu erkennen. Hier wird auch direkt deutlich, wieso die Planecorrection, also das Herausrechnen dieser Krümmung für die Auswertung der Höhe entscheidend ist. In der Höheninformation macht dieser Effekt auf die hundert μm Kantenlänge etwa 50 nm aus. Mit über 300nm ist diese Kante durchaus hoch. Für kleinere Kanten wird sich der absolute Einfluss der Krümmung nicht ändern und sich deshalb noch stärker auswirken. In der Abbildung ist außerdem gut zu erkennen, dass sich die Krümmung gut durch eine Parabel nähern ließe. Praktisch ist es auch genau das, was das Programm bei einer Planecorrection höherer Ordnung macht. An die Daten wird ein Polynom vorbestimmter Ordnung gefittet und abgezogen. Implizit geht hier allerdings die Annahme ein, dass die Höhenschwankungen auf der Probe statistisch um eine Ebene schwanken. Genau das ist im Falle einer Kante nicht erfüllt, sodass die Planecorrec-

tion zu sinnlosen Ergebnissen führt, wenn die Software versucht in ein Profil wie in Abbildung 5.2 ein einfaches Polynom einzufitten.

Dass die Planecorrection der AFM-Aufnahme so kompliziert ausfällt könnte verwundern, wenn man bedenkt, dass das Abbilden von Stufen eigentlich ein großes Anwendungsgebiet von AFM-Anlagen ist. Gemeint sind Höhenunterschiede, wie sie durch kristallines Wachstum, Brüche oder molekulare Monolagen entstehen. Der entscheidende Unterschied liegt darin, dass es sich bei diesen Beispielen um echte Stufen handelt, die auf kleinerer Skala betrachtet werden. Wird nur ein Bildausschnitt von wenigen μm Kantenlänge betrachtet fällt der Einfluss der Krümmung viel kleiner aus. Vor allem ist ein Höhenunterschied, der durch eine molekulare Monolage entsteht eine Kante von ca. einem nm, die über eine Strecke von ähnlicher Dimension realisiert ist. Für solche Fälle sieht die Software sogar extra Funktionen vor, die mit Stufen umgehen sollen. Der hier betrachtete Fall ist jedoch eigentlich keine Kante. Ein Gradient von $0,1\mu\text{m}$ auf einer Strecke von $10\mu\text{m}$ entspricht einer Steigung von 1%. Die vermeindliche Kante ist also bestenfalls eine sanfte Erhebung.

Um dennoch eine Planecorrection vornehmen zu können, kann man das Programm anweisen, das Polynom nur auf der Basis eines Teiles des Bildes zu berechnen. Indem man also einen Teil des Bildes, der entweder der Substratebene oder der Silberebene entspricht als „Area of interest“ (AOI) festlegt, kann der Einfluss der Kante umgangen werden. Allerdings ist das Bild, das so entsteht, in der Regel noch nicht optimal und manchmal wird der nicht ausgewählte Teil des Bildes geradezu verzerrt. In solchen Fällen ist es nötig, ausschließlich die ausgewählten Bildbereiche zu korrigieren. Dabei kann jedoch die relative Höheninformation der Bildabschnitte zueinander manipuliert werden und ein glatter Verlauf des Höhenprofils im Kantenbereich ist das einzige Indiz, dass die Höhenanpassung sinnvoll erfolgt. An dieser Stelle werden also durch die Bildaufbereitung Unsicherheiten eingebaut. Bei der Auswertung von ein und der selben Aufnahme können so im Extremfall Abweichungen von bis zu 10% entstehen. Hier ist also noch zu überlegen, wie die Auswertung zuverlässiger gestaltet werden kann.

Mit den oben beschriebenen Methoden wurden nun die ersten Proben vermessen. In Abbildung 5.4 ist gut zu sehen, wie die Blenden jeweils das Gold abgeschirmt haben. Rechts sind im Bereich des Titans zusätzlich Rasierklingen befestigt um die Schichtdicke des Titans besser bestimmen zu können. Links ist ein rechteckiger Bereich zu sehen, der ebenfalls nur von Titan getroffen wurde. Bereits hier ist zu erkennen, dass deutlich mehr als $2,5\text{nm}$ Titan deponiert worden sind, da die üblichen Kristallkonfigurationen des TiO_2 , Rutil und Anatas, transparent sind. Gegenüber dem reinen Glas (obere Ecke) ist jedoch ein Grauschleier zu erkennen. Titan sollte reaktiv genug sein um mehrere nm tief zu reagieren[7]. Diese Zone war dazu gedacht die Goldschicht an einer dieser Kanten gegenüber dem Titan zu vermessen. Leider haben sich diese Kanten als zu unscharf erwiesen. Außerdem ist auf dem Bild am oberen Rand eine rechtwinklige Aussparung in der Goldschicht zu erkennen, die von der Schwing-

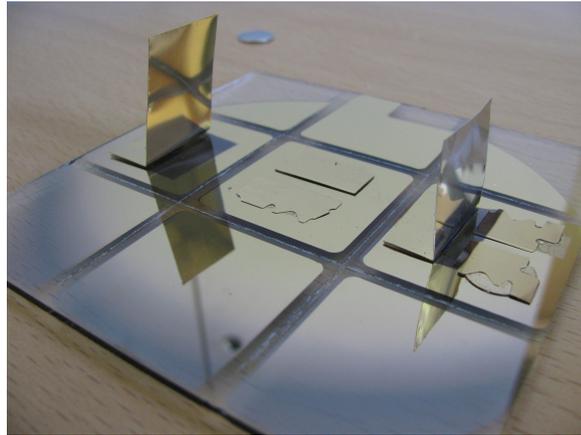


Abb. 5.4: Fertige AuTi-Schicht: Die Blenden haben jeweils das Gold ausgeblendet.

quarzhalterung herrührt. Die Verdampferquellen sind bewusst so justiert, dass sie den Schwingquarz voll treffen. Deshalb ist auf der gegenüberliegenden Seite zu sehen, wie die Schicht im Randbereich der Seite immer transparenter wird. Das Schachbrettmuster stammt von der Substrathalterung und ist deckungsgleich mit den eingeritzten Sollbruchstellen des Glassubstrates.

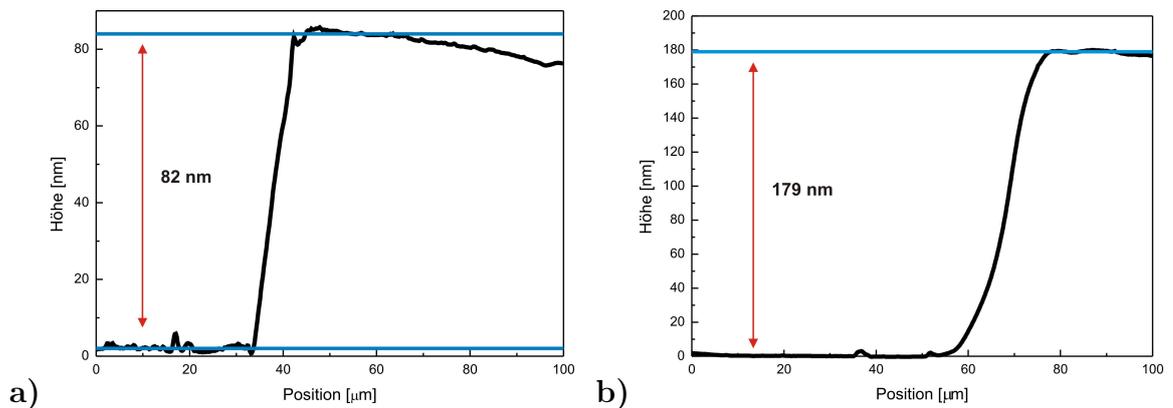


Abb. 5.5: Höhenprofile der Gold-Titan-Probe **a)** Von Glas auf Titan gemessen **b)** Von Glas auf das Titan-Gold-Niveau gemessen

Mit dem AFM ließ sich die Schichtdicke des Titans zu 82nm bestimmen, während die gemeinsame Titan-Gold-Schicht auf 179nm kommt. Offenbar sind auch hier die Schichten etwa eine Größenordnung dicker, als vom Schwingquarz angegeben. Besonders fällt die Diskrepanz beim Titan auf. Allerdings kommt hier auch noch hinzu, dass eigentlich keine Titanschicht mit dem AFM vermessen wurde, sondern eine Titandioxidschicht, die wahrscheinlich in ihrer Mitte elementares Titan enthält. Durch den aufgenommenen Sauerstoff und die geringfügig geringere Dichte des Dioxids gegenüber dem Element ist die Schicht praktisch etwas aufgegangen. Insbesondere die Massenzunahme durch den Sauerstoff dürfte etwa einen Faktor zwei ausmachen. Ein weiterer

Faktor könnte sein, dass das Titan auf dem Glassubstrat, wegen der Möglichkeit einer chemischen Bindung, einen höheren Haftkoeffizienten hat, als auf dem bereits metallbeschichteten Schwingquarz. Hinzu kommt, dass die Bedampfung mit Titan in mehreren Schritten erfolgte um das Material zu schonen. Beim An- und Abschalten der Heizung schwankt die Schwingquarzanzeige, sodass hier zusätzliche Fehler entstanden sein können.

Da das AFM innerhalb eines überschaubaren Fehlers zuverlässige Höheninformationen liefert, sollen die mit dieser Anlage gewonnenen Werte trotz der besprochenen Schwierigkeiten als Referenz dienen. Deshalb gilt es zu klären, weshalb die Ergebnisse des Schwingquarzes so deutlich abweichen.

5.2 Erste Transmissionsmessungen

Um die Intensitätsmessungen in Dickenangaben umrechnen zu können werden wie eingangs beschrieben Absorptionskoeffizienten benötigt. Im folgenden wird mit den Werten aus Abbildung 5.6, die aus [11] stammen gearbeitet. Da die LED bei ca. 530nm Wellenlänge ihr Maximum hat wird mit $\alpha_{Ag} = 0,08nm^{-1}$ und $\alpha_{Au} = 0,048nm^{-1}$ gerechnet. Die Wert für n und K, aus denen sich α errechnet, sind in der Literatur mit einem Fehler von 10% angegeben.

Des weiteren wird der Brechungsindex der Metalle, sowie der der Substrate benötigt. Für Silber und Gold ist der Verlauf des Brechungsindex sowie des Absorptionsindex wellenlängenabhängig in Abbildung 5.6 zu sehen. Für die beiden Metalle gilt $n_{Ag} = 0,25$ und $n_{Au} = 0,42$ sowie $K_{Ag} = 3,4$ und $K_{Au} = 2,1$ bei der fraglichen Wellenlänge. Aus dem Datenblatt des Herstellers[5] lässt sich für das Glas die Reflektivität bei senkrechtem Einfall entnehmen, aus der sich $n_{Glas} = 1,65$ errechnen lässt. Der Brechungsindex des Mica Substrates stellt ein größeres Problem dar, da Mica wie bereits erwähnt eine ganze Stoffklasse beschreibt. Die optischen Eigenschaften hängen stark von den Kationen in der Struktur ab. Der Lieferant des Muskovit Glimmers gibt die chemische Zusammensetzung seines Produktes mit $K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$ an[4]. Die Angaben für die Eigenschaften lassen sich aber für gewöhnlich keiner chemischen Formel zuordnen. Da Glimmer aber auch für optische Fenster verwendet wird und für diese Anwendung ebenfalls die transparenten Varianten gefragt sind, kann man Werte zwischen 1,6 und 1,7 finden. Deshalb sei hier der Einfachheit halber $n_{Mica} = n_{Glas} = 1,65$ angenommen.

T_{Sub} konnte für die verwendeten Substrate direkt gemessen werden. Für das verwendete 2mm dicke Glas ergibt sich ein Wert von $T_{Glas} = 0,91$, was sich mit den Angaben des Herstellers deckt. Für Mica hängt der Wert von der Dicke der Schicht ab, die sich beim Spalten zufällig ergibt. Die Werte liegen zwischen 0,88 für eine vergleichsweise dicke Probe und 0,84 für eine sehr dünne. Deshalb wird hier $T_{Mica} = 0,86$ angenommen. Für die Reflektivität werden zunächst ebenfalls die Literaturwerte verwendet.

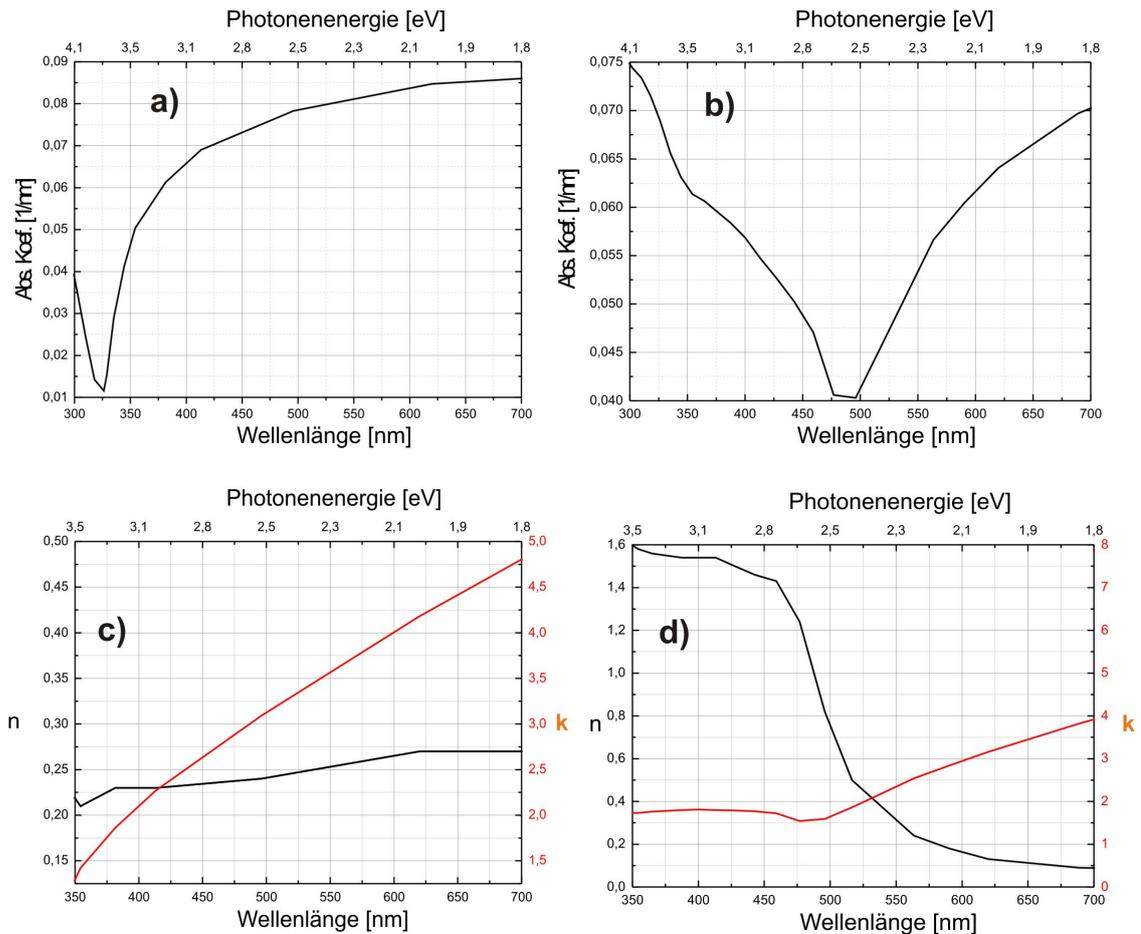


Abb. 5.6: a) Absorptionskoeffizienten von Silber b) Absorptionskoeffizienten von Gold c) n und k von Silber d) n und k von Gold

Für die gefragte Wellenlänge gilt: $R_{Ag} = 0,92$ und $R_{Au} = 0,8$.

Mit diesen Werten ergeben sich nach Gleichung 4.4 folgende Dicken für die oben bereits betrachteten Schichten:

Die Titanschicht wurde hierbei vernachlässigt, sodass die reine Goldschicht nach der Transmissionsmethode sogar noch etwas dünner ausfallen müsste.

Während der Schwingquarz die AFM-Werte um einen Faktor skaliert zu reproduzieren scheint, schwanken die Ergebnisse der Transmissionsmessung massiv. Für die dünne Silberschicht ergibt sich sogar ein negativer Wert, was bedeutet, dass im Rahmen der angenommenen Parameter zu viel Intensität die Schicht passiert hat. Diese Abweichungen gilt es im Folgenden zu beheben.

Methode	Ag-Mica in nm	AuTi-Glas in nm	Au in nm	Ti in nm	Ag-Glas in nm
Schwingquarz	39,8	11,1	8,6	2,5	2,3
AFM	317	179	97	82	23
Transmission	110	25	*	*	-15

Tab. 5.1: Gegenüberstellung der bis hier her besprochenen Messwerte. (* waren nicht einzeln messbar.)

Kapitel 6

Verbesserungen

6.1 Abweichungen durch die Geometrie?

Die Ergebnisse des Schwingquarzes sind in den ersten Messungen deutlich zu klein ausgefallen. Eine mögliche Erklärung ist die Geometrie der Substrat-Schwingquarz Anordnung. Eine Strahlungsquelle wie der Metallverdampfer strahlt nicht in alle Richtungen mit gleicher Intensität ab. Um den Einfluss der Anordnung rechnerisch abschätzen zu können, wird der Verdampfer hier als Punktquelle angenommen. Für die Winkelabhängigkeit der Intensitätsverteilung einer Punktquelle gilt[7]:

$$I(\theta) = I_0 \cdot \cos(\theta) \quad (6.1)$$

Wobei I_0 für die, senkrecht zur Ebene in der die Quelle liegt, abgestrahlte Intensität steht. Da meistens aber von Interesse ist, wie viel auf einem ebenen Substrat, das sich über der Quelle befindet, an einer bestimmten Stelle deponiert wird, muss noch die Entfernung und Verkipfung berücksichtigt werden. Durch den größeren Abstand mit steigendem Winkel nimmt die effektive Trefferfläche mit \cos^2 ab und die Verkipfung der Trefferzone gegenüber dem senkrechten Einfall liefert einen weiteren Cosinus. Insgesamt geht die Intensitätsverteilung auf dem Substrat also mit \cos^4 . Bei einem Durchmesser der Quelle von einem cm gegenüber einem Substratabstand von knapp 33 cm ist die Betrachtung als Punktquelle zwar eine grobe Näherung, sollte aber völlig genügen um den Einfluss der geometrischen Anordnung abschätzen zu können. Die Schwingquarzhalterung hat einen Abstand von 29 cm zum Verdampferschiffchen und eine horizontale Entfernung von 8cm. Daraus ergibt sich $\theta \approx 16^\circ$. Allerdings ist die Halterung gegenüber der Substratebene um 13° verkippt und der Schwingquarz liegt mit den 29 cm näher an der Quelle als das Substrat bei senkrechtem Einfall mit 32,5 cm. Daher gilt für die Intensität am Sensor:

$$I_{Sensor} = I_0 \cdot \cos 16^\circ \cdot \cos(16^\circ - 13^\circ) \cdot \left(\frac{32,5}{29}\right)^2 = I_0 \cdot 1,2$$

Dieser Abschätzung zufolge sollte der Schwingquarz etwa 20% mehr Intensität bekommen als das Substrat. Die Geometrie der Anordnung kann die Abweichungen

der Messergebnisse also nicht erklären. Eine weitere Möglichkeit wäre die Temperaturabhängigkeit der Haftkoeffizienten. Schließlich wird der Schwingquarz für einen stabilen Betrieb gekühlt, während das Substrat sich während des Bedampfens aufheizt, bis die Oberfläche sich in einem thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befindet, was angesichts der heißen Quelle eine deutlich erhöhte Temperatur bedeutet. Allerdings führt dieser Ansatz zu einem größeren Haftkoeffizienten am Schwingquarz und kann damit ebenfalls nicht als Erklärung dienen.

Deshalb sind weitere Experimente nötig.

6.2 Messung mit zwei Schwingquarzsensoren

Um die besprochenen Abschätzungen absichern zu können und zudem das Messinstrument selbst überprüfen zu können, wurde ein zweiter Schwingquarz in die Kammer eingebaut. Die Steuerelektronik des Messinstrumentes erlaubt es, zwei Sensoren unabhängig voneinander auswerten zu können.

Der zusätzliche Sensor liegt ohne Anschluß an die Wasserkühlung auf der Substrathalterung und sollte deshalb die selbe Intensität sehen wie das Substrat selbst. Außerdem sollten die Ratenverläufe der beiden Sensoren die selbe Form haben, da alle bisher in Betracht gezogenen Erklärungen immer nur multiplikative Faktoren für die Grundintensität bedeuteten.

Die Daten von den beiden Sensoren können über eine Computerschnittstelle ausgelesen werden. Für die erste Bedampfung mit dem neuen Sensor wurde eine vergleichsweise große Rate gewählt, um mögliche Unterschiede deutlich sehen zu können.

Zu Beginn der Messung ist der neue Sensor an Kanal eins des Messinstrumentes angeschlossen, der alte an Kanal zwei. Der neue Sensor zeigt eine deutlich kleinere Rate als der alte, was aber verwunderlich ist, da der alte Sensor bis zum Umbau an Kanal eins angeschlossen gewesen ist. Es liegt also die Vermutung nahe, dass das eigentliche Problem mit den Eingängen des Messinstrumentes verknüpft ist. Deshalb wurden die Sensoren in der Zeit zwischen der vierten und siebten Minute der Messung vertauscht. Trotz des Sensorwechsels ist Rate 1 weiterhin viel zu klein.

Die Lösung dieses Problems ist ein zweiter Toolingfaktor, der im Messinstrument eingespeichert gewesen ist. Um eine Messung zu starten, müssen dem Instrument die Parameter (Dichte, Z-Faktor, Tooling, etc.) für einen sogenannten Film eingegeben werden. Für verschiedene Materialien ist deshalb jeweils ein Film gespeichert, der alle Parameter enthält. Für alle eingespeicherten Filme ist der Toolingfaktor bisher bei 100 belassen worden, d.h. diese Funktion wurde praktisch noch nicht genutzt. Wie sich nun aber zeigte gibt es für die einzelnen Eingänge eine weitere Ebene, auf der im Gerät ein Toolingfaktor hinterlegt werden kann. Für Eingang eins ist der Wert irgendwann, vermutlich versehentlich, auf 10 eingestellt worden, was einer Division aller Messwerte durch zehn entspricht. Alle bis hier her gewonnenen Werte können

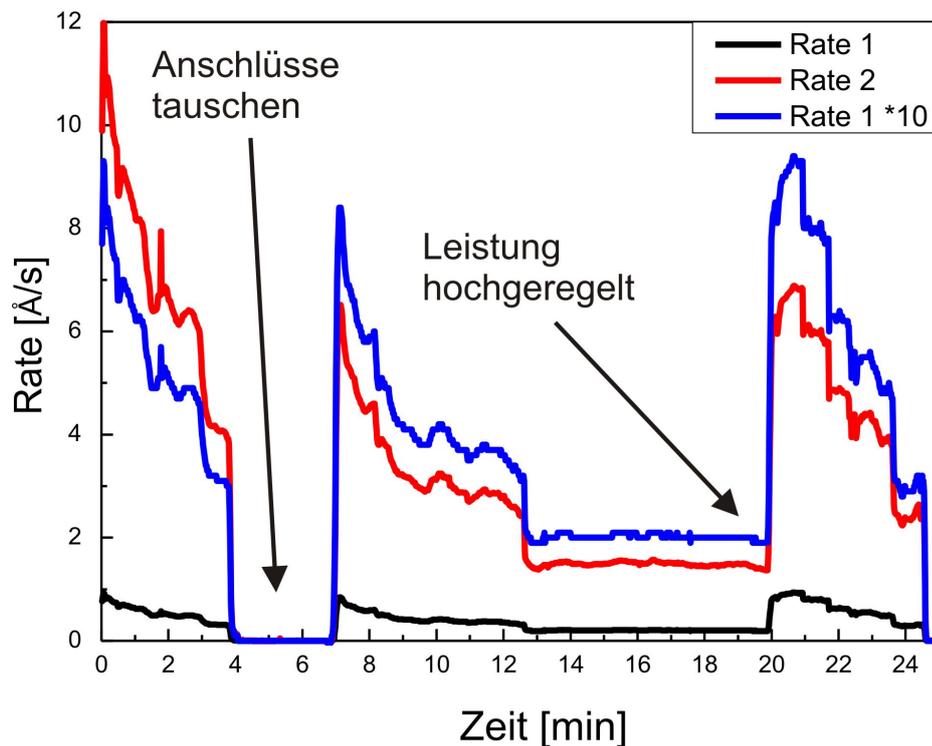


Abb. 6.1: Raten der beiden Sensoren beim aufdampfen einer Silberschicht.

also mit 10 multipliziert werden, um das richtige Schwingquarzergebnis zu erhalten. In Abbildung 6.1 ist deshalb die zehnfache Rate von Kanal eins in blau aufgetragen. Gut zu sehen ist, wie die Kurven nach dem Sensorwechsel ihre Lagen tauschen. Außerdem verlaufen die Kurven wie erwartet parallel, was dafür spricht, dass die Sensoren einwandfrei arbeiten. Allerdings sind die Werte nicht identisch. An dem alten Sensor wird stets mehr gemessen als an dem neuen. Bildet man das Verhältnis der Rate vom alten Sensor zur Rate des neuen ergibt sich $1,32 \pm 0,04$. Während dieser Messung hat sich also etwa 30% mehr Silber am alten Sensor angelagert. Zum Berechnen dieser Verhältnisse wurden jeweils Werte, die auf die kleinst mögliche anzeigbare Rate von $0,01 \text{ \AA/s}$ zurückgehen aus der Summer herausgenommen, da in diesem Bereich der Rundungsfehler durch das Gerät überhand nimmt.

Bei der Herstellung aller weiteren Proben ist, wann immer möglich, ein Log-file mit den Raten beider Sensoren mitgeschrieben worden, sodass sich noch weitere Vergleichswerte ergeben haben:

In Abbildung 6.2 a) ist der Ratenverlauf beim Aufdampfen einer Silberschicht zu sehen. Um einen Eindruck vom Einfluss der Temperatur auf die Raten der beiden Sensoren zu erhalten, wurde die gesamte Kammer im Vorfeld der Bedampfung mit Hilfe der Ausheizvorrichtung auf ca. 83° erwärmt. Sprünge in der Rate bei 20, 30 und 40 Minuten gehen auf ein Regeln der Leistung zurück. Es sollte das Verhalten bei verschiedenen Raten sichtbar gemacht werden. Offenbar spielt der Tempera-

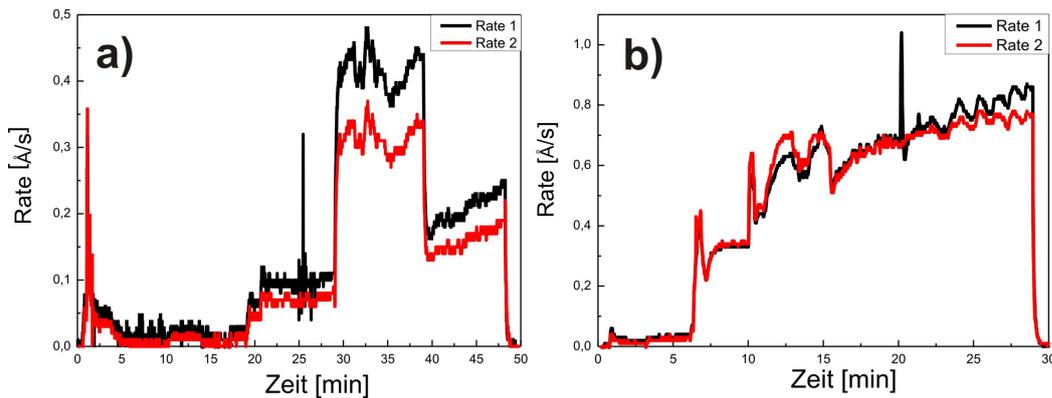


Abb. 6.2: Aufdampfraten der beiden Sensoren a) Beim Aufdampfen von Silber bei 83° Kammertemperatur b) Beim Aufdampfen einer Goldschicht auf Kupfer

turunterschied aber keine spürbare Rolle, denn das Ratenverhältnis beläuft sich auf $1,33 \pm 0,15$. Angesichts der Siedetemperatur des Silbers [2] im Intervall von 900 bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bei Drücken im Bereich von 10^{-6} mbar verwundert das jedoch nicht. Vermutlich werden sich Gleichgewichtstemperaturen von einigen hundert Grad an der Substrat- und Quarzoberfläche des nicht gekühlten Sensors ausbilden.

Aus einer weiteren Silberbeschichtung ohne zusätzliche Modifikationen, die hier nicht grafisch dargestellt ist, hat sich ein Ratenverhältnis von $1,36 \pm 0,12$ ergeben.

Der Verlauf in Abbildung 6.2 b) verhält sich jedoch etwas anders. Hier wurde für optische Spiegel Gold auf Kupfer aufgedampft. Bei 6, 10, 12 und 14 Minuten wurde jeweils die Leistung hochgeregelt. Hier verzeichnet der gekühlte, alte Sensor zunächst eine kleinere Rate um über einen Zeitraum von ca. zehn Minuten die Differenz zu verkleinern und letztlich doch wieder die größere Rate zu verzeichnen. Alles in allem ergibt sich ein Ratenverhältnis von $1,12 \pm 0,32$. Offenbar verhält sich Gold anders als Silber, was z.B. auf die höheren Heizleistungen und damit verbundenen Temperaturen zurückzuführen sein könnte. Obwohl Gold bei den fraglichen Drücken ähnliche Siedetemperaturen wie Silber haben sollte, wird für Gold spürbar mehr Leistung gebraucht, um die selbe Rate zu erzeugen. Ein weiterer Grund könnte sein, dass Gold auf Silber schlecht haftet (man kann die Schichten leicht abreiben). Aus den vorangegangenen Versuchen sind die Schwingquarze noch mit Silber beschichtet. Wenn die höhere Temperatur des ungekühlten Sensors und die damit verbundene Aufweitung der Kristallstruktur des Silbers es in diesem Fall dem Gold erleichtert an der unpassenden Struktur der Silberschicht anzudocken, würde das die zunächst höhere Rate erklären. Mit wachsender Schichtdicke des Goldes würde der Effekt der Silberschicht aber abnehmen und sich letztlich das bekannte Ratenverhältnis einstellen. Um das zu klären sind weitere Messungen, z.B. mit zwei aufeinanderfolgenden Goldbeschichtungen nötig.

Ein nützliches Nebenprodukt dieser Versuche ist die Darstellung des Ratenverlaufs

nach dem Verändern der Leistung. Es ist in den Diagrammen gut zu erkennen, dass das System zwischen drei und fünf Minuten braucht um die Rate wieder zu stabilisieren. Die oszillierenden Schwankungen hängen direkt mit der Heizleistung zusammen, die nach dem Regeln nicht konstant ist, da sich mit der Temperatur die Leitfähigkeiten der Bauteile im Stromkreis ändern. Offenbar braucht es einige Minuten, bis sich wieder ein Gleichgewicht ergibt. Möchte man mit einer möglichst definierten Rate arbeiten, muss man nach einer Veränderung der Rate den Shutter also einige Minuten geschlossen halten.

Dies wurde bei der letzten Probe mit dem neu installierten Shutter ausprobiert. Bei dieser Gelegenheit wurde eine Probe mit drei Schichtdicken von 2 nm, 30 nm und 65 nm nach der Schwingquarzwaage hergestellt, die in Abbildung 6.3 auf der rechten Seite zu sehen ist. Hier wurde zunächst eine stabile Rate bei geschlossenem Shutter angestrebt. In dem Ratenverlauf ist jedoch zu sehen, dass die Rate nach einer stabilen Phase von fünf Minuten beginnt zuzunehmen, obwohl die Leistung nicht verändert wurde.

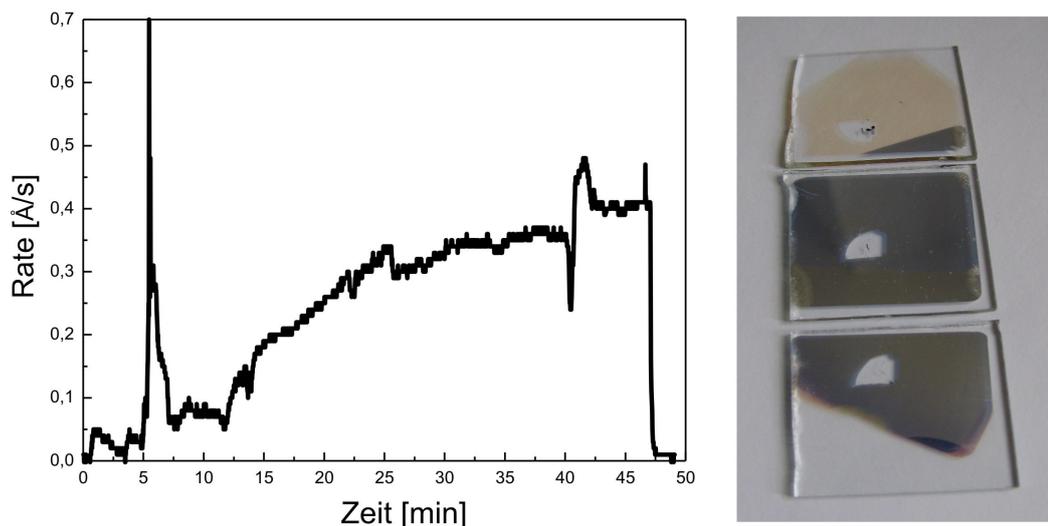


Abb. 6.3: Links ist der Verlauf der Aufdampfrate zu sehen, während rechts die dabei hergestellte Probe mit drei Schichtdicken abgebildet ist

Dieses Verhalten könnte durch den Druck bedingt sein, der sich nach dem anfänglichen Anstieg langsam wieder verbessert und sinkt. Auch Fehler durch die thermische Drift des Quarzes sind denkbar. So stimmen die beiden dünneren Schichten mit späteren AFM-Messungen überein, während die dritte Schicht zu dünn ausfällt. Allerdings kann das auch an der Position der Rasierklinge liegen. Für die Probe wurde ein großes Substratstück bedampft und die dickste Schicht lag am weitesten von der Quelle entfernt, wodurch ein Dickengradient in der Schicht entsteht. Transmissionmessungen zeigen, dass die Schichtdicke im Bereich des dicksten Teilstücks um mehrere Nanometer schwankt und mit größerer Nähe zur Quelle zunimmt.

Da das Verhalten der Aufdampftrate offensichtlich von vielen Parametern abhängt und schwierig zu kontrollieren ist, empfiehlt es sich zukünftig stets die Log-files der Schwingquarzmessung mitzuschreiben um genauere Aussagen treffen zu können.

6.3 Charakterisierung des Transmissionsmessgerätes

Um die Abweichungen der Transmissionsmessungen deuten zu können und darüber hinaus sicher stellen zu können, dass die Anlage einwandfrei arbeitet wurden einige charakterisierende Messungen gemacht. Zunächst wurde überprüft ob die Intensitätsmessung auch für kleine, das heißt verstärkte Werte korrekt arbeitet. Eine einfache Methode dies zu tun, ist, sich die exponentielle Abnahme der Intensität bei der Zunahme der absorbierenden Schichtdicke zu Nutze zu machen.

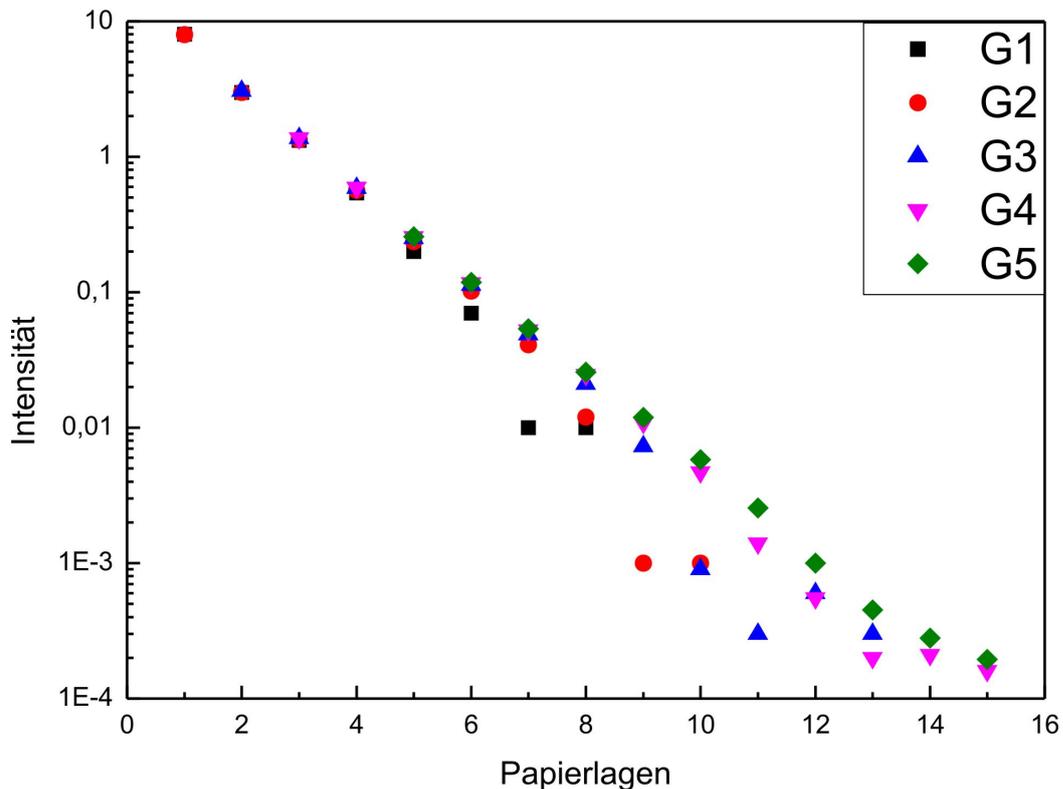


Abb. 6.4: Transmittierte Intensität, für sukzessive erhöhte Papierlagenzahl. Es wurde handelsübliches, weißes Druckerpapier verwendet.

Um das exponentielle Gesetz sichtbar machen zu können, wird ein möglichst homogenes, nicht zu stark absorbierendes, aber auch nicht transparentes Material benötigt, sodass durch schrittweises Erhöhen der Schichtdicke alle messbaren Intensitätswerte erreichbar sind. Druckerpapier hat sich als die einfachste Wahl erwiesen. In Abbildung

6.4 ist die transmittierte Intensität logarithmisch gegen die Papierlagenzahl aufgetragen. Es ist gut zu erkennen, dass sich eine perfekte Gerade ergibt. Daraus lässt sich bereits folgern, dass die Verstärker über den gesamten Intensitätsbereich erwartungsgemäß arbeiten. Gut zu sehen ist auch, wie die einzelnen Verstärkerstufen (G1-G5) jeweils im Grenzbereich ihres Auflösungsvermögens ungenau werden und letztlich kein Signal mehr liefern. Beim Durchschalten der Verstärkerstufen ist jedoch eine kleine Unregelmäßigkeit aufgefallen, die in Abbildung 6.5 genauer dargestellt ist.

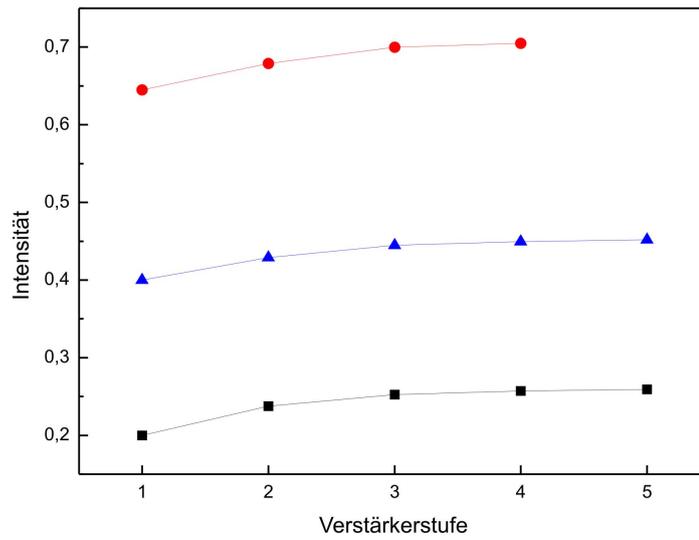


Abb. 6.5: Mit Papier und Folien wurden hier drei verschiedene transmittierte Intensitäten eingestellt (farbig), die nacheinander mit allen Verstärkerstufen aufgezeichnet wurden.

Offenbar liefern die Verstärkerstufen bei ein und der selben Intensität nicht zwingend das selbe Ergebnis. Das Intensitätsintervall, in dem die drei Kurven liegen, stellt den Bereich dar, in dem alle Verstärkerstufen ein sinnvolles Ergebnis angeben können und noch nicht elektronisch abriegeln, um Überlastung zu vermeiden. Da typischer Weise kleine Intensitäten gemessen werden, kann der Einfluss dieser Inkonsistenz möglichst klein gehalten werden, indem stets die größt mögliche Verstärkerstufe gewählt wird. Da jedoch die Grundintensität I_0 immer mit der ersten Verstärkerstufe gemessen wird, liegt hier bereits ein Fehler. Allerdings liegt zwischen erster und letzter Stufe in allen drei Fällen stets der selbe Wert von 0,05. Es scheint sich also um ein absolutes Offset zu handeln und nicht um eine prozentuale Abweichung, sodass der relative Fehler durch diesen Effekt bei der Messung einer Grundintensität > 10 im Promille Bereich liegt.

Ein weiteres Detail für eine Messung ist die Stabilität der Lichtquelle. Über einige Minuten hinweg kann die Grundintensität im Bereich der ersten Nachkommastelle, d.h. im niedrigen einstelligen Prozentbereich, schwanken. Deshalb wurde für die Messreihen jeweils der Hin- und Rückweg gemessen, sodass wenigstens zwei Messwerte gemittelt werden können. Auf diesem Weg ist auszuschließen, dass der Anstieg bei

den Verstärkerstufen durch einen zeitlichen Anstieg der Leuchtkraft der Diode bedingt ist. Alles in allem ist die Diode auch über einen Zeitraum von einigen Stunden hinweg mit der genannten Abweichung sehr stabil. Pro behalber wurden auch Versuche mit Laserdioden gemacht. Diese haben sich aber im Vergleich zu den LEDs als instabiler erwiesen und bestrahlen die Diode darüber hinaus mit so viel Intensität, dass nur mit einer Filterschicht gemessen werden kann.

Alle Messungen bis hier her wurden mit einer Abdeckungen gemacht, die Lichteinfall von außen verhindert. Bei abgeschalteter LED, bzw. mit abgedeckter Photodiode ist auf den letzten beiden Nachkommastellen bei höchster Verstärkung Rauschen zu beobachten. In Abbildung 6.4 ist das auch schon zu sehen, da die Werte für die kleinsten aufgetragenen Intensitäten leicht von der Geraden nach oben abweichen. 10^{-4} ist damit die kleinste noch sinnvoll zu messende Intensität. Für Silber bedeutet das, dass ca. 110nm die maximale noch messbare Schichtdicke darstellen. Wegen des kleineren Absorptionskoeffizienten sollte Gold bis 220nm handhabbar sein. Diese Obergrenze für die Schichtdicke erklärt also den zu kleinen Messwert für die dicke Silberschicht.

6.4 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Mit bloßem Auge erscheinen die untersuchten Schichten als perfekte Spiegel. Schaut man gerade bei den dünneren Schichten jedoch genau hin stellt man fest, dass sich kleine Löcher finden, an denen beim Aufdampfen eine Verunreinigung gesessen hat. Außerdem sind gerade die Mica-Substrate so dünn, dass sie sich leicht verformen und dadurch Risse in der Metallschicht erzeugen können. Wird solch eine Schicht durchleuchtet ist das Transmissionssignal von dem Licht, dass solche Stellen ungehindert passiert, dominiert.

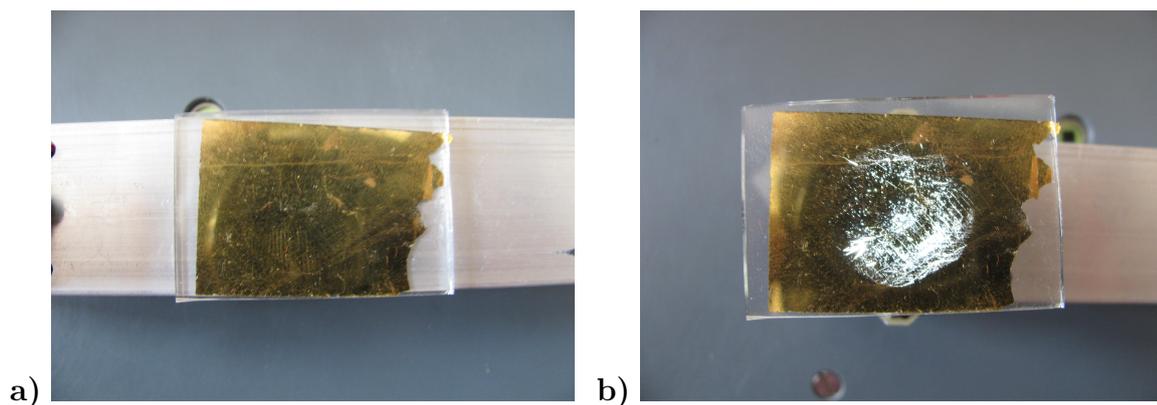


Abb. 6.6: Eine alte Goldschicht auf Mica **a)** erscheint zunächst als guter Spiegel mit einigen Fehlstellen **b)** zeigt bei Durchlicht jedoch seine wahre Beschaffenheit.

Der Vergleich in Abbildung 6.6 zeigt eindrucksvoll wie stark sich kleine Löcher in der Schicht auswirken. In Teilbild **b)** ist die Schicht mit der LED des Transmis-

sionsgerätes durchleuchtet. Das Bild zeigt also genau das, was die Photodiode auch sehen würde. Lediglich auf der linken Seite ist die LED abgeschirmt. Hier ist zu sehen, dass die ursprüngliche Schicht durchaus dick genug war um das Licht vollständig zu absorbieren. Für diese Aufnahme wurde zwar eine alte, schon sehr in Mitleidenschaft gezogene Probe gewählt, dennoch ist klar, dass schon kleine Löcher in der Schicht das Signal überlagern können und so zu einer deutlich erhöhten Intensität und damit zu einer zu dünnen Schichtdicke führen.

Um dem zu begegnen wurde die Photodiode mit einer Blende versehen. In der ursprünglichen Ausführung war die Diode in ein Loch des Arbeitstisches eingelassen, sodass ihre gesamte lichtempfindliche Oberfläche [1] von $7,34 \text{ mm}^2$ bestrahlt wurde. Das entspricht auch der Fläche, in der Löcher im Material das Ergebnis verfälschen könnten. Deshalb wurde über der Diode eine Lochblende mit $0,5 \text{ mm}$ Durchmesser eingebaut. Indem nun durch leichtes Verschieben der Probe auf dem Arbeitstisch nach der kleinsten Intensität gesucht wird, können Löcher in der Schicht umgangen werden. Ein weiterer nützlicher Nebeneffekt der Blende ist, dass für die Messungen keine Abdeckung mehr nötig ist. Ist der LED-Halter dicht über dem Tisch montiert fällt nicht genug Licht von außerhalb durch die Blende um eine messbare Intensität zu hinterlassen.

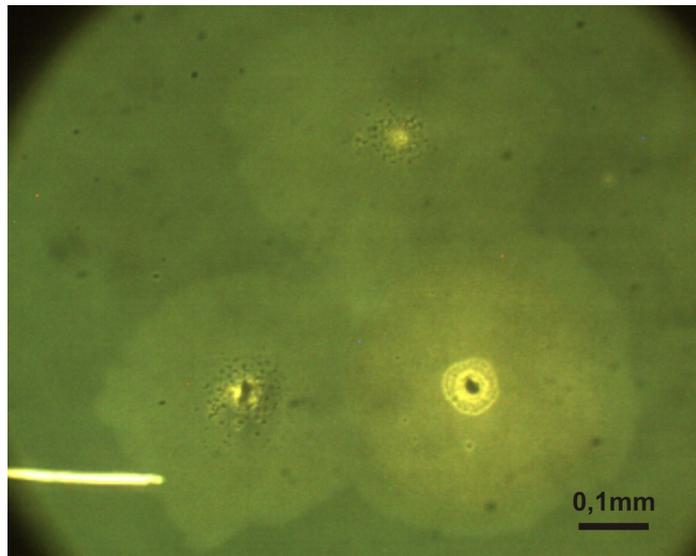


Abb. 6.7: Unter dem Mikroskop sind im Durchlichtmodus Fehler zu sehen, die mit bloßem Auge nicht auffallen.

Ein weiteres Problem, insbesondere für dünnere Schichten, ist das Wachstum des Metalls auf dem Substrat. Die Vorstellung einer absolut glatten Substratoberfläche, auf der sich Atomlage für Atomlage eine Metallschicht akkumuliert, ist stark vereinfacht. In Wahrheit hat das Substrat wie Eingangs erwähnt eine Rauigkeit. Das Höhenprofil schwankt im Nanometerbereich. Zum einen ist in diesem Bereich der

Wert einer Schichtdicke, wie ihn z.B. der Schwingquarz angibt ein Mittelwert, zum anderen können die Höhen und Tiefen der Grenzschicht wie Löcher im oben beschriebenen Sinn wirken. Hinzu kommt, dass die Metalle bei ihrem Wachstum eine granulare Oberfläche bilden, die wiederum durch ihre Rauigkeit die Transmissionsmessung erschwert. Für sehr dünne Schichten treten neben den bereits erwähnten Problemen der Optik also weitere Schwierigkeiten auf. Bedenkt man diese zusätzlichen Effekte, wird klar, dass selbst die bereits beschriebenen theoretischen Ansätze mit Interferenz und veränderlichen optischen Eigenschaften nicht ausreichen würden, um das Phänomen der Absorption in realen, dünnen Metallschichten exakt zu beschreiben.

In Abbildung 6.7 ist eine dicke Silberschicht von ca. 500 nm im Durchlichtmodus unter dem Mikroskop zu sehen. Links unten im Bild ist ein heller Strich zu sehen, der einem Kratzer entspricht. Fehler dieses Typs wurden bereits besprochen. Des Weiteren sind drei kreisförmige, helle Flecken zu sehen, die offenbar beim Bedampfen um größere Schmutzpartikel in der Mitte gewachsen sind. In der Aufnahme reicht die Auflösung nicht um zu sehen, dass diese Bereiche im Mikroskop direkt betrachtet geradezu perforiert aussehen. In dünneren Schichten zeigt die Schicht großflächig dieses Verhalten, sodass die Transmissionsmessung keine homogene, durchgehend gleich dicke Schicht sieht, wodurch die transmittierte Intensität zu hoch ausfällt.

Ähnliche Schwierigkeiten treten bei der theoretischen Beschreibung der Reflektivität solcher Schichten auf, für die bisher stillschweigend die Literaturwerte für das massive Material angenommen wurden. Schichten von einigen Nanometer Dicke sind jedoch noch für das bloße Auge durchsichtig. Es erscheint also unwahrscheinlich, dass hier immer die selbe hohe Reflektivität vorliegt.

Deshalb wurde von allen Proben mit einem einfachen Versuchsaufbau, der als Praktikumsversuch dient, die Reflektivität bestimmt. Die Werte sind als Richtwerte zu betrachten, da die Anlage nicht für senkrechten Einfall des Lichtes ausgelegt ist. Zehn Grad ist der kleinste messbare Winkel, für den die Reflektivität der Metalle jedoch kaum von der für senkrechten Einfall abweichen sollte.

Für die dickeren Schichten haben sich die hohen Reflektivitäten aus der Literatur bestätigt, sodass weiterhin damit gerechnet werden kann. Für Schichten von weniger als 50 nm ergeben sich jedoch spürbare Abweichungen.

d [nm]	2	23	25	36
R	0,18	0,51	0,75	0,83

Tab. 6.1: Gemessene Reflektivitäten dünner Silberschichten.

Mit diesen Werten und der neuen Blende ergeben sich für die bereits betrachtete Goldschicht, sowie die dünnere der beiden Silberschichten $d_{Au} = 25nm$ und $d_{Ag} = 0,3nm$. Bei der Goldschicht hat sich nichts verändert, was zeigt, dass sie keine

größeren Löcher aufweist. Für die Silberschicht ergibt sich jetzt zumindest ein positiver Wert, der allerdings immer noch deutlich zu klein ist. Erwähnenswert ist noch, dass die Verbesserung im Wesentlichen auf die Blende und die damit gemessenen, kleineren Intensitäten zurückgeht. Die kleinere Reflektivität macht nur wenig aus.

Ein letzter Aspekt, der hinsichtlich des Transmissionsmessgerätes hier noch betrachtet werden soll, ist die Lichtquelle. Als Weißlichtquelle emittiert die LED ein breites Spektrum. Hinzu kommt, dass dieses Spektrum in einem sekundären Prozess entsteht, da der zugrunde liegende Halbleiter im wesentlichen Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Um sicher zu stellen, dass das Rechnen mit dem Intensitätsmaximum dieser Lichtquelle keine zu grobe Vereinfachung darstellt, standen drei monochromatische Power-LEDs aus einem Anschauungsexperiment zur Optik zur Verfügung. Während rote Lichtquellen schon länger kein Problem darstellen, sind grüne und blaue LEDs mit entsprechender Leistung und zu günstigen Preisen eine Entwicklung jüngerer Zeit. Erst seit Kurzem sind Halbleitersysteme industriell herstellbar, die das Problem des indirekten Bandlückenüberganges in den typischen Halbleitermaterialien mit dem passenden Bandgap lösen. Dass Lichtquellen dieser Farben mit einigen grundlegenden Schwierigkeiten zu kämpfen haben, sieht man auch an der maximalen Intensität. Die rote LED erreicht mit der Blende am Messgerät einen Wert von über 20, während blau und grün nicht über 12 kommen, obwohl gerade das Licht der grünen LED mit der maximalen Effizienz der Photodiode zusammenfällt. Die Weißlichtquelle erreicht Werte von 14, ist aber auch deutlich näher an der Photodiode angebracht. Um die Wellenlängen der Maxima aller LEDs zu erfahren und zudem einen Eindruck vom Spektrum zu bekommen wurden alle vier Lichtquellen mit einem Spektrometer (Ocean Optics USB4000) vermessen.

In Abbildung 6.8 ist in schwarz das Spektrum der weißen LED zu sehen. Knapp oberhalb von 450nm Wellenlänge ist ein Maximum zu erkennen. Dieser Peak geht auf das Primärlicht zurück, aus dem dann in Sekundärprozessen das restliche Spektrum erzeugt wird. Gut zu erkennen ist auch, dass es sich bei den farbigen LEDs um monochromatische Quellen handelt, die den Umweg über die Sekundärlichterzeugung nicht benötigen, da es sich hier um einzelne Peaks handelt. Das Spektrum der blauen, sowie der grünen LED weisen eine Halbwertsbreite von 20 nm, bzw. 30 nm auf, während sich das rote Spektrum durch eine kleinere Breite von 13 nm auszeichnet. Der Verlauf der Diodeneffizienz ist den Spektren überlagert um abschätzen zu können, ob der Betrieb solcher LEDs mit der installierten Diode möglich ist.

Mit den drei LEDs wurden dann jeweils auch die Proben untersucht. Je nach Wellenlänge sind wieder andere Werte in Gl.4.4 einzusetzen. Die relevanten Werte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Vermisst man die beiden bereits mehrfach erwähnten Gold und Silber Probeschichten (Die dritte ist auch für andere Wellenlängen zu dick.) mit den farbigen LEDs, stellt man fest, dass mit dem grünen Licht die Ergebnisse der weißen LED repro-

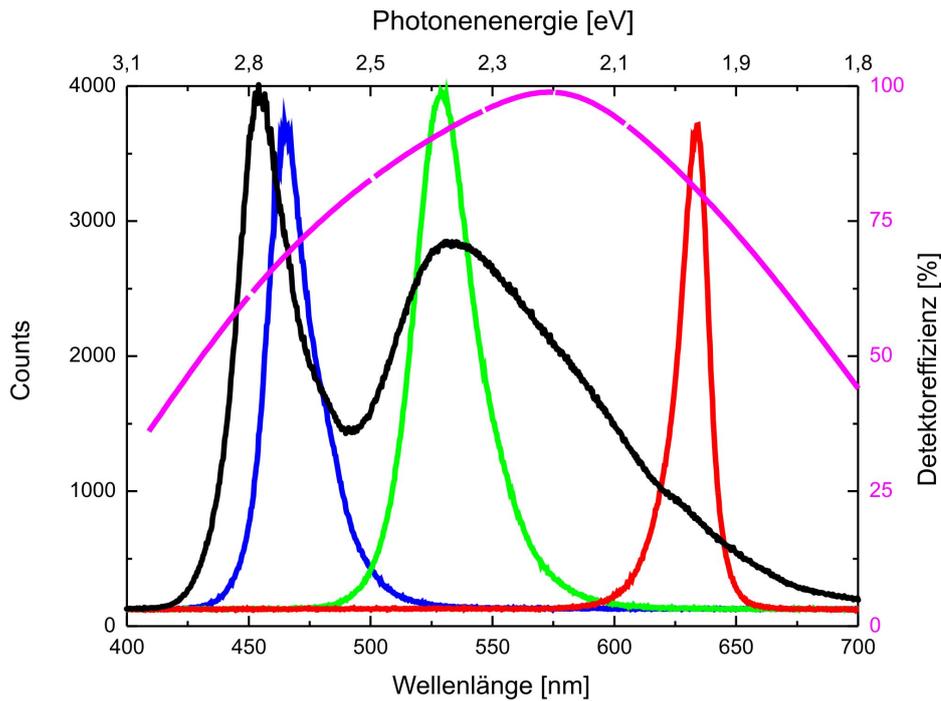


Abb. 6.8: Gemessene Spektren der LEDs: Das schwarze Spektrum stammt von der weißen LED, die Farben der anderen drei entsprechen jeweils der zugehörigen LED. Der Effizienzverlauf der Photodiode ist in Magenta überlagert.

Material	λ in nm	n	k	R	α
Gold	465	1,31	1,61	0,35	0,042
	530	0,42	2,10	0,80	0,048
	634	0,12	3,35	0,95	0,065
Silber	465	0,24	2,84	0,92	0,076
	530	0,25	3,39	0,92	0,08
	634	0,27	4,30	0,95	0,085

Tab. 6.2: Konstanten zum Berechnen der Schichtdicke

duziert werden. Damit ist gezeigt, dass das Rechnen mit 530 nm trotz des breiten Spektrums keine zu grobe Näherung darstellt, da die grüne LED ebenfalls bei dieser Wellenlänge emittiert und ein schmaleres Spektrum besitzt. Die rote LED liefert für

Gold ähnliche Werte wie das Weißlicht, während sich das Ergebnis für Silber sogar verschlechtert. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der noch höhere Reflektivitätswert aus der Literatur, der die Grundintensität in der Berechnung unrealistisch stark modifiziert. Signifikant von den Ergebnissen der Weißlichtquelle abweichen konnte nur das blaue Licht. Mit blauem Licht bestrahlt ergab sich für die Goldschicht eine Dicke von 69 nm. Dies ist der, gemessen an dem AFM-Ergebnis von 97 nm, beste Wert der Transmissionsmessung. Wobei die Verbesserung aber nur für Gold aufgetreten ist, während Silber wiederum einen negativen Wert lieferte. Neben der Reflektivität weicht vor allem der Brechungsindex stark von den anderen Werten ab. Wieso ein deutlich größerer Brechungsindex, der letztlich auch die veränderte Reflektivität bedingt, die Transmissionsmessung unterstützt bleibt zu klären. Außerdem liegt nur eine Goldprobe mit definierter Dicke vor und die Messung könnte überdies auch noch durch die Titanschicht beeinflusst sein, auch wenn Titan für die fragliche Wellenlänge keinen besonders hohen Absorptionskoeffizienten aufweist. An dieser Stelle sind also weitere Messungen nötig.

Das Ergebnis der Farbuntersuchung ist also, dass die Messung mit dem weißen Licht keine zusätzlichen Abweichungen durch die Breite des Spektrums erzeugt. Eine Untersuchung von weiteren Goldschichten mit blauem Licht könnte zu deutlichen Verbesserungen dieser Messtechnik führen. Da Versuche mit Lasern ebenfalls keine Vorteile gezeigt haben sollte das Messgerät deshalb um eine blaue Power-LED erweitert werden. Trotz der Verbesserungen eignet sich das Transmissionsmessgerät bisher nicht für eine zuverlässige Dickenbestimmung. Zumindest nicht für Schichten mit Dicken in der Größenordnung der Oberflächenrauigkeit.

6.5 Vorteil der Transmissionsmessung

Auch wenn es nicht gelungen ist mit der Transmission zuverlässige, absolute Werte zu ermitteln, gibt es einen großen Vorteil dieser Messmethode. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs in der Intensitätsabnahme ist sie sehr empfindlich für relative Änderungen der Schichtdicke. So lässt sich z.B. gut beobachten, dass die Schichtdicke über die Proben von 3 cm Kantenlänge hinweg nicht konstant ist. Es finden sich nicht nur einzelne Stellen im Sinne der beschriebenen Löcher, an denen die transmittierte Intensität schwankt, sondern es sind auch Trends zu sehen. Wegen der oben bereits beschriebenen Winkelverteilung der Strahlungsquelle ist zu erwarten, dass die Schichtdicke auf dem Substrat mit zunehmender Entfernung von der Quelle abnimmt. Derartige Tendenzen sind gut zu sehen.

Eine Messung, die das gut demonstriert, wurde an einer organischen Schicht durchgeführt. Für ein anderes Experiment sollen Schichten aus zwei Molekülsorten in einem bestimmten Verhältnis aufgedampft werden. Dazu werden zwei Verdampfer auf die selbe Stelle ausgerichtet und über die Aufdampftrate das Stoffverhältnis eingestellt.

Damit das Stoffverhältnis jedoch auf der gesamten Probe und nicht nur im Mittel eingehalten wird, müssen die Verdampfer homogene Schichten erzeugen. Um das zu überprüfen wurde eine Schicht Perfluoropentacen auf einem Glassubstrat hergestellt, die in Abbildung 6.9 zu sehen ist.

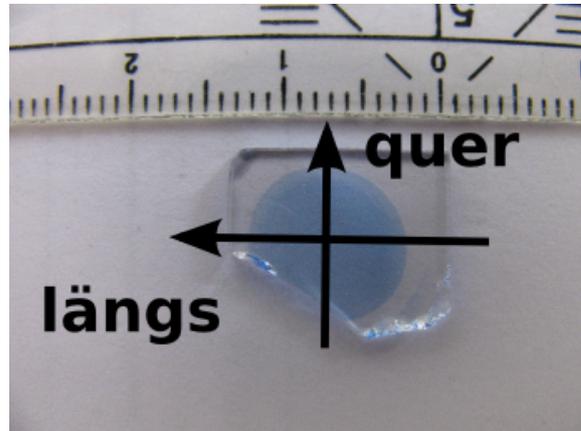


Abb. 6.9: Glassubstrat mit Perfluoropentacen. Es sind die Richtungen eingezeichnet in denen die Probe mit der Transmission vermessen wurde.

Indem die Probe an einem Lineal in Millimeterschritten entlang geführt wurde, haben sich in diesen Richtungen Absorptionsprofile ergeben, die Auskunft über die Schichtdicke geben. In Abbildung 6.10 ist links das Querprofil und rechts das Längsprofil zu sehen. Auf halber Höhe liegt das Absorptionsniveau des Glases. Die darüber hinaus gehende Absorption geht auf die organische Schicht zurück. Auch wenn die optischen Eigenschaften des Stoffes nicht bekannt sind, ist gut zu erkennen, dass die Schicht nicht absolut gleichmäßig dick ist.

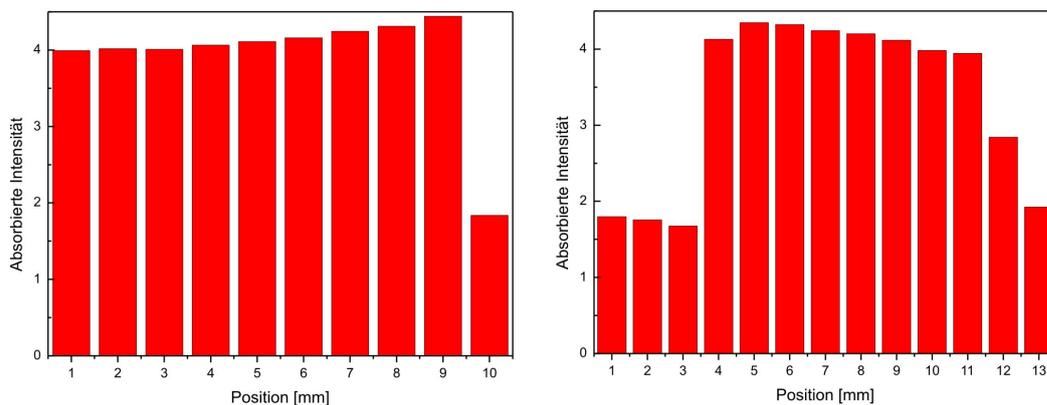


Abb. 6.10: Absorptionsprofile der Fluoropentacenprobe aus Abbildung 6.9. Links in Quer- richtung, rechts in Längsrichtung.

6.6 Verbesserung der AFM-Auswertung

Wie bereits geschildert gestaltet sich die Auswertung der AFM-Aufnahmen aufgrund der Planecorrection schwierig. Es stellt sich also die Frage, ob die Auswertung der Aufnahmen sich nicht experimentell unterstützen lässt. Das zentrale Problem ist, dass das Programm nicht auf die gesamte Fläche der Aufnahme zurückgreifen kann um das Fitpolynom zu bestimmen. Tatsächlich wird aber gar nicht die ganze Aufnahme benötigt, sondern nur genügend Stützpunkte quer über das Bild verteilt, um die dort gegebenen Höheninformationen zu verarbeiten. Eine einfache Möglichkeit die Auswertung zu verbessern ist deshalb, die Kanten in einem 45° Winkel abzurastern und zwar so, dass mindestens zwei Drittel des Bildes einem Höhenniveau zuzuordnen sind. Auf dem Weg kann bei der Planecorrection auf eine AOI zurückgegriffen werden, die Informationen von allen vier Seiten der Aufnahme enthält. So kann die Krümmung zuverlässig gefittet werden und das restliche Drittel der Aufnahme kann automatisch mit korrigiert werden. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Auswertung durch die Verringerung der Fläche des zweiten Niveaus anfälliger wird für Störstellen auf dem Bild. Z.B. durch Staubpartikel entstehen Störsignale, entweder, weil diese Partikel korrekt abgebildet werden und als Peak aus der Ebene ragen oder weil sie sich an die Spitze setzen und so die Messung im eigentlichen Sinn stören.

Beim Vermessen einer Kalibrierprobe (siehe Abbildung 6.11) entstand die Idee für eine weitere Möglichkeit die Auswertung zu verbessern.

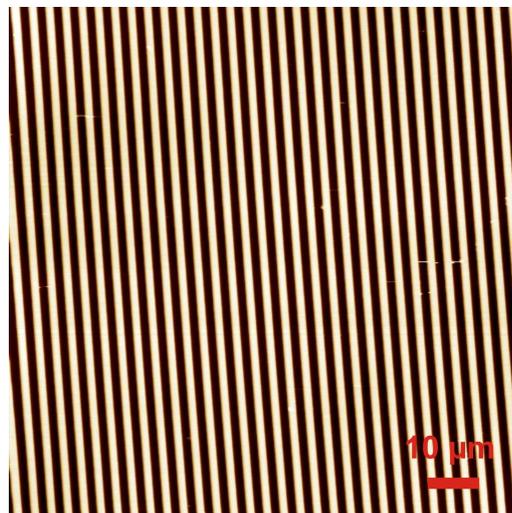


Abb. 6.11: Topographische Aufnahme einer Kalibrierprobe. In einen Siliziumwafer sind 84 nm tiefe Kanäle geätzt

Die Kalibrierprobe besteht aus einem Siliziumwafer in den lithographisch parallele Kanäle von 84 nm Tiefe geätzt sind. Die Auswertung zu dieser Probe ist in Abbildung 6.12 zu sehen.

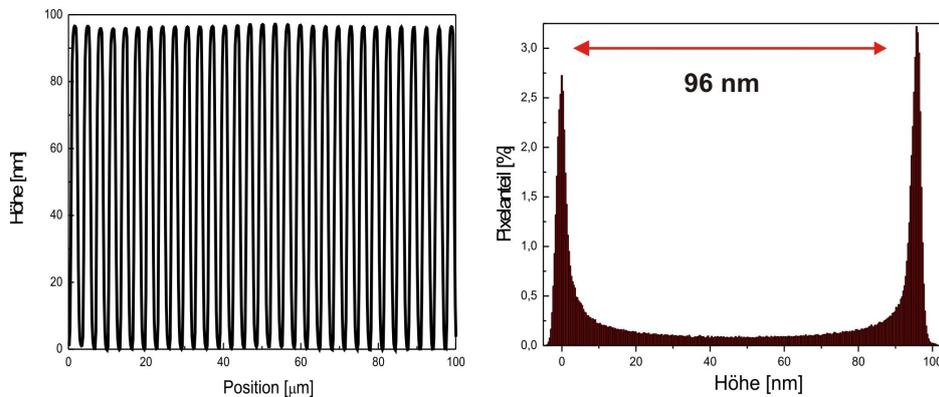


Abb. 6.12: Diagramm- und Histogrammauswertung der Kalibrierprobe

Die beiden Diagramme sind nach einer direkten Planecorrection der Aufnahme ohne AOIs entstanden. Offenbar stellen Kanten nicht grundsätzlich ein Problem dar, wenn sie regelmäßig genug auftreten um im Mittel nicht aufzufallen. Außerdem ist dieser Messung zu entnehmen, dass das AFM einen Fehler von über 10% in der Höhenmessung macht. Zum Auswerten von absoluten Größen ist, wie bereits erwähnt, eine Kalibrierung vor jeder Messreihe unumgänglich. In vielen Fällen stört dieser Fehler nicht, da oft die Messung selbst eine Kalibrierung erlaubt, in dem z.B. gemessene Stufen bekannten Gitterabständen zugeordnet werden können.

Die Idee ist nun, beim Aufdampfen eine der Kalibrierprobe ähnliche Struktur zu erzeugen. Die Schwierigkeit besteht darin eine Blende zu finden, die fein genug ist um solche Strukturen zu erzeugen. Als einfache Lösung, die der angestrebten Geometrie am nächsten kommt, wurde ein vergleichsweise grobes optisches Gitter verwendet, welches aus einem Kupferdrahtgewebe besteht. Abbildung 6.13 zeigt das Gitter, sowie die damit hergestellte Silberschicht unter dem Mikroskop.

Mit einem Laser wurde die Gitterkonstante auf unter $100 \mu\text{m}$ bestimmt, was es erlaubt mit dem AFM zumindest über ein Tal hinweg zu messen. Damit ist die Struktur zwar nicht klein genug um die Kanten über einen Mittelwert herauszurechnen, es entstehen aber AOIs, die eine bessere Grundlage zur Bestimmung des Fitpolynoms bilden. In Abbildung 6.15 sind Aufnahmen zu sehen, die verschiedene AFM-Aufnahmen von Silberschichten zeigen, denen das Gitter als Blende vorgelagert war.

Für die Planecorrection dieser Aufnahmen reicht es, eine AOI um die Silbererhöhungen herum zu legen. So ist eine Basis für den Fit geschaffen, die aus allen Bereichen des Bildes Informationen enthält. Da hier keine manuelle Höhenanpassung einzelner Bildbereiche nötig ist, wird die Auswertung zuverlässiger und reproduzierbarer. In Abbildung 6.14 sind die Histogrammauswertungen von Gitter und Kante zu der selben Probe gegenübergestellt. Es ist zu sehen, dass die Peaks in der Auswertung der Git-

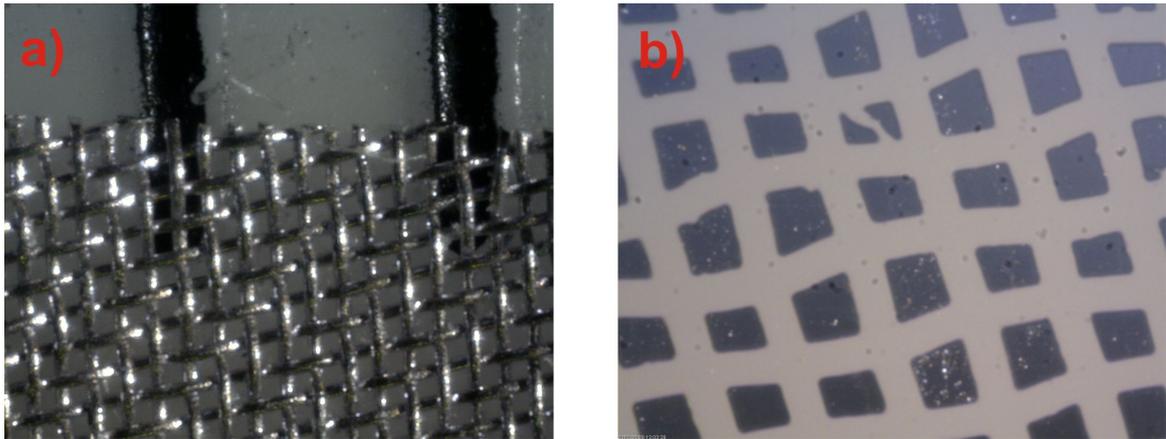


Abb. 6.13: a) Aufnahme des optischen Gitters mit Lineal. Die beiden Striche entsprechen einem Millimeter b) Silber auf Glas: Die grauen Zonen bestehen aus Silber. Die Ebene wirkt geschwungen, weil das Gitter selbst nicht absolut eben war.

teraufnahme schärfer sind. Allerdings fällt der Pixelanteil zwischen den Peaks nicht so stark ab wie in dem Vergleichsbild zur Kante. Das liegt daran, dass ein größerer Teil des Bildes aus Steigungszonen besteht. Deshalb ist es sinnvoll, die Breite dieser Zonen zu verringern.

In Abbildung 6.15 sind neben den Topographischen Aufnahmen auch noch die Reibungsbilder zu sehen. Dabei ist die Kraft aufgetragen, die an jeder Stelle zur lateralen Verschiebung der Spitze nötig war. Diese geben Aufschluß über die Materialverteilung auf der Probe. Die Spitze erfährt auf Glas eine andere Reibung als auf Silber. Vergleicht man diese Aufnahme mit dem Topographiebild, sieht man, dass die vom Gitter abgedeckten Bereiche auch wirklich frei von Silber sind.

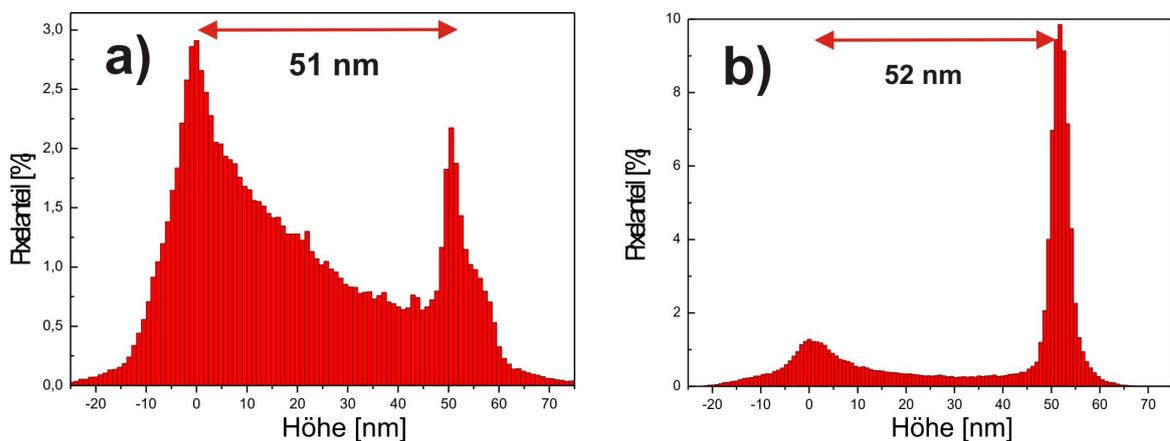


Abb. 6.14: a) Auswertung einer Gitteraufnahme (Abb. 6.15 a)) b) Auswertung einer Kante der selben Probe

Bereits 2 nm Silber führen zu einer Veränderung in diesem Aufnahmetyp, wie Teilbild d) zeigt. Für eine derart dünne Schicht ist keine topographische Auswertung der Höhe mehr möglich, da die Schichtdicke in der Oberflächenrauigkeit untergeht. Eine grobe Kontrolle des Schwingquarzergebnisses ist jedoch über die Farbe möglich. Die Schicht zeigt eine deutliche Gelbfärbung. In [10] wird die Dicke von Silberschichten mit Farben von hellgelb bis orange gelb mit 1-3,2 nm beziffert. Das Schwingquarzergebnis liegt in diesem Intervall.

Der letzte Bildtyp in Abbildung 6.15 ist eine Deflection-Aufnahme in Teilbild c). Hier wird die Auslenkung des Cantilevers dargestellt. Die Umrisse der Silberplateaus sind hier als breite Banden schwach zu erkennen. Dies illustriert noch einmal, dass es sich bei der Kante um eine breite Steigungszone handelt. Eine scharfe Kante würde in diesem Bild eine schmale Linie erzeugen.

Alles in allem kann die Auswertung der Höheninformation experimentell unterstützt werden. Es lohnt sich einen passenden Ausschnitt für die Aufnahmen zu suchen und einen geeigneten Winkel zum Abrastern zu wählen. Durch eine möglichst fein strukturierte Blende sind weitere Verbesserungen möglich. Für weitere Versuche erscheint ein Test von TEM-Gittern sinnvoll, die eine noch feinere Strukturierung der aufgedampften Schicht erlauben sollten. In diesem Zusammenhang sollte für die Zukunft auch über eine alternative Befestigung der Blenden nachgedacht werden. Die Klebepads sind vergleichsweise dick. Indem die Blende näher am Substrat befestigt wird, müsste die Steigungszone verschmälert werden können.

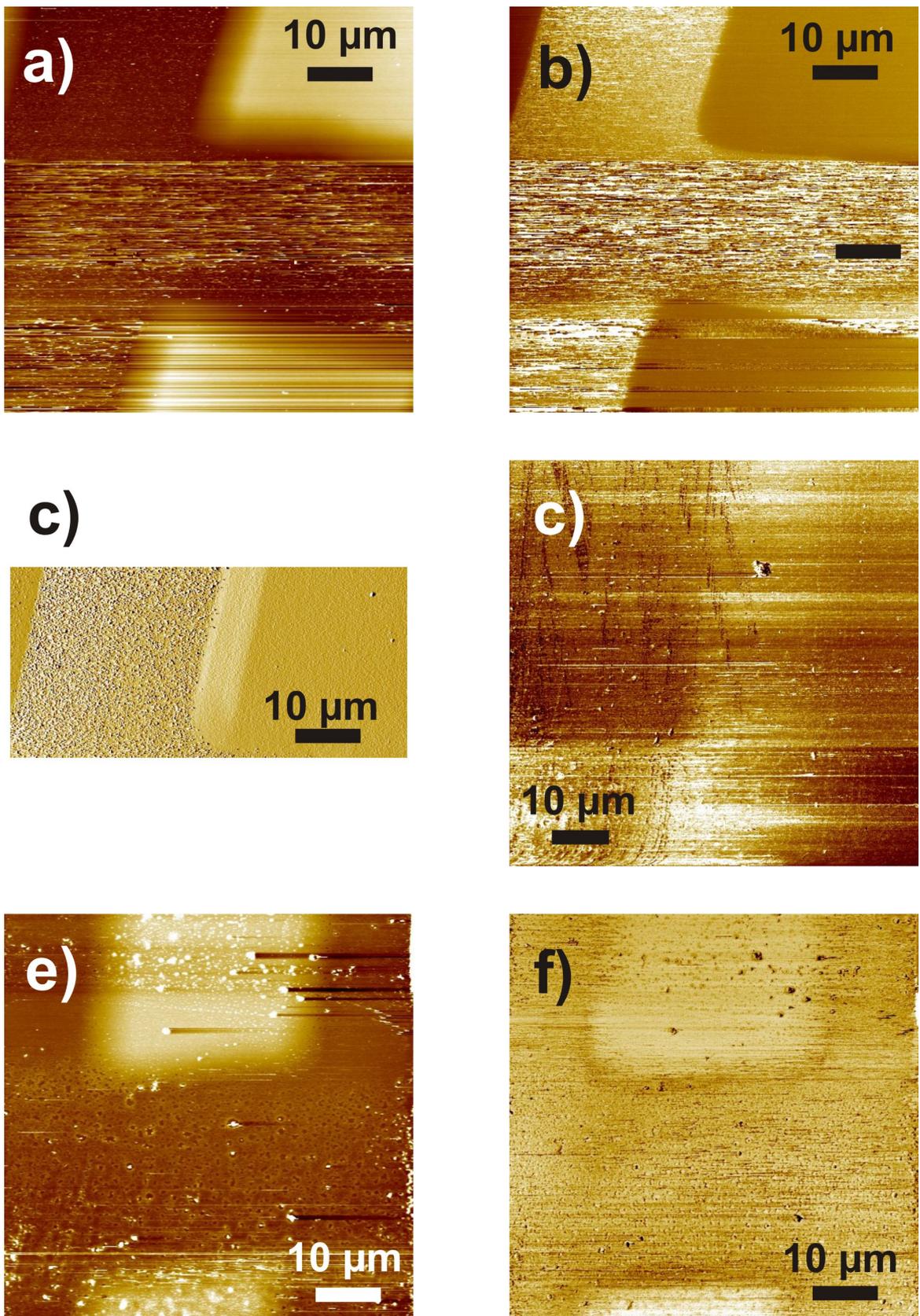


Abb. 6.15: a) Topographische Aufnahme einer Silberschicht (SQ: 68 nm) mit Gitter als Blende b) Reibung, die die Spitze auf der selben Probe erfahren hat (Friction) c) Auslenkung des Cantilevers (Deflection) d) Reibungsbild einer 2 nm Silberschicht e) Topographische Aufnahme einer dünneren Silberschicht (SQ: 39 nm) mit dem selben Gitter f) Reibungsbild der nebenstehenden Aufnahme

Kapitel 7

Zusammenfassung

7.1 Endergebnis und abschließende Bewertung der Messmethoden

Schicht	Schwingquarz	AFM	Verhältnis
Ag-Mica (Abb. 5.2)	398	317	1,26
AuTi-Glas (Abb. 5.4)	111	179	0,62
Au (Abb. 5.5)	86	97	0,89
Ti (Abb. 5.5)	25	82	0,30
Ag-Glas (Abb. 5.3)	22,8	23	0,99
Ag-Glas (Abb. 6.1)	572	460	1,24
Ag-Glas (Abb. 6.14)	68	51	1,33
Ag-Glas (Gitter)	39	36	1,08
Ag-Glas (Abb. 6.3)	2	*	*
Ag-Glas (Abb. 6.3)	30	25	1,20
Ag-Glas (Abb. 6.3)	65	36	1,81

Tab. 7.1: Gegenüberstellung von Schwingquarz und AFM Ergebnissen. Alle Dicken sind in nm angegeben. (* zu dünn für AFM-Messung)

Betrachtet man Tabelle 7.1, in der alle Ergebnisse der Schwingquarz und AFM Messungen zusammengefasst sind, sieht man in der letzten Spalte das Verhältnis von Schwingquarzergebnis zu AFM-Messung. Abgesehen von einer Messung fallen für die Silberproben alle AFM-Werte kleiner aus, als die zugehörigen Schwingquarzergebnisse. Besonders die dickeren Proben, deren Werte weniger anfällig für Fehler durch die Oberflächenbeschaffenheit sind, nähern sich einem Verhältnis zwischen 1,2 und 1,3. Das entspricht im Rahmen der dort ermittelten Standardabweichung den Verhältnissen aus den Messungen mit zwei Schwingquarzen. Der letzte Wert in der Tabelle gehört zu jener Probe, bei der die Kante bereits in einer Zone lag, die durch die Strahlungsverteilung der Quelle von deutlich weniger Intensität getroffen wurde. Mit der Transmission lässt sich ermitteln, dass bereits einen cm näher an der Quelle die Schicht 15nm dicker ist, womit sich ein Verhältnis von 1,27 ergibt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Schwingquarz im Fall von Silber 1,25 mal mehr Intensität misst, als das Substrat beim Bedampfen erhält. Die Messung sollte deshalb mit einem Toolingfaktor von 0,8 kalibriert werden. Es hat sich gezeigt, dass sich Gold beim Bedampfen anders verhält als Silber. Ob der Toolingfaktor auch für dieses Material sinnvoll ist muss noch überprüft werden.

Für möglichst genaue Höhenbestimmungen mit dem AFM hat sich eine Strukturierung der aufgedampften Schicht als nützlich erwiesen. Hier können die Ergebnisse mit feineren Blenden und einer Befestigung dieser Blenden, die die Steigungszonen verschmälert, noch bessere Ergebnisse erzielt werden.

Die Messung von Schichtdicken durch die Lichtabschwächung hat sich als schwierig erwiesen. Besonders für dünne Schichten ist eine Messung mit dieser Methode wahrscheinlich nicht möglich. Allerdings werden zukünftige Schichten oft dicker ausfallen, da sie selbst wieder als Substrat dienen sollen. Außerdem hat der Test mit blauem Licht im Fall von Gold bessere Ergebnisse geliefert, sodass die Anlage noch verbessert werden kann. Da die Messmethode für die dünneren Schichten große Fehler hat, ist der hier betriebene Aufwand in der Rechnung nicht sinnvoll. Anstelle von Gleichung 4.4 kann mit Gleichung 4.3 gerechnet werden. Für dickere Schichten um 100nm ist das ohnehin eine sinnvolle Näherung.

Als die eigentliche Stärke dieser Messmethode hat sich jedoch das Vergleichen von Schichtdicken erwiesen. Differenzen können gut vermessen werden und erlauben so Aussagen über die großflächige Massenverteilung eines aufgedampften Materials.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Gregor Witte, der sich regelmäßig Zeit für anregende Gespräche genommen und viel Spielraum für selbstständiges Arbeiten gelassen hat, ohne dass man jemals das Gefühl hatte alleine da zu stehen.

Danken möchte ich auch Christian Schmidt, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Wie selbstverständlich wurde ich von ihm in der Arbeitsgruppe aufgenommen, ebenso, wie von allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, deren Türen stets für Fragen offen standen.

Ein Dankeschön gebührt aber auch Herr G. Otto aus der Hörsaalvorbereitung, der viele gute Ideen und auch immer das passende Gerät zur Hand hatte.

Literaturverzeichnis

- [1] *Datenblatt: OSRAM BPW 21.*
- [2] <http://www.lesker.com/newweb>.
- [3] *Luxeon Star: Technical Datasheet DS23.*
- [4] *Mahlwerk Neubauer-Friedrich Geffers GMBH: Produktinformation.*
- [5] *Pilkington Optifloat: Technische Informationen.*
- [6] *SQM-160 Rate/Thickness Monitor User's Guide Version 4.09.*
- [7] G. Albert. Herstellung und charakterisierung polykristalliner goldschichten zur verwendung in der nanolithographie. 1995.
- [8] E. Meyer; H. J. Hug; R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopie*. Springer, 2004.
- [9] J.G.Miller; D.I.Bolef. Acoustic wave analysis of the operation of quartz-crystal film-thicknes monitors. *J. a. Physiks*, 39:5815, 1968.
- [10] Herbert Mayer. *Physik Dünner Schichten*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart, 1950.
- [11] David R.Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2008.
- [12] Günter Sauerbrey. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 155:206–222, 1959.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Verdampfer und Shutter	4
2.2	Struktur des Micasubstrates.	6
3.1	Transmissionsmessinstrument	14
5.1	Anordnung von Blenden und Rasierklingen auf einem Glassubstrat . .	21
5.2	Höhenprofile der ersten Silber-Mica-Probe	22
5.3	Histogrammauswertung einer Silber-Glas Probe	23
5.4	Fertige AuTi-Schicht	25
5.5	Höhenprofile der Gold-Titan-Probe	25
5.6	Optische Eigenschaften von Silber und Gold	27
6.1	Ratenmessung mit zwei Sensoren und Anschlussaustausch	31
6.2	Aufdampfraten beider Sensoren für zwei Bedampfungen	32
6.3	Ratenverlauf mit der Zeit	33
6.4	Transmittierte Intensität, für sukzessive erhöhte Papierlagenzahl . . .	34
6.5	Unregelmäßigkeit im Verstärkerverhalten	35
6.6	Fehlerhafte Goldschicht mit und ohne Durchlicht	36
6.7	Fehlerhafte Stellen in der Metallschicht	37
6.8	LED-Spektren	40
6.9	Glassubstrat mit Perfluoropentacen.	42
6.10	Absorptionsprofile des Fluoropentacen.	42
6.11	Topographische Aufnahme einer Kalibrierprobe.	43
6.12	Höhenauswertung der Kalibrierprobe.	44
6.13	Mikroskopaufnahmen des Gitters	45
6.14	Vergleichende Histogrammauswertung von Kante und Gitter	45
6.15	AFM-Aufnahmen	47

Tabellenverzeichnis

5.1	Gegenüberstellung der ersten Messwerte.	28
6.1	Gemessene Reflektivitäten dünner Silberschichten.	38
6.2	Konstanten zum Berechnen der Schichtdicke	40
7.1	Gegenüberstellung von Schwingquarz und AFM Ergebnissen.	49

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Bachelorarbeit mit dem Thema:

**Schichtdickenbestimmung dünner Metallfilme mittels
Schwingquarz, Lichtabschwächung und AFM**

selbständig verfasst sowie alle wesentlichen Quellen und Hilfsmittel angegeben
habe.

Name, Vorname: Klues, Michael

Marburg, 21.06.2010

.....
Unterschrift

Einverständniserklärung

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die vorliegende Arbeit
**Schichtdickenbestimmung dünner Metallfilme mittels Schwingquarzwaage,
Lichtabschwächung und AFM**

in Bibliotheken allgemein zugänglich gemacht wird. Dazu gehört, dass sie

- ③ von der Bibliothek der Einrichtung, in der ich meine Arbeit angefertigt habe, zur Benutzung in ihren Räumen bereit gehalten wird,
- ③ in konventionellen und maschinenlesbaren Katalogen, Verzeichnissen und Datenbanken verzeichnet wird,
- ③ der UB für die lokale Benutzung und für Fernleihzwecke zur Verfügung steht,
- ③ im Rahmen der urheberrechtlichen Bestimmungen für Kopierzwecke genutzt werden kann.

Marburg, 21.06.2010

.....
Unterschrift der Autorin/des Autors

.....
Unterschrift der betreuenden Hochschul-
lehrerin/des betreuenden Hochschullehrers