

KfK 5265
Oktober 1993

Materialbearbeitung durch Clusterionenbeschuß

P. R. W. Henkes, B. Krevet
Institut für Mikrostrukturtechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Mikrostrukturtechnik

KfK 5265

Materialbearbeitung durch Clusterionenbeschuß

P.R.W. Henkes, B. Krevet

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

MILLING MATERIALS USING CO₂ CLUSTERS

Abstract

The Sputter coefficient of accelerated CO₂ cluster ions hitting surfaces of various materials is investigated. For copper it varies proportional to the 2nd power of the energy between 155 and 260 keV. The rate of erosion for different target materials varies by two orders of magnitude from tungsten to PMMA. Diamond is eroded fairly quickly, while aluminum is eroded less than corundum (Al₂O₃). No simple correlation of the sputter coefficient on the bulk material properties is found. For copper the angular distribution of sputtered material is measured and found to be following roughly a cosine distribution. By using masks different microstructures have been produced in cobalt-samarium magnets, diamond and glass.

Zusammenfassung

Die Abtragsrate von beschleunigten CO₂ Clusterionen beim Auftreffen auf verschiedene Materialien wurde untersucht. Für Kupfer zeigte sich zwischen 155 und 260 keV eine quadratische Abhängigkeit der Abtragsrate von der Clusterenergie. Für die untersuchten Targetmaterialien variierte die Abtragsrate von Wolfram zu PMMA um zwei Größenordnungen. Diamant wird relativ gut abgetragen, wogegen Aluminium sogar noch schlechter abgetragen wird als Korund (Al₂O₃). Ein einfacher Zusammenhang der Abtragsrate von den Materialeigenschaften wurde nicht gefunden. Für Kupfer wurde die Winkelverteilung des abgesputterten Materials gemessen. Sie stimmte in etwa mit einer Cos Verteilung überein. Durch die Verwendung von Masken konnten verschiedene Mikrostrukturen in Kobalt - Samarium, Diamant und Glas eingebracht werden.

1. Einleitung

In vorausgehenden Veröffentlichungen^{1,2} wurde die Strukturierung von Festkörperoberflächen - im wesentlichen von Metallen wie Kupfer, Nickel und Wolfram - durch Beschuß mit CO₂-Clusterionen untersucht. Die mittlere Clustergröße lag bei ca. 1000 CO₂-Molekeln* . Die Beschleunigungsspannung betrug bis zu 155 kV, der Ionenstrom lag meist zwischen 30 nA und einigen hundert nA. In einem Vorversuch wurde auch Al₂O₃-Keramik bestrahlt und dabei festgestellt, daß auch dieses harte Material, das mit herkömmlichen Methoden nur schwer bearbeitet werden kann, relativ gut gesputtert wurde. Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich daher auf die Untersuchung der Materialabhängigkeit des Sputterkoeffizienten sowie die Strukturierung von harten und spröden Materialien, wobei die Formgebung durch vor der Oberfläche angebrachte Masken erzielt werden sollte. Auf diese Weise lassen sich Rotoren für Mikromotoren aus keramischen Dauermagnetmaterialien, wie z. B. Cobalt-Samarium, herstellen oder gezielt Strukturen in Diamanten einbringen.

2. Experimentelle Ergebnisse

2.1. Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und Stromdichte

Beuhler und Friedman³ berichten über eine starke Energieabhängigkeit des Sputterkoeffizienten. Deswegen wurde die Versuchsanlage durch eine zweite Beschleunigungsstufe ergänzt, so daß die Energie der Clusterionen von bisher E=155 keV auf 260 keV erhöht wurde. Die Sputterrate für ein Kupfertarget hat sich hierdurch um den Faktor 3 erhöht. Hiernach ist für Kupfer die Sputterrate proportional E^{2,1}. In der gleichen Messung konnte auch die Änderung des Sekundärelektronenkoeffizienten bestimmt werden. Er stieg durch die Energieerhöhung um den Faktor 1,5 von 23 auf 35. Die Energieabhängigkeit des SE-Koeffizienten ist demnach für Kupfer proportional E^{0,8}.

Da die Sputterrate auch von der Stromdichte im Clusterionenstrahl abhängig sein kann, wurde die Erosionsrate für zwei Fälle gemessen. Bei einem Kupfertarget wurde der Abtrag für einen auf ca. 0,3 mm fokussierten Strahl mit dem eines defokussierten Strahls, dessen Stromdichte nur 10% des fokussierten betrug, verglichen. Für den fokussierten Strahl war der Abtrag um mindestens den Faktor 1,6 größer.

2.2. Materialabhängigkeit

Zur Materialabhängigkeit der Abtragsrate wurden systematische Vergleichsmessungen durchgeführt. Dabei wurde neben harten Materialien auch duktile Metalle, die als Maskenmaterial verwendet werden können, untersucht. Alle nachfolgend beschriebenen Experimente wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 260 kV und einem Targetstrom von 700 nA durchgeführt. Der Strahlstrom ist um den SE-Koeffizienten niedriger und dürfte 20 nA betragen ha-

* Für die Bestimmung der mittleren Größe der Clusterionen sind wir Dr. Gspann dankbar.

ben. Es wurden jeweils vier verschiedene Targetmaterialien nebeneinander gelegt und darüber zwei 15 μm dicke Wolframdrähte als Maske gespannt. Der gemeinsame Eckpunkt wurde mit einem defokussierten Strahl, dessen Kern durch eine Blende von 1,5 mm begrenzt war, bestrahlt. Eines der vier Materialien war stets Kupfer, das als Referenz diente. Die Bestrahlungszeit betrug mehrere Stunden. Abb.1 zeigt eine Aufnahme mit dem Raster-elektronenmikroskop eines Targets mit den Materialien Silber, Aluminium, Wolfram und Kupfer.

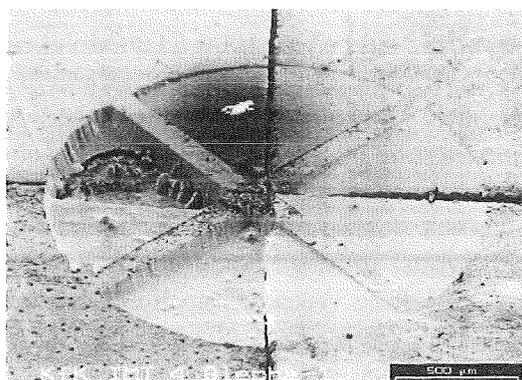


Abb. 1. Abformung von zwei gekreuzten Wolframdrähten in vier verschiedene Targets durch einen defokussierten CO_2 -Clusterstrahl, dessen ausgeblendeter Kerndurchmesser ca. 1,5 mm betrug.

Tabelle 1 enthält für die untersuchten Materialien, die relativen Abtragsraten bezogen auf Wolfram sowie die auf einen Targetstrom von 700 nA normierten Absolutwerte.

Tabelle 1

Targetmaterial	Abtragstrate	
	relativ	$\mu\text{m}/\text{h}$
Wolfram	1	0.97
Aluminium	4.0	3.86
Nickel	4.5	4.42
Tantal	4.9	4.80
Korund	5.0	4.83
Diamant	6.8	6.65
Kupfer	8.0	7.73
Magnesium	8.8	8.59
Silber	12.0	11.6
Silizium	20.0	19.3
PMMA	103.5	100.

In Abb.2. sind für die untersuchten Materialien die relative Abtragsrate, die Bindungsenergie, die Sputterrate für Argonatome⁴ und die Härte gegenübergestellt. Mit Ausnahme von Al_2O_3

und C beziehen sich die Sputterraten auf 200 eV Ar⁺ Ionen. Für Al₂O₃ wurden die Daten von 1000 eV Ar⁺ Ionen, und für C von 200 eV Kr⁺ Ionen genommen.

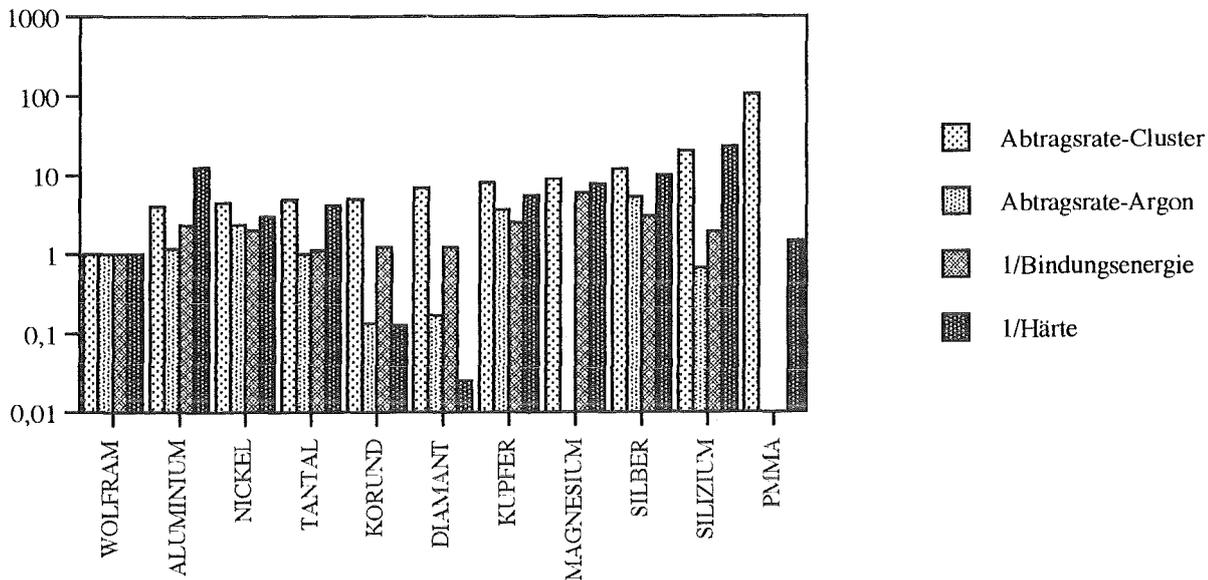


Abb. 2. Die auf W_0 normierten relativen Abtragsraten für CO₂-Cluster und für 200 eV Ar⁺ Ionen (Ausnahme: Al₂O₃ (1000 eV Ar⁺), C (200 eV Kr⁺)), die reziproken Vickers-Härten, sowie die reziproken Bindungsenergien in eV für die untersuchten Materialien.

2.3 Winkelverteilung des abgesputterten Materials

Die Winkelverteilung des von der Auftreffstelle des Strahls fortfliegenden Materials kann zusätzliche Information zur Aufklärung des Mechanismus von Sputtern durch Cluster liefern und ist auch bezüglich der Redeponierung abgetragenen Materials von Interesse. Abb. 3 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zu deren Bestimmung. In verschiedenem Abstand von einem Kupferstift von 1,2 mm Durchmesser dessen Stirnfläche bestrahlt wurde, waren vier Glasplatten als Kollektoren für das abgesputterte Kupfer gestellt. Nach der Bestrahlung wurden

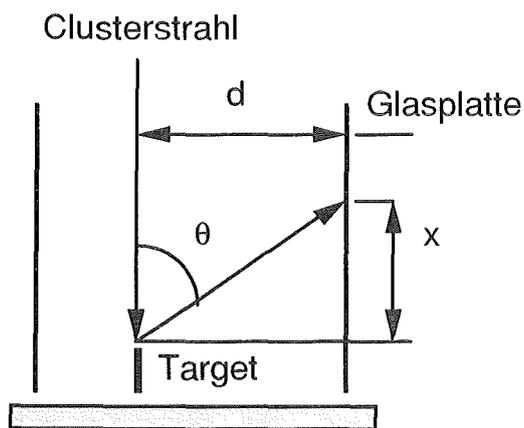


Abb. 3. Anordnung zur Bestimmung der Winkelverteilung des abgesputterten Targetmaterials.

Nach der Bestrahlung wurden Relativwerte der Schichtdicke des Kupfers durch Absorption von Laserlicht als Funktion der Höhe x über der Targetfläche bestimmt. Abb. 4a-d zeigt das jeweils im Maximum auf 1 normierte Ergebnis für vier verschiedene Abstände. Für den Abstand $d = 5,7\text{mm}$ wurde außerdem der Absolutwert der Schichtdicke mit einem Stylus gemessen. Die Meßpunkte sind in Abb.4b eingetragen. Die Schichtdicke beträgt im Maximum 8,5 nm. Zusätzlich ist in allen Kurven die Schichtdicke eingezeichnet, die sich aufgrund einer $\text{Cos}(\theta)$ -Verteilung des fortfliegenden Materials für eine vom Einfallswinkel unabhängige Haftwahrscheinlichkeit ergäbe. Die im Maximum auf 1 normierte Schichtdicke ergibt sich für eine

Cos(θ)-Verteilung zu:

$$\frac{D}{D_{\max}} = 16 \frac{d^3 x}{3\sqrt{3}(x^2 + d^2)^2}$$

Die für den jeweiligen Abstand berechneten Kurven sind lediglich hinsichtlich des Nullpunktes an die Meßkurven angepaßt. Man erkennt, daß die Cos(θ)-Verteilung überwiegend eine gute Näherung für die Winkelverteilung darstellt.

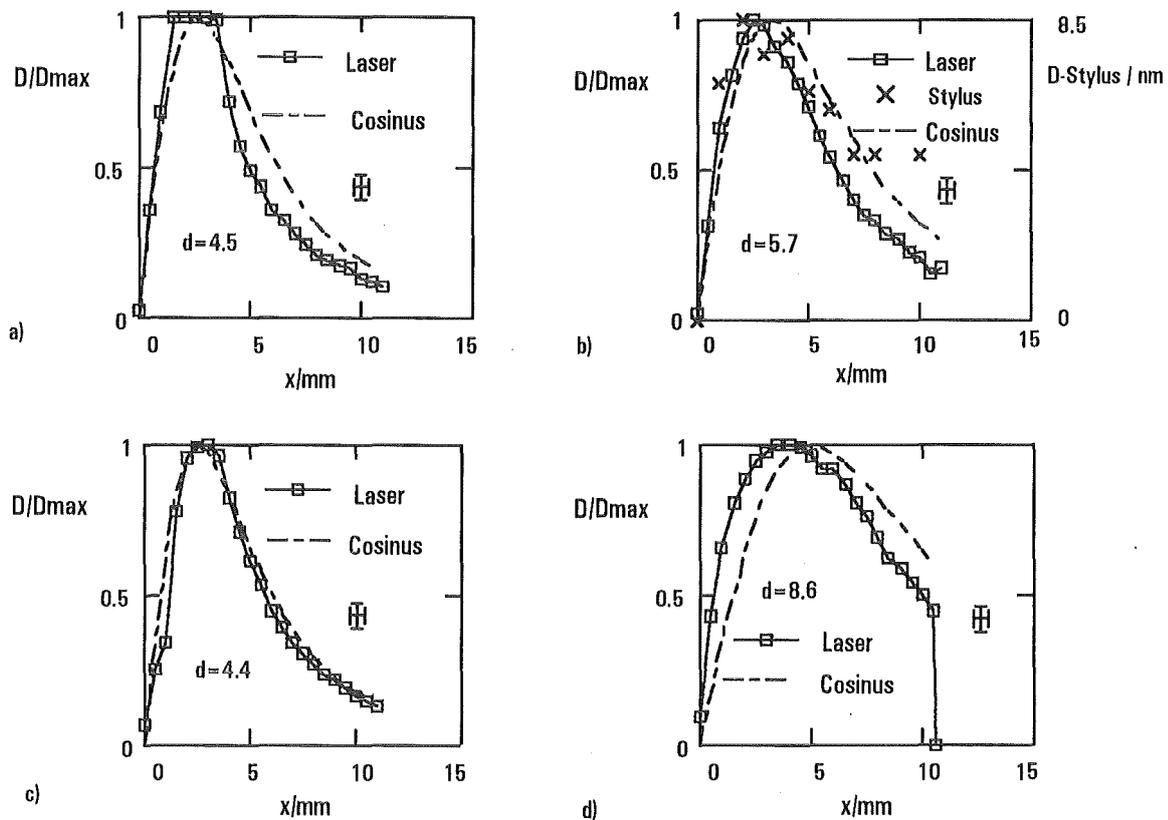


Abb. 4. Die jeweils im Maximum auf 1 normierte Schichtdicke des auf den Kollektorplatten deponierten Cu, gemessen durch Absorption von Laserlicht. Abstand vom Quellpunkt: a: $d = 4.5$ mm, b: $d = 5.7$ mm, c: $d = 4.4$ mm, d: $d = 8.6$ mm. In b) ist außerdem der mit einem Stylus gemessene Absolutwert der Schichtdicke eingetragen (rechte Ordinate). Die gestrichelten Kurven ohne Meßpunkte sind die für eine Cos-Verteilung berechneten, normierten Schichtdicken.

2.4 Erzeugung von Strukturen mit Masken

Abb. 5a zeigt eine Aufnahme von einem Cobalt-Samarium-Target, auf das bei der Bestrahlung ein kleines Zahnrad aus Stahl als Maske aufgelegt war. Abb. 5b zeigt dasselbe Target nach Abnehmen des Zahnrads, so daß die auf der Cobalt-Samarium-Oberfläche erzeugte Struktur zu sehen ist. Abb. 6a zeigt einen Naturdiamanten von 2 mm Durchmesser und 30 μm Dicke, über dem zwei 15 μm dicke Wolframdrähte als Maske gespannt waren. Man erkennt deutlich die 15 μm dicken und 20 μm hohen Wände, die an der abgeschatteten Stelle des Diamanten stehen geblieben sind. Der abstrukturierte Kreuzungspunkt der beiden

Drähte ist in in Abb. 6b vergrößert gezeigt. Die Sputterraterate war so hoch, daß die Bestrahlungszeit von 2 h 20 min ausreichte, den Diamanten an einer Stelle zu durchbohren.

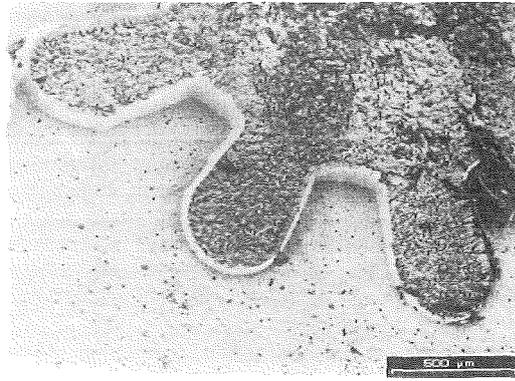
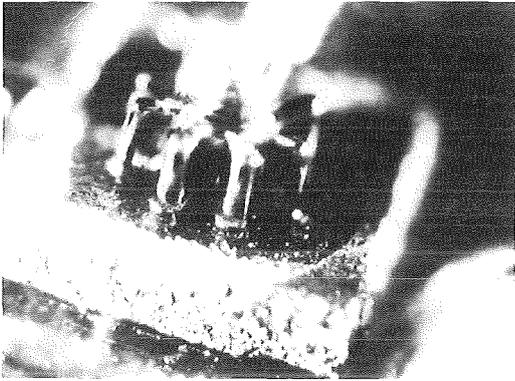


Abb. 5. a) Aufnahme von einem Cobalt-Samarium-Target, auf das ein Zahnrad einer Armbanduhr als Maske aufgelegt ist. b) Dasselbe Target nach Abnehmen des Zahnrads.

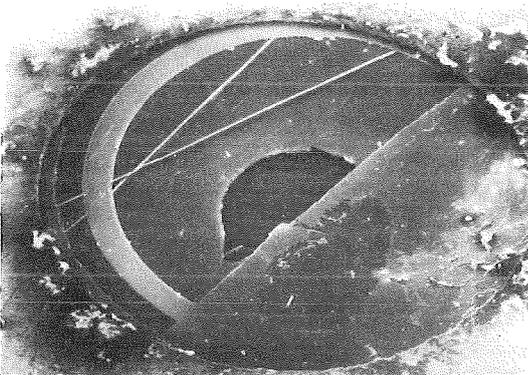


Abb. 6. a) Abformung zweier 15 µm dicker Wolframdrähte in einem Naturdiamanten. b) Die Abformung des Kreuzungspunktes der beiden Drähte in vergrößerter Darstellung.

Bei der Erzeugung von Strukturen mit Masken ist zu beobachten, daß die Flanken nicht exakt vertikal, sondern mehr oder weniger schräg sind. Dieser Effekt wurde schon bei den ersten, orientierenden Untersuchungen an einem Kupfertarget¹ gefunden und zunächst darauf zurückgeführt, daß auch der als Maske dienende Tantaldraht während der Bestrahlung gesputtert und daher im Laufe der Zeit schmäler wird. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt beim Bearbeiten von Glas und PMMA. Da hier die Sputterraten wesentlich größer sind als die der Blendenmaterialien, kann man leicht bei Verwendung eines 15 µm dicken Wolframdrahts als Maske auf einem PMMA-Target eine 200 µm hohe Wand erzeugen, deren Dicke von anfangs 15 µm sich zum Fuß hin mehr als verdoppelt hat, ohne daß der Wolframdraht meßbar dünner wurde (Abb.7). Ein Abtrag des Blendenmaterials scheidet hier zur Erklärung der Flankenverbreiterung aus. Als Erklärung bietet sich die Redeponierung von abgesputtertem Material an. Zur weiteren Untersuchung des Effekts wurde über einem 0,1 mm dicken

Glastarget ein 0,1 mm dicker Tantaldraht als Maske verwendet. Gleichzeitig wurden weitere Blenden in verschiedenem Abstand vom Draht angebracht, so daß auf dem Substrat Kanäle mit

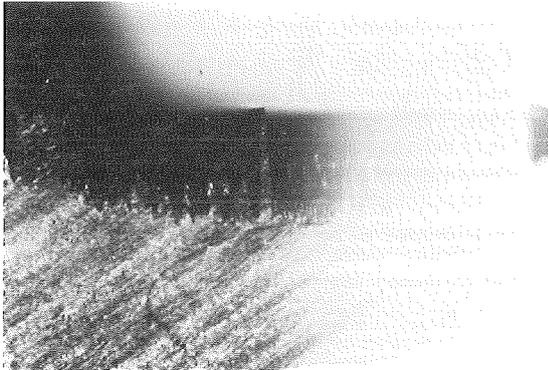


Abb. 7. Querschnitt der herausstrukturierten Wand nach der Abformung eines 15 µm dicken Wolframdrähten in PMMA.

unterschiedlicher Dicke herausstrukturiert wurden. Auf eine größere, nicht abgedeckte Fläche wurde zusätzlich ein Liga-Zahnrad gestellt. Deutlich ist in Abb. 8b die Verbreiterung der Flanken zu erkennen. Der Effekt ist hier offenbar deshalb so ausgeprägt, weil viel Material von der Umgebung abgeputtert wurde und zur Redeponierung zur Verfügung stand. Bei der Erzeugung der engen Kanäle wird, trotz der vergleichsweise geringen Materialmenge, die abgetragen wird, keine steilere Wand beobachtet. Der Grund hierfür ist offensichtlich darin zu suchen, daß abgesputtertes Material nicht frei aus den Kanälen herausfliegen kann und sich nach Mehrfachreflexionen schließlich an den Wänden ablagert. In einem weiteren Versuch wurde eine Maske über einem 1 mm dicken Glastarget so angebracht, daß nur eine schmale Fläche von 0,1 mm Breite bestrahlt wurde. Hierdurch wird die Menge des abgetragenen Materials reduziert und es kann frei im Raum davonfliegen. Auf die freigesputterte Flanke des Glases trifft weniger als die Hälfte des abgetragenen Materials.

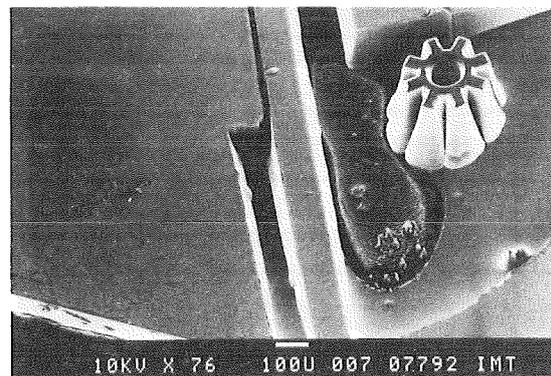
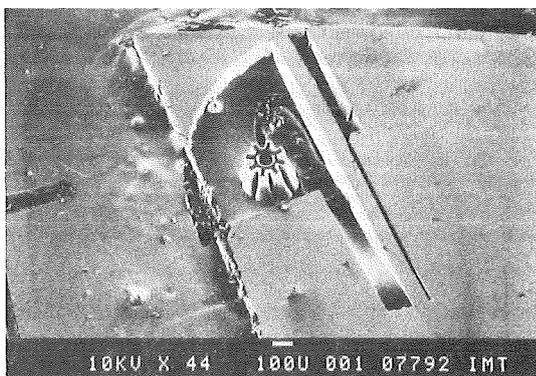


Abb. 8. a) 0,1 mm dicke Glasplatte nach der Bestrahlung. Als Blende diente ein 0,1 mm dicker Tantaldraht an den weitere Blenden verschieden nahe angebracht waren, sowie ein LIGA Zahnrad.

b) Das abgeformte Glaszahnrad in vergrößerter Darstellung.

Die Abb. 9 zeigt, daß die neu entstandene Kante, neben der nur wenig Material entfernt wurde, deutlich steiler ist als in den anderen Fällen. Bei Diamant und Cobalt-Samarium (Abb. 5b und 6a) ist die beobachtete Flankenverbreiterung geringer als bei Glas.

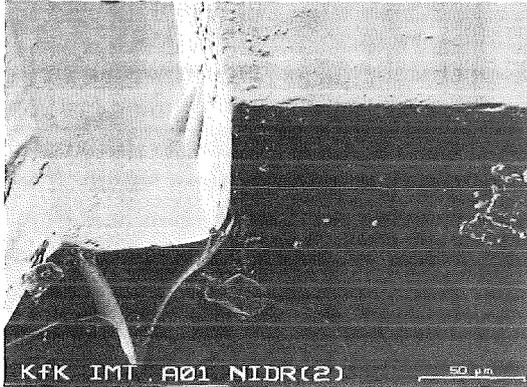


Abb. 9. Kante einer 1 mm dicken Glasplatte nach der Bestrahlung einer Zone von nur 0,1 mm Breite

3. Diskussion

Die Energieabhängigkeit der Sputterrate ist nicht so stark wie diejenige, die man aus³ entnimmt. Dies dürfte z.T. auf der verschiedenen Targetstruktur und der Auswertmethode beruhen*. Basierend auf der Bestimmung des Sputterkoeffizienten in¹ ergibt sich für eine Energie von 260 keV ein Wert von >1800 , aus der Abtragerate in Tab. 1 von 2560 Cu Atomen pro CO₂-Cluster. Bei diesem Ergebnis muß berücksichtigt werden, daß dies ein Mittelwert einer breiten Größenverteilung der Cluster ist.

Die Sputterrate kann von der Stromdichte abhängig sein, und zwar kann bei hoher Stromdichte

- a. ein Cluster mit vom Target abströmenden Teilchen wechselwirken und dabei vor dem Auftreffen desintegrieren. Hierdurch könnte der kooperative Effekt der Wechselwirkung des Clusters mit dem Target entfallen und die Sputterrate würde geringer als bei kleiner Stromdichte sein
- b. der Auftreffort eines Clusters ganz oder teilweise mit dem eines unmittelbar vorhergehenden überlappen. Dies würde zu einer lokal höheren Energiedichte führen und es ist eine höhere Sputterrate als bei kleiner Stromdichte zu erwarten.

Das Experiment zeigt, daß bei der größeren Stromdichte die Abtragerate nicht verringert, sondern erhöht wird**. Aus der gemessenen Materialabhängigkeit läßt sich kein einfacher

* Beuhler und Friedman vermessen Durchmesser von Kratern, die durch den Einschlag einzelner Cluster in auf Graphitfolien aufgedampften Gold- und Tantalfilmen erzeugt wurden, wobei der Kraterdurchmesser z.T. größer als die Filmdicke ist.

** In Ref.⁸ werden wir irrtümlicherweise mit der gegenteiligen Feststellung zitiert.

Zusammenhang zwischen Sputterrate und Materialeigenschaften wie Härte, Bindungsenergie, Schmelztemperatur etc. herstellen. Die Abtragsrate von Diamant ist größer als die von Korund und diese wiederum größer als von Tantal, obwohl Diamant das härteste Material ist und auch die Härte von Korund deutlich über der von Tantal liegt. Auch PMMA ist relativ hart, die Abtragsrate ist jedoch von den untersuchten Materialien am größten. Die relativ hohen Abtragsraten von Diamant und PMMA könnten durch optimalen Energieübertrag der C-Atome verursacht sein. Zur Erklärung der hohen Abtragsrate von PMMA müssen sicherlich auch chemische Reaktionen mit in Betracht gezogen werden. Hierauf deutet auch die Nadelstruktur, die man auf der bestrahlten PMMA Oberfläche findet. Die trotz der geringen Härte und der kleinen Bindungsenergie sehr niedrige Abtragsrate von Aluminium könnte ebenfalls durch chemische Reaktion begründet sein. Beuhler und Friedman⁵ behandeln in einem Reviewartikel verschiedene Modelle zum Mechanismus von Sputtern durch Cluster. Hierunter sind sowohl hydrodynamische Modelle⁶ wie auch Rechnungen mit binärer Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen⁷. Ein Vergleich mit unseren Messungen ist jedoch nicht möglich, da in keiner der Arbeiten vergleichende Rechnungen für den Sputterkoeffizienten verschiedener Materialien durchgeführt wurden. Insbesondere fehlen für eine hydrodynamische Beschreibung der Wechselwirkung die Materialdaten unter extremen Druck- und Temperaturverhältnissen. Die Erzeugung eines lokalen Plasmas beim Aufschlag der Cluster wird experimentell durch eine deutliche, vom Targetmaterial abhängige Leuchterscheinung im Auftreffpunkt des Strahls beobachtet. Die gemessene Winkelverteilung ist sowohl mit Verdampfung wie auch Sputtern durch Einzelteilchen kompatibel. Nach einem kürzlich diskutierten Modell, das die Bildung von Kratern ähnlich wie beim Einschlag von Meteoriten annimmt⁸, wäre der Materialauswurf proportional zur Energie des Projektils und nur von der Härte des Targetmaterials abhängig. Beide Annahmen werden durch das Experiment nicht bestätigt.

Literaturhinweise

- 1 P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer, Vacuum, 39, 541-542(1989)
- 2 P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer, J. de Physique, 50, C2-159-161(1989)
- 3 M.W. Matthew, R.J. Beuhler, M. Ledbetter, L. Friedman, J. Phys. Chem. 90, 3152 -3159 (1986)
- 4 Handbook of Thin Film Technology, edited by Leon I. Maissel and Reinhard Glang, McGraw-Hill Book Company 1970
- 5 R. Beuhler, L. Friedman, Chem. Rev. 86, 521-537 (1986)
- 6 Lewis Friedman, George H. Vineyard, Comments At. Mol. Phys. 15, No.5, 251-259 (1984)
- 7 P. Sigmund, J. Physique 50, C2-175 (1989)
- 8 J. Gspann, Phys. and Chem. of Finite Systems: From Clusters to Crystals, Vol. II, 1115-1120 (1992)