



KfK 4991

Juli 1992

**Untersuchungen von  
Oberflächeneigenschaften und  
Haftmechanismen bei der  
Verbindung unterschiedlicher  
Schichten mit Hilfe  
oberflächenanalytischer  
Methoden**

T. Olschewski  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Radiochemie**

**KfK 4991**

**Untersuchungen von Oberflächeneigenschaften und  
Haftmechanismen  
bei der Verbindung unterschiedlicher Schichten mit Hilfe  
oberflächenanalytischer Methoden**

**Thomas Olschewski**

**von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation**

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE**

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Resümee

Bei der Entwicklung funktioneller Mikrostrukturen im Rahmen der Mikrosystemtechnik spielt die Haftung zwischen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur eine wesentliche Rolle. Dabei sind sowohl Verbindungen im Verlauf verschiedener Prozeßschritte bei der Herstellung von Mikrostrukturen als auch die Stabilität der Endprodukte im Einsatz betroffen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, strukturelle und oberflächenchemische Eigenschaften zu erfassen, die die Haftung von organischen Schichten auf anorganischen Substraten beeinflussen - wie z. B. zwischen PMMA und oxidiertem Titan im Rahmen des LIGA-Verfahrens und zwischen PVC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei der Entwicklung von chemischen Mikrosensoren auf FET-Basis. Dazu wurden zunächst die beteiligten Materialien mittels XPS, AES und SIMS oberflächenanalytisch charakterisiert, nachdem zuvor die Stabilität der organischen Verbindungen unter Analysenbedingungen untersucht und die Meßbedingungen entsprechend angepaßt worden waren. Danach wurden die Auswirkungen von Vor- bzw. Nachbehandlungsschritten, die zur Optimierung der Haftung von Mikrostrukturen bzw. der Funktion von chemischen Mikrosensoren eingesetzt werden, auf die jeweiligen Substrate untersucht.

Für das System PMMA auf  $\text{TiO}_2$  wurde nachgewiesen, daß bei vergleichbarer Oberflächenchemie ausschließlich die Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche für die Haftung verantwortlich ist, unabhängig von der Art des verwendeten Substrats (poliertes, massives Ti, bzw. auf Cu-Träger aufgesputtertes Ti). Auf reinen Ti-Proben, deren Oxidschicht durch reaktives Sputtern in Sauerstoffatmosphäre erzeugt worden war, konnte auf REM-Aufnahmen keine Struktur auf der Oberfläche festgestellt werden. Kurzzeitig in alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oxidierte Ti-Proben wiesen dagegen Mikroporen in der Größenordnung von 30 bis 60 nm in der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche auf. Die oberflächenanalytischen Untersuchungen ergaben auch keine wesentlichen Unterschiede in den Zusammensetzungen der Oxidschichten sowohl für die unterschiedlichen Substrate als auch für die beiden Oxidationsverfahren. Haftuntersuchungen zeigten eine maximale Haftung von PMMA auf den kurzzeitig naßchemisch oxidierten Proben mit Mikroporen von mindestens 30 nm Durchmesser und Tiefe. Als Haftmechanismus wird eine mechanische Verzahnung von PMMA in diesen Mikroporen angenommen.

Bei der Herstellung von chemischen Mikrosensoren auf Feldeffekttransistor-Basis (ChemFET's) spielt die Haftung zwischen der sensitiven Schicht (z.B. einer Polymermembran mit Ionophor) und dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gate-Isolator für die Standzeit des Sensors eine ausschlaggebende Rolle. Zunächst wurde die stets vorhandene, ca. 1.1 nm dicke, oxidierte

dische Deckschicht auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  untersucht, die die Sensoreigenschaften verschlechtert und daher vor dem Aufbringen der sensitiven Membran durch einen Ätzschritt entfernt werden muß. Außerdem wurden die Einflüsse des Ätzschritts, einer nachfolgenden Luftexposition und des für die Verkapselung des FET's erforderlichen Temperns auf die Oberflächenzusammensetzung mit XPS charakterisiert. Unabhängig von der Ätzprozedur (Ionenätzen, Ätzen mit HF bzw. in alkalischem Medium) wurde ein langsames Wiederaufwachsen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht beobachtet, wobei die ursprüngliche Schichtdicke in keinem Fall wieder erreicht wird. Nach dem Ätzen in HF ist ein merklicher Anteil von Fluorid in der Oxidschicht nachzuweisen. Hinweise auf die für die Haftung der sensitiven PVC-Polymermembran relevanten, bindenden OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen wurden zwar gefunden, jedoch reicht deren Konzentration für einen direkten Nachweis des Haftmechanismus nicht aus. Nach der Delamination der Membran von der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche wurde sowohl  $\text{SiO}_2$  auf der polymeren Membranschicht als auch Spuren von PVC auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht nachgewiesen. Hieraus wird auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen den OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen auf der  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht und den organischen Molekülen über Wasserstoffbrücken als Haftmechanismus geschlossen.

## Abstract

### **Study of surface properties and adhesion mechanisms between layers of different composition with surface analytical methods.**

With the development of microstructures in the scope of microsystemtechnique, the adhesion between layers of different composition and structure plays an important role. Moreover, joints formed during the various process steps with the production of microstructures as well as the stability of the final products are affected.

The aim of this investigation was to record structural and surface-chemical properties affecting the adhesion of organic layers on inorganic substrates - e.g. PMMA on oxidized titanium for the LIGA-process and PVC on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  for chemical microsensors based on a field-effect-transistor (FET). For this purpose the materials involved were characterized using surface analytical tools like XPS, AES and SIMS. Previously the stability of the organic materials were investigated under analytic conditions and the measurement techniques were adapted accordingly.

After that, the effects of pre- and posttreatment steps which are used for the optimization of microstructure adhesion on the function of chemical microsensors were investigated on the respective substrates.

It has been shown for the PMMA/ $\text{TiO}_2$  system that, with comparable surface chemistry, only the morphology of the  $\text{TiO}_2$  surface is responsible for the PMMA adhesion strength independant of the type of substrate used (polished, massive Ti or Ti sputtered on a copper base-plate). On pure Ti samples, whose oxidation layers were produced using reactive sputtering in surroundings containing oxygen, no structure could be seen on the surface when investigated using REM. After a short oxidation time in alkaline hydroperoxide solution, micropores with diameters ranging from 30 to 60 nm were observed on the  $\text{TiO}_2$ -surface. Also surface analytical investigations did not show any fundamental differences in the chemical surface composition for the various substrates as well as for both oxidation techniques. Adhesion testing revealed a maximum joint strenght for samples oxidized over a short period containing micropores with a minimum diameter and depth of 30 nm. The adhesion mechanism is believed to be a mechanical interlocking of PMMA with micropores in the oxidized Ti-surface.

For the production of chemical microsensors on FET-basis (ChemFET) the adhesion of the sensitive layer on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gate insulator plays a decisive role in the stability of chemical microsensors.

First, the everpresent ca. 1.1 nm thick oxidic layer on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was investigated. This layer causes a reduction of sensor sensitivity and must therefore be removed by etching before the sensitive layer is applied to the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Furthermore, the influence of different etch procedures on surface composition, following air-exposure and sealing of the sensor (using a tempering-procedure), was characterized using XPS.

Independent of the etch procedure used (Ar-ion etching, HF-etching, alkaline etching), a regrowth of the oxidic layer was observed. Whereby the initial layer thickness was in no case attained. After etching with hydrogen fluoride solution a significant amount of fluoride was found on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -surface.

Some evidence for binding centers (OH- or  $\text{NH}_x$ -groups) necessary for the adhesion of PVC on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was found. A direct proof could not be established due to the low surface concentration of these groups. After delamination of the PVC membrane from the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  was found on both, the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and the PVC, sides. A possible interaction between OH- and/or  $\text{NH}_x$ -groups on the  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -layer and the organic molecules using hydrogen bonding as adhesion mechanism is concluded.



## Akronym-Verzeichnis

SAW	Surface Acoustic Wave
UHV	Ultrahochvakuum
IMFP	Inelastic Mean Free Path, Mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen
CRR	Constant Retard Ratio, Konstantes Verzögerungs- verhältnis
CAE	Constant Analyser Energy, Konstante Durchlaß- energie
RGA	Restgasanalyse
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy, Rutherford- Rückstreu-Spektroskopie
BPO	Benzoylperoxid
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
ARXPS	Angular Resolved X-ray induced Photoelectron Spectroscopy
XPS	Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronen- spektroskopie
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Kernresonanz-Spektroskopie
IR	Infrarot-Spektroskopie
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
UV-VIS	Ultraviolett-Visible Spectroscopy
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
IRCh	Institut für Radiochemie
INFP	Institut für nukleare Festkörperphysik
IMF	Institut für Materialforschung
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PVC	Poly(vinylchlorid)
FET	Feldeffekttransistor
LIGA	Lithographie-Galvanoformung-Abformung
ChemFET	Chemisch modifizierter Feldeffekttransistor
MISFET	Metall-Isolator-Semiconductor-FET

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	5
2.1 Adhäsionsprobleme aus der Mikrostrukturtechnik.....	5
a) LIGA-Verfahren.....	5
b) Entwicklung chemischer Mikrosensoren.....	7
2.2 Adhäsionsmechanismen.....	8
2.2.1 Mechanische Adhäsion.....	9
2.2.2 Chemische Adhäsion.....	9
2.2.3 Physikalische Adhäsion.....	10
2.3 Elektronenspektroskopie.....	11
2.3.1 Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronen- spektroskopie (XPS).....	12
2.3.1.1 Photoionisation und Relaxationsprozesse ...	12
2.3.1.2 Energiereferenzierung und Aufladungskorrektur.....	14
2.3.1.3 Strukturen von XPS-Spektren.....	18
2.3.1.4 Chemische Verschiebung.....	23
2.3.1.5 Informationstiefe.....	24
2.3.1.6 Quantifizierung.....	26
2.3.1.7 Winkelabhängige XPS-Messungen.....	27
2.3.2 Auger-Elektronenspektroskopie (AES).....	29
2.4 Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS).....	31
2.5 Tiefenprofilanalyse.....	32
2.6 Restgasuntersuchungen (RGA).....	34
3. Experimentelles.....	35
3.1 Beschreibung des Oberflächenanalytik-Systems ESCALAB 5..	35
3.2 Weitere Methoden.....	40
3.3 Probenherstellung und -vorbehandlung.....	41
4. Ergebnisse.....	47
4.1 Voraussetzungen zum experimentellen Vorgehen.....	47
4.2 Stabilität und Charakterisierung organischer Deckschichten.....	49
4.2.1 Charakterisierung der PMMA-Proben.....	50
4.2.2 Zersetzungsverhalten von PMMA unter Analysenbedingungen.....	55
4.2.3 XPS-Untersuchungen an der PVC/Weichmacher-Membran.....	62

4.3	Untersuchungen zum Haftmechanismus PMMA/TiO <sub>2</sub> .....	63
4.3.1	Oberflächencharakterisierung mit XPS.....	64
4.3.2	AES-Tiefenprofile.....	67
4.3.3	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen.....	69
4.3.4	REM-Untersuchungen.....	70
4.3.5	Haftuntersuchungen.....	73
4.3.6	Korrelation der oberflächenanalytischen Ergebnisse, REM-Aufnahmen und Haftuntersuchungen.....	76
4.4	Untersuchungen zum Haftmechanismus PVC/Adipatmembran-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	77
4.4.1	RBS-Messungen.....	78
4.4.2	AES-Tiefenprofilanalyse.....	78
4.4.3	Charakterisierung der oberflächlich oxidierten Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Schicht.....	80
4.4.4	Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängigen XPS-Messungen.....	85
4.4.5	Quantifizierung mit XPS.....	87
4.4.6	Einfluß des Sputterns mit Ar-Ionen.....	88
4.4.7	XPS- und SIMS-Tiefenprofile der oxidischen Deckschicht.....	89
4.4.8	Aufwachsverhalten der SiO <sub>2</sub> -Deckschicht.....	93
4.4.8.1	Ionenätzen.....	93
4.4.8.2	HF-Ätzen.....	94
4.4.8.3	Alkalisches Ätzen.....	102
4.4.9	Delaminationsversuche.....	103
5.	Zusammenfassung und Diskussion.....	107
6.	Literatur.....	115

## 1. EINLEITUNG

Adhäsive Verbindungen und Adhäsionseigenschaften unterschiedlicher Materialien gewinnen für viele technologische Anwendungen und insbesondere in der Mikrosystemtechnik für die Erzeugung von Strukturen mit unterschiedlichem Schichtaufbau zunehmend an Bedeutung. Die Mikrosystemtechnik vereint mikrotechnische Verfahren mit der Systemtechnik und befaßt sich mit der Integration von mikromechanischen und elektronischen Komponenten, z. B. Sensoren und Aktoren, zu kombinierten Systemen. Bei der Entwicklung solcher Systeme besteht eine wesentliche Aufgabe darin, unterschiedliche Materialien während verschiedener Prozeßschritte beim Herstellungsverfahren und beim Einsatz des Systems fest und dauerhaft miteinander zu verbinden. Diese adhäsiven Verbindungen müssen auch mechanischen oder chemischen Belastungen ausreichend und für lange Zeit standhalten. Das gilt insbesondere für komplexe, aus mehreren Schichten aufgebaute Systeme. In der Mikrosystemtechnik spielt die Herstellung haltbarer Beschichtungen von Substraten eine herausragende Rolle. Neben Verbindungen von Schichten aus anorganischen Materialien ist die Beschichtung von Substraten mit Filmen aus organischen Polymeren, wie z. B. bei der Photolithographie in der Mikroelektronik, ein häufig anzutreffender Fall, bei dem Haftprobleme oftmals besonders schwierig zu lösen sind.

Eine große Anzahl von Untersuchungen beschäftigt sich mit der Adhäsion und Hafteigenschaften von unterschiedlichen Materialien, bei denen chemische bzw. mechanische Vorbehandlungen der Substrate, die mittels eines Adhäsivs mit anderen Substraten verbunden werden oder als Träger für Polymere dienen [TGM 89, DSA 82, VEN 84, TIS 90], zur Verbesserung der Hafteigenschaften angewandt werden. Üblicherweise wird die Haftung bei Verbindungen von Polymeren mit anorganischen Schichten auf mechanische oder chemische Wechselwirkungen zurückgeführt. Im Fall der mechanischen Haftung [VEN 84, CSA 87, VEN 83] geht man von einer mechanischen Verzahnung des Polymers in einer porenhaltigen Substratoberfläche aus. Das Polymer dringt dabei in die Poren ein und härtet danach aus [AVA 84, DSA 82]. Bei der chemischen Haftung nimmt man die Bildung chemischer Bindungen zwischen den benachbarten Grenzflächen an [BOL 88, HHB 85, TGM 89]. Auch physikalische Wechselwirkungen, wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, können Beiträge zur Haftung liefern.

Zwei wichtige Bereiche der aus der Mikroelektronik hervorgegangenen Mikrosystemtechnik sind zum einen die Herstellung von Mikrostrukturen sehr unterschiedlicher Form, Größe und Funktion, zum anderen die Entwicklung von miniaturisierten Sensoren zur Integration in entsprechend komplexe Mikrosysteme. Mit mikrotechnischen

Verfahren werden z. B. mittels Röntgenlithographie in dem sog. LIGA-Verfahren (Lithographie, Galvanoformung, Abformung) [BEH 85, EGM 86] dreidimensionale Strukturen im Mikrometerbereich erzeugt. Dabei lassen sich u. a. feststehende Mikrostrukturen wie z. B. Mikroprismen, Gitterspektrographen oder Infrarotfilter oder auch bewegliche Mikrostrukturen wie Beschleunigungssensoren, Linearantriebe oder Mikroturbinen herstellen. Durch die Verbindung solcher mikrooptischer oder mikromechanischer Komponenten mit mikroelektronischen Komponenten sollen kombinierte Systeme geschaffen werden.

Beim LIGA-Verfahren werden zur Formherstellung häufig mehrere hundert Mikrometer dicke Polymerschichten zur Herstellung von Mikrostrukturen mit einem hohen Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu lateraler Abmessung) benötigt. Die Strukturierung erfolgt durch Bestrahlung eines röntgenstrahlempfindlichen Polymers (z. B. Poly(methylmethacrylat), PMMA) mit Synchrotron-Strahlung über eine Maske. Die bestrahlten Bereiche werden herausgelöst; übrig bleiben die Mikrostrukturen aus PMMA. Daran schließen sich weitere Prozeßschritte zur Formherstellung für die Massenabformung an. Dabei ist ausschlaggebend, daß diese primären PMMA-Mikrostrukturen trotz ihrer sehr geringen lateralen Abmessungen von wenigen Mikrometern chemischen und mechanischen Beanspruchungen standhalten. Dafür ist eine größtmögliche Haftung zwischen dem PMMA und dem Träger (z. B.  $\text{TiO}_2$ ) nach dem Entwicklungsschritt notwendig, die auch bei den nachfolgenden Prozeßschritten gewährleistet sein muß.

Die Entwicklung von analytischen Mikrosonden und insbesondere von chemischen Mikrosensoren [ACH 91] stellt ein weiteres wichtiges Gebiet der Mikrosystemtechnik dar. Die Miniaturisierung von analytischen Sonden und chemischen Sensoren soll dabei neben der Integrationsmöglichkeit in Mikrosysteme auch Einsatzmöglichkeiten in der On-line- bzw. In-line-Analytik z. B. in der Prozeßüberwachung oder zur flächendeckenden Umweltanalytik bieten. Darüber hinaus erlaubt der Einsatz mikrotechnischer Herstellungsmethoden langfristig eine kostengünstige Massenproduktion.

Es existiert eine ganze Reihe von Konzepten zur Herstellung und Miniaturisierung von analytischen Sonden und chemischen Sensoren. Neben optischen Systemen wie z. B. den Optroden [SEI 84] und massensensitiven Sensoren wie Surface Acoustic Wave-Sensoren (SAW) [WOL 84] sind besonders die chemischen Sensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren zu nennen. Diese sog. chemisch modifizierten Feldeffekttransistoren (ChemFET's) [BER 70] bieten den Vorteil, daß sie auf Meßwandlern aufgebaut sind, die bereits mit Mitteln der Mikrotechnik hergestellt werden, so daß sie sich mit bereits erprobten Verfahren kostengünstig in Massenproduktion fertigen lassen. Durch

die Miniaturisierung können die Sensoren z. B. auch durch Kombination von vielen einzelnen Sensoren zu sog. Sensor-Arrays unter akzeptablen geometrischen Ausmaßen zur Multikomponentenanalyse eingesetzt werden. Eine Integration von Komponenten zur elektronischen Verstärkung und Auswertung der Meßsignale, z.B. durch chemometrische Methoden auf demselben Chip, ist ebenfalls durch die Mikrotechnik möglich.

Allen chemischen Sensoren auf ChemFET-Basis ist gemeinsam, daß eine chemisch sensitive Schicht auf dem Meßwandler (Transducer) aufgebracht ist. Handelt es sich hierbei um eine ionensensitive Schicht, so spricht man von ionensensitiven FET's (ISFET's) [BER 70, MAM 81, WOL 84, VLA 89, TIS 90]. Die ionensensitive Membran kann von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur sein. Neben anorganischen kristallinen oder amorphen Schichten werden vielfach auch organische Polymermembranen eingesetzt. In diesen Fällen besteht die sensitive Schicht aus einem Polymer (z. B. Poly(vinylchlorid), PVC), einem Ionophor, der selektiv auf einen bestimmten Analyten (zu analysierender Stoff) reagiert, und einem Weichmacher, der die Mobilität des Ionophors in der Membran gewährleistet.

Die wichtigste Aufgabe bei der Entwicklung chemischer Mikrosensoren besteht in der Optimierung ihrer Selektivität und Sensitivität für einen bestimmten Analyten sowie der Stabilität der Parameter und der gesamten Struktur, besonders beim Einsatz in möglicherweise aggressiven Medien. Hierbei spielt die Güte der Haftung zwischen sensitiver Schicht und Transducer (FET) eine ausschlaggebende Rolle für die Standzeit des Sensors. Sie stellt bei derzeitigen Entwicklungen eines der Hauptprobleme dar, denn bisher konnten nur in einzelnen Fällen Standzeiten von zwei Wochen erreicht werden [JRA 90]. Zur Lösung dieses Problems muß daher versucht werden, die Haftung zwischen Membran und Transducer zu verbessern. Im Falle von sensitiven Polymer-schichten bedeutet dies, zunächst die Oberflächenbeschaffenheit von Membran und Transducersubstrat ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  bei ChemFET's) zu untersuchen und Informationen zum Haftmechanismus zu gewinnen, um damit ggf. die Bindungsfestigkeiten zwischen unterschiedlichen Schichten verbessern zu können. Voraussetzung hierfür ist, daß die Schichten, die miteinander verbunden werden sollen, zunächst charakterisiert sowie die Einflüsse von evtl. eingesetzten Vorbehandlungsschritten bestimmt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die unterschiedlichen oberflächenchemischen Eigenschaften der Polymere und der Substrate für die Systeme PMMA/ $\text{TiO}_2$  und PVC-Weichmacher/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  hinsichtlich Struktur, Zusammensetzung und Aufbau zu charakterisieren sowie die Einflüsse der zur Herstellung der jeweiligen Schichtsysteme nötigen Vorbehandlungsschritte zu bestimmen, die zusammen mit den Ergebnissen von Hafttests bzw. Delaminationsversuchen Aussagen zum vorliegenden Haftmechanismus

ermöglichen sollen. Dementsprechend wurden zunächst die Auswirkungen von verschiedenen Vor- bzw. Nachbehandlungsschritten auf die Substratoberflächen untersucht. So wurden insbesondere die Einflüsse eines Oxidationsschritts in alkalischer Wasserstoffperoxidlösung studiert, der die Haftung von PMMA auf Titan wesentlich verbessert. Vorbehandlungen zum Entfernen einer dünnen, die Sensitivität des ChemFET's reduzierenden Oxidschicht von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberflächen sowie Einflüsse von Hydrolyse-, Luftexpositions- und Temperschritten auf das Wiederaufwuchsverhalten der Oxidschicht wurden ebenfalls untersucht.

Zum Studium der bei der Adhäsion auftretenden Dünnschicht und Grenzflächenphänomene eignen sich besonders oberflächenanalytische Techniken wie die Photo- und Auger-Elektronenspektroskopie (XPS/AES) sowie die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Diese Methoden liefern Informationen aus den obersten Atomlagen der Oberflächenschicht von Adhäsiv und Substrat. Ferner ermöglichen diese Techniken die Untersuchung möglicher chemischer Effekte auf der für die Hafteigenschaften wichtigen Oberflächenschicht. Durch Kombination von oberflächenanalytischen Methoden mit einem massenabtragenden Verfahren können Informationen über den Schichtaufbau von Substraten gewonnen werden. Da die meisten dieser Techniken nicht zerstörungsfrei arbeiten, ist die Untersuchung ihres Einflusses auf Struktur, Zusammensetzung und Chemie der zu analysierenden Materialien unabdingbare Voraussetzung für eine korrekte Interpretation der Analyseergebnisse. Dies gilt insbesondere im Fall der gegen alle eingesetzten Strahlungsarten sehr empfindlichen organischen Polymerschichten. Darüber hinaus müssen weitere analytische Methoden zur Untersuchung von Effekten und Probeneigenschaften eingesetzt werden, die in den oberflächenanalytischen Untersuchungen nicht zugänglich sind, wie z. B. Struktureigenschaften, Oberflächenmorphologie oder Haftfestigkeiten. Eine vergleichende Diskussion der verschiedenen Resultate aller eingesetzten Analysemethoden sollte dann ein möglichst umfassendes Bild der Oberflächeneigenschaften der unterschiedlichen Materialien und damit die gesuchten Informationen zum Haftmechanismus liefern.

## 2. GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden zunächst die Anwendungsbereiche, aus denen die Fragestellungen zu den untersuchten Adhäsionsmechanismen stammen, beschrieben. Darauf folgend wird die Chemie der Substrate behandelt; dann werden die möglichen Adhäsionsmechanismen erläutert und anschließend die analytischen Methoden beschrieben, die hauptsächlich zur Untersuchung der Proben eingesetzt wurden.

### 2.1 Adhäsionsprobleme aus der Mikrostrukturtechnik

Bei der Anwendung mikrostrukturtechnischer Verfahren ergibt sich - ähnlich wie bei der Chipherstellung - das Problem, daß Schichten mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen standhalten müssen. Besondere Schwierigkeiten treten bei der Optimierung der Haftung zwischen unterschiedlichen Schichten auf, wie z. B. bei der Verbindung keramischer Schichten mit Metallen bzw. von Polymerschichten mit Metallen oder Metallverbindungen. Beispiele hierfür sind unter anderem das Aufbringen der zu strukturierenden Röntgenresistschichten beim LIGA-Verfahren oder die dauerhafte Verbindung zwischen einer ionensensitiven Polymermembran und einer Transducer-Oberfläche bei der Entwicklung von ChemFETs.

#### a) LIGA-Verfahren

Bei der Herstellung von Mikrostrukturen mit Hilfe lithographischer Verfahren treten vielfältige Adhäsionsprobleme zwischen den unterschiedlichsten Materialien auf. So ist z. B. die Haftfähigkeit von Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis (Verhältnis zwischen Strukturhöhe und -durchmesser) auf einem metallischen Substrat beim Einsatz des LIGA-Verfahrens [BEM 84, BEH 85, EGM 86] von größter Bedeutung. Die lateralen Abmessungen dieser Mikrostrukturen betragen einige Mikrometer, während die Höhe mehrere hundert Mikrometer betragen kann. Das LIGA-Verfahren wurde am Kernforschungszentrum Karlsruhe im Institut für Mikrostrukturtechnik entwickelt und besteht aus folgenden Schritten: Ein strahlenempfindliches Polymer (Poly(methylmethacrylat), PMMA) wird direkt auf einem Träger (oberflächlich oxidiertes Titan) polymerisiert und mit Synchrotronstrahlung durch eine Maske bestrahlt. Nach Herauslösen der bestrahlten Bereiche mit Hilfe eines Entwicklers werden die freien Zwischenräume mit einem Metall galvanisch aufgefüllt und anschließend die nicht bestrahlten Bereiche herausgelöst. Die so entstandenen Formeinsätze werden für die Abformung von Mikrostrukturen in der Massenfertigung benutzt.



Bei diesem Verfahren muß bereits im ersten Schritt eine optimale Haftung zwischen Resist (PMMA) und Trägermaterial (anoxidiertes Ti) erzielt werden, die den nachfolgenden chemischen Prozeduren und mechanischen Belastungen standhält. Erfolgreich wird z. Zt. ein von Mohr et. al. [MEM 88] entwickeltes Verfahren angewendet, bei dem ca. 3  $\mu\text{m}$  dicke Ti-Schichten auf einen Cu-Träger gesputtert (ionengestütztes Zerstäuben) und anschließend in einer Natriumhydroxid/Wasserstoffperoxidlösung oxidiert werden. Auf dieser oxidierten Ti-Schicht haften die primären Mikrostrukturen sehr gut.

Die Frage nach dem Mechanismus der Haftung von PMMA auf anoxidiertem Titansubstrat war Gegenstand einer vorangegangenen Untersuchung [MMK 88]. Die dort untersuchten Proben zeigten Oberflächenstrukturen im Bereich von einem Mikrometer als Folge offener Korngrenzen in der Ti-Deckschicht. Um festzustellen, ob diese Strukturen einen wesentlichen Einfluß auf die Haftung von PMMA haben, wurden Proben mit geschlossenen Korngrenzen erzeugt, die ansonsten in gleicher Weise naßchemisch behandelt wurden. Da beide Probenarten nach Hafttests zu vergleichbaren Ergebnissen führten, sofern eine mindestens 30 nm starke  $\text{TiO}_2$ -Schicht vorlag, konnte eine mechanische Verzahnung der PMMA-Moleküle mit den offenen Korngrenzstrukturen ausgeschlossen werden. Eine chemische Bindung von PMMA an das  $\text{TiO}_2$  wurde ebenfalls ausgeschlossen, da hierfür bereits die durch Luftoxidation entstandenen Oxidschichtdicken von wenigen Nanometern ausreichen müßten. Es wurde daraufhin angenommen, daß der hier wirksame Haftmechanismus in einer mechanischen Verzahnung des Polymers in Mikroporen geeigneten Durchmessers und geeigneter Tiefe (Submikrometerbereich) besteht. Ein direkter Nachweis dieses Mechanismus war zunächst nicht möglich; es wurde jedoch von Moers et al. [MMK 88] vorgeschlagen, diesen Nachweis durch die Herstellung einer mikroporenfreien  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche mit anschließenden Hafttests zu führen. Bei einer Haftung durch mechanische Verzahnung dürften Proben ohne Mikroporen auch bei ausreichender Oxidschichtdicke keine Haftung zeigen. Als Möglichkeit zur Herstellung einer mikroporenfreien  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bietet sich reaktives Sputtern von Ti in Sauerstoffatmosphäre an.

Das verwendete Trägermaterial für die mikroporenfreie  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche sollte möglichst geringe Rauigkeit aufweisen und den im LIGA-Verfahren verwendeten Substraten ähnlich sein, damit die Proben untereinander vergleichbar und die Ergebnisse übertragbar sind. Zum Nachweis der Strukturen, die die Haftung bewirken, ist der Einsatz einer Reihe von analytischen Methoden erforderlich, die Aussagen über die chemische Zusammensetzung, Schichtstrukturen und die Topographie der oberflächen-nahen Bereiche liefern. Oberflächenanalytische Techniken wie XPS (röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie) und AES (Auger-Elektronenspektroskopie) mit einer Informationstiefe von wenigen Nanometern gestatten die Charakterisierung bezüglich chemischer Zusammensetzung, chemischer Bindungszustände sowie Oxidationsstufen

der für die Haftung ausschlaggebenden Oberflächen und ermöglichen einen Vergleich der auf unterschiedliche Weise hergestellten Probenoberflächen. Durch Kombination von XPS bzw. AES mit Ionenätzen erhaltene Tiefenprofile erlauben es, die Verteilung chemischer Spezies in den Schichten sowie die Dicken unterschiedlicher Schichten zu bestimmen. Die Röntgen-Diffraktometrie wird zur Aufklärung der Kristallstruktur der Substrate eingesetzt und sichert somit die Vergleichbarkeit der untersuchten Proben. Als abbildendes Verfahren ermöglicht die Rasterelektronenmikroskopie (REM) die visuelle Untersuchung der Morphologie der Probenoberflächen. Dadurch ist der Nachweis über das Vorhandensein oder Fehlen von Mikroporen zu führen.

#### b) Entwicklung chemischer Mikrosensoren

Bei der Entwicklung miniaturisierter Sensoren in Form von chemisch sensitiven Feldeffekttransistoren (ChemFET's) [WOH 84] ist zur Optimierung der Stabilität die dauerhafte Anbindung einer auf den Analyten sensitiven polymeren Membranschicht an den Gate-Isolator des FET's von entscheidender Bedeutung. Dazu sind grundlegende Kenntnisse der Oberflächen und Grenzschichten sowie des Schichtaufbaus erforderlich.

Die Funktionsweise eines FET's soll am Beispiel eines MISFET's (Metall-Isolator-Semiconductor-FET) erläutert werden: In ein p-leitendes Halbleitersubstrat sind zwei n-leitende Bereiche eindiffundiert, "source" und "drain". Auf dem Bereich zwischen source und drain ist eine gate-Elektrode angebracht, die durch die Isolatorschicht vom Substrat getrennt ist. Durch das p-leitende Substrat ist bei entsprechender Polung kein Stromfluß zwischen source und drain möglich. Legt man jedoch an die gate-Elektrode eine positive Spannung an, werden durch Influenz Löcher aus dem Bereich der Oberfläche des p-Substrats verdrängt und eine Inversionsschicht (negative Ladungsträger im Überschuß vorhanden) erzeugt. Bei genügend starker Inversion bildet sich ein n-leitender Kanal aus. Durch Anlegen einer Spannung zwischen source und drain ist nun ein Stromfluß möglich, der über die angelegte gate-Spannung gesteuert werden kann.

Beim ChemFET wird die gate-Elektrode durch eine ionensensitive Membran ersetzt. Die nachzuweisenden Ionen werden mit Hilfe selektiv reagierender Substanzen, sog. Ionophore, in dieser 10-100  $\mu\text{m}$  starken Polymer-Membran komplexiert. Die Polymermembran besteht zu 64 Gew.% aus einem Weichmacher (Bis(1-butylpentyl)adipat), der die Mobilität des Ionophors gewährleistet, zu 1 Gew.% aus dem Ionophor und zu 35 Gew.% aus Poly(vinylchlorid) (PVC). Das durch die komplexierten Ionen verursachte elektrische Feld bildet den n-Kanal des FET's aus; bei angelegter Spannung an source und drain wird somit ein Stromfluß möglich, der damit von der Konzentration des Analyten abhängt.

Die Isolatorschicht besteht nach Herstellerangaben (Fraunhofer-Institut München) aus einer ca. 30 nm starken  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Si-Substrat mit einer darüber-

liegenden ca. 70 nm starken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ist oberflächlich mit einer  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht im nm-Bereich überzogen. Diese stört die Eigenschaften des FET's hinsichtlich seiner Verwendung als Sensor, da die Empfindlichkeit - verglichen mit einem FET ohne oxidische Deckschicht - geringer ist und außerdem eine Potentialdrift auftritt, die zur Verfälschung der Analysensignale führen kann. Daher muß diese Deckschicht vor dem Aufbringen der sensitiven Membran entfernt werden. Dies geschieht üblicherweise durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure. Der Einfluß dieses Ätzschritts und der nachfolgenden Luftexposition auf die Oberflächenzusammensetzung der für die Anbindung der Membranschicht wichtigen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ist ein weiteres Thema der vorliegenden Arbeit.

Aus anderen Untersuchungen [JEG 90] ist bekannt, daß die Membran auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  geringfügig haftet. Mit einer speziellen Anordnung war bereits eine Standzeit von zwei Wochen erreicht worden. Doch wurde häufig zu wesentlich früheren Zeitpunkten die Delamination der Membran von in Wasser gelagerten Sensoren beobachtet, während bei Lagerung an Luft die Verbindung zwischen Membran und Substrat stabil blieb. Nimmt man als Haftmechanismus eine chemische Bindung an - z. B. über Wasserstoffbrücken zwischen OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche und Cl-Atomen in PVC oder Estergruppen des Weichmachers [5 HAR 91] - dann läßt sich dieser Befund durch Eindringen von Wasser zwischen Membran und Substrat und Aufbrechen der Wasserstoffbrücken erklären. Würde die Haftung in einer mechanischen Verzahnung von Polymermolekülen der Membran in Mikroporen im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bestehen, wie im Fall des Systems PMMA/ $\text{TiO}_2$  angenommen, dann sollte ein solcher Effekt kaum eine Rolle spielen. Darüber hinaus müßten die erforderlichen Mikroporen etwa 30 nm tief sein, was die Funktionsweise des ChemFET's stark beeinträchtigen würde, da die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht nur 70 nm dick ist. Außerdem ist eine Erzeugung solcher Mikroporen z. B. im Flußsäure-Ätzschritt wegen der sehr kleinen Ätzrate für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sehr unwahrscheinlich.

## 2.2 Adhäsionsmechanismen

Im folgenden sollen verschiedene Modellvorstellungen für Adhäsionsmechanismen dargestellt werden. Obwohl bei beiden in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen Wechselwirkungen zwischen einem polymeren Stoff und einem anorganischen Substrat zur Haftung führen, müssen nach dem oben (Kap. 2.1) gesagten unterschiedliche Haftmechanismen erwartet werden. Das Hauptinteresse der nachfolgenden theoretischen Betrachtungen gilt daher der mechanischen und der chemischen Adhäsion, da diese Mechanismen für die vorliegenden Systeme am wahrscheinlichsten sind. Die unterschiedlichen physikalischen Adhäsionsmechanismen werden kurz erläutert.

Eine Reihe von Übersichtsartikeln [KIN 80, KIN 82, LGM 88, BOL 88, BAT 81, HUN 76, PAN 86] und Monographien [BIP 83, KAE 71] befassen sich mit den unter-

schiedlichen Adhäsionsmechanismen und sind Grundlage der folgenden Zusammenstellung.

### 2.2.1 Mechanische Adhäsion

Diese Interpretation wurde aus den Erfahrungen mit dem Verkleben gleicher und unterschiedlicher Werkstoffe abgeleitet. Der Grundgedanke besteht in der Annahme, daß das flüssige Adhäsiv in Vertiefungen bzw. Poren der Oberfläche des Substrats aushärtet und dort wie Dübel oder Druckknöpfe mechanisch verankert ist. Der Grad des Eindringens des Polymers in die Oberflächenporen, die durch Aufrauhen oder Ätzen erzeugt wurden, ist von der Tiefe, dem Öffnungswinkel und dem Durchmesser der Vertiefungen abhängig. Untersuchungen von Brockmann [BRO 78] mit Poly(ethylen) auf anodisch oxidiertem Aluminium zeigen, daß eine mikromechanische Verzahnung von organischen Adhäsiven in anorganischen Substraten prinzipiell möglich ist. Elektronenmikroskopisch ließen sich am Poly(ethylen) knopfartige Strukturen nach der Delamination nachweisen, die ursprünglich die Vertiefungen in der anodisch oxidierten Al-Oberfläche ausgefüllt haben müssen. Eine Reihe weiterer Autoren verwenden die mechanische Adhäsion als Modell zur Erklärung ihrer experimentellen Befunde der Haftung von Polymeren auf Substraten mit Oberflächenstrukturen [FWP 87, CSA 87].

### 2.2.2 Chemische Adhäsion

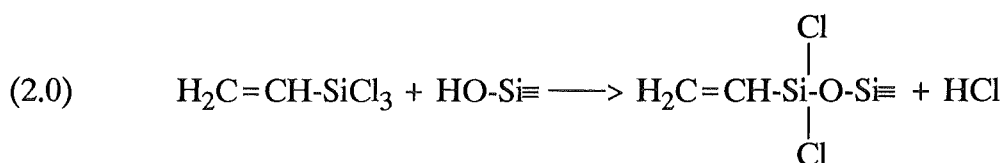
Die Theorie der chemischen Adhäsion geht von der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Adhäsiv und Substrat aus. Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien kann auf die maximal mögliche Festigkeit zwischen den über chemische Bindungen verbundenen Schichten geschlossen werden. Die Energien, die bei den unterschiedlichen chemischen Bindungen frei werden, sind folgende: Ionenbindungen (560-1000 kJ/mol), kovalente Bindungen (60-680 kJ/mol), metallische Bindungen (110-260 kJ/mol) und Wasserstoffbrückenbindungen ( $\leq 50$  kJ/mol).

Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen mit ihren Bindungsenergiewerten von 8-50 kJ/mol eigentlich zwischen den chemischen und physikalischen Bindungen. Da in speziellen Fällen diese Bindungsenergiewerte überschritten werden können, wie z. B. Brückenbindungen, an denen Fluor beteiligt ist, werden sie den chemischen Bindungen zugerechnet. In solchen Fällen können Bindungsenergien von 150 kJ/mol erreicht werden.

Trotz der hohen Bindungsenergien spielen Ionenbindungen und Metallbindungen meist keine Rolle, da sie aufgrund der chemischen Unterschiede an den Oberflächen von Adhäsiv und Substrat in aller Regel nicht auftreten. Daher wird in den meisten Fällen eine polarisierte Atombindung vorliegen, bei der die Bindungselektronen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am elektronegativeren Bindungspartner haben.

Die insgesamt wirkenden Adhäsionskräfte und die daraus resultierenden Verbundfestigkeiten hängen aber, außer von den dem jeweiligem Bindungsmechanismus zuzuordnenden Wechselwirkungsenergien, auch von der Anzahl der wechselwirkenden Atome ab. Vergleicht man aufgrund dieser Vorstellung berechnete Adhäsionskräfte mit experimentell gemessenen Verbundfestigkeiten, so unterscheiden sie sich um 2-3 Größenordnungen. Ein solcher Vergleich ergibt z. B. für kovalente Bindungen eine theoretische Verbundfestigkeit von  $5000 \text{ N/mm}^2$ , für Wasserstoffbrückenbindungen  $500 \text{ N/mm}^2$  und für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen  $200 \text{ N/mm}^2$ . Experimentell gemessene Verbundfestigkeiten für diese Bindungsarten liegen jedoch nur im Bereich von  $15\text{-}20 \text{ N/mm}^2$  [BIP 83]. Diese Diskrepanz ist vermutlich ein Hinweis darauf, daß nicht alle theoretisch möglichen Bindungen auch tatsächlich eingegangen werden.

Sind aufgrund der Oberflächenchemie des Substrats keine kovalenten Bindungen möglich, können Haftvermittler eingesetzt werden, die sowohl mit dem Adhäsiv als auch mit dem Substrat kovalente Bindungen eingehen können. Als Beispiel sei die Reaktion von Trichlorvinylsilan mit einer Silanolgruppe des Substrats (z. B. hydrolysiertes Glas) genannt:



Die an der Glasoberfläche kovalent fixierte Vinylfunktion kann in einer weiteren Reaktion mit dem Adhäsiv z. B. durch eine radikalische Polymerisation umgesetzt werden.

Durch die Wechselwirkung von Protonendonatoren HX und Protonenakzeptoren Y mit freien basischen Elektronenpaaren resultiert die Wasserstoffbrückenbindung, wobei das H-Atom eine Brücke mit unterschiedlicher Bindungsstärke zwischen Donator und Akzeptor ausbildet. Als X- und Y-Atome führen Fluor, Sauerstoff und Stickstoff zu starken, Cl, S, P, Br und I zu schwachen und in Kohlenstoffverbindungen mit Mehrfachbindungen zu sehr schwachen Wasserstoffbindungen. Im F-H-F<sup>-</sup>-Molekül betragen die Wasserstoffbindungsenergien  $150 \text{ kJ/mol}$  [HOW 85].

### 2.2.3 Physikalische Adhäsion

Weitere Adhäsionstheorien basieren vorwiegend auf physikalischen Phänomenen. Beispiele für solche Modellvorstellungen sind:

- Van der Waals-Wechselwirkungen [BOL 88]
- Die thermodynamische Betrachtung von Grenzflächenphänomenen, wie Benetzungsgleichgewichte und freie Oberflächenenergien, die Vorhersagen über makroskopische Klebfestigkeiten ermöglichen [KIN 80].

- Die Polarisierungstheorie, in der versucht wird, die Adhäsion auf elektrische Wechselwirkungen von molekularen Dipolen zurückzuführen.
- Die Theorie der elektrischen Doppelschicht, die von einer Ladungsträgerdiffusion an der Kontaktstelle von Adhäsiv und Substrat ausgeht.
- Die Diffusionstheorie für polymere Adhäsive, die mit polymeren Substraten verbunden werden.

Diese Theorien liefern für den jeweils speziellen Fall eine Erklärung für das Auftreten von Adhäsionsphänomenen und versuchen, einen mathematischen Ansatz zur Abschätzung der Bindungsfestigkeiten aufzustellen.

### 2.3 Elektronenspektroskopie

In diesem Kapitel wird auf die grundlegenden Prozesse der röntgenstrahlinduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) eingegangen. Ferner werden Probleme bei der Tiefenprofilanalyse sowie die möglichen analytischen Aussagen und die experimentellen Probleme beim Einsatz dieser Methoden erörtert.

Die für die vorliegenden Untersuchungen vorwiegend eingesetzten Methoden XPS und AES spektroskopieren die kinetische Energie von Elektronen, die nach Anregung von Probenatomen durch Röntgenstrahlung definierter Energie (XPS) bzw. Elektronen (AES) emittiert werden. Der schematische Aufbau eines kombinierten XPS/AES-Spektrometers ist in Abb. 2.1 gezeigt. Es besteht aus einer Röntgen- bzw. Elektronenquelle, dem Energieanalysator und dem Detektor. Der Detektor registriert die von der Probe emittierten Sekundärelektronen ( $e^-_s$ ), die entsprechend ihrer kinetischen Energie den Analysator passiert haben. Die Komponenten sind in einer Ultrahochvakuumkammer in einer bestimmten Geometrie zueinander angeordnet.

Die XPS- und AES-Messungen müssen aus folgenden Gründen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden:

- Die Oberflächensensitivität der eingesetzten Meßmethoden beruht auf der Messung der kinetischen Energie von niederenergetischen Photo- und Auger-Elektronen im Energiebereich von 5-1300 eV. Daher muß der Druck und damit die Anzahl der elastischen und inelastischen Stöße der emittierten Elektronen mit den vorhandenen Restgasmolekülen möglichst gering gehalten werden.
- Eine gereinigte Probenoberfläche wird durch Wechselwirkung mit dem Restgas mit einer Kontaminationsschicht belegt. Beträgt der Druck  $10^{-6}$  mbar, so wird die Probenoberfläche bei einem Sticking-Koeffizienten von 1 bereits innerhalb einer Sekunde mit einer Monolage belegt, was eine andere Oberflächenzusammensetzung vortäuscht und zur Reduzierung der Informationstiefe im zu untersuchenden Material führt.

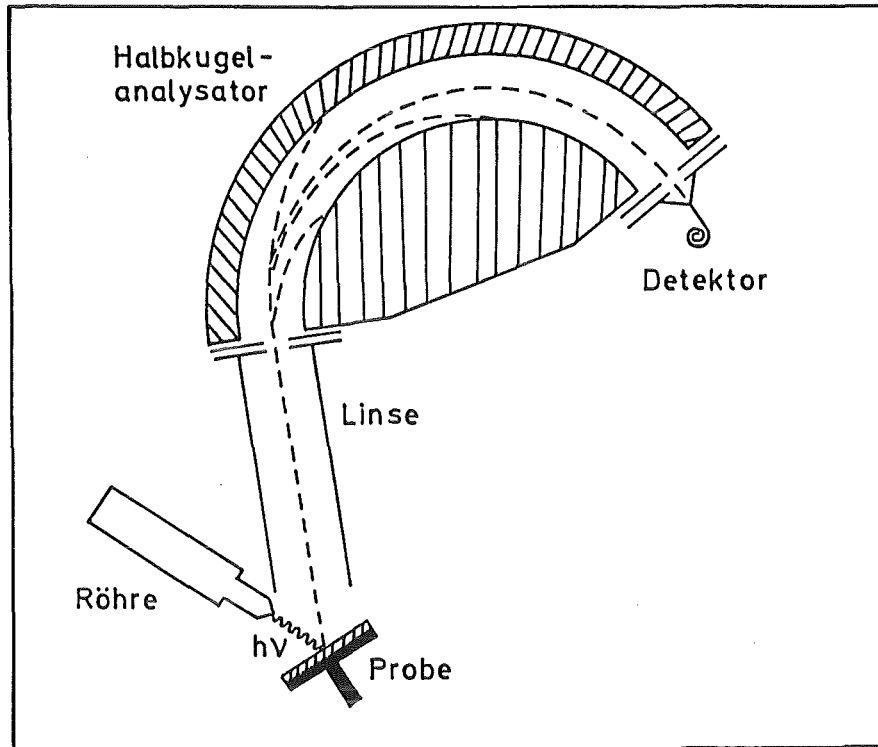


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines XPS/AES-Spektrometers.

### 2.3.1 Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

#### 2.3.1.1 Photoionisation und Relaxationsprozesse

Basierend auf dem photoelektrischen Effekt werden Photoelektronen aus der Elektronenhülle eines Atoms emittiert, wenn ein elektromagnetisches Quant mit einem Elektron des Atoms in Wechselwirkung tritt. Voraussetzung dafür ist, daß die Energie des eingestrahlt Quant ( $h\nu$ ) größer ist als die Bindungsenergie ( $E_B$ ) des emittierten Elektrons (Abb. 2.2a). Die Emission des Photoelektrons (PE) erfolgt mit der kinetischen Energie  $E_{k,PE}$ , für die folgende Beziehung gilt [BRS 83]:

$$(2.1) \quad E_{k,PE} = h\nu - E_B$$

Nach der Emission des Photoelektrons bleibt ein einfach positiv geladenes Ion zurück. Dieses Ion kann durch zwei miteinander konkurrierende Sekundärprozesse, die auch in der Analytik von Bedeutung sind, relaxieren (Abb. 2.2). Zum einen kann die Anregungsenergie des Ions durch Auffüllen der entstandenen Lücke durch ein äußeres Elektron unter Emission einer charakteristischen Röntgenstrahlung (Abb. 2.2b) abgegeben werden, was man sich in der Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie zunutze macht. Zum anderen kann die Relaxation durch Emission eines zweiten Elektrons erfolgen, was zu einem zweiwertigen Kation führt (Auger-Prozeß) (Abb. 2.2c). Beim Auger-Prozeß wird ein Elektron aus der gleichen oder einer höheren Schale emittiert.

Die Nomenklatur von Photoelektronenlinien ist wie folgt definiert: Nach dem Elementsymbol folgt die Hauptquantenzahl (1,2,3,...), die Drehimpulsquantenzahl (s,p,d,f) und als Index der Gesamtdrehimpuls  $j$  ( $j = l \pm s$ ) desjenigen Orbitals, aus dem das Photoelektron emittiert wurde, z. B. Ti  $2p_{3/2}$ . Die Nomenklatur eines Auger-Übergangs entspricht einer Kennzeichnung durch die Orbitale, die an der primären Ionisation, der Relaxation und der Emission des Auger-Elektrons beteiligt sind: So werden als Symbole für die Hauptschalen die Großbuchstaben K, L, M,... verwendet, und die Unterschalen s,  $p_{3/2}$ ,  $p_{1/2}$ ,  $d_{5/2}$ , usw. werden in aufsteigender Folge (1, 2, 3, 4,...) durchnummeriert. Der in Abb. 2.2c gezeigte Auger-Übergang wird somit als  $(KL_1L_{2,3})$ -Übergang bezeichnet.

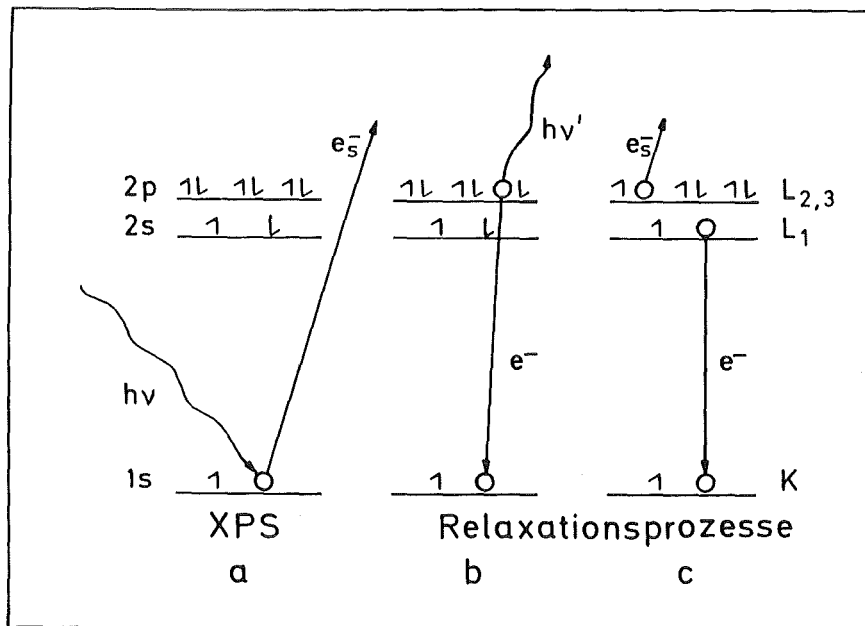


Abb. 2.2: Photoionisation und Relaxationsprozesse.

Die kinetische Energie der Auger-Elektronen  $E_{k,AE}$  ergibt sich zum Beispiel für einen  $KL_1L_{2,3}$ -Übergang wie folgt:

$$(2.2) \quad E_{k,AE} = E_B(K) - E_B(L_1) - E_B(L_{2,3})$$

Der Term  $E_B(K)$  entspricht der Bindungsenergie der Schale, in der die Primäriodisation erfolgt, und der Term  $E_B(L_1)$  entspricht der Bindungsenergie der Schale, von der aus das entstandene Loch aufgefüllt wird. Die Bindungsenergie der Schale, aus der die Emission des Auger-Elektrons erfolgt, wird durch den Term  $E_B(L_{2,3})$  bezeichnet. Der Term  $E_B(L_{2,3})$  entspricht nicht exakt der Bindungsenergie der  $L_{2,3}$ -Schale des neutralen Atoms, da der Auger-Prozeß in einem einfach geladenen Ion stattfindet und zu einem zweifach ionisierten Endzustand führt.

Ein wesentliches Merkmal der Auger-Übergänge liegt darin, daß die kinetische Energie der emittierten Auger-Elektronen nicht von der Energie der anregenden



Strahlung abhängt. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zu den Photolinien, deren kinetische Energien von der Energie der anregenden Strahlung abhängen. Die röntgenstrahlangerregten Auger-Linien sind in mehreren Fällen von erheblicher analytischer Bedeutung, die an anderer Stelle (Kap. 2.3.1.4) noch ausführlich diskutiert wird.

Zur Anregung werden bei XPS hauptsächlich zwei verschiedene Anoden verwendet: Mg bzw. Al. Die anregenden Linien sind die Mg  $K\alpha_{1,2}$  (1253.6 eV) bzw. die Al  $K\alpha_{1,2}$  (1486.6 eV). Die natürlichen Halbwertsbreiten betragen 0.7 eV bzw. 0.85 eV. Andere Anodenmaterialien mit höheren Kernladungszahlen können im Prinzip auch verwendet werden. Doch nimmt dann die natürliche Halbwertsbreite der anregenden Strahlung zu, und die Informationen über die chemischen Bindungszustände auf der Oberfläche sind meist schwerer zugänglich. Bestehen Zweifel, ob es sich in einem z. B. mit Mg-Anregung aufgenommenen Spektrum um einen Photo- oder Auger-Peak handelt, kann durch eine Vergleichsmessung mit Al-Anregung zwischen diesen Peaks unterschieden werden, da die kinetischen Energien von Auger-Elektronen von der Energie der anregenden Strahlung unabhängig sind, während sie sich bei Photoelektronen um die Differenz der Röntgen-Energien verschieben.

### 2.3.1.2 Energie-Referenzierung und Aufladungskorrektur

Zur Elementzuordnung von Photolinien und zur genauen Bestimmung chemischer Verschiebungen anhand der gemessenen Bindungsenergie muß die Bindungsenergieskala zunächst fixiert werden. Dabei sind zwei Effekte zu berücksichtigen: die spektrometerabhängige Austrittsarbeit der Photoelektronen beim Übergang vom Festkörper in das Ultrahoch-Vakuum und eine Verschiebung der Energieskala durch Aufladung der (nichtleitenden) Probenoberfläche.

In Abb. 2.3 sind die energetischen Verhältnisse bei elektrisch leitenden Proben in einem Energieniveau-Schema dargestellt. Die Fermi-Kanten ( $E_F$ ) - also die Energieniveaus, bis zu denen alle Elektronenzustände im Festkörper besetzt sind - einer metallischen Probe und des Spektrometers sind identisch, wenn ein leitender Kontakt zwischen Probe und Spektrometer besteht. Bei unterschiedlichen Bandabständen zwischen Fermi-Kante und Vakuumniveau ( $E_V$ ) von Probe und Spektrometer ergibt sich aus den unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $e\Phi_{Pr}$  und  $e\Phi_{Sp}$  ein Kontaktpotential ( $e\Phi_{Pr} - e\Phi_{Sp}$ ), wodurch die Elektronen beim Verlassen der Probenoberfläche beschleunigt bzw. verzögert werden. Die Gleichungen (2.1) und (2.2) müssen wie folgt modifiziert werden:

$$(2.3) \quad \begin{aligned} E_{k,PE} &= h\nu - E_B - e\Phi_{Pr} + (e\Phi_{Pr} - e\Phi_{Sp}) \\ &= h\nu - E_B - e\Phi_{Sp} \end{aligned}$$

$$(2.4) \quad \begin{aligned} E_{k,AE} &= E_B(K) - E_B(L_1) - E_B(L_{2,3}) - e\Phi_{Pr} + (e\Phi_{Pr} - e\Phi_{Sp}) \\ &= E_B(K) - E_B(L_1) - E_B(L_{2,3}) - e\Phi_{Sp} \end{aligned}$$

Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist nun von der Probenaustrittsarbeit unabhängig und wird nur noch von der Austrittsarbeit des Spektrometers beeinflusst. Die Energien, die in unterschiedlichen Spektrometern ermittelt wurden, sind somit vergleichbar.

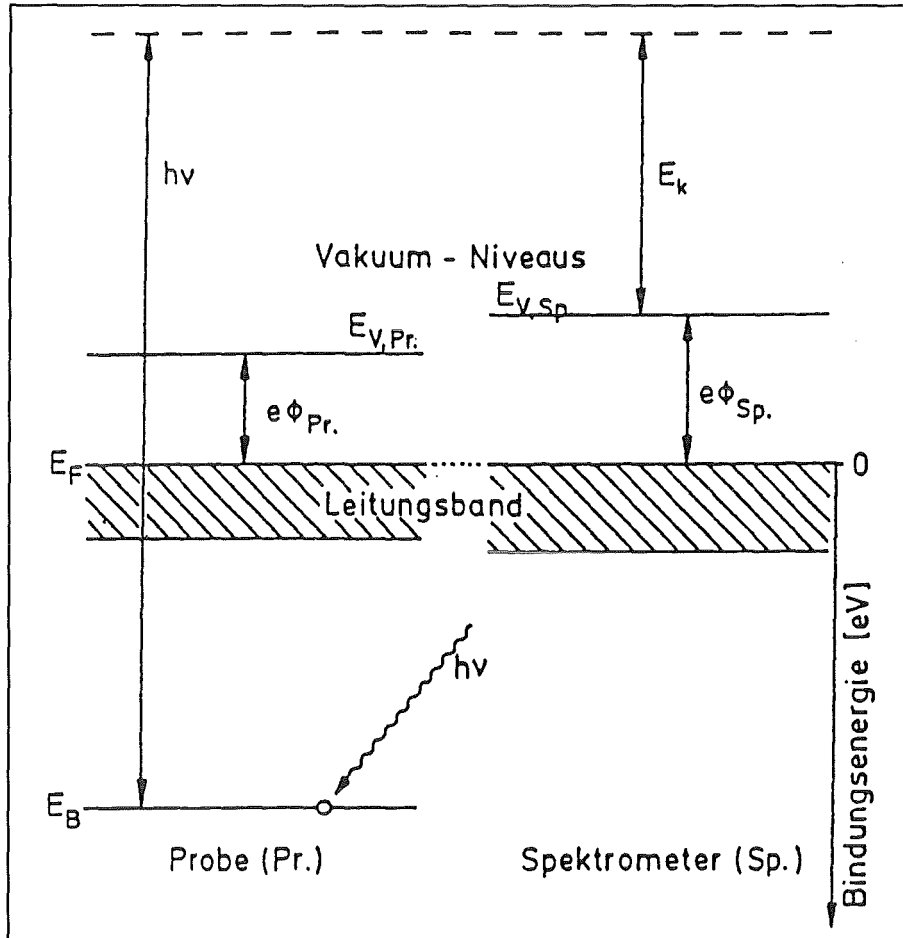


Abb. 2.3: Energieniveau-Schema einer elektrisch leitenden Probe, die mit dem Spektrometer in leitendem Kontakt steht.

### Aufladungseffekte

Durch die Emission von Photoelektronen bildet sich auf der Probenoberfläche eine positive Ladung aus, die bei elektrisch leitenden Proben durch einen Stromfluß vom Spektrometer zur Probe ausgeglichen wird. Drei Parameter beeinflussen die Oberflächenladung [BAR 89]:

- Photoelektronenstrom ( $i_{PE}$ ), bestimmt durch den Fluß der anregenden Röntgenstrahlung und den Wirkungsquerschnitt ( $\sigma$ ) für die Photoelektronenemission des Probenmaterials
- Streuelektronen- und Sekundärelektronenstrom ( $i_S$ ) vom Fenstermaterial der Röntgenröhre und den Innenflächen der Analysenkammer
- Neutralisationstrom ( $i_N$ ) der vom Spektrometer zur Probe fließenden Elektronen (bei leitendem Kontakt)

Bei leitenden Proben sind die drei Teilströme ausgeglichen und die gemessenen Energien entsprechen den nach Gl. (2.3) bzw. (2.4) bestimmten.

Besteht die Probe jedoch aus isolierendem Material, so reduziert sich der Teilstrom ( $i_N$ ) zu Null, und der Photoelektronenstrom ( $i_{PE}$ ) kann durch den Teilstrom ( $i_S$ ) nicht kompensiert werden, so daß sich die Probe positiv auflädt. Üblicherweise beträgt die Aufladung bei isolierenden Proben in XPS-Spektren einige eV, sie kann jedoch unter Umständen und vor allem in AES-Spektren sehr groß werden. Die die Probe verlassenden Elektronen müssen das resultierende Potential ( $\Phi_{AP}$ ) zusätzlich überwinden, und die Gleichung (2.3) muß entsprechend geändert werden [SWR 75]:

$$(2.5) \quad E_{k,PE} = h\nu - E_B - e\Phi_{Sp} - \Phi_{AP}$$

Da hierdurch die kinetische Energie eines Photoelektrons vermindert wird, erscheint die Bindungsenergie bei einem höheren Wert.

#### Aufladungskorrektur

Da Aufladungsverschiebungen der Bindungsenergien bzw. kinetischen Energien nicht nur für verschiedene Proben, sondern bei inhomogenen Materialien auch für verschiedene Bereiche einer einzigen Probe unterschiedlich sein können, ist es zur Bestimmung absoluter Energiewerte erforderlich, die gemessenen XPS- oder AES-Spektren entsprechend zu korrigieren. Eine Aufladungskorrektur kann im wesentlichen auf drei verschiedene Weisen erfolgen:

- a) Ladungskompensation durch Neutralisation oder Reduzierung der Aufladungsverschiebung auf Werte unter 0.1 eV
- b) Aufladungskorrektur durch Bezug auf einen internen Standard
- c) Aufladungskorrektur durch Bezug auf einen externen Standard.

Die externe Kompensation von Aufladungsverschiebungen auf Werte unter 0.1 eV kann z. B. durch niederenergetische Elektronen (wenige eV) aus einer Elektronenquelle erfolgen.

Bei der Verwendung eines internen Standards wird eine Korrektur der Aufladung auf eine in der Probe vorkommende, invariante Spezies durchgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Bindungsenergie der Referenzlinie für unterschiedliche chemische Spezies bei allen miteinander verglichenen Proben identisch ist. So kann z. B. bei der Untersuchung von PVC (Poly(vinylchlorid)) die Cl  $2p_{3/2}$ -Photolinie als Referenz benutzt werden, da ihre chemische Verschiebung in zahlreichen Cl-Verbindungen sehr gering ist [WRD 76, SUL 90].

Als weitere Möglichkeit zur Aufladungskorrektur wird häufig ein externer Standard verwendet. Hierbei wird ein chemisch inertes Edelmetall, das nicht mit der Probe reagiert, z. B. Gold, auf die Probe aufgebracht, so daß sich die Goldschicht mit der Probe im elektrischen Gleichgewicht befindet, wodurch eine gleichartige Aufladung

von Probe und Goldschicht gewährleistet ist. Dabei treten jedoch - je nach Art des Aufbringens der Goldschicht - eine Reihe unterschiedlicher Schwierigkeiten auf. Ein Problem, das bei dünnen, aufgedampften Goldschichten auftritt, ist die Inselbildung. Die Goldatome konglomerieren auf der Probenoberfläche, und die Lage der Au 4f<sub>7/2</sub>-Photolinie kann durch die Größe der Cluster beeinflußt werden [GRS 89]. Auch dünne Goldplättchen, auf die Probe gelegt, können häufig nicht zur Aufladungskorrektur herangezogen werden [CDT 78], da sich z. B. bei XPS-Messungen an Polymeren das Goldplättchen aufgrund seines im Vergleich zu Kohlenstoff wesentlich größeren Photoionisations-Wirkungsquerschnitts stärker positiv auflädt als die Polymerprobe, so daß sich deutlich verschiedene Aufladungsverschiebungen ergeben. Versuche, die Aufladung durch Bezug auf ein auf PMMA aufgelegtes Goldplättchen zu korrigieren, führten demnach zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Häufig wird die Bindungsenergie des auf allen Proben vorkommenden Kontaminationskohlenstoffs zur Aufladungskorrektur genutzt. Hierbei wird die Bindungsenergie der CH<sub>x</sub>-Komponente im C 1s-Multiplett auf 285.0 eV festgelegt. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich dieses Verfahren benutzt. Die Kontamination stammt im wesentlichen aus atmosphärischen Verunreinigungen oder aus dem Öl der Vakuumpumpen. Eine Vielzahl von Autoren beschäftigten sich mit der Bestimmung von Bindungsenergien für Kontaminationskohlenstoff auf verschiedenen Substraten. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

Tab. 2.1: Bindungsenergien (eV) des C 1s-Photopeaks für Kontaminationskohlenstoff auf verschiedenen Substraten. Die Bindungsenergien der Au 4f<sub>7/2</sub>-Linie jeweils verwendeten Spektrometer ist angegeben.

C 1s-BE (eV)	Substrat	BE Au 4f <sub>7/2</sub>	Referenz
284.8	n. a.	84.0	[WAG 80]
284.6	Au, Cu	83.8	[WRD 76]
285.2 ± 0.2	Au, Pd, Cu	84.0	[RIP 78]
284.7 ± 0.2	Au, Pd, Ag	84.0	[BIS 80]
284.9 ± 0.2	Cu	"	"
285.6 ± 0.2	Mg, oxidiert	"	"
284.6 ± 0.2	Au, Ag	84.0	eigene
284.8 ± 0.2	Cu	84.0	Messung
285.2 ± 0.2	Al	84.0	"

n. a. = nicht angegeben

Wie aus Tab. 2.1 ersichtlich ist, schwanken die Meßwerte um 285.0 eV. Die Schwankungsbreite liegt im Bereich von ± 0.4 eV. Der Unterschied in den C 1s-Bindungsenergien auf den unterschiedlichen Substraten wird durch Wechselwirkungen

des Kontaminationskohlenstoffs mit dem darunterliegenden Metall und dem Anteil der (C-O) bzw. (C=O)-Bindungen im Kontaminationskohlenstoff erklärt [SWI 82]. Bei organischen Proben und insbesondere Polymeren ist die Unterscheidung zwischen Kontaminations- und Probenkohlenstoff meist schwierig, wenn die Proben  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthalten, wie sie auch im Kontaminationskohlenstoff vorhanden sind. Für die Referenzierung ist eine Unterscheidung allerdings nicht nötig, sie kann auch auf den Summenpeak der  $\text{CH}_x$ -Komponente aus der Probe und aus dem Kontaminationskohlenstoff erfolgen.

Eine weitere Methode einer externen Referenzierung wird von [KOK 83] beschrieben. Die  $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von implantiertem Argon wurde zu  $242.3 \pm 0.2$  eV bestimmt. Auf diese Weise wurden z. B. in der vorliegenden Arbeit u. a. die Bindungsenergien der Si 2p-, N 1s- und O 1s-Photopeaks von Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  auf mit Ar gesputterten Proben bestimmt. Der Fehler soll nach Kohiki et al. [KOK 83] bei  $\pm 0.4$  eV liegen. Nach einem ähnlichen Verfahren wurden Bindungsenergien nach der Implantation von  $\text{N}^+$ -Ionen in Si-haltige Proben auf den N 1s-Peak (BE = 398.5 eV) bezogen [DBS 88]. Die Autoren geben einen Fehler von  $\pm 0.1$  eV an. Sie wenden dieses Verfahren bei Proben an, deren C-Gehalt minimiert worden war. Die C 1s-Linie des Kontaminationskohlenstoffs weist in solchen Fällen eine Halbwertsbreite von bis zu 3.3 eV auf. Die Energielage ist dadurch nur mit einer Unsicherheit von  $\pm 0.8$  eV zu bestimmen.

### 2.3.1.3. Strukturen von XPS-Spektren

Nachstehend sollen die in XPS-Spektren auftretenden Photolinien sowie die durch verschiedene Prozesse erzeugten Sekundärstrukturen diskutiert werden. Das Auftreten von Sekundärstrukturen ist abhängig vom vorliegenden Element bzw. seinem Bindungszustand sowie von den experimentellen und apparativen Bedingungen. Diese Strukturen sind in Abb. 2.4 am Beispiel des XPS-Spektrums einer  $\text{TiO}_2$ -Probe gezeigt.

Die verschiedenen Elektronenlinien für ein bestimmtes Element geben dessen elektronische Struktur wieder. Die in Abb. 2.4a gezeigten Signale können im wesentlichen in 3 Gruppen eingeteilt werden:

- Photoelektronen aus kernnahen Orbitalen
- Photoelektronen aus dem Valenzband
- Auger-Elektronen

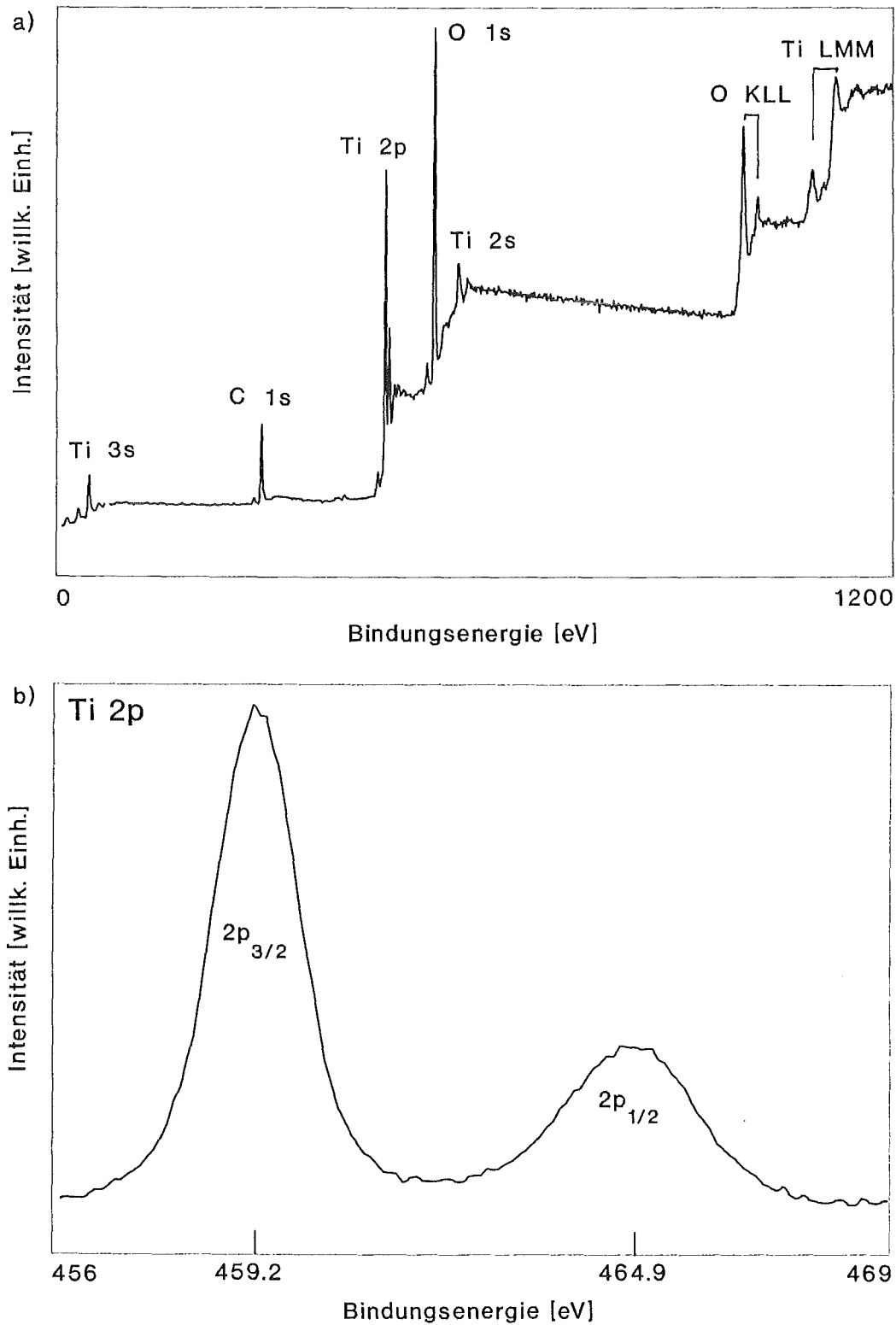


Abb. 2.4: XPS-Spektren von  $\text{TiO}_2$  (Al  $K\alpha$ -Anregung),  
 a) Übersichtsspektrum, b)  $\text{Ti}2p$ -Elementfeld.

Die in Abb. 2.4a sichtbaren Photo- und Auger-Linien sind dem Titan und Sauerstoff zuzuordnen. Die unterschiedlichen Intensitäten werden durch die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation sowohl eines Elements als auch für

vergleichbare Zustände in unterschiedlichen Elementen hervorgerufen. Für alle Niveaus mit Ausnahme der s-Niveaus ( $l > 0$ ) sind die Linien aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei energetisch unterschiedliche Komponenten aufgespalten. Die beiden Zustände werden durch die Spinquantenzahl  $s$  und die Nebenquantenzahl  $l$  charakterisiert, wobei gilt:

$$(2.6) \quad j = l \pm s$$

Der Gesamtdrehimpuls  $j$  wird als Index zur Bezeichnung der Übergänge benutzt, z. B.  $Ti\ 2p_{3/2}$ ,  $Ti\ 2p_{1/2}$ . Die relativen Intensitäten der Dubletts werden nach der Formel

$$(2.7) \quad \frac{I_1}{I_2} = \frac{2j_1 + 1}{2j_2 + 1}$$

bestimmt, da jedes Niveau  $2j+1$ -fach entartet ist. Das XPS-Spektrum der  $Ti\ 2p$ -Linien ist in Abb. 2.4b gezeigt. Die experimentell bestimmten Halbwertsbreiten setzen sich aus der Energieunschärfe der anregenden Röntgenstrahlung, aus der natürlichen Linienbreite der Elektronenniveaus und aus der Auflösung des Spektrometers zusammen. Für ungestörte Photoelektronenübergänge liegen experimentell bestimmte Halbwertsbreiten zwischen ein und zwei Elektronenvolt. Da in der Photoelektronenspektroskopie häufig chemische Informationen aus Linienverschiebungen im Bereich zwischen 1-2 eV bestimmt werden sollen, wird aufgrund ihrer geringen natürlichen Halbwertsbreite bevorzugt die Mg-Anode eingesetzt. Zur Unterscheidung zwischen Photo- und Auger-Linien werden dann Vergleichsmessungen mit der Al-Anode durchgeführt (s. Kap. 2.3.1.1).

Der in den XPS-Spektren vorhandene und langsam zu niedrigen kinetischen Energien hin ansteigende Untergrund stammt sowohl von Elektronen aus einer Anregung durch die unvollständig abgeschirmte kontinuierliche Bremsstrahlung der Röntgenquelle als auch von Photo- und Auger-Elektronen, die in tieferen Schichten emittiert wurden und auf dem Weg von ihrem Entstehungsort zum Analysator einen Teil ihrer kinetischen Energie durch inelastische Stöße mit Proben- oder Restgasatomen verlieren. Diese Sekundärelektronen bestimmen hauptsächlich den Untergrundsverlauf und dessen Intensität im Bereich niedriger kinetischer Energien. Tritt ein Photopeak im Spektrum auf, können vermehrt Elektronen durch inelastische Streuung Energie verlieren. Dies führt zu einem stufenförmigen Anstieg des Untergrundes zu niedrigeren kinetischen Energien hin, da der Untergrund an einer bestimmten Stelle des Spektrums von der integralen Elektronenintensität unterhalb dieser Stelle abhängt. Ein Korrekturverfahren auf diesen Untergrundsverlauf wurde von Shirley [SHI 72] angegeben. Neben diesem stufenförmigen Untergrund muß noch ein kontinuierlich verlaufender Untergrundsbeitrag berücksichtigt werden, der durch die

Anregung der Probe mit dem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum der Röntgenröhre zustande kommt. In Abb. 2.5 sind die diskutierten Beiträge zum Untergrund schematisch dargestellt.

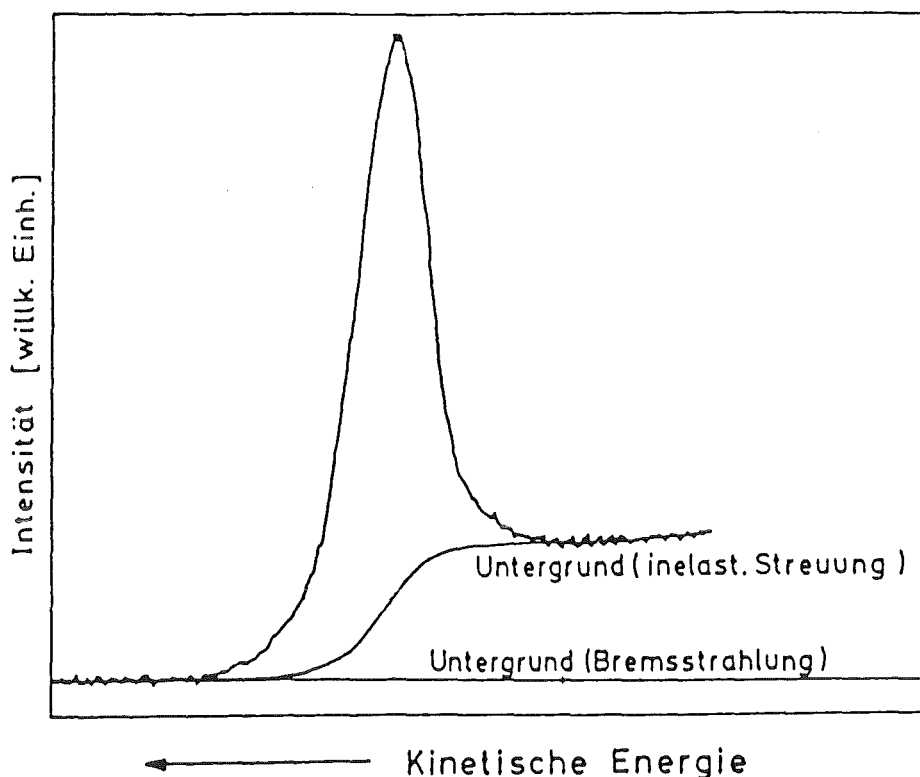


Abb. 2.5: XPS-Spektrum eines Photoelektronenübergangs mit dem Verlauf der Untergrundsbeiträge.

In den XPS-Spektren treten außer den Photo- und Auger-Linien weitere Strukturen auf, die teils durch die experimentelle Methode, teils durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Probenelemente verursacht werden. Da ihr Auftreten meist die nachgewiesenen Intensitäten der Photolinien beeinflusst, müssen sie bei der quantitativen Auswertung der Spektren berücksichtigt werden.

#### - Röntgensatelliten

Wenn, wie im vorliegenden Fall, die zur Anregung benutzte Röntgen-Quelle nicht monochromatisiert ist, entstehen Photo- und Auger-Elektronen durch Absorption von Quanten aus dem gesamten, von der Röntgenröhre emittierten Spektrum. Außer den beiden intensivsten, nicht aufgelösten Röntgenlinien  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  treten noch Röntgenlinien höherer Energie, aber geringerer Intensität auf. Neben den schwachen Übergängen aus höheren Schalen ( $K\beta$ ) handelt es sich dabei um Übergänge im mehrfach ionisierten Atom ( $K\alpha_{3,4}$ ). Die letzteren führen im Spektrum zu intensitätsschwächeren Peaks (5-10 % von  $K\alpha_{1,2}$ ) bei höherer kinetischer Energie.



Neben diesen apparativ bedingten Satellitenpeaks beobachtet man weitere Satelliten in Form von probenmaterialabhängigen Energieverlustpeaks auf der Seite geringerer kinetischer Energie einer Photolinie. Diese sind im einzelnen:

#### - Shake-up-Linien

Durch Emission eines Elektrons aus einem Atom entsteht eine plötzliche Störung des Coulomb-Potentials am Ort der Valenzelektronen, wodurch diese in diskrete, unbesetzte Energieniveaus angehoben werden können [CAR 75]. Dadurch ergibt sich eine Verringerung der kinetischen Energie der Photoelektronen, und es erscheint im Spektrum ein Satellitenpeak bei einer um den für diesen Übergang benötigten Energiebetrag geringeren kinetischen Energie. Die Distanz zur entsprechenden Photolinie beträgt etwa 5 bis 10 eV. Die Wahrscheinlichkeit für solche Prozesse ist abhängig von der Valenzbandstruktur. Für organische Verbindungen und Verbindungen von Übergangs- und Seltenerdmetallen werden häufig Shake-up-Satelliten registriert, deren Auswertung z. B. Aufschlüsse über die elektronische Struktur und Geometrie von Komplexen geben kann. Da der Anteil der Intensität der Shake-up-Satelliten bei der Intensität der Photolinie fehlt, muß sie bei Konzentrationsbestimmungen berücksichtigt werden.

In metallischen Festkörpern existiert oft eine ganze Anzahl unbesetzter, nahe benachbarter Einelektronenniveaus oberhalb der Fermi-Energie, die für Shake-up-Prozesse zur Verfügung stehen [BRS 83]. In diesem Fall tritt im Spektrum statt eines wohldefinierten Satellitenpeaks ein Peak mit starker Asymmetrie zu niedrigeren kinetischen Energien hin auf.

#### - Shake-off-Prozesse

Bei diesen Prozessen werden Valenzelektronen ähnlich wie bei der Shake-up-Anregung, jedoch ins Kontinuum, angeregt. Die auftretenden Energieverluste sind daher nicht diskret und äußern sich im Spektrum als Schulter bzw. schwach ausgeprägte, sehr breite Satellitenstruktur, die sich in den Bereich der inelastisch gestreuten Elektronen erstreckt. Der analytische Wert von Shake-off-Prozessen ist gering, ihr Auftreten kann aber bei Konzentrationsbestimmungen zu Fehlern führen.

#### - Plasmonenverlustlinien

In leitenden Proben wie z. B. Si können durch Wechselwirkung der emittierten Elektronen mit dem Elektronengas Kollektivschwingungen angeregt werden. Die Schwingungen besitzen für den Festkörper spezifische Frequenzen und benötigen daher charakteristische Energiebeträge zur Anregung. Im XPS-Spektrum führt das auf der Seite geringerer kinetischer Energie zu Plasmonenverlustpeaks, deren Intensität bei der zugehörigen Photoelektronenlinie fehlt. Photoelektronen können mit abnehmender

Wahrscheinlichkeit mehrere Plasmonenverlustschwingungen anregen, so daß im Spektrum eine Folge von Verlustpeaks auftritt (Mehrfachplasmonen).

#### 2.3.1.4 Chemische Verschiebung

Eine unterschiedliche chemische Umgebung eines Elements verursacht eine Änderung der Ladungsverteilung und induziert dadurch eine Änderung in der Abschirmung der Elektronen in kernnahen Orbitalen. Diese Einflüsse führen zu einer Änderung der Energielagen der Photoelektronen gegenüber dem reinen Element [WRD 76]. Dieser als chemische Verschiebung bezeichnete Effekt ist bei gleichem Bindungspartner für einige Verbindungen proportional zur Oxidationsstufe des betreffenden Elements. Für Si-O-Verbindungen findet man einen Bindungsenergieunterschied von ca. 1 eV pro Oxidationsstufe des Siliciums [GRM 77]. Ähnliches gilt für Si-F-Verbindungen, wobei der Bindungsenergieunterschied ca. 1.15 eV pro Fluoratom beträgt [GLJ 81]. Die gemessenen Bindungsenergien zeigen meist einen deutlichen Trend, indem sie mit zunehmender Oxidationszahl oder, bei formal konstanter Oxidationszahl, mit zunehmender Elektronegativität der gebundenen Gruppen ansteigen. Neben dem Oxidationszustand des Elements und der Elektronegativität des Bindungspartners beeinflußt die Matrix, die durch die Kristallstruktur, die Dichte, die Polarität und die chemische Umgebung bestimmt wird [CAR 75], die Bindungsenergie. Der Zusammenhang zwischen der Pauling-Elektronegativität und der Bindungsenergie-Verschiebung wird in [BRP 86] am Beispiel von Si in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  nachgewiesen.

Mit der Photoelektronenspektroskopie können demnach nicht nur Elemente mit einer Ordnungszahl  $> 2$  nachgewiesen werden, sondern darüber hinaus auch Informationen über ihren Bindungszustand erhalten werden.

Auch Auger-Übergänge werden in analoger Weise durch die chemische Umgebung des emittierenden Elements energetisch beeinflußt. Allerdings ist die Größe der chemischen Verschiebung wegen der Beteiligung weiterer Elektronenzustände im allgemeinen verschieden von derjenigen der entsprechenden Photolinie. Durch Einführung des Auger-Parameters  $\alpha$  [WAG 79] wurde eine Beziehung zwischen den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von Photoelektronen- und röntgenstrahlangelegten Auger-Linien hergestellt.  $\alpha$  wird aus der Differenz der kinetischen Energie eines ausgewählten Auger-Übergangs  $E_k(\text{XYZ})$  und eines Photoelektrons  $E_k(\text{X})$  gebildet, für die die jeweils primäre Ionisation im gleichen Orbital erfolgt sein muß.

$$(2.8) \quad \alpha = E_k(\text{XYZ}) - E_k(\text{X})$$

$$(2.9) \quad \alpha = E_k(\text{XYZ}) - [h\nu - E_B(\text{X})]$$

Der Auger-Parameter  $\alpha$  hängt noch von der Anregungsenergie  $h\nu$  ab. Er wurde später in den modifizierten Auger-Parameter  $\alpha'$  (nachfolgend kurz als Auger-Parameter bezeichnet) umdefiniert (mit  $\alpha' = \alpha + h\nu$ ):

$$(2.10) \quad \alpha' = E_k(\text{XYZ}) + E_B(\text{X})$$

Der Vorteil hierbei ist, daß  $\alpha'$  unabhängig von einer eventuellen Aufladung der Proben ist, da eine Aufladung Photoelektronenlinien zu höheren Bindungsenergien und Auger-Linien zu niedrigeren kinetischen Energien hin verschiebt. Die Aufladungsverschiebungen sind entgegengesetzt und dem Betrag nach gleich. Die chemischen Verschiebungen dagegen addieren sich, da sie in dieselbe Richtung erfolgen. Daher reagiert der Auger-Parameter  $\alpha'$  auf chemische Verschiebungen im allgemeinen empfindlicher als die Photolinien allein. Zur Zuordnung entsprechender chemischer Spezies anhand gemessener Auger-Parameter werden in einem Diagramm die kinetischen Energien der Auger-Übergänge gegen die Bindungsenergie der entsprechenden Photoelektronenlinien aufgetragen. Die Auger-Parameter  $\alpha'$  gruppieren sich dann um eine jeweils für die Spezies charakteristische Diagonale des Diagramms, so daß Zuordnungen für unbekannte Spezies durch Vergleiche mit den  $\alpha'$ -Werten bekannter Spezies erfolgen können.

#### 2.3.1.5 Informationstiefe

Die anregende Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung dringt erheblich tiefer in das Probenmaterial ein, als es der Reichweite der erzeugten Photo- oder Auger-Elektronen entspricht, die bereits nach wenigen Nanometern durch inelastische Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial einen Energieverlust erleiden. Die Probe können demnach nur diejenigen Elektronen verlassen, die aus den oberen Atomlagen des Probenmaterials stammen. Als mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (IMFP, Inelastic Mean Free Path) wird diejenige Entfernung vom Entstehungsort bezeichnet, nach dem der Anteil der Elektronen, die noch ihre ursprüngliche kinetische Energie besitzen, auf  $e^{-1}$  abgefallen ist. Sie ist von der kinetischen Energie der emittierten Sekundärelektronen und der chemischen bzw. physikalischen Struktur der Probe abhängig. Dieser Umstand erschwert die Übertragbarkeit von IMFP's zwischen verschiedenen Proben. Neben den in der Literatur beschriebenen experimentellen Daten [HRF 76] und den an sie angepaßten Funktionen [SED 79] zur Interpolation von IMFP's sind auch eine Reihe von theoretischen Ansätzen bekannt [PEN 76, POW 76, SZL 81]. Die  $\lambda$ -Werte in elementaren Festkörpern liegen für den Energiebereich von 100-1500 eV zwischen einem halben und zwei Nanometern. Die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie ist in Abb. 2.6 gezeigt. Es wird eine  $E_k\gamma$ -Abhängigkeit diskutiert. Seah und Dench [SED 79] geben  $\gamma$  mit 0.5 für Energien größer als 200 eV an, wohingegen Penn [PEN 76] unterschiedliche Werte bis zu 0.75 angibt. In der vorliegenden Arbeit wurde

das Verfahren von Penn [PEN 76] zur Berechnung der mittleren freien Weglängen benutzt, da hiernach zwischen Elementen und Verbindungen unterschieden wird.

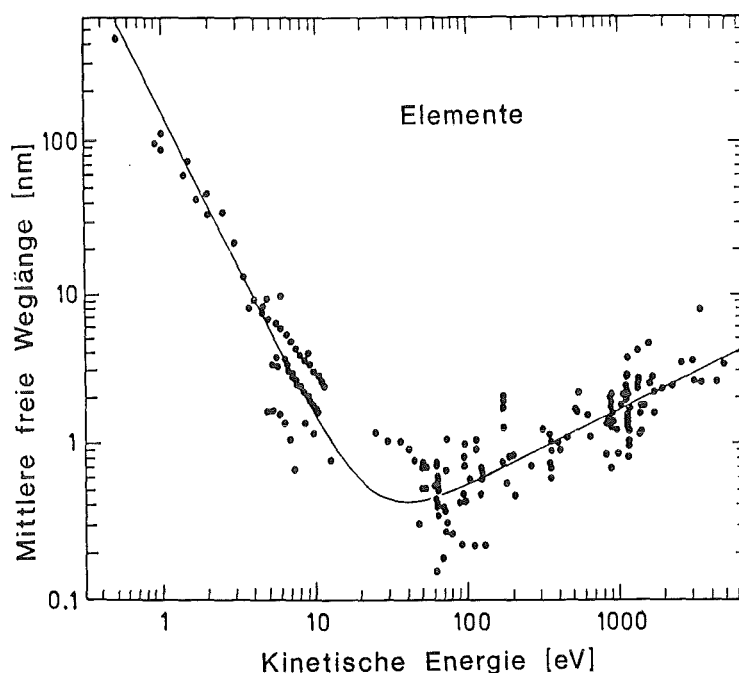


Abb. 2.6: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen in elementaren Festkörpern nach [SED 79].

Das Dreifache der mittleren freien Weglänge wird als Informationstiefe definiert. Aus diesem Bereich stammen 95 % der nachgewiesenen Gesamtintensität. Aufgrund der relativ großen Eindringtiefe der anregenden Röntgenstrahlung von einigen Mikrometern kann die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen über den Bereich der Informationstiefe als konstant angenommen werden. Die Wahrscheinlichkeit einer inelastischen Streuung nimmt mit wachsender Entfernung vom Ort der Emission zu. Die Signalintensität in Abhängigkeit vom Entstehungsort (Emission senkrecht zur Probenoberfläche) ergibt sich folgendermaßen:

$$(2.11) \quad I(z) = I_0 \exp(-z/[\lambda(E_k)])$$

mit

$I(z)$ : Intensität der Elektronen in Abhängigkeit von der Entfernung vom Entstehungsort

$I_0$ : Intensität ohne Schwächung

$z$ : Abstand zwischen Entstehungsort der Elektronen und der Probenoberfläche

$\lambda(E_k)$ : Energieabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper

Treten die Elektronen mit einer Neigung  $\alpha$  zur Probennormalen aus, so ändert sich die Informationstiefe zu  $3 \lambda \cos \alpha$ . Die Austrittstiefe der Elektronen ändert sich nicht, wogegen die Informationstiefe vermindert wird (s. Abb. 2.7).

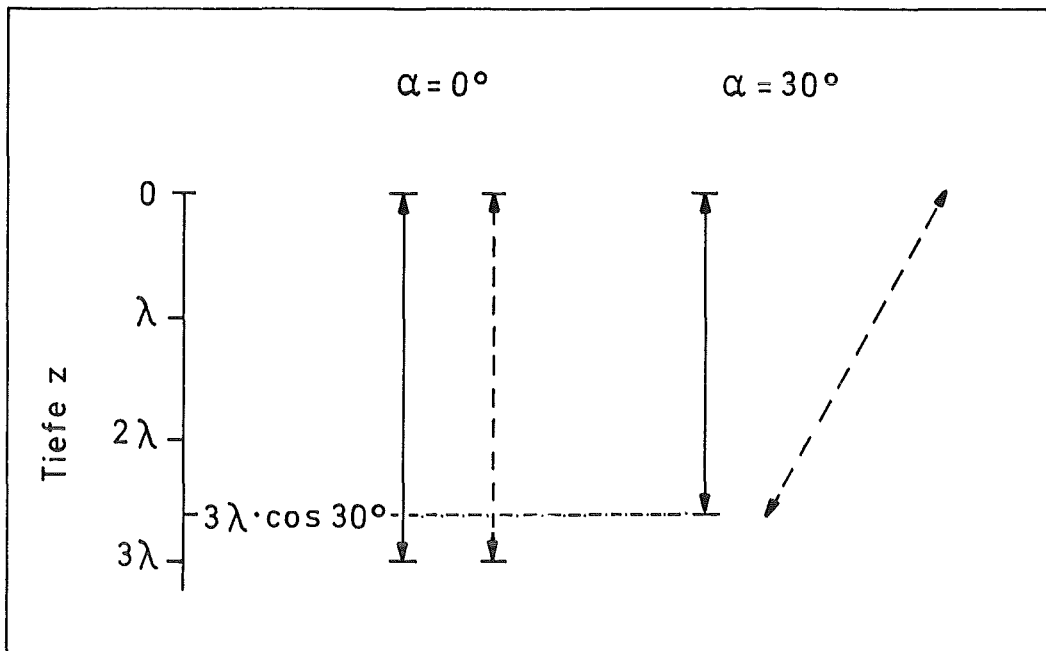


Abb. 2.7: Darstellung der Austrittstiefe ( $3\lambda$ ) und Informationstiefe ( $3\lambda \cos \alpha$ ) von Photoelektronen für zwei verschiedene Emissionswinkel  $\alpha$ .

Die Gleichung (2.11) ändert sich entsprechend:

$$(2.12) \quad I(z, \alpha) = I_0 \exp(-z/[\lambda(E_k) \cos \alpha]).$$

Bei einem Emissionswinkel von  $80^\circ$  beschränkt sich die Informationstiefe auf 2-3 Monolagen, dagegen beträgt sie 8-10 Monolagen bei einem Emissionswinkel von  $0^\circ$  [FAD 84].

### 2.3.1.6 Quantifizierung

Sollen die Konzentrationen der in der oberflächennahen Schicht vorhandenen Elemente aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden, dann müssen eine Reihe von Parametern berücksichtigt werden [SEA 80, SEA 83, RMM 76, WAG 77, EEH 82]. Die Intensität einer Photoelektronenlinie des Elementes A ergibt sich zu:

$$(2.13) \quad I_A = K N \lambda_A(E_k) T(E_k) \sigma_A L_A(\gamma) D(E_k)$$

mit

- $I_A$  Intensität der Photoelektronen des Elementes A
- $K$  Spektrometer-Konstante, zusammengesetzt aus bestrahlter Probenfläche, Röntgenfluß und vom Analysator erfaßter Raumwinkel
- $N$  Anzahl der Atome des Elementes A pro Volumeneinheit
- $\lambda_A(E_k)$  Energieabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen der zur Quantifizierung genutzten Photolinie in der Probe
- $T(E_k)$  Energieabhängige Transmissionsfunktion des Analysators
- $\sigma_A$  Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation
- $L_A(\gamma)$  Asymmetriefunktion der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoemission
- $D(E_k)$  Detektoreffizienz.

Die Asymmetriefunktion der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoemission läßt sich nach [RMM 76] wie folgt ausdrücken:

$$(2.14) \quad L_A(\gamma) = 1 + 0.5 \beta (1.5 \sin^2 \gamma - 1)$$

mit  $\beta$  als Asymmetrieparameter, der von der Anregungsenergie und der Unterschale, in der die Photoionisation eintritt, abhängig ist.  $\gamma$  ist der Winkel zwischen der Einfallrichtung der anregenden Strahlung und der Austrittsrichtung der Photoelektronen zum Analysator. Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Gerät wird vom Hersteller  $\gamma$  mit 48 Grad angegeben.  $\beta$  ist für jede Unterschale mit Ausnahme der s-Elektronen eines Elements verschieden. Für s-Elektronen ist  $\beta = 2$ , so daß die Asymmetriefunktion  $L_A(\gamma)$  für alle s-Elektronen gleich ist.

Die Transmission des Analysators hängt mit der kinetischen Energie über ein exponentielles Gesetz  $T \sim E_k^N$  zusammen, wobei N je nach Analysatortyp und dessen Betriebsweise zwischen -0.5 und -1 [MOE 86] variiert. Der Hersteller des in dieser Arbeit verwendeten Geräts gibt N mit -0.5 an [VGE].

Einige der für die Quantifizierung wichtigen Parameter, wie Röntgenfluß, Transmission und bestrahlte Probenfläche, sind schwer zugänglich. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch umgehen, wenn man die Intensitätsverhältnisse der Komponenten bestimmt, z. B. Si 2p-Peak von SiO<sub>2</sub> zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, weil dadurch vom chemischen Bindungszustand unabhängige Parameter herausfallen.

### 2.3.1.7 Winkelabhängige XPS-Messungen

Informationen zum Deckschichtaufbau aus XPS-Messungen erhält man, wenn man die Intensität eines Photopeaks in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\alpha$  bestimmt. Aus den im vorangegangenen Kapitel genannten Gründen werden meist Intensitätsverhältnisse zweier Photopeaks in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\alpha$  gebildet [FAD 84]. Bei bekannten mittleren freien Weglängen kann die Dicke einer Schichtstruktur durch ein Regressionsverfahren ermittelt werden. Die meist experimentell nicht bekannten mittleren freien Weglängen lassen sich bei bekannter Schichtdicke bestimmen [JEN 84]. Auch sind durch winkelabhängige Messungen Informationen über die Schichtfolge zugänglich. Im folgenden wird zuerst qualitativ der Verlauf von Intensitäten idealisierter Strukturen in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\alpha$  gezeigt (vgl. Abb. 2.8 aus [KAU 88]).

Während bei einem homogenen, einkomponentigen Substrat S die Intensität der Photolinien bei allen Emissionswinkeln  $\alpha$  konstant bleibt (Abb. 2.8a), nimmt die Substratintensität bei einer darüberliegenden Deckschicht C ab, die Intensität der Deckschicht C hingegen zu. Eine Unterscheidung, ob zwei verschiedene Komponenten (z. B. Substrat und Substrat-Oxid) homogen durchmischt oder als separate Schichten

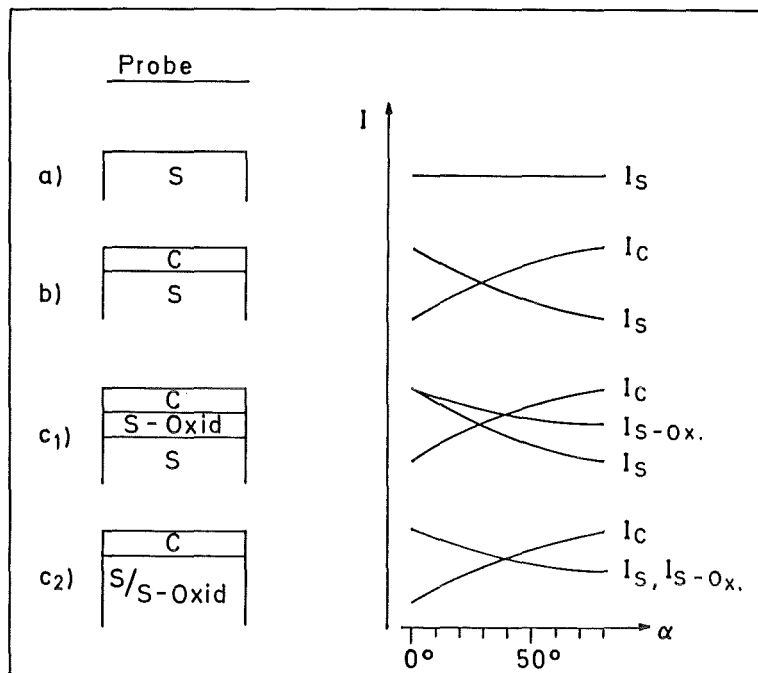


Abb. 2.8: Qualitativer Intensitätsverlauf schichtspezifischer Photolinien in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\alpha$  für:

- ein einkomponentiges homogenes Substrat S
- ein einkomponentiges homogenes Substrat S mit einer gleichmäßigen, wenige nm starken Kontaminationsschicht C
- Vergleich zweier Proben mit einer dünnen Kontaminations-Deckschicht C, wobei die darunterliegenden Komponenten Substrat S und Substrat-Oxid S-OX zum einen geschichtet (c<sub>1</sub>) und zum anderen homogen durchgemischt (c<sub>2</sub>) vorliegen.

vorliegen, kann mit winkelabhängigen XPS-Messungen getroffen werden (Abb. 2.8c). Modifiziert man die Gl. (2.13) für die Intensitäten von Komponenten der Dreischichtenprobe Kontamination/Substrat-Oxid/Substrat, so erhält man für eine für die Kontaminationsschicht C spezifische Photolinie:

$$(2.15) \quad I_C = K N_C \sigma_C \lambda_C(E_C) T(E_C) L_C(\gamma) [1 - \exp(-d_C/\lambda_C \cos \alpha)]$$

$d_C$  gibt die Dicke der Kontaminationsschicht C an.

Wertet man für die Oxidschicht und das Substrat dieselbe Photolinie eines Elements aus, so gilt für die Intensität dieser Linie in der Substrat-Oxid-Schicht:

$$(2.16) \quad I_{S-OX} = K N_{S-OX} \sigma_S \lambda_{S-OX}(E_{S-OX}) T(E_{S-OX}) L_S(\gamma) \exp(-d_C/\lambda_C \cos \alpha) [1 - \exp(-d_{S-OX}/\lambda_{S-OX} \cos \alpha)],$$

wobei  $d_{S-OX}$  die Dicke der Oxidschicht angibt.

Für die Intensität der Linie im Substrat S gilt:

$$(2.17) \quad I_S = K N_S \sigma_S \lambda_S(E_S) T(E_S) L_S(\gamma) \exp(-d_C/\lambda_C \cos \alpha) \exp(-d_{S-OX}/\lambda_{S-OX} \cos \alpha).$$

Wird nun das  $I_{S-OX}/I_S$ -Intensitätsverhältnis gebildet, erhält man:

$$(2.18) \quad \frac{I_{S-OX}}{I_S} = \frac{N_{S-OX} \lambda_{S-OX}(E_{S-OX}) [1 - \exp(-d_{S-OX}/\lambda_{S-OX} \cos \alpha)]}{N_S \lambda_S(E_S) \exp(-d_{S-OX}/\lambda_{S-OX} \cos \alpha)}$$

Die Gl. (2.18) ist gegenüber den Ausdrücken für die Substrat- bzw. die Oxidschichtintensität wesentlich einfacher, da sich durch die Verhältnisbildung der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt, die Asymmetriefunktion und die Transmission herauskürzen, wenn die gleichen Photolinien für das Substrat und die Oxidschicht ausgewertet werden. Nach Bildung des Verhältnisses aus Atomdichten und mittleren freien Weglängen läßt sich somit die Oxidschichtdicke bestimmen. Meist sind allerdings weder die Atomdichten noch die mittleren freien Weglängen genau genug bekannt, so daß sich daraus ein großer systematischer Fehler ergibt. Daher werden in der Praxis die Intensitätsverhältnisse bei mehreren Emissionswinkeln gebildet und mittels eines Regressionsverfahrens die reduzierte Schichtdicke  $x = d/\lambda$  bestimmt. Die Oxidschichtdicke wird dann durch Einsetzen eines experimentellen oder eines berechneten  $\lambda$ -Wertes ermittelt.

### 2.3.2. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die meisten für die XPS geschilderten Zusammenhänge bestehen auch für die AES. Dies gilt für die mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen, die Informationstiefe und die chemische Verschiebung, aber nicht für die Satellitenstrukturen. Nachfolgend soll daher nur auf die Unterschiede zwischen den beiden Techniken eingegangen werden. Grundlegende Abhandlungen über die AES sowie experimentelle Parameter, Daten und elementspezifische Spektren finden sich z. B. in [HOF 83] und [DDP 78].

Die Primärelektronen ionisieren Atome in inneren Orbitalen, wodurch als Relaxationsprozeß analog zur Anregung mit Röntgenstrahlen die Emission von Auger-Elektronen ausgelöst wird. Aufgrund der Fokussierbarkeit der Primärelektronen können laterale Auflösungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich erzielt werden. Durch die Primärelektronenströme, die üblicherweise bei  $0.5\text{-}1\ \mu\text{A}$  liegen, können bei nicht leitenden Proben Aufladungsverschiebungen der Auger-Linien von mehreren hundert eV auftreten.

Wegen des hohen Untergrundes durch gestreute Primärelektronen und der damit verglichen geringen Intensität der Auger-Signale werden die AES-Spektren häufig nicht direkt (impulsgezählt), sondern in differenzierter Form mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers aufgenommen. Der kontinuierlich durchgeführten Analysatorspannung wird hierbei eine hochfrequente Wechselspannung aufmoduliert, welche zu einer Modulation des Signals führt. Die Amplitude des Detektorsignals zeigt dann nur noch die Änderungen der gemessenen Intensität an, die im Bereich des langsam veränderlichen Untergrundes gering, bei definierten Auger-Linien dagegen groß sind. Auch eine numerische Differentiation der Auger-Signale ist möglich. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.9 das



AES-Spektrum von  $\text{TiO}_2$  in impulsgezählter (a) und in differenzierter (b) Form dargestellt.

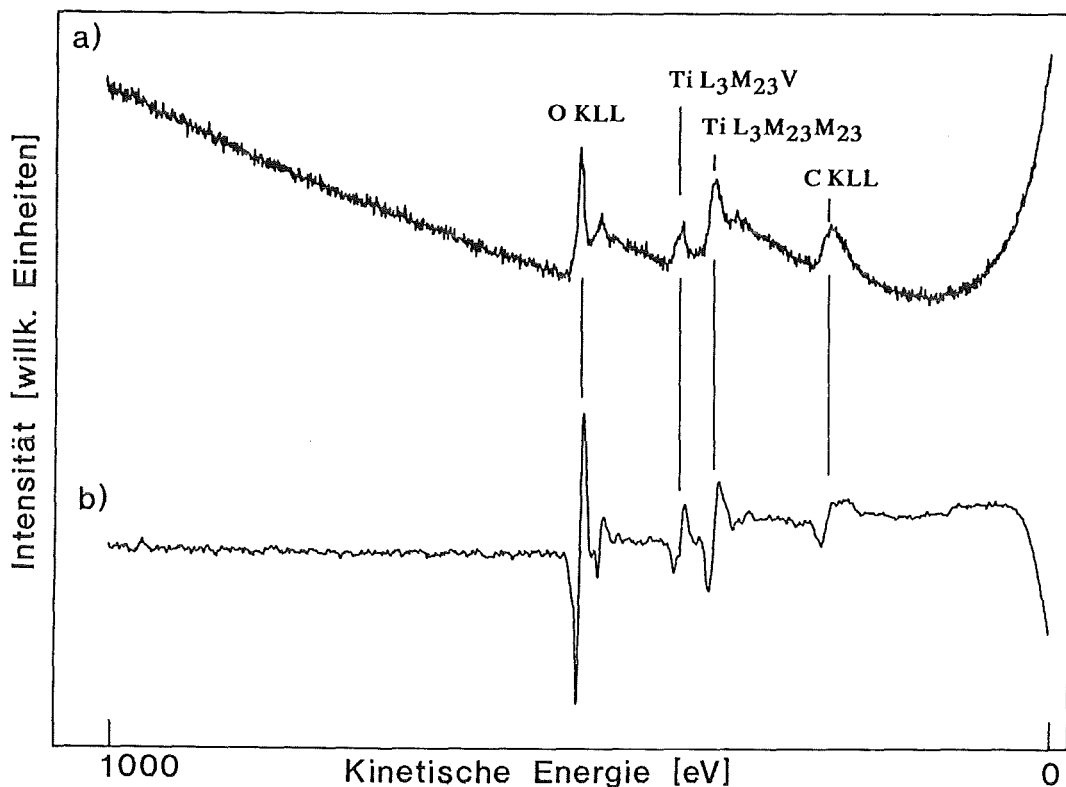


Abb. 2.9: AES-Spektrum von  $\text{TiO}_2$  in impulsgezählter (a) und in differenzierter (b) Form.

Die Auger-Linien weisen im Gegensatz zu den Photolinien eine größere Halbwertsbreite auf. Diese ist durch folgende Punkte bedingt: a) an einem Auger-Übergang sind 3 Niveaus beteiligt, daher gehen alle Energieunschärfen in das Meßsignal mit ein, b) ein Meßsignal besteht häufig aus mehreren nicht aufgelösten Auger-Übergängen, c) durch Verwendung des CRR-Modus (CRR = constant retard ratio) (s. Kap. 3.1, Sektorfeldanalysator) werden die AES-Spektren mit einer schlechteren Auflösung aufgenommen als die XPS-Spektren, für die die Auflösung durch Verwendung des CAE-Modus (CAE = constant analyser energy) über den gesamten Energiebereich konstant ist.

Chemische Verschiebungen lassen sich in den AES-Spektren aufgrund der großen Linienbreite oft nur an geänderten Feinstrukturen der Linien erkennen. Niederenergetische Auger-Übergänge zeigen bei einer Beteiligung des Valenzbandes größere Verschiebungen [HOF 79]. So liegt z. B. der Si-LVV-Übergang im elementaren Si bei 92 eV,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 78 eV und im  $\text{SiO}_2$  bei 76 eV.

Die Intensität einer differenzierten Auger-Linie ist der Höhendifferenz zwischen Peak-Minimum und Peak-Maximum proportional. Diese Größe wird daher im allgemeinen als Intensitätsmaß benutzt. Doch ist eine Quantifizierung mit diesen Peak-zu-

Peak-Höhen schwierig, da eine Verbreiterung der impulsgezählten Linie ebenfalls zu einer Verbreiterung im differenziert aufgenommenen Modus führt und somit eine Abnahme der Peak-zu-Peak-Höhe zur Folge hat. Damit wird eine Abnahme der Intensität vorgetäuscht, die zu Fehlern bei der Quantifizierung führt.

#### 2.4 Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)

Beim Beschuß einer Probe mit Ionen, deren Energie im Bereich von 100 eV-5 keV liegt, werden durch Impulsübertragung Teilchen von der Probenoberfläche abgetragen [BEH 81]. Die Mechanismen dieses Sputterprozesses, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sind in [BEW 83] beschrieben. Neben dem Einsatz zum Materialabtrag bei der Aufnahme von Tiefenprofilen (s. Kap. 2.5) besteht eine Möglichkeit, sich diesen Prozeß oberflächenanalytisch zunutze zu machen, indem die Sekundärteilchen mit einem Massenspektrometer analysiert werden. Die Austrittstiefe der Sekundärteilchen ist von der übertragenen Energie, d.h. indirekt von der Energie der Primärionen, abhängig und in der Regel nicht größer als 0.6 nm, ca. zwei Monolagen. Emittiert werden neutrale Sekundärteilchen sowie positiv und negativ geladene Sekundärionen. Analysiert man die Ionen, so heißt die Methode Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Detektiert man dagegen die Neutralteilchen, z. B. nach einer gezielten Nachionisation außerhalb der Probe, so bezeichnet man dies als Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS). Durch den Sputterprozeß werden hauptsächlich Neutralteilchen emittiert. Der Anteil der positiven Sekundärionen im Gesamtfluß beträgt wenige Prozent, der der negativen ist mit etwa 0.1 % noch geringer. Die Auftrennung der unterschiedlichen Massen erfolgt in einem Quadrupol-Massenanalysator; der Nachweis der Ionen erfolgt in einem Sekundärelektronen-Vervielfacher. Wird der Quadrupol-Massenanalysator so gepolt, daß nur positiv geladene Ionen nachgewiesen werden, bezeichnet man die Betriebsart kurz als SIMSp, im Falle negativer Ionen als SIMSn. Die Wahrscheinlichkeit, ob ein durch den Sputterprozeß angeregtes negativ oder positiv geladenes Teilchen die Probenoberfläche verläßt, hängt von der Elektronegativität des entsprechenden Elements ab. Elektropositive Elemente werden eher als Kationen emittiert, wohingegen elektronegative Elemente bevorzugt als Anionen die Probenoberfläche verlassen. Insbesondere die Anwesenheit von elektronegativen Elementen übt einen entscheidenden Einfluß auf den sogenannten Matrixeffekt aus. Deshalb ist es schwierig oder oft unmöglich, SIMS als quantitatives Verfahren anzuwenden.

Der Massenabtrag kann über die Primärionenstromdichte kontrolliert werden. Wird mit sehr kleinen Stromdichten um etwa  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  gearbeitet, so liegt der Abtrag etwa im Bereich von 1 nm/h, d.h. die Lebensdauer der obersten Atomlage ist groß gegenüber der Meßzeit von wenigen Minuten. In diesem Fall spricht man von einer statischen Messung (sSIMS). Hierbei handelt es sich um eine fast zerstörungsfreie

Messung, die die Zusammensetzung der obersten Monolagen wiedergibt. Werden höhere Stromdichten gewählt, so wird deutlich mehr Probenmaterial abgetragen. Bei kontinuierlicher Messung kann mit diesem dynamischen Verfahren (dSIMS) ein Tiefenprofil aufgenommen werden. Bei einer Primärionenstromdichte von  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  kann so ein Schichtabtrag von ungefähr  $1 \mu\text{m}/\text{h}$  erreicht werden. Bei diesen hohen Stromdichten kann es zu einer Durchmischung von Schichten kommen, so daß evtl. nur die Summe der Information aus mehreren Schichten gemessen wird.

Unter den emittierten Sekundärteilchen befinden sich je nach Probenstromdichte und Probenart auch größere Molekülbruchstücke. Diese stammen nahezu ausschließlich aus der momentan obersten Atomlage. Rückschlüsse auf die im Festkörper vorliegenden Verbindungen können anhand dieser Bruchstücke allerdings nicht ohne weiteres gezogen werden. Wird ein Bruchstück aus zwei oder mehreren Elementen gefunden, so ist dies zwar ein deutlicher Hinweis darauf, daß diese auch im Festkörper nebeneinander vorliegen; auf die Art ihrer Bindung im Festkörper (zum Beispiel kovalente Bindung oder Coulombkräfte) kann aber nicht geschlossen werden. Eine Rekombination der Teilchen nach der Emission in einem Bereich von bis zu ca. einem Nanometer oberhalb der Probenoberfläche ist denkbar.

Die Vorteile von SIMS sind die hohe Empfindlichkeit bis in den ppm-Bereich, was einem Bruchteil einer Monolage entspricht, und die Möglichkeit, Wasserstoff direkt nachzuweisen.

## 2.5 Tiefenprofilanalyse

Durch Kombination eines massenabtragenden Verfahrens mit einer Oberflächenanalysemethode können Informationen über die Probenzusammensetzung auch unterhalb der Informationstiefe erhalten werden. Die am häufigsten eingesetzte Methode des Massenabtrages ist das Sputtern (auch Ionenätzen oder Trockenätzen) mittels Edelgasionen aus einer rasterbaren Ionenkanone bzw. einer Ionenkanone mit homogenem Strahlprofil. Zur Bestimmung der Zusammensetzung eignen sich prinzipiell neben XPS- und AES-Tiefenprofilen auch SIMS/SNMS-Messungen. AES-Tiefenprofile bieten den Vorteil, daß aufgrund der Fokussierbarkeit des anregenden Elektronenstrahls eine hohe laterale Auflösung erreicht wird, so daß bei AES das analysierte Gebiet im Zentrum kleiner Sputterflecke positioniert werden kann. SIMS-Tiefenprofile haben allerdings neben der destruktiven Wirkung des Ionenstrahls bei dynamischem SIMS noch den Nachteil, daß im Randbereich der abgerasterten Fläche durch Anhäufen von abgesputtertem Material erhebliche Abweichungen in der Zusammensetzung auftreten können. Auch bei XPS-Tiefenprofilen treten aufgrund der relativ großen, vom Röntgenstrahl erfaßten Fläche ähnliche Probleme auf. Meist werden die Spektren unter kontinuierlichem Sputtern aufgenommen. Um nicht nur die Summe von Informationen aus verschiedenen Schichten zu erhalten, sollte der Massenabtrag während der

Spektrenaufnahme gering sein. Bei der XPS-Tiefenprofilanalyse sind in einigen Fällen Informationen über den chemischen Zustand der Komponenten auch in größeren Tiefen zu erhalten. Eine Diskussion der Probleme bei der Bestimmung von Grenzflächen und damit der Abgrenzung von Schichten gegeneinander sowie der genauen Festlegung von Schichtdicken sind u. a. in [KAU 85] zu finden.

Die Sputtertiefe  $z$  kann wie folgt bestimmt werden [KAU 85]:

$$(2.19) \quad z(t) = \frac{j_p Y M t}{N_A e_0 \rho}$$

Es bedeuten hierin:

$j_p$	= Primärionenstromdichte	[A/cm <sup>2</sup> ]
$Y$	= Sputterkoeffizient	
$M$	= Molekulargewicht des Substrats	[g/mol]
$t$	= Sputterzeit	[sec]
$N_A$	= Avogadro-Zahl	[mol <sup>-1</sup> ]
$e_0$	= Elementarladung	[Coulomb]
$\rho$	= Dichte des Substrats	[g/cm <sup>-3</sup> ]

Bei allen Verfahren, die einen ionengestützten Massenabtrag benutzen, muß berücksichtigt werden, daß in der Regel durch den Ionenbeschuß destruktive Effekte in oberflächennahen Bereichen der Probe auftreten, die eine geänderte Zusammensetzung der analysierten Schicht vortäuschen können. Hierzu zählt u.a. das präferentielle Sputtern, das zu einem erhöhten Abtrag einzelner Komponenten und damit zu einer Anreicherung anderer Komponenten führen kann. Weiterhin können durch Stoßimplantation oder das Aufbrechen chemischer Bindungen Änderungen in der Zusammensetzung und im chemischen Zustand der Oberflächenschicht hervorgerufen werden. Derartige Effekte müssen z. B. durch Untersuchungen an Referenzmaterialien kontrolliert und durch Wahl geeigneter Sputterbedingungen nach Möglichkeit minimiert werden.

Bei der Umrechnung der direkt bestimmten Zeitskala von Tiefenprofilen in eine Tiefenskala unter Verwendung der Gl. (2.19) treten einige Unsicherheiten auf. Zum einen sind bei längeren Messungen oftmals die Primärionenstromdichten nicht konstant. Zum anderen sind Parameter, die in die Bestimmung der Primärionenstromdichten eingehen, wie z. B. Größe der Sputterbereiche, Sputterkoeffizienten und Substratdichten, bei Proben mit nicht genau bekannter Struktur und Zusammensetzung häufig nur ungenau anzugeben. Oftmals wird daher auf die Angabe einer Tiefenskala verzichtet. Auch in der vorliegenden Arbeit werden im allgemeinen nur ungefähre Angaben über Tiefenbereiche gemacht und ansonsten die Zeitskala verwendet.

## 2.6 Restgasuntersuchungen (RGA)

Werden Materialien mit XPS oder AES untersucht, so können durch die Anregung Veränderungen an der Oberfläche oder im Festkörper induziert werden, wie z. B. eine Desorption von adsorbierten Spezies oder auch eine Zersetzung von empfindlichen Materialien (Polymere). Physisorbierte Spezies desorbieren im allgemeinen bereits beim Einbringen der Probe in das UHV des Spektrometers. Liegt der Dampfdruck eines Adsorbats in der Größenordnung des Basisdrucks der Analysenkammer ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$  mbar), so reicht bereits eine Temperaturerhöhung zur Desorption aus. Gasförmige Produkte entziehen sich der weiteren Analyse mit diesen Methoden. Sie können jedoch durch eine Restgasanalyse (RGA) nachgewiesen werden, bei der die Zusammensetzung des Gases im Probenraum massenspektrometrisch untersucht wird.

Die Ionisation der Restgasmoleküle erfolgt durch Elektronenstoß-Ionisation. Die Elektronenquelle befindet sich vor dem Quadrupol-Massenanalysator, in den die ionisierten Restgasmoleküle durch eine angelegte Spannung beschleunigt werden. In einem Sekundärelektronen-Vervielfacher werden die entsprechend ihren  $m/z$ - (Masse zu Ladung) Verhältnis getrennten Teilchen detektiert.

Das Hauptproblem bei der Analyse von organischen Materialien durch XPS ist die strahlungsinduzierte bzw. thermische Zersetzung dieser Proben. Die RGA liefert hierzu Informationen über gasförmige Eliminierungs- bzw. Zersetzungsprodukte, welche Rückschlüsse auf den Mechanismus der Zersetzung zulassen. Durch zeitabhängige RGA-Messungen kann unter Umständen zwischen einer röntgenstrahlinduzierten Zersetzung der Probe und der Desorption von Adsorbaten auf der Probenoberfläche unterschieden werden. Wird das Restgas gemessen während die Probe sich außerhalb des Röntgenstrahls in der Kammer befindet, dann sind die auftretenden Zählraten durch desorbierende Moleküle, wie z.B.  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  verursacht. Ist die Probe dagegen der Röntgenstrahlung ausgesetzt, so ist eine Unterscheidung zwischen Desorbaten und Fragmenten schwierig. Eine Interpretation des zeitabhängigen Kurvenverlaufs kann jedoch Hinweise geben. So wird z.B. durch die Erwärmung der Probe während der Bestrahlung die Desorption von Molekülen verstärkt, was zur Abnahme der desorbierenden Spezies auf der Probenoberfläche führt. Dieser Prozeß zeigt demnach einen Kurvenverlauf mit Maximum und anschließendem Abfall der Intensität. Ein geringer Intensitätsbeitrag durch Zersetzungsprodukte, wie z. B.  $H_2O$ ,  $CO$  und  $CO_2$ , ist jedoch nicht auszuschließen. Für deren Intensität ist ein über die Bestrahlungszeit konstanter Wert zu erwarten, da permanent neue Fragmente nachgebildet werden.

### 3. EXPERIMENTELLES

In diesem Kapitel wird zunächst das für den Großteil der Untersuchungen eingesetzte Elektronenspektrometer-System beschrieben und dessen für die vorliegende Arbeit relevanten Komponenten sowie die für die Messungen wichtigen Parameter kurz erläutert. Anschließend werden weitere eingesetzte Verfahren angegeben sowie Auswahl, Herstellung und Vorbehandlung der bei den verschiedenen Untersuchungen eingesetzten Proben dargestellt.

#### 3.1. Beschreibung des Oberflächenanalytik-Systems VG ESCALAB 5

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden in einem Multimethodengerät vom Typ ESCALAB 5 der Fa. Vacuum Generators (VG, East Grinstead, UK) durchgeführt. Das Gerät besteht aus 3 Komponenten (siehe Abb. 3.1):

- Analysenkammer
- Präparationskammer
- Probeneinlaßschleuse

In Präparations- und Analysenkammer herrscht ein Basisdruck von  $p < 10^{-10}$  mbar. Die UHV-Kammern werden durch getrennte Pumpsysteme, bestehend aus jeweils einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Liechtenstein) mit einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe, evakuiert. Darüber hinaus enthält jede Kammer eine Flüssigstickstoff-Kühlfalle und eine Titan-Sublimationspumpe, die das Vakuum zusätzlich um ca. zwei Größenordnungen verbessern. Die Röntgenröhre an der Analysenkammer wird mit einer Ionengetterpumpe differentiell gepumpt. Die Proben werden nach Fluten der Schleuse und anschließendem Evakuieren auf ein Vorvakuum von  $10^{-2}$  mbar innerhalb kurzer Zeit in die Apparatur eingeschleust. Die Vorvakua der Turbomolekularpumpen und der Probenschleuse werden durch Pirani-Meßfühler überwacht. Der Druck in den UHV-Kammern wird mit Bayard-Alpert-Ionisationsmanometern (iongauges) gemessen. Das gesamte System kann bei maximal  $250^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt werden.

Im folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit zur Probenanregung und zur Spektroskopie der Sekundärelektronen benutzten Komponenten beschrieben.

#### Röntgenröhre mit Doppelanode

Zur Probenanregung stehen wahlweise zwei Anoden zur Verfügung, die Photonen unterschiedlicher Energie (vgl. Kap. 2.3.1.1) liefern; Mg  $K\alpha$ : 1253.6 eV, Al  $K\alpha$ : 1486.6 eV. Eine maximale Röntgenröhren-Leistung von 600 W kann erreicht werden. Üblicherweise werden jedoch Leistungen von 100-200 W verwendet, um die Belastung

der Probe gering zu halten. Der Durchmesser der analysierten Probenoberfläche beträgt 7 bis 8 mm. Der Arbeitsabstand zwischen Röntgenröhre und Probe beträgt ca. 10 mm.

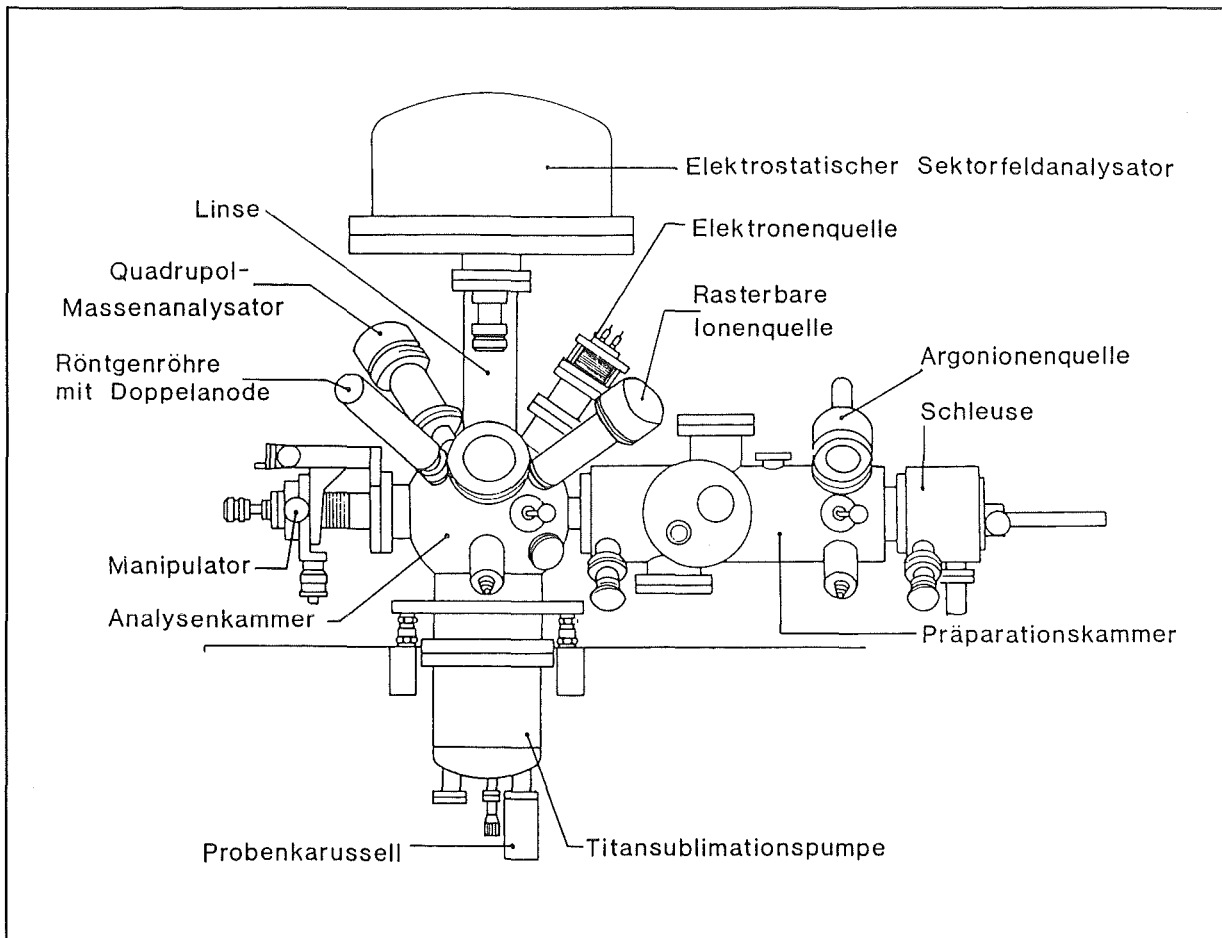


Abb. 3.1: Skizze der Außenansicht des ESCALAB 5.

### Elektronenkanone (LEG 100)

Die Auger-Elektronen-Emission wird durch Bestrahlung der Probe mit Elektronen im Energiebereich bis zu 10 keV und Strömen von bis zu mehreren  $\mu\text{A}$  angeregt. Der Elektronenstrahl, der über den zu analysierenden Bereich gerastert werden kann, kann bei geringem Primärstrom auf einen minimalen Durchmesser von  $< 1 \mu\text{m}$  fokussiert werden. Eine laterale Auflösung von  $1.3 \mu\text{m}$  wurde nachgewiesen. Die Abbildung der Probenoberfläche ist durch Nachweis der Rückstreuielektronen in einem Szintillator wie bei der Rasterelektronenmikroskopie möglich (physical imaging). Durch den Nachweis von elementspezifischen Auger-Elektronen, in Kombination mit einer punkweisen Rasterung des Elektronenstrahls über die Probenoberfläche, kann ein flächenhaftes Bild von einem oder mehreren in dieser Oberflächenschicht vorhandenen Elementen erzeugt werden (chemical imaging). Wird der anregende Elektronenstrahl nur entlang einer Linie über die Probe geführt, so kann die Elementverteilung entlang dieser Linie nachgewiesen werden.

### Rasterbare Argon-Ionenkanone (AG 61)

Die Argon-Ionenkanone dient zum Abtragen von Probenmaterial bei der Aufnahme von AES-Tiefenprofilen. Der Ionenstrahl kann auf einen minimalen Durchmesser von  $150\ \mu\text{m}$  fokussiert werden. Üblicherweise wird der Strahl über einen Bereich von  $1\text{--}4\ \text{mm}^2$  gerastert. Die maximale Energie der Ionen beträgt  $5\ \text{keV}$  bei einer max. Stromstärke von  $500\ \text{nA}$ .

### Penning-Ionenquelle

Mit der hier verwendeten Ionenquelle IQP 10/63 der Fa. Leybold, Köln, die ein homogenes Strahlprofil besitzt, läßt sich eine Probenoberfläche großflächig abtragen, so daß XPS-Tiefenprofile aufgenommen werden können. Als Sputtergas wird Argon verwendet. Die Beschleunigungsspannung kann stufenlos zwischen  $1$  und  $5\ \text{kV}$  eingeregelt werden und beeinflusst den Durchmesser des Strahls. Die verwendete Ionenstromdichte lag bei  $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei  $4\ \text{keV}$ . Die Ionenkanone ist an der Präparationskammer angebracht und dient außer zur Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen auch zum Reinigungssputtern von Proben.

### Szintillator

Der Szintillator mit Photomultiplier dient zum Nachweis inelastisch gestreuter Elektronen, die zur Bilderzeugung verwendet werden. Korreliert man den Ort des Strahls der Elektronenkanone mit der Intensität der Rückstreuelektronen, z. B. durch Synchronisation mit dem Elektronenstrahl eines Fernsehschirms, so erhält man aus den jeweiligen Intensitäten der Rückstreuelektronen eine Abbildung der Probenoberfläche.

### Manipulator

Die Proben können mit Hilfe eines hochpräzisen Manipulators exakt positioniert werden. Die Einstellung einer bestimmten Position wird durch drei Mikrometerschrauben in x-, y- und z-Richtung festgelegt. Zudem ist für winkelabhängige Messungen eine Drehung um die Kammerachse möglich. Die Reproduzierbarkeit der eingestellten Werte für die drei Raumrichtungen beträgt etwa  $1/100\ \text{mm}$ , während sie bei der Winkeleinstellung bei  $\pm 1^\circ$  liegt. Bei der Spektrenaufnahme betrug der Emissionswinkel  $\alpha$  (Winkel zwischen Probennormale und Eintrittsspalt des Analysators) der Photoelektronen normalerweise  $20^\circ$ . Bei der Aufnahme von XPS-Spektren in Abhängigkeit vom Winkel  $\alpha$  wurden die Spektren in  $10^\circ$ -Schritten von  $0\text{--}60^\circ$  aufgenommen. Bei größeren Winkeln treten Streu- und Abschattungseffekte auf [FAD 84]. Die Probe kann mit einer Widerstandsheizung auf  $500\ ^\circ\text{C}$  geheizt oder mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-120\ ^\circ\text{C}$  gekühlt werden.

### Elektrostatischer hemisphärischer $150^\circ$ -Sektorfeldanalysator

Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, deren Querschnitt einem Kreissektor von  $150^\circ$  entspricht und deren mittlerer Radius  $150\ \text{mm}$  beträgt. Zwischen dem



Eintrittsspalt des Analysators und der Probenposition befindet sich eine elektrostatische Linse, die die von der Probe emittierten Sekundärelektronen auf den Eintrittsspalt fokussiert. Am Ausgang des Analysators werden die Elektronen in einem Einzelkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) registriert. Die zwischen den beiden Hemisphären angelegte Spannung, die kontinuierlich durchgeföhren wird, bewirkt, daß für jede Spannung nur Elektronen einer bestimmten Energie den Analysator auf einer Kreisbahn passieren. Statt die Hemisphärenspannung über den gesamten Energiebereich zu variieren, wird die Energieselektion auch durch ein vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers angebrachtes, auf variablem Potential liegendes Gitter bewirkt, das die eintretenden Elektronen auf einen vorgegebenen Energiewert abbremst. Zur Aufnahme von XPS-Spektren erfolgt diese Abbremsung auf eine konstante Durchlaßenergie für das Spektrometer (CAE = constant analyzer energy), was zu einer konstanten Energieauflösung über den gesamten durchfahrenen Energiebereich führt. AES-Spektren werden bevorzugt im CRR-Modus (CRR = constant retard ratio) aufgenommen, wobei die Elektronenenergie um einen festen Faktor reduziert wird. Hierbei wird auf Kosten der Auflösung eine höhere Nachweisempfindlichkeit erreicht. Übersichtsspektren wurden mit einem CAE-Wert von 50 eV und sogenannte Elementspektren (20 bis 40 eV um eine Photolinie) mit einem CAE-Wert von 20 eV gemessen. Das Verzögerungsverhältnis (CRR) zur Aufnahme von AES-Spektren betrug vier.

#### Quadrupol-Massenanalysator

Der Quadrupol besteht aus vier symmetrisch angeordneten Stäben, wobei wechselnd an je zwei einander gegenüberliegenden Stäben eine veränderliche Gleichspannung angelegt wird, der eine um 180° phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung (HF) überlagert ist. Zwischen dem Masse/Ladungsverhältnis eines Ions und der HF-Spannung, bei der das Ion den Filter passiert, besteht ein direkter Zusammenhang. Variiert man die Spannung, so wird für jede Masse die Bedingung, bei der sie den Filter ungehindert passieren zu kann, einmal erfüllt. Die Detektion der Ionen erfolgt in einem Channeltron. Der hier eingesetzte Quadrupol arbeitet in einem Massenbereich von 0 - 300 atomar Masseneinheiten (amu) mit einer Massenseparation von 1. Durch Ergänzung mit einer Ionisationskammer kann der auf der Analysenkammer angeflanschte Quadrupol nicht nur zum Nachweis von Sekundärionen (SIMS), sondern auch für die Restgasanalyse (RGA) eingesetzt werden.

#### Datensystem

Die Messung, Speicherung und Auswertung der Daten sowie ein Teil der Steuerung des Spektrometers erfolgt mit einem Computer PDP 11/03 (Digital Equipment Corporation, Marlboro, Massachusetts, USA). Ein vom Hersteller des ESCALAB 5 geliefertes Softwarepaket (DS 4025) enthält mehrere Routinen zur Rohdatenanalyse, unter anderem für den Abzug der Röntgensatelliten und

verschiedener Untergrundbeiträge, sowie ein Programm zur Anpassung mehrerer Gauß-Linien variabler Lage, Höhe und Halbwertsbreite an ein nicht aufgelöstes Multiplett.

#### Auswertung und spezielle Betriebsbedingungen

Die experimentellen Bedingungen, wie z. B. Intensität und Konstanz des Röntgenflusses (s. Kap. 2.3.1.6), die sich im Laufe der Zeit durch Alterung der Röntgenröhre oder durch eine Belegung des Fensters ändern können, wurden regelmäßig zwischen den XPS-Untersuchungen mittels einer durch Sputtern gereinigten Gold-Probe als Standard überprüft. Anhand der Intensität der Au  $4f_{7/2}$ -Linie lassen sich Abweichungen des Röntgenflusses im Prozentbereich nachweisen. Dieses Verfahren ist besonders dann wichtig, wenn absolute Intensitäten und nicht nur Intensitätsverhältnisse untereinander verglichen werden sollen. Die Parameter für die XPS- und AES-Messungen und weitere experimentelle Bedingungen sind in den Tab. 3.1 und 3.2 zusammengestellt.

Die Intensität der Photolinien wurde nach Abzug der  $K\alpha_{3,4}$ -Röntgensatelliten und des Untergrunds, hervorgerufen durch inelastisch gestreute Elektronen, aus den Peakflächen bestimmt. Bei Si wurde zur Intensitätsbestimmung das nicht aufgelöste Dublett der 2p-Photoelektronenlinie ausgewertet. Im Falle von Titan war die Trennung der 2p-Dublett-Komponenten ausreichend, so daß die Energielagen der  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Linien getrennt ausgewertet werden konnten.

Auswertungsbedingte Fehler treten z.B. durch die willkürliche Festlegung der Grenzen beim Satellitenabzug und der Untergrundkorrektur auf. Weiterhin bietet die Software keine Möglichkeit, eine Asymmetrie von Peaks zu berücksichtigen. Auch sind die Werte einiger Parameter bei der Kurvensynthese nicht frei wählbar. So kann die Bindungsenergie nur mit einer Schrittweite von 0.1 eV variiert werden. Da der Einfluß der einzelnen Fehlerquellen nur schwer bestimmbar ist, werden die Abweichungen bei der Bindungsenergie erfahrungsgemäß zu 0.1 bis 0.4 eV abgeschätzt. Bei isolierten intensiven Linien ist der Fehler wesentlich geringer als bei kleinen Peaks in einem Multiplett. Dies gilt auch für die Bestimmung der Intensität eines Peaks, für die eine Unsicherheit von 5 bis 20% angenommen werden muß.

AES-Tiefenprofile wurden zur Schichtdickenbestimmung der  $TiO_2$ -Deckschichten und zur Aufklärung und Bestimmung der Schichtfolge in der  $Si_3N_4/SiO_2/Si$ -Halbleiterstruktur und der jeweiligen Schichtdicken aufgenommen. Dabei erfolgten Materialabtrag und Spektrenaufnahme gleichzeitig, so daß eine Kontamination der Probenoberfläche durch Restgasmoleküle während der Messung weitgehend vermieden werden konnte. Es mußte allerdings darauf geachtet werden, daß der Materialabtrag während der Meßdauer des Spektrums vergleichsweise klein blieb, da sonst nur integrale Informationen aus einem größeren Schichtdickenbereich erhalten werden.

Der Argon-Ionenstrom, der in die Berechnung der Sputtertiefe eingeht, konnte auf den isolierenden  $Si_3N_4$ -Halbleiterplättchen als Folge der Aufladung nicht direkt bestimmt werden. Daher wurde vor und nach dem Sputtern der Probe der Strom auf

einer Au-Probe bestimmt, an die ein Potential von +15 V gelegt worden war. Dieses Potential dient zum Zurückhalten von niederenergetischen Elektronen, die durch den Sputterprozeß emittiert werden und einen höheren Ionenstrom vortäuschen würden.

Tab. 3.1: Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen für XPS-Messungen.

Anregung	: MgK $\alpha$ /AlK $\alpha$ , nicht monochromatisiert
Anregungsleistung	: 10 kV Beschleunigungsspannung, 10 mA Emissionsstrom
analysierte Fläche	: $\approx 50 \text{ mm}^2$
Analysatorbetriebsweise	: konstante Durchlaßenergie (CAE) am hemisphärischen Sektorfeldanalysator
Elementfelder	: CAE = 20 eV
Übersichtsspektren	: CAE = 50 eV
Energieauflösung	: 1.3 eV HWB für Au 4f $_{7/2}$ bei CAE = 20 eV
Energiestandard	: Au 4f $_{7/2}$ = 84.0 eV Bindungsenergie
<u>Tiefenprofile:</u>	
Typ der Ionenkanone	: Penning-Ionenquelle (IQP 10/63, Leybold, Köln, BRD)
Arbeitsgas	: Argon (99.9999 %)
Primärionenenergie	: 4 kV
Ionenstromdichte	: maximal 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Sputterzeit	: bis zum Erreichen konstanter Zusammensetzung

Tab. 3.2: Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen für AES-Messungen.

Anregungsquelle	: rasterbare e $^-$ -Kanone (VG, LEG 100)
Anregungsenergie	: 5 keV
Elektronenstrom	: 1 $\mu\text{A}$
Elektronenstromdichte	: $\approx 4 \mu\text{A}/\text{mm}^2$
Analysatorbetriebsweise	: (CRR) = 4
<u>Tiefenprofile:</u>	
Typ der Ionenkanone	: rasterbare Ionenkanone (VG, AG 61)
Arbeitsgas	: Argon (99.9999 %)
Primärionenenergie	: 5 kV
Ionenstromdichte	: 1-5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

### 3.2. Weitere Methoden

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit einem SEM 505 der Fa. Philips im Institut für Material- und Festkörperforschung II des KfK. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 30 kV. Die max. Auflösung beträgt 10 nm [KRA 89].

### SIMS und SNMS

Die SIMS-Spektren und -Tiefenprofile wurden auf einem System MAX 200 der Fa. Leybold, Köln, aufgenommen. Das Sputtern erfolgte durch Argonionen mit einer Energie von 3.5 bzw. 5 keV aus einer rasterbaren Sputterkanone. SNMS-Tiefenprofile wurden auf einem System INA 3 der Fa. Leybold, Köln, aufgenommen. Der Massenabtrag erfolgte durch Extraktion von Argonionen aus einem Niederdruck-Plasma [FLG 90]. Die Probe ist gegenüber dem Plasma um - 600 V vorgespannt. Der Vorteil dieser Sputterart gegenüber SIMS liegt in den geringen Ionenenergien und der damit verbundenen geringeren Probenschädigung und der geringeren Durchmischung der Schichten. Die Nachionisation der gesputterten Neutralteilchen erfolgt durch die Elektronenkomponente des Plasmas. Die Ionen werden bei beiden Methoden in einem Quadrupol-Massenanalysator nachgewiesen.

### Rutherford-Rückstreupektroskopie (RBS)

Das Prinzip der Rutherford-Rückstremethode (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) beruht darauf, daß geladene Teilchen (Protonen,  $\alpha$ -Teilchen, etc.) mit Energien von wenigen MeV beim Zusammenstoß mit Atomkernen einen Energieverlust erleiden, der mit der Masse des streuenden Kerns und dem Streuwinkel eindeutig korreliert ist (Rutherford-Streuung). Weiterhin verliert das Teilchen beim Durchgang durch die Materie vor und nach dem Stoß durch die Wechselwirkung mit den Elektronen stetig an Energie. Aus dem gemessenen Energieverlust der gestreuten Teilchen kann die Dicke von Schichten bis zu 500 nm bestimmt werden [KAU 85]. In vielen Fällen können aufgrund der element- und zusammensetzungsspezifischen Streuquerschnitte und Abbremsfaktoren Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Stöchiometrie der Komponenten gewonnen werden [LIN 81]. Die RBS-Messungen wurden mit einer Anlage am Van-de-Graaf-Beschleuniger des Instituts für Nukleare Festkörperphysik, KfK, durchgeführt. Als Projektile wurden  $\text{He}^{2+}$ -Kerne mit einer Energie von 2 MeV verwendet. Die Größe des Meßflecks betrug ca. 1 mm<sup>2</sup>. Es handelt sich hierbei um eine zerstörungsfreie Messung. Der Fehler bei der Schichtdickenbestimmung beträgt ca. 5% [KAU 85].

## **3.3 Probenherstellung und -vorbehandlung**

### Poly(methylmethacrylat)

Es wurden zwei verschiedene PMMA-Ausgangsmaterialien verwendet: Aus den Probenmaterialien wurden ca. 10×10 mm<sup>2</sup> große Stücke geschnitten und mit doppelseitigem Klebeband auf den Probenhaltern befestigt bzw. mit Schrauben in speziellen Probenhaltern fixiert.

a) Als Referenzmaterial diente PMMA vom Typ GS 279 der Fa. Röhm, Darmstadt, in Plattenform, Stärke ca. 1 mm. Nach Herstellerangaben wurden zur Polymerisation

0.075 Gew.-% Azobisisobutyronitril und 0.015 Gew.-% Valeronitril zugesetzt. Die Platten waren beidseitig mit einer Teflonfolie geschützt.

- b) Für die einzelnen Untersuchungen wurde monomeres Methylmethacrylat eingesetzt, das durch Zusatz von 1.5 Gew.-% Benzoylperoxid (BPO) und 1.5 Gew.-% N,N-Dimethylanilin zu PMMA in Plattenform, Stärke ca. 1–1.5 mm, polymerisiert wurde. Alle Ausgangsprodukte wurden von der Fa. Roth, Karlsruhe, bezogen.
- c) PMMA-Schichten von  $2\ \mu\text{m}$  Dicke wurden durch Aufschleudern von in Ethylacetat gelöstem PMMA auf Ti-Blech hergestellt.

#### Ti- bzw. Ti/Cu-Probensubstrate

Um die Struktureinflüsse des Cu-Trägers und die Einflüsse des Aufspüterns von Ti auf die Oberflächenbeschaffenheit der Ti/Cu-Proben auszuschließen, wurden ebenfalls hochglanzpolierte Proben aus massivem Titan untersucht. Die metallischen Ti- bzw. Ti/Cu-Substrate wurden aus kommerziellem Stangenmaterial gefertigt, und zwar in Form von runden Scheiben. Zur besseren Handhabung und zur Vergleichbarkeit der Proben untereinander wurden in allen Fällen Ronden von 5 mm Dicke und 25 mm Durchmesser hergestellt, die auf der Rückseite mit einem M3-Gewinde versehen waren und so auf speziell dafür vorgesehene Probenträger geschraubt werden konnten. Die einzelnen Probenbezeichnungen, Vorbehandlungsschritte und  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken sind in Tab. 3.3 zusammengefaßt.

#### a) Ti-Proben (Ti 1-4)

Aus Ti-Stangen (Fa. Tisto, Karlsruhe) mit einer Reinheit von 99.9 % wurden durch Funkenerosion Ronden geschnitten und durch Drehen (Rauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich) auf die erforderlichen Maße gebracht, dann einseitig geläppt (sukzessives Schleifen mit immer feiner werdendem Abrasiv, kleinster Teilchendurchmesser:  $0.3\ \mu\text{m}$ ) und anschließend hochglanzpoliert. Die hochglanzpolierten Ti-Ronden wurden 10 Minuten mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden durch reaktives Sputtern in der Magnetron-Sputteranlage des Instituts für Nukleare Festkörperphysik (INFP), KfK, unterschiedlich starke, mikroporenfreie  $\text{TiO}_2$ -Schichten im Nanometerbereich auf die Titanronden aufgebracht.

Bedingungen für die reaktive  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf Ti-Proben:

Argondruck:	$5 \times 10^{-2}$ mbar
Sauerstoffdruck:	$2 \times 10^{-3}$ mbar
Probenvorspannung:	-180 V
Sputterstrom:	200 mA
Probentemperatur:	300 K
mittl. Abscheidungsrate:	0.23 nm/s

b) Ti/Cu-Proben (Cu 1-3)

Auf poliergefräste Cu-Ronden, deren Oberflächen Restrauigkeiten von max.  $1 \mu\text{m}$  aufweisen, wurden zunächst in der Magnetron-Sputteranlage des INFP, KfK, etwa  $3.6 \mu\text{m}$  dicke Ti-Schichten unter folgenden Bedingungen aufgesputtert:

Argondruck:	$2 \times 10^{-2}$ mbar
Probenvorspannung:	-220 V
Sputterstrom:	200 mA
Probentemperatur:	423 K
mittl. Abscheidungsrate:	2.2 nm/s

Unter diesen Bedingungen entstanden Schichten mit offenen Korngrenzen und Oberflächenstrukturen im Bereich von einem Mikrometer. Auf diese Ti-Oberflächen wurden anschließend mikroporenfreie  $\text{TiO}_2$ -Schichten unterschiedlicher Stärke durch reaktives Sputtern unter den unter a) beschriebenen Bedingungen aufgebracht.

Die hochglanzpolierten Ti-Proben unterschieden sich in der Dicke der primären Oxidschicht von den Ti/Cu-Proben, bei denen das Ti auf einen Kupferträger aufgesputtert war. Die Oxidschicht der Ti-Proben war dicker als auf den Ti/Cu-Proben und gegen einen naßchemischen oxidativen Angriff unempfindlicher.

c) Naßchemische Oxidation (Ti 5-7 und Cu 4-5)

Drei Ti-Proben sowie zwei Ti/Cu-Proben wurden nach der Reinigung in Ethanol einer naßchemischen Oxidation unterworfen, wobei sich mikroporenhaltige  $\text{TiO}_2$ -Schichten bilden. Die Oxidation der Proben erfolgte, wie in [MMK 88] beschrieben, 6-8 min lang in einem Liter alkalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.5 M NaOH, 0.2 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) bei  $65^\circ\text{C}$ .

Tab. 3.3: Vorbehandlungen der Ti- bzw. Ti/Cu-Proben. Die  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken wurden aus AES-Tiefenprofilen bestimmt.

Probe	Substrat	$\text{TiO}_2$ -Schicht (nm)
Ti 1	Ti-Stangenmaterial, funkenerodiert, geläppt und hochglanzpoliert.	6.0 (poliert+luftox.)
Ti 2		8.7 (reaktiv abgeschieden)
Ti 3		15.0 "
Ti 4		34.6 "
Ti 5	Ti-Stangenmaterial, funkenerodiert, geläppt und hochglanzpoliert.	12.7 (4 min naßchem. ox.)
Ti 6		16.1 (8 min naßchem. ox.)
Ti 7		28.0 (12 min naßchem. ox.)
Cu 1	Kupfer, gefräst, polierge- fräst, mit ca. $3.6 \mu\text{m}$ Ti bedampft.	3.1 (luftoxidiert)
Cu 2		6.2 (reaktiv abgeschieden)
Cu 3		27.4 " "
Cu 4	Kupfer, gefräst, poliergefräst, mit ca. $3.6 \mu\text{m}$ Ti bedampft.	25.6 (3 min naßchem. ox.)
Cu 5		38.4 (6 min naßchem. ox.)

### Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-Halbleiterstrukturen

Die Halbleiter, die als Basis zur ChemFET-Herstellung dienen, sind wie folgt aufgebaut: Auf einer Silicium-Einkristall-Scheibe befindet sich nach Herstellerangaben (Fraunhofer-Institut München) eine durch thermische Oxidation erzeugte  $30 \pm 3$  nm starke SiO<sub>2</sub>-Schicht, auf die mittels LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) eine  $70 \pm 7$  nm starke Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht aufgebracht ist (die Siliciumdioxid- und Siliciumnitridschichten bilden zusammen den Gate-Isolator). Die so erzeugten Wafer werden anschließend in einer Wasserstoff-Atmosphäre getempert (Formiergastempern), was zum Absättigen noch freier Valenzen am Si oder N dient. Aus den Wafern wurden  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup> große Stücke mit einem Diamantschneider herausgeschnitten.

Nach dem Herstellungsprozeß ist die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht oberflächlich mit einer dünnen Siliciumdioxidschicht überzogen, die zur Sensorherstellung vor dem Aufbringen der sensitiven Membran durch einen Ätzschritt entfernt werden muß. Dies geschieht mit 1%-iger Flußsäure, die durch Verdünnung von 40%-iger Flußsäure mit deionisiertem Wasser hergestellt wurde. Alkalisches Ätzen wurde mit 20%-iger Ammoniaklösung und 4 n KOH (aus Titrisol) durchgeführt. Alle Lösungen wurden in p.a.-Qualität von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen.

### Membranherstellung

Das Trägerpolymer Poly(vinylchlorid) (PVC) und der Weichmacher Bis(1-butylpentyl)adipat wurden in Tetrahydrofuran (THF) gelöst (alle Chemikalien von der Fa. Fluka, Neu-Ulm). Durch Pipettieren wurde das gewünschte Mischungsverhältnis (36 Gew-% PVC und 64 Gew-% Weichmacher) eingestellt. Hierzu wurden 1 ml 58 mg/ml PVC in THF und 300 µl 343 mg/ml Weichmacher in THF gemischt und ca. 200 µl dieser Mischung auf die zuvor geätzten Halbleiterplättchen aufgegeben. In THF-Atmosphäre wurde die aufpipettierte Membranlösung über Nacht getrocknet. Nach Verdunstung des Lösemittels entstanden dünne, ca. einige Zehntel Millimeter dicke, durchsichtige Membranen auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mit denen Delaminationsversuche durchgeführt wurden.

Die für die Versuche verwendeten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchen wurden 1 min in 1%-iger Flußsäure geätzt, abgespült und 1 h in deionisiertem Wasser gelagert. Danach wurden sie im Stickstoffstrom getrocknet. Die Plättchen hatten ca. 2-3 min Luftkontakt vor dem Aufbringen der Membran.

### Delaminationsversuche

Um Hinweise auf den Mechanismus der Haftung zwischen der PVC-Membran und der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht zu erhalten, wurden verschiedene Delaminationsversuche durchgeführt:

*a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben (S1-S2)*

Um die Erwartung zu bestätigen, daß die Haftung zwischen der PVC-Membran und dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf jeden Fall schwächer ist als die Stabilität der Membran in sich, wurden symmetrisch aufgebaute  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben hergestellt. Für diesen Fall erwartet man nach der Delamination auf beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen unzusammenhängende Reste der Membran, während bei einem Bindungsbruch innerhalb der PVC-Schicht eine gleichmäßige Bedeckung beider Plättchen mit dem Polymer beobachtet werden müßte.

Es wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert, der in der Präparationskammer geöffnet werden kann, da eine vorhandene Delaminationseinrichtung wegen des spröden Probenmaterials Silicium nicht verwendet werden konnte. Dieser Probenhalter besteht aus zwei durch ein Scharnier miteinander verbundenen, identischen Hälften. Auf jede Seite wurde ein geätztes Halbleiterplättchen mit wenig UHU-Sofortfest (UHU-Vertrieb GmbH, Bühl) aufgeklebt. Dann wurde die Membranlösung auf eine der geätzten Oberflächen aufpipettiert und die beiden Hälften zusammengeklappt, so daß eine Sandwichstruktur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  entstand, die in der Präparationskammer ohne weiteren Luftkontakt wieder geöffnet werden konnte.

*b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran-Proben (S3-S4)*

Bei diesen Proben sollten die vorher aufeinander haftenden Flächen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und der Membran nach dem Delaminieren oberflächenanalytisch untersucht werden. Es wurden einzelne  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen wie oben beschrieben mit einer PVC/Adipat-Membran beschichtet. Nach dem Einschleusen der Probe in das UHV wurde die Membran mit einem speziellen Probenmanipulator von dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen heruntergezogen und dieses dann mit XPS untersucht. Leider gelang es nicht, auch eine im UHV delaminierte Membran mit XPS zu messen, weil sich diese beim Abziehen zusammenrollte.

Um dennoch eine delaminierte Membran direkt untersuchen zu können, wurde eine Membran- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe unter Argon in einer Schutzgasbox (Restgehalte: 1.6 ppm  $\text{O}_2$ , 2 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) delaminiert; die Sauerstoffkonzentration ist derjenigen vergleichbar, die im Vorvakuum der Schleuse ( $p=10^{-3}$  mbar) herrscht. Die Membran wurde auf einem Probenträger mit der zuvor dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zugewandten Seite nach oben befestigt. Unter Verwendung eines UHV-kompatiblen Transportsystems wurden die Proben unter HV-Bedingungen in das Spektrometer eingeschleust, ohne daß die Proben mit Luft in Kontakt kamen. Zur Verminderung der Zersetzung des organischen Materials unter der Röntgenstrahlung und der damit verbundenen Temperatureinwirkung wurden die Probenhalter während der Messung mit Flüssig-Stickstoff gekühlt.



Die verschiedenen Vorbehandlungsschritte und Analysen, die an den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen durchgeführt wurden, sind in Tab. 3.4 zusammengefaßt.

Tab. 3.4: Zusammenstellung der Vorbehandlungsschritte und Untersuchungen, die an den  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Plättchen durchgeführt wurden.

Probennr. n	Vorbehandlung	Untersuchunge
R1-R3 R4 R5-R9 R10-R13 R14 R15 R16 R17  R18	keine keine keine keine Sputtern Sputtern keine keine  Sputtern, Luftexpositionen	RBS AES-TP XPS ARXPS XPS XPS-TP SIMSp SIMSp, SIMSn ARXPS
R11 R12 R13 R19 R20 R21-R22	HF 1%, Luftexpositionen HF 1%, Abspülen mit Wasser, Luftexp. HF 1%, 1 h Wasser, Luftexpositionen HF 1%, Luftexpositionen HF 1%, 1 h Wasser, Luftexpositionen HF 1%, 1 h Wasser, Luftexpositionen	ARXPS ARXPS ARXPS XPS ARXPS XPS
R23  R24 R25 R26 R27	HF 1%  HF 1%, 1 h Wasser Ammoniaklösung 5% Ammoniaklösung 20% 4n KOH-Lösung	SIMSp, SIMSn und SIMSp ARXPS ARXPS ARXPS
Q1 Q2	keine keine	XPS und ARXPS
S1+S2 S3 S4	$\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Delam. im UHV $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran, Delam. im UHV $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran, Delam. in Ar-Box	XPS XPS XPS

Bemerkungen:

- Keine Vorbehandlung bedeutet: Die Probe wurde im Anlieferungszustand untersucht.
- Die Probenbezeichnungen R und Q bezeichnen unterschiedliche Herstellungschargen.
- Proben für die Delaminationsversuche stammen aus der Herstellungscharge R.
- RBS = Rutherford Rückstreu-spektroskopie.
- Delam. = Delamination
- TP = Tiefenprofil

## 4. ERGEBNISSE

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen PMMA auf  $\text{TiO}_2$  und PVC auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind im wesentlichen zwei Haftmechanismen denkbar: eine chemische Haftung, bei der eine chemische Wechselwirkung zwischen der organischen Schicht und dem Substrat auftritt, und eine mechanische Haftung, bei der eine Verzahnung des Polymers mit Erhebungen oder Vertiefungen des Substrats stattfindet. Die zur Unterscheidung zwischen diesen Mechanismen durchgeführten Untersuchungen werden im folgenden Kapitel erläutert. Zuerst werden Untersuchungen an den organischen Materialien PMMA und PVC-Weichmacher beschrieben, dann folgen die Untersuchungen zum Haftmechanismus PMMA/ $\text{TiO}_2$ . Anschließend werden die Experimente am System PVC-Weichmacher/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  erläutert.

### 4.1 Voraussetzungen zum experimentellen Vorgehen

Zur Aufklärung der Haftmechanismen bei den beiden Systemen PMMA/ $\text{TiO}_2$  und PVC-Weichmacher/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  wurden in einem ersten Schritt Untersuchungen zur Stabilität von organischen Deckschichten am Beispiel von PMMA durchgeführt. Dieser Schritt ist notwendig, da sich organische Substanzen unter Analysenbedingungen (Röntgenstrahlen, UHV) häufig zersetzen. Dazu wurde PMMA-Referenzmaterial charakterisiert und die Schädigung nachfolgend durch zeitabhängige XPS- und RGA-Messungen bestimmt. Ergebnisse aus zwei vorangegangenen Arbeiten [SUL 90, JUN 91] zur Charakterisierung und zum Zersetzungsverhalten von PVC bzw. PVC-Weichmacher-Gemischen werden kurz zusammengefaßt.

Um Aussagen über den Haftmechanismus machen zu können, muß die Grenzschicht Polymer/Substrat mit oberflächensensitiven Methoden untersucht werden, da sich die zur Haftung führende Wechselwirkung nur im Bereich weniger Monolagen an dieser Grenze auswirkt. Prinzipiell kann man unter Berücksichtigung der XPS-Informationstiefe von ca. 5 nm auf folgende Weisen Informationen über die Grenzschicht erhalten:

- 1) Polymer dünner als 5 nm auf das Substrat auftragen, so daß Signale aus dem Grenzschicht-Bereich noch nachweisbar sind.
- 2) Deckschicht an der Haftstelle lösen und die beiden Oberflächen untersuchen.
- 3) Substrat bis zum Grenzschicht ionenätzen.
- 4) Polymer bis zum Grenzschicht ionenätzen.

Die Methode 1) ist zwar prinzipiell durchführbar, erfordert jedoch eine sehr zeitaufwendige Versuchsreihe zur Bestimmung der nötigen Beschichtungsparameter, z. B. durch ein Aufschleuder-Verfahren. Methode 2) ist im Falle PMMA/ $\text{TiO}_2$  nicht

durchführbar, weil sich die Schichten nicht voneinander trennen lassen; das System PVC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dagegen kann sehr leicht delaminiert werden. Methode 3) ist nicht durchführbar, da bei den vorliegenden Proben sehr dicke Substratschichten (von 3-500 μm) abgetragen werden müßten, was unweigerlich zu einer sputterinduzierten Durchmischung des Grenzschicht-Bereichs führen würde. Ferner wird das Substrat bei längerem Sputtern stark erwärmt, so daß eine Schädigung des Polymers gerade im Grenzschicht-Bereich zu erwarten ist. Bei der Methode 4) gehen durch Ionenbeschuß die Informationen über die Bindungsverhältnisse in den Polymeren verloren, da die Energie der Beschußteilchen eine Fragmentierung der Makromoleküle bewirkt.

Bei der Untersuchung des Haftmechanismus von PMMA auf oxidiertem Ti in einer vorangegangenen Arbeit [MMK 88] wurde festgestellt, daß für eine optimale Haftung von PMMA eine mindestens 30 nm dicke TiO<sub>2</sub>-Schicht vorliegen muß. Chemische Effekte sowie eine Verzahnung von PMMA mit groben Strukturen im Bereich um einen Mikrometer in der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, wie etwa offenen Korngrenzen, wurden ausgeschlossen. Als Haftmechanismus wurde eine mechanische Verzahnung von PMMA-Molekülen in Mikroporen geeigneten Durchmessers angenommen, wie auch von mehreren Autoren bei anderen Polymer-Substrat-Systemen beobachtet [VEN 84, DBS 80, CSA 87, BRO 83]. Abschätzungen zeigen, daß der Durchmesser eines ineinander verwundenen PMMA-Makromoleküls mit einem mittleren Molekulargewicht von 400000 g/mol ca. 30 nm beträgt und damit in der Größenordnung der vermuteten Mikroporen liegt.

Zum direkten Nachweis des Einflusses von Mikroporen auf die Haftung von PMMA wurden zwei verschiedene Probenserien mit TiO<sub>2</sub>-Oberflächen hergestellt: Proben ohne Mikroporen durch reaktives Sputtern von Ti in Sauerstoffatmosphäre und Proben mit Mikroporen durch naßchemisches Ätzen in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>-Lösung. Hierzu wurde zum einen massives, hochglanzpoliertes Titan verwendet (Ti-Proben), zum anderen Proben, die durch Aufdampfen von ca 3.6 μm Ti auf einen poliergefrästen Kupferträger (Ti/Cu-Proben) hergestellt wurden und damit den beim LIGA-Verfahren eingesetzten Substraten entsprechen. Durch diese unterschiedlichen Probenserien sollte die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die beim LIGA-Verfahren verwendeten Probenformen gewährleistet werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß sich Unebenheiten der Kupferoberfläche möglicherweise auf die Morphologie der aufgesputterten Ti-Schicht auswirken können. Die Vergleichbarkeit (Oberflächenchemie, Deckschichtaufbau, Kristallinität, Morphologie) der Proben wurde durch Ergebnisse unterschiedlicher analytischer Methoden sichergestellt. Die Oberflächenmorphologie der Proben wurde durch REM-Aufnahmen bestimmt. Da, wie oben gesagt, eine Delamination einer PMMA-Schicht von naßchemisch geätztem Ti zur Bestimmung der Haftfähigkeit nicht möglich war, wurde ein an das LIGA-Verfahren angelehnter Hafttest verwendet, der von Mohr et al. [MEM 88] beschrieben wurde.

Um den Haftmechanismus zwischen PVC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufzuklären, wurde zunächst mit RBS- und winkelabhängigen XPS-Messungen sowie mittels AES- und SIMS-Tiefenprofilen das durch LPCVD (low pressure chemical vapour deposition) abgeschiedene  $\text{Si}_3\text{N}_4$  einschließlich der immer vorhandenen, wenige Monolagen dicken oxidischen Deckschicht oberflächenanalytisch charakterisiert. Zur Interpretation dieser Messungen wurden zuvor die Referenzsubstanzen Si,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  analysiert. Von besonderem Interesse bei der Untersuchung von  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Halbleiterstrukturen war die Identifizierung von oberflächlichen OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen, da vermutet wird, daß diese Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen zu funktionellen Gruppen des Membranmaterials für die Haftung verantwortlich sein könnten.

Da die prozeßbedingte oxidische Deckschicht auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  die Sensoreigenschaften stört, muß sie vor dem Aufbringen der sensitiven Membran durch Ätzen mit Flußsäure-Lösung entfernt werden. Die Auswirkungen des Ätzens und eines nachfolgenden Luftkontakts auf die Oberflächenchemie und ein Wiederaufwachsen der oxidischen Deckschicht wurden untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluß eines Temperschritts studiert, der die Erwärmung beim Verkapselungsprozeß des FET's simulieren sollte. Versuche mit alkalischen Ätzlösungen, wie  $\text{NH}_3$ - und KOH-Lösungen, sollten zeigen, ob sich die Anzahl der OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen und damit deren Nachweiswahrscheinlichkeit erhöhen läßt. Außerdem sollte dadurch die Haftung der Membranschicht auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verbessert werden. Zum Abschluß wurden Delaminationsversuche durchgeführt, um den Ort der schwächsten Bindung zwischen PVC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  einer oberflächenanalytischen Untersuchung zugänglich zu machen und Aussagen zum Haftmechanismus zu erhalten.

#### **4.2 Stabilität und Charakterisierung organischer Deckschichten**

Werden an organischen Substanzen oder Polymeren XPS-Messungen durchgeführt, so kann häufig eine zeitliche Veränderung von Form und Lage der Photolinien in den Spektren beobachtet werden [DIL 81]. Diese Veränderungen können eine Folge der Desorption von Verunreinigungen von der Probenoberfläche sein, aber auch aus einer Zersetzung des Probenmaterials resultieren. Als Ursache für diese chemischen Veränderungen der Probe kommt vor allem die Strahlung der Röntgenröhre in Betracht, die einen strahlungsinduzierten Bindungsbruch und/oder eine Probenerwärmung durch die in der Probe deponierte Energie bewirkt. Außerdem können physisorbierte Spezies desorbieren oder Eliminierungsreaktionen bereits beim Einbringen der Probe in das Vakuum einsetzen, wobei kleine, stabile Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  oder HCl freigesetzt werden. Diese Moleküle werden an der Wand der Kühlfalle des Spektrometers gebunden, weshalb eine Gleichgewichtseinstellung der Reaktion nicht erfolgen kann. Im Fall von PVC wird eine Dehydrochlorierung durch die

Röntgenstrahlung induziert, während eine thermische Zersetzung erst bei hohen Temperaturen erfolgt [SUL 90].

Im allgemeinen induziert die Röntgenstrahlung eine Zersetzung von Polymeren über Radikalmechanismen, wobei eher die Seitenketten betroffen sind, aber auch ein Abbau der Hauptkette über eine Depolymerisierung stattfinden kann. Für PMMA findet Hiraoka [HIR 77], daß eine Spaltung der Hauptkette durch die Estergruppeneliminierung induziert wird. Die Triebkraft für die Spaltung ist die anschließende Stabilisierung der Radikale durch Allylbildung. Die Radikalbildung ermöglicht allgemein auch eine Quervernetzung des Polymermaterials [BRS 83]. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß bei der Messung außer der Röntgenstrahlung auch noch die Sekundärelektronen auf die Probe einwirken, was ebenfalls Anlaß zu analogen Schädigungen gibt.

Die Problematik von XPS-Untersuchungen wird hier am Beispiel von Poly(methylmethacrylat) näher erläutert. Untersuchungen zur Charakterisierung wurden an kommerziellem PMMA-Referenzmaterial (s. Kap. 3.3) durchgeführt. Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten wurden zunächst ebenfalls an dem Referenzmaterial durchgeführt. Anschließend wurde überprüft, ob sich auf ein metallisches Substrat aufpolymerisiertes PMMA, wie es auch beim LIGA-Verfahren eingesetzt wird, identisch verhält. Da chemische Reaktionen bei tiefen Temperaturen im allgemeinen langsamer ablaufen, wurde vermutet, daß dies auch bei der Zersetzung von PMMA unter Röntgenstrahlung der Fall ist. Um festzustellen, ob durch Kühlung der Proben die Schädigung verlangsamt und somit die Meßzeit (zur Verbesserung der Statistik) verlängert werden kann, wurden im Aufschleuder-Verfahren  $2\ \mu\text{m}$  dünne PMMA-Schichten auf einem gut wärmeleitenden Träger (Ti) aufgetragen und sowohl mit als auch ohne Flüssigstickstoff-Kühlung untersucht. Die PMMA-Schichten wurden möglichst dünn, d. h. im  $\mu\text{m}$ -Bereich, gewählt, um trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit des Polymers eine gute Kühlung zu gewährleisten.

AES-Messungen sind aufgrund der dabei auftretenden variablen und teilweise sehr großen Aufladungsverschiebungen von mehreren hundert Elektronenvolt nicht auswertbar. Außerdem waren auf der vom Elektronenstrahl getroffenen PMMA-Oberfläche bereits nach kürzester Zeit Schwärzungen zu beobachten, die auf eine starke Zersetzung des Materials hindeuten. Bei Ionenbeschuß traten wie erwartet bereits nach 1 min gravierende Zersetzungsreaktionen auf.

#### 4.2.1 Charakterisierung der PMMA-Proben

Die PMMA-Grundeinheit besteht aus einer Kohlenwasserstoffkette und einer Methylestergruppe, wobei Kohlenstoff und Sauerstoff wie folgt verknüpft sind: Auf der Kohlenstoffkette wechseln sich eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe und ein C-Atom ab, bei dem die

H-Atome durch eine Methylgruppe und eine Methacrylatgruppe substituiert sind (s. PMMA-Grundeinheit in Abb. 4.1).

In Abb. 4.1 ist das XPS-Spektrum des C 1s-Multipletts von PMMA gezeigt. Es lassen sich drei Komponenten zuordnen:

- Kohlenstoffatome, die mit weiteren C-Atomen oder Wasserstoffatomen verknüpft sind, kurz als  $\text{CH}_x$ -Komponente bezeichnet.
- Kohlenstoffatome, die mit einem Sauerstoffatom verknüpft sind, als (C-O)-Komponente bezeichnet.
- Kohlenstoffatome, die mit zwei Sauerstoffatomen über eine Doppel- und eine Einfachbindung verknüpft sind, als (O-C=O)-Komponente bezeichnet.

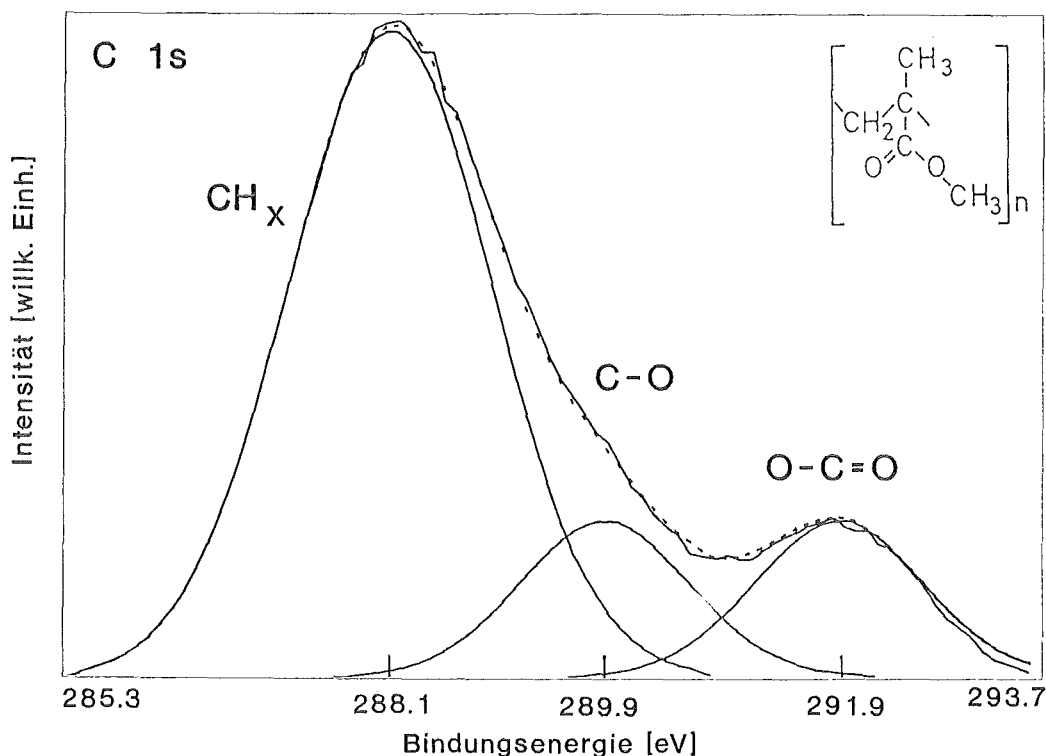


Abb. 4.1: C 1s-Multiplett (Al  $K\alpha$ -Anregung, nicht aufladungskorrigiert) von Poly(methylmethacrylat). Anpassung mit 3 Komponenten. Die Energielagen der 3 Komponenten der Multiplettanalyse sind eingezeichnet.

Die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten sind in Tab. 4.1 zusammengestellt, die gut mit Literaturwerten (s. Tab. 4.2) übereinstimmen.

Versuche, eine Aufladungskorrektur mit einem externen Standard in Form von auf das PMMA aufgestreutem Goldpulver durchzuführen, waren erfolglos (vgl. Kap. 2.3.1.2). Daher wurden die Bindungsenergiwerte auf den Wert der  $\text{CH}_x$ -Komponente von PMMA (C 1s=285.0 eV) als interner Standard bezogen. Allgemein konnte festgestellt werden, daß bei Messungen mit 100 W Al- oder Mg-Röntgenröhrenleistung die Aufladungsverschiebungen der PMMA-Komponente bei 2.5-4 eV lagen.

Die Strukturformel von PMMA läßt als Ergebnis der Kurvenanalyse des C 1s-Multipletts die Flächenverhältnisse 3:1:1 für die einzelnen Komponenten  $\text{CH}_x$ , (C-O) und (O-C=O) erwarten. Diese Flächenverhältnisse werden im vorliegenden Fall auf die Fläche der (O-C=O)-Komponente bezogen, da diese im XPS-Spektrum deutlich von den übrigen Komponenten abgesetzt und daher am sichersten zu bestimmen ist. Tab. 4.1 zeigt, daß der experimentelle Wert für die Fläche der  $\text{CH}_x$ -Komponente höher ist als erwartet. Dies wird auf die Kohlenstoffkontamination zurückgeführt, die sich ebenfalls aus  $\text{CH}_x$ -Einheiten zusammensetzt, die die gleiche Bindungsenergielage wie die  $\text{CH}_x$ -Komponente (BE C 1s = 285.0 eV) im PMMA aufweisen.

In der Literatur wird ein Sekundärsubstituenteneffekt diskutiert [PID 85] und durch Modellrechnungen gestützt [PIM 87]. Danach wird die Valenzelektronendichte des C-Atoms in  $\alpha$ -Stellung zur Estergruppe durch die beiden Sauerstoffatome der Estergruppe vermindert. Dies erfordert die Annahme einer weiteren Komponente im C 1s-Photopeak, da die C 1s-Elektronen von Atomen mit unterschiedlicher Elektronendichte auch unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen. Abb. 4.2 zeigt die entsprechende Kurvenanalyse; die zusätzliche Komponente wird als  $\text{C}_{\text{tertiär}}$  bezeichnet. Diese Komponente wurde bei der Anpassung mit 3 Komponenten (vgl. Abb. 4.1) nicht von der  $\text{CH}_x$ -Komponente unterschieden. Daher muß in der 4-Komponentenanpassung die Intensität der  $\text{CH}_x$ -Komponente geringer sein als in der Anpassung mit 3 Komponenten. Die  $\text{C}_{\text{tertiär}}$ -Komponente weist eine höhere Bindungsenergie auf als die  $\text{CH}_x$ -Komponente und eine niedrigere Bindungsenergie als die (C-O)-Komponente. Die entsprechenden Bindungsenergien sind in Tab. 4.3 wiedergegeben. Entsprechend dieser Entfaltung des C 1s-Multipletts werden theoretisch Flächenverhältnisse für die Komponenten  $\text{CH}_x$ ,  $\text{C}_{\text{tertiär}}$ , (C-O) und (O-C=O) von 2:1:1:1 erwartet. Hier zeigen die Daten (wie auch schon in Tab. 4.1) experimentell einen höheren Anteil für die  $\text{CH}_x$ -Komponente, der wie zuvor auf den Kontaminationskohlenstoff zurückgeführt wird.

Da sich bei der Berücksichtigung des Sekundärsubstituenteneffekts die Bindungsenergie der  $\text{CH}_x$ -Komponente um 0.2 eV ändert, muß dieser Wert als Unsicherheit der Aufladungsverschiebung angenommen und als systematischer Fehler bei den Bindungsenergien zusätzlich berücksichtigt werden.

Der O 1s-Peak ist aus zwei Komponenten (dem doppelt gebundenen Sauerstoff der (O=C)-Gruppe und dem Sauerstoff der Methoxygruppe aus der Esterfunktion) zusammengesetzt. Er weist eine Halbwertsbreite von ca. 3.5 eV auf. Das Ergebnis der Kurvenanalyse ist in Abb. 4.3 gezeigt, die entsprechenden Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und Peakflächenverhältnisse sind in Tab. 4.4 zusammengestellt. Die niederenergetische Komponente entspricht dem doppelt gebundenen Sauerstoff (O=C), die höherenergetische Komponente dem einfach gebundenen. Durch die verglichen mit

dem Kohlenstoff höhere Elektronegativität des Sauerstoffs werden die Valenzelektronen der (C-O)-Bindung zum Sauerstoff hingezogen. Im Falle der (C=O)-Doppelbindung ist die Bindung stärker polarisiert als bei der Einfachbindung. Daher weist der doppelt gebundene Sauerstoff eine höhere Elektronendichte auf als der einfach gebundene. Hierdurch werden 1s-Elektronen des doppelt gebundenen Sauerstoffs stärker gegen die Kernladung abgeschirmt als diejenigen des einfach gebundenen, was in einer Verringerung der O 1s-Bindungsenergie resultiert. Dementsprechend ist die Elektronendichte des doppelt an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffs gegenüber dem einfach gebundenen Kohlenstoff vermindert, die Anziehung der Kernladung auf die C 1s-Elektronen erhöht, was zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt.

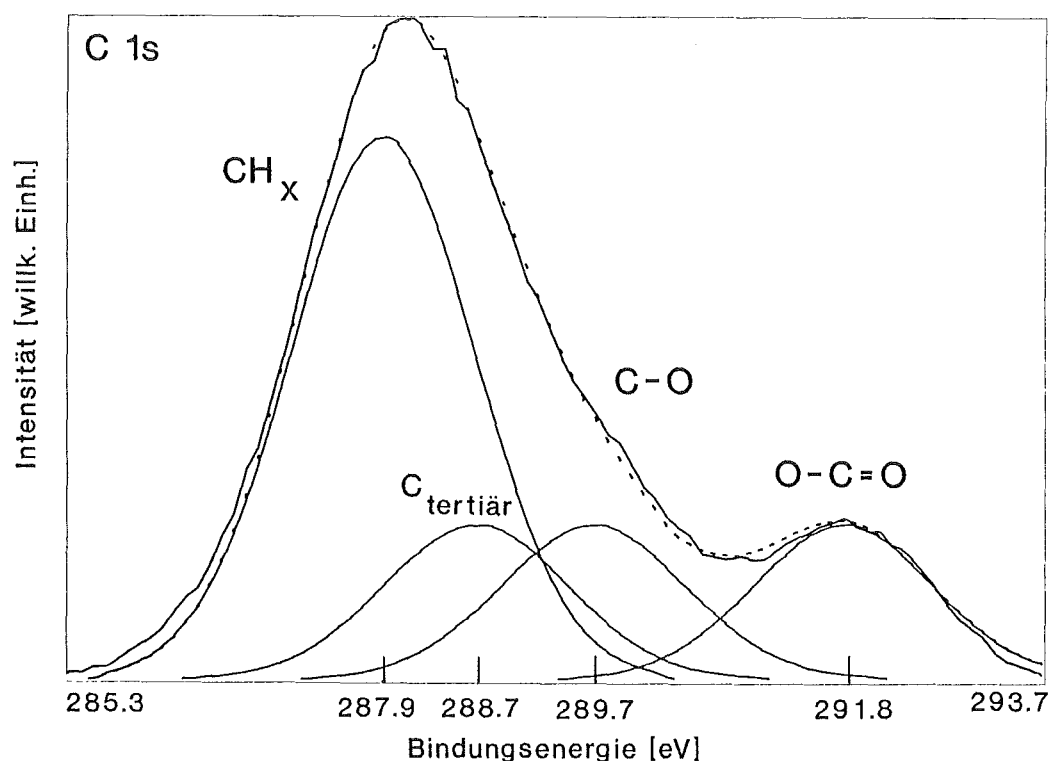


Abb. 4.2: C 1s-Multiplett (Al  $K\alpha$ -Anregung, nicht aufladungskorrigiert) von Poly(methylmethacrylat), Anpassung mit 4 Komponenten. Die Energielagen der 4 Komponenten der Multiplettanalyse sind eingezeichnet.

Setzt man die Gesamtfläche des C 1s-Multipletts zu der Gesamtfläche der O 1s-Multipletts in Beziehung, so ergibt sich im Rahmen der Unsicherheit ein Verhältnis von 3.5, das theoretische Verhältnis beträgt 2.5. Die Differenz wird auf den Kontaminationskohlenstoff zurückgeführt. Die sauerstoffhaltigen Anteile im Kontaminationskohlenstoff sind vernachlässigbar.

Das aufpolymerisierte PMMA unterscheidet sich in den Bindungsenergien und Peakflächenverhältnissen wie erwartet nicht vom Referenzmaterial.



Tab. 4.1: Bindungsenergien (bezogen auf die CH<sub>x</sub>-Komponente von PMMA, BE=285.0 eV, Unsicherheit: ± 0.2 eV), Halbwertsbreiten und Peakflächenverhältnisse (bezogen auf die (O-C=O)-Komponente) der Komponenten des C 1s-Photopeaks von Poly(methylmethacrylat). Die Aufladungsverschiebung betrug 3.1 eV.

Komponente	BE (eV)	HWB (eV)	Flächenverhältnis
CH <sub>x</sub>	285.0	1.9	4.7
C-O	286.8	1.8	1
O-C=O	288.8	1.8	1

Tab. 4.2: Literaturdaten für die Bindungsenergien (eV) der C- und O-Komponenten von PMMA (bezogen auf die CH<sub>x</sub>-Komponente des PMMA BE=285.0 eV).

C 1s-Multipllett				O 1s-Multipllett		Referenz
CH <sub>x</sub>	C <sub>tertiär</sub>	C-O	O-C=O	O=C	O-C	
285.0		287.0	288.6	532.7*		[GAH 81]
285.0		286.7	288.9	532.9	534.5	[CLT 76]
285.0	285.75	286.86	288.97	532.38	534.02	[PID 85]
285.0		286.6	288.9	532.0	533.6	[BLC 86]
285.0	285.6	286.8	289.0	531.8	533.3	[BKC 91]

\* Der Autor gibt nur die Lage der Peakmitte des O 1s-Multiplletts an.

Tab. 4.3: Bindungsenergien (bezogen auf die CH<sub>x</sub>-Komponente von PMMA, BE=285.0 eV, Unsicherheit: ± 0.2 eV), Halbwertsbreiten und Peakflächenverhältnisse (bezogen auf die (O-C=O)-Komponente) der Komponenten des C 1s-Photopeaks von Poly(methylmethacrylat), die sich durch die Annahme einer weiteren Komponente (C<sub>tertiär</sub>) ergeben. Die Aufladungsverschiebung betrug 2.9 eV.

Komponente	BE (eV)	HWB (eV)	Flächenverhältnis
CH <sub>x</sub>	285.0	1.8	3.1
C <sub>tertiär</sub>	285.8	1.8	1
C-O	286.8	1.8	1
O-C=O	288.9	1.8	1

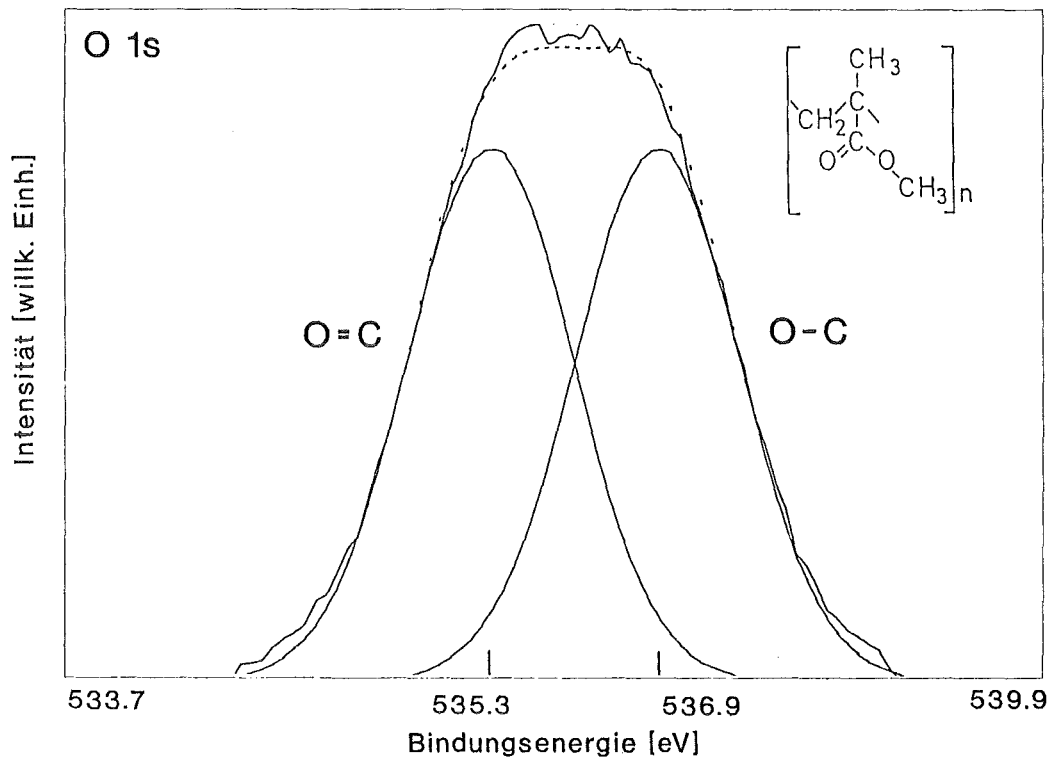


Abb. 4.3: O 1s-Multiplett (Al  $K\alpha$ -Anregung, nicht aufladungskorrigiert) von Poly(methylmethacrylat). Die Ergebnisse der Kurvenanalyse sind eingezeichnet.

Tab. 4.4: Bindungsenergien (bezogen auf die  $\text{CH}_x$ -Komponente  $\text{BE}=285.0$  eV, Unsicherheit:  $\pm 0.2$  eV), Halbwertsbreiten und Peakflächenverhältnisse der Sauerstoffkomponenten des O 1s-Multipletts von Poly(methylmethacrylat). Die Aufladungsverschiebung betrug 3.1 eV.

Komponente	BE (eV)	HWB (eV)	Flächenverhältnis
O=C	532.2	1.8	1
O-C	533.8	1.8	1

#### 4.2.2 Zersetzungsverhalten von PMMA unter Analysenbedingungen

Zur Untersuchung einer möglichen Schädigung von PMMA durch die Röntgenstrahlung wurden sowohl zeitabhängige XPS-Messungen bei unterschiedlicher Röntgenstrahlendosis (Langzeitmessungen (68 h) bei 200 W und Kurzzeitmessungen (5 h) bei 100 W) als auch mit und ohne Probenkühlung durchgeführt. Dabei wurden jeweils mehrere Spektren hintereinander aufgenommen und die zeitlichen Änderungen der Komponenten hinsichtlich Bindungsenergie und Intensität erfasst. Aus den Ergebnissen kann auf das Einsetzen der Schädigung in Abhängigkeit von der Dosis und auf die Auswirkungen der Röntgenstrahlung sowie eventuell eines zusätzlichen Temperatur-

effekts durch die Absorption von Strahlung in der Probe auf die Zerstörung von chemischen Bindungen geschlossen werden. Um Aussagen über gasförmige Zersetzungsprodukte von PMMA unter Röntgenexposition machen zu können, wurden RGA-Untersuchungen durchgeführt. Da mittels der RGA flüchtige Substanzen mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden können, lassen sich auf diesem Wege Veränderungen in der Probe genauer und schneller erkennen als mit XPS. Außerdem erhält man häufig zusätzliche Informationen über die zur Probenschädigung führenden Reaktionen.

### Langzeitmessungen

Hier wurde die Meßdauer der Spektren (200 min) und die Leistung der Röhre bewußt so gewählt, daß während des Experiments eine Schädigung der Probe zu erwarten war, um für die nachfolgenden Experimente den Zeitraum vor dem Einsetzen einer Schädigung genau festlegen zu können. Insgesamt wurde die Probe 68 h lang mit Al K $\alpha$ -Röntgenstrahlung bei 200 W Röhrenleistung bestrahlt. Die in Abb. 4.4 dargestellten zeitlichen Verläufe der C 1s- und O 1s-Photolinien lassen qualitativ den Verlust der (C-O)- und (O-C=O)-Komponenten im C 1s-Feld und die entsprechende Abnahme der (O=C)- und (O-C)-Komponenten im O 1s-Feld erkennen.

Wie die Bindungsenergien der CH<sub>x</sub>-Komponente zeigen, nimmt die Aufladungsverschiebung aller Photolinien von 3.1 eV zu Beginn der Messung auf 1.8 eV zum Ende der Messung ab. Die Bindungsenergie­differenz zwischen den C- und O-Komponenten bleibt konstant. Offenbar wird die Probe im Laufe der Messungen leitfähiger. Da sich jedoch keine neue Komponente - wie etwa Graphit - durch die Strahlenschädigung bildet, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit erklären würde, können hierfür zwei sich überlagernde Effekte verantwortlich sein: Zum einen stellt sich das Aufladungsgleichgewicht (s. Kap. 2.3.1.2) erst im Laufe der Zeit ein, und zum anderen kann die Aufladung mit zunehmender Kohlenstoffkontamination abnehmen, wie Clark et al. [CDT 78] experimentell beobachteten. Wie aus Abb. 4.5a ersichtlich ist, nimmt die Intensität der CH<sub>x</sub>-Komponente im Laufe der Zeit zu. Diese Zunahme kann durch die Zersetzung der Probe erklärt werden. Denjenigen C-Atomen, die vor der Zersetzung an Sauerstoffatome gebunden waren, fehlt durch die Abspaltung der sauerstoffhaltigen Gruppen die elektronegative Komponente, durch die die chemische Verschiebung der C 1s-Elektronen bedingt war. Darüber hinaus muß eine Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas berücksichtigt werden. Die (C-O)- und (O-C)-Komponenten der jeweiligen Multipletts nehmen an Intensität mit zunehmender Röntgendosis ab. Die (C=O)- und (O=C)-Komponenten nehmen verglichen mit den einfach gebundenen Komponenten etwas stärker ab. Die Abnahme der Komponenten, die einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfach- bzw. Doppelbindung zugeordnet werden, ist wahrscheinlich auf eine Zersetzung der Estergruppe zurückzuführen. Eine genauere Diskussion erfordert die Kennt-

nisse der Ergebnisse der RGA-Messungen und wird deshalb später geführt. Wahrscheinlich spalten sich die (C=O)- und (O-CH<sub>3</sub>)-Gruppen ab, wobei nach den Ergebnissen der XPS-Messungen der Schluß gezogen werden muß, daß die Decarbonylierung geringfügig überwiegt. Die Untersuchung des aufpolymerisierten PMMA zeigte auch hier kein abweichendes Verhalten.

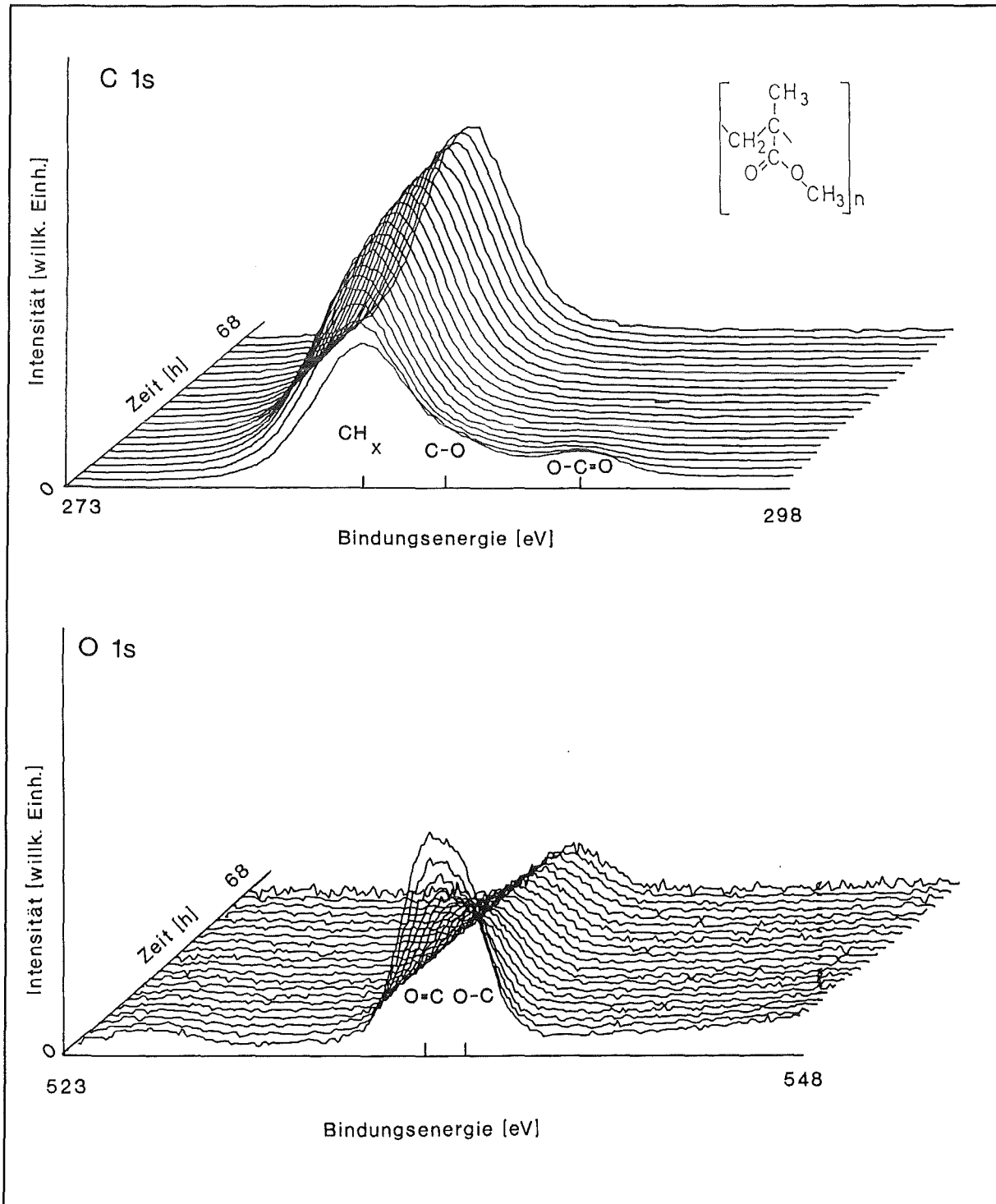


Abb. 4.4: Zeitlicher Verlauf der C 1s- und O 1s-Multipletts von PMMA (Referenzmaterial) bei 200 W Al K $\alpha$ -Röntgenröhrenleistung (Bindungsenergie nicht aufladungskorrigiert).

Nach der Kurvenanalyse wurde die Abnahme der (C-O)- und (O-C=O)-Komponenten im C 1s-Feld und der (O=C)- und (O-C)-Komponenten im O 1s-Feld bestimmt; die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 aufgetragen.

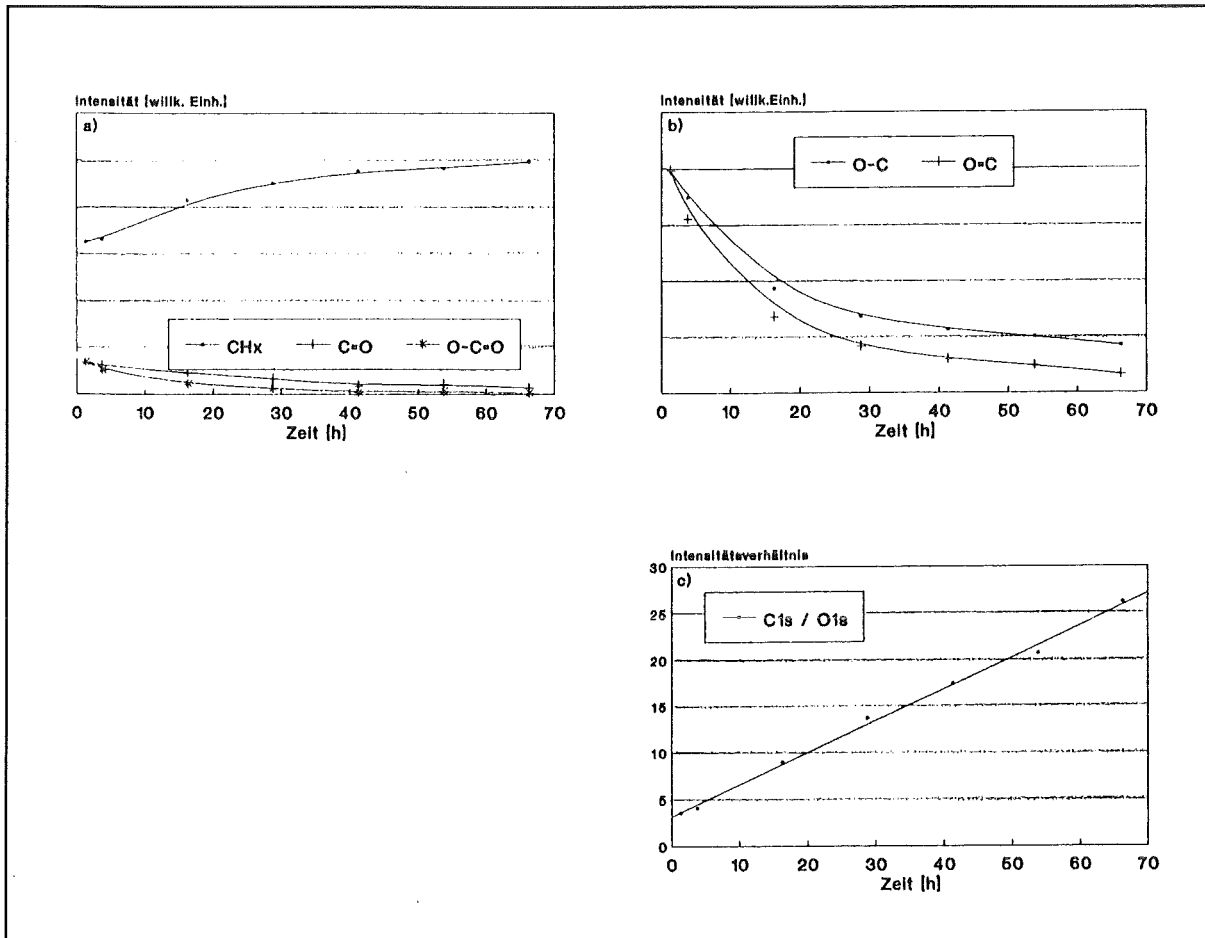


Abb. 4.5: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten der CH<sub>x</sub>-, (C-O)- und (O-C=O)-Komponenten im C 1s-Multiplett (4.5a) und der (O=C)- und (O-C)-Komponenten im O 1s-Feld (4.5b) unter Röntgenbestrahlung (Al K $\alpha$ ) bei 200 W Röhrenleistung. Das Verhältnis der Gesamtintensitäten der C 1s- und O 1s-Multipletts ist in der Abb. (4.5c) wiedergegeben.

### Kurzzeitmessungen

Hier wurden die Meßzeiten der Spektren (10-15 min) möglichst kurz gehalten und die Röhre nur mit 100 W Leistung betrieben, um möglichst ungeschädigtes Probenmaterial zu analysieren. Insgesamt wurden die Proben 5 h lang mit Al K $\alpha$ -Röntgenstrahlung bestrahlt. Außer dem Referenzmaterial wurde je eine mit 2  $\mu$ m PMMA beschichtete Probe mit und ohne Flüssigstickstoff-Kühlung des Probenhalters unter sonst vergleichbaren Meßbedingungen untersucht. Es waren deutliche Unterschiede im Verhalten von PMMA unter Röntgenbestrahlung bei Kühlung mit Flüssigstickstoff gegenüber der nicht gekühlten Probe zu beobachten. Das 2  $\mu$ m dicke PMMA ohne Kühlung wurde nach

einer Bestrahlungszeit von 30-45 min mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung und 100 W Röhrenleistung genau so geschädigt, wie es bei dem Referenzmaterial beobachtet wurde. Die Schädigung ist in den XPS-Spektren klar an der Änderung der relativen Intensitäten der einzelnen Kohlenstoff- und Sauerstoffkomponenten in den C 1s- bzw. O 1s-Elementfeldern zu beobachten. Mit Kühlung hingegen wird die Schädigung erst nach 60-75 min in den XPS-Spektren erkennbar. Die zeitlichen Verläufe der Intensitäten der C 1s- und O 1s-Komponenten der nicht gekühlten Probe bzw. der mit Flüssigstickstoff gekühlten Probe sind in den Abb. 4.6a und 4.6b, bzw. Abb. 4.6c und 4.6d aufgezeigt.

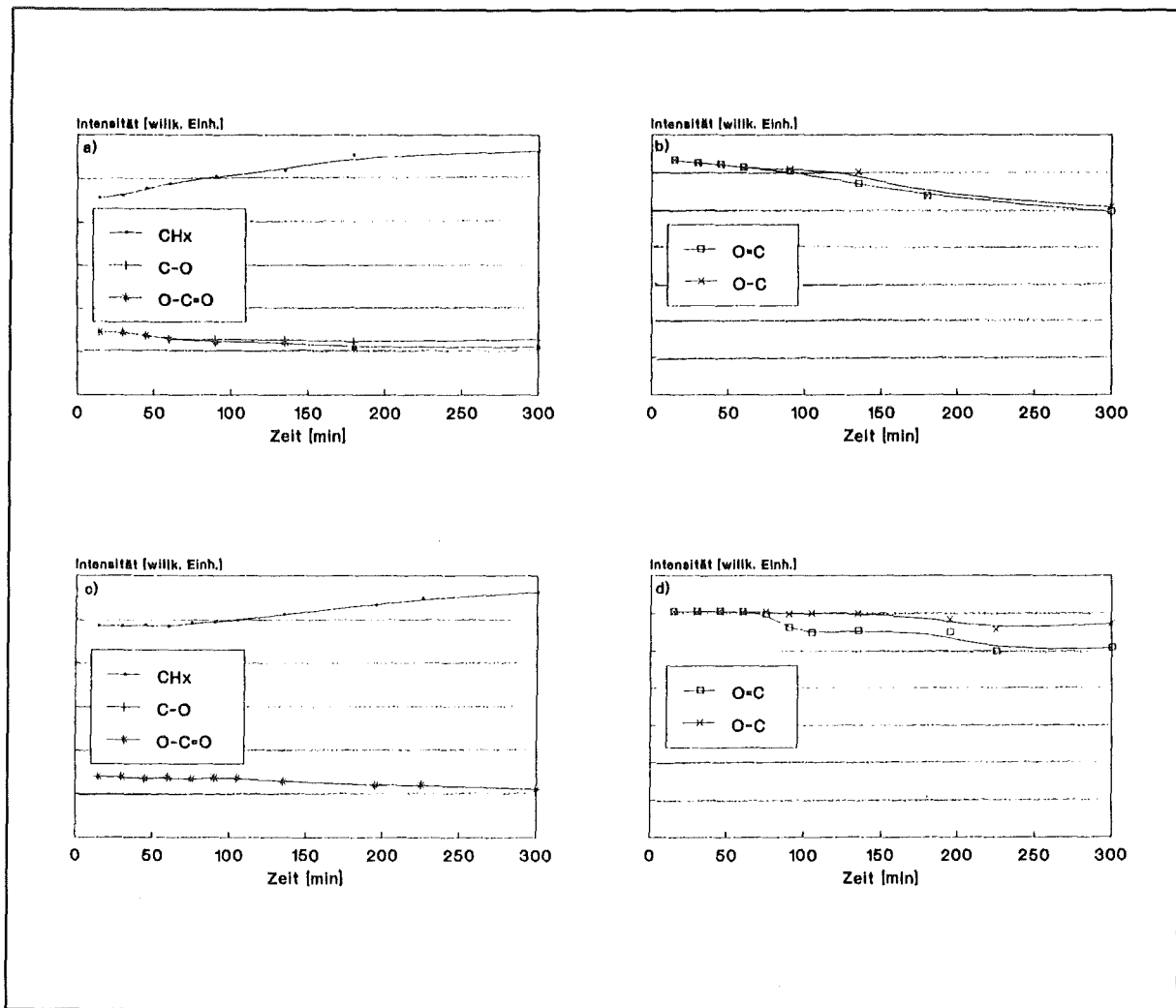


Abb. 4.6: Zeitlicher Intensitätsverlauf der Kohlenstoffkomponenten und der Sauerstoffkomponenten einer  $2\mu\text{m}$  dicken PMMA-Probe unter Mg  $K\alpha$ -Röntgenbestrahlung (100 W Röhrenleistung)  
 - ohne Kühlung des Probenträgers: (a): Kohlenstoffkomponenten, (b): Sauerstoffkomponenten  
 - unter gleichzeitiger Kühlung des Probenträgers mit Flüssigstickstoff: (c): Kohlenstoffkomponenten, (d): Sauerstoffkomponenten.

### Analyse von gasförmigen Zersetzungsprodukten

Mit Hilfe von Restgasanalysen wurden die Zersetzungsprodukte von PMMA unter Röntgenbestrahlung bestimmt. Dabei treten die in Tab. 4.5 angegebenen Fragmente von PMMA im Restgas auf. In Abb. 4.7 ist ein Restgasspektrum von PMMA unter Röntgenbestrahlung dargestellt.

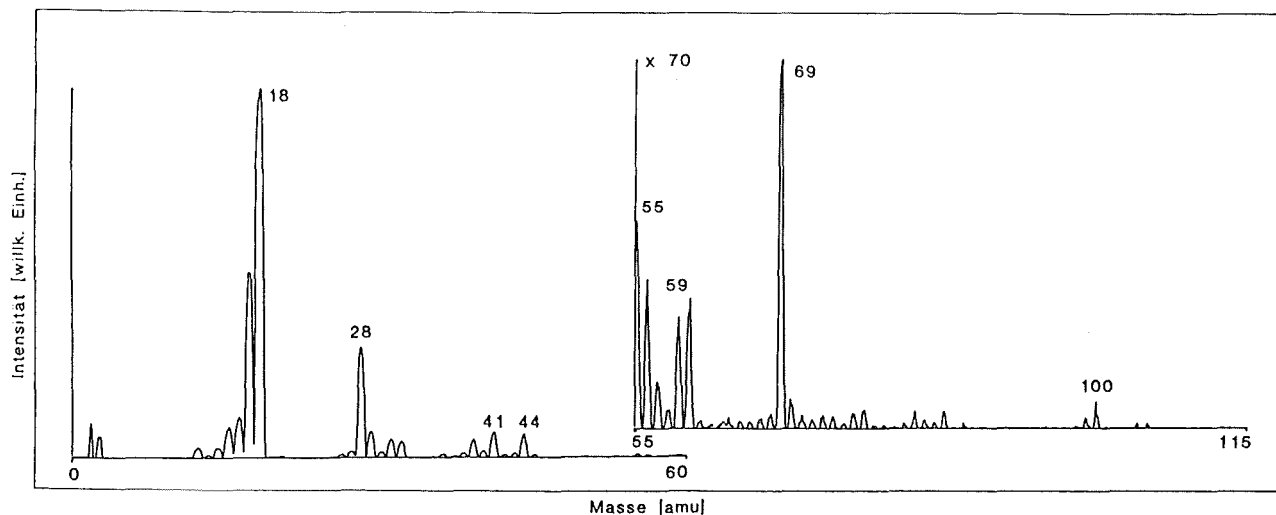


Abb. 4.7: Restgasspektrum von PMMA unter Röntgenbestrahlung. Die Zuordnung der gekennzeichneten Massen ist in Tab. 4.5 angegeben.

Tab. 4.5: Mittels Restgasanalyse bestimmte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse ( $m/z$ ) und deren Zuordnung zu PMMA-Fragmenten bei Bestrahlung mit Mg  $K\alpha$ -Strahlung bei 100 W Röhrenleistung.

$m/z$ (amu)	Zuordnung
15	$(\text{CH}_3)^+$
18	$(\text{H}_2\text{O})^+$
28	$(\text{CO})^+; (\text{C}_2\text{H}_4)^+; (\text{N}_2)^+$
31	$(\text{OCH}_3)^+$
41	$(\text{C}_3\text{H}_5)^+$
44	$(\text{CO}_2)^+$
55	$(\text{C}_4\text{H}_7)^+; (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH})^+$
59	$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O})^+$
69	$(\text{C}_4\text{H}_5\text{O})^+; (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3)^+$
100	$(\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3)^+$   (Monomer) $\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3$

Auch die RGA-Spektren wurden zeitabhängig aufgenommen, um den Zersetzungsprozeß verfolgen zu können. Die RGA ermöglicht eine Unterscheidung zwischen Zersetzungsprodukten und Desorbaten. Für die Intensität von Spezies, die von der Probenoberfläche desorbieren, erwartet man zuerst einen starken Anstieg, gefolgt von einer stetigen Abnahme, da sich die Konzentration der desorbierten Spezies auf der Probenoberfläche verringert. Dagegen sollte die Intensität von Zersetzungsprodukten über die Bestrahlungszeit einen konstanten Wert annehmen, da diese ständig nachgebildet werden. In den erhaltenen zeitabhängigen RGA-Spektren zeigt die Masse 18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) ein scharfes Maximum, die übrigen Massen zeigen einen zeitlich konstanten Verlauf [JUN 91]. Somit läßt sich Wasser vorwiegend als Desorptionsprodukt, die übrigen Fragmente hauptsächlich als Zersetzungsprodukte deuten. Das Entstehen der Fragmente [ $(\text{CO})^+$ ,  $(\text{CO}_2)^+$ ,  $(\text{CH}_3)^+$ ,  $(\text{OCH}_3)^+$ ] der Estergruppe kann zwei Ursachen haben. Entweder könnte die Estergruppe aufgrund des Zersetzungsmechanismus bereits in der Probe oder aber im Restgasanalysator durch die Elektronenstoß-Ionisation fragmentiert werden. Anhand der RGA-Spektren können diese beiden Möglichkeiten nicht voneinander unterschieden werden.

#### Interpretation der XPS- und RGA-Messungen

Die zeitabhängigen XPS-Messungen zeigten als wesentlichen Effekt in den O 1s- und C 1s-Spektren eine Abnahme der sauerstoffhaltigen Gruppen von PMMA unter Röntgenbestrahlung. Dieses Ergebnis wird durch die RGA-Untersuchungen gestützt, bei denen sich die Estergruppe und ihre Fragmente nachweisen ließen.

Als Hauptmechanismus der Zersetzung wird eine durch Röntgenquanten oder Sekundärelektronen induzierte Eliminierung der Esterfunktion aus PMMA-Gerüstkettten angenommen. Im RGA-Spektrum wurde auch das Methacrylat-Monomer nachgewiesen, was auf einen Depolymerisierungs-Prozeß hindeutet, jedoch läßt sich wegen der bekannten Fragmentierung größerer Moleküle durch Elektronenstrahlionisation keine Aussage über den Anteil am Zersetzungsprozeß machen. Eine ähnliche Interpretation wird von Hiraoka [HIR 77] gegeben, der eine durch Eliminierung der Seitengruppe induzierte Hauptkettenspaltung als Haupt-Zersetzungsmechanismus für Poly(methacrylate) unter UV-,  $e^-$ -, und  $\gamma$ -Strahlung festgestellt hat, wobei unter UV-Strahlung die Abspaltung der Seitengruppe (Esterfunktion) überwiegt. Die Vermutung, daß die Estergruppe abgebaut wird, wird auch durch die hohe  $\text{CO}_2$ -Intensität in den RGA-Spektren gestützt. Die Beteiligung der Esterfunktion an der Zersetzung von PMMA unter Röntgenbestrahlung wurde auch noch von anderen Autoren beobachtet [BOT 81].



Die Zersetzungsgeschwindigkeit unter den gegebenen Analysenbedingungen ist temperaturabhängig. Festgestellt wurde, daß XPS-Spektren von PMMA unter Röntgenstrahlung (Mg K $\alpha$ , 100W) ohne Kühlung ca. 30 min lang gemessen werden kann, bevor eine Veränderung der C 1s-Peakform (Abnahme der Intensität der (O-C=O)-Komponente) eintritt, während bei gleichzeitiger Kühlung der Probe eine Meßdauer von ca. 60 min möglich ist. In den C 1s-Spektren ist die (O-C=O)-Komponente ein guter Indikator für die Schädigung, die während der XPS-Messung von PMMA eintritt. Um den Mechanismus der Zersetzung von PMMA unter XPS-Analysenbedingungen u. a. auch im Hinblick auf seine Temperaturabhängigkeit genauer beschreiben zu können, müßten weitere Untersuchungen (z. B. IR, Raman, UV-VIS, ESR) gemacht werden, die Aussagen über C-C-Mehrfachbindungen bzw. Radikalbildungen ermöglichen, die anhand der XPS-Spektren nicht möglich sind.

#### 4.2.3 XPS-Untersuchungen an der PVC/Weichmacher-Membran

Untersuchungen zur Charakterisierung und Stabilität von PVC wurden in zwei parallel durchgeführten Arbeiten [SUL 90, JUN 91] bereits ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse werden hier kurz zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß Poly(vinylchlorid) (PVC) unter Röntgenbestrahlung erheblich schneller als PMMA zersetzt wird. Moderate Bedingungen (50 W Röhrenleistung) gestatten jedoch auch in diesem Fall die Aufnahme von XPS-Spektren ohne nachweisbare Schädigung und somit eine Charakterisierung bis zu einer Bestrahlungsdauer von ca. 30 min. Die Schädigung wird primär durch die Röntgenstrahlung direkt und nicht durch Temperatureffekte verursacht. Die Aufladungsverschiebung, die bei den nicht leitenden Polymerproben eine Zuordnung der nicht aufgelösten Komponenten des C 1s-Multiplett erschwert, kann anhand des Cl 2p<sub>3/2</sub>-Peaks korrigiert werden, der als interner Standard dient. Der Cl 2p<sub>3/2</sub>-Peak läßt sich gut zur Aufladungskorrektur verwenden, da er nur geringen chemischen Verschiebungen unterliegt. Die C 1s-Bindungsenergie der CH<sub>2</sub>-Komponente eignet sich weniger gut zur Aufladungskorrektur, da das C 1s-Multiplett aus 4 Komponenten (C<sub>olefinisch</sub>, CH<sub>2</sub>, CHCl und C-OH (durch Oxidation entstanden)) zusammengesetzt ist und dadurch die Bindungsenergie der CH<sub>2</sub>-Komponente weniger genau bestimmt werden kann. Die Intensitäten dieser Komponenten ändern sich im Laufe der Bestrahlung relativ zueinander, was die erwartete Zersetzung von PVC unter Röntgenbestrahlung belegt. Durch RGA- und XPS-Messungen konnte eine Eliminierung des Chlors nachgewiesen werden. Dies führt zur Ausbildung eines konjugierten Doppelbindungssystems und damit zu einer Zunahme der Komponente C<sub>olefinisch</sub>.

Die zur Membranherstellung verwendeten Materialmischungen von PVC (36%) und dem Weichmacher Bis(1-butylpentyl)adipat (64%) wurden ebenfalls von Jung [JUN 91] untersucht. Eine Unterscheidung der zwei Komponenten PVC und Weichmacher gelingt aufgrund der Tatsache, daß nur PVC einen Chloranteil enthält, während ausschließlich der Weichmacher zum Sauerstoff-Multiplett beiträgt. Der  $\text{CH}_2$ -Peak der Mischung besteht aufgrund der langen Kohlenwasserstoffketten des Adipats aus einer sehr großen Komponente bei 285.0 eV, die vom  $\text{CH}_2$ -Anteil des PVC prinzipiell aufgrund der Cl 2p- bzw. O 1s-Komponente anhand der jeweiligen Stöchiometrie unterschieden werden kann. Das C 1s-Spektrum sieht dem von PMMA ähnlich, weil das Adipat ebenfalls Esterfunktionen enthält. Ein sekundärer Substituenteneffekt läßt sich nicht beobachten, da der entsprechende Peak vom intensiven  $\text{CH}_2$ -Peak verdeckt wird. Eine Unterscheidung zwischen dem Peak des Kohlenstoffs der Methoxygruppe (C-O) und dem des zum Chloratom benachbarten Kohlenstoffs (CH-Cl) ist aufgrund der annähernd gleichen Bindungsenergie nicht möglich. Der Cl  $2p_{3/2}$ -Peak konnte auch hier zur Aufladungskorrektur verwendet werden. Eine Zuordnung der Komponenten in den C 1s, Cl 2p und O 1s-Spektren ist prinzipiell möglich. Bei hohem Weichmacheranteil treten Desorptionsverluste bedingt durch den Dampfdruck des Adipats auf. Bei Kühlung der Probe mit Flüssigstickstoff ist eine Untersuchung im UHV möglich, da dann keine erheblichen Desorptionsverluste von Adipat aus der Mischung mehr auftreten. Ein Vergleich der gemessenen Intensitäten ergab für die gekühlten Proben eine Schwächung der Peakintensität, was vermutlich auf eine Aufkondensation von Verunreinigungen beim Einschleusen der extern vorgekühlten Proben zurückzuführen ist. Elemente mit Elektronen sehr unterschiedlicher Bindungsenergien und damit auch unterschiedlicher Reichweite in der relativ dicken Kondensatschicht können nur noch bedingt quantifiziert werden.

### 4.3 Untersuchungen zum Haftmechanismus PMMA/TiO<sub>2</sub>

Im folgenden werden Untersuchungen zur Charakterisierung, zum Aufbau und zur Struktur von oxidierten Ti-Oberflächen beschrieben, die Aussagen zum Haftmechanismus zwischen PMMA und dem TiO<sub>2</sub> liefern sollen.

Bei dem für die Formherstellung im LIGA-Verfahren wichtigen System PMMA/TiO<sub>2</sub> wurde aufgrund von früheren Untersuchungen [MMK 88, MEM 88] erwartet, daß der Adhäsionsmechanismus im wesentlichen auf einer mechanischen Verzahnung von PMMA in Mikroporen der TiO<sub>2</sub>-Deckschicht beruht. Daher wurde die oberflächenanalytische Charakterisierung des Substrats sowie Untersuchungen der TiO<sub>2</sub>-Deckschicht durch REM-Untersuchungen erweitert, die den direkten Nachweis der Mikroporen in der TiO<sub>2</sub>-Schicht ermöglichen.

Erstes Ziel der Charakterisierungsmessungen der auf unterschiedliche Weise erzeugten TiO<sub>2</sub>-Schichten (s. Kap. 4.1) auf massivem, poliertem Ti und auf einer auf

einen Kupferträger aufgesputterten Ti-Schicht (vgl. Tab. 3.3) war es, die Vergleichbarkeit der Proben und damit die Übertragbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Das polierte Titan wurde verwendet, da diese Oberfläche keinerlei Strukturen aufwies. Es wurde erwartet, daß PMMA auf diesen Proben nicht haftet. Die Charakterisierung der durch reaktives Sputtern und durch naßchemische Oxidation erzeugten  $\text{TiO}_2$ -Schichten erfolgte mit oberflächenanalytischen Verfahren, wobei insbesondere XPS-Messungen die Vergleichbarkeit der Oberflächenchemie der verwendeten Proben sichern. Der Aufbau der  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf den unterschiedlichen Substraten wurde durch AES-Tiefenprofile untersucht. Die durch naßchemische Oxidation erzeugten Mikroporen konnten mit Hilfe von REM-Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Die REM-Aufnahmen gestatten eine Korrelation zwischen der Oberflächenmorphologie und den Ergebnissen der an den Proben durchgeführten Haftmessungen. Dünnschicht-röntgendiffraktometrische Untersuchungen stützen die Annahme, daß das Ti-Substrat bei beiden Probensorten kristallin vorliegt und die Ergebnisse, die an beiden Systemen durch parallele Untersuchungen erhalten wurden, untereinander vergleichbar sind.

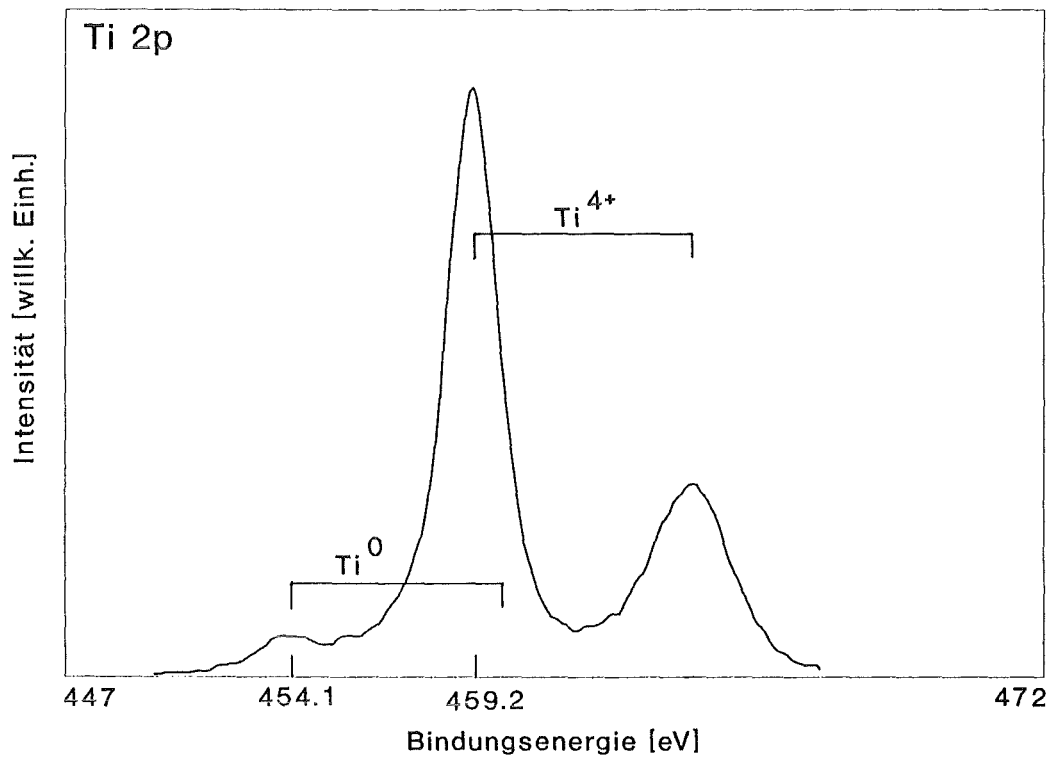
#### 4.3.1 Oberflächencharakterisierung mit XPS

In Abb. 4.8 sind die Ti 2p- und O 1s-Elementspektren einer natürlich passivierten (polierten) Titan-Probe (Ti 1) dargestellt. Ein XPS-Übersichtsspektrum einer natürlich passivierten  $\text{TiO}_2$ -Probe wurde bereits in Abb. 2.4 gezeigt. Neben den im Übersichtsspektrum der Probe Ti 1 auftretenden Photo- und Auger-Linien von Titan und Sauerstoff lassen sich schwache Ca-Signale, Si-Signale sowie die Zn-Photolinien nachweisen. Da nur Proben mit mechanisch bearbeiteter Oberfläche diese Verunreinigungen zeigen, nicht jedoch reaktiv mit  $\text{TiO}_2$  besputterte Proben, wird angenommen, daß es sich bei diesen Verunreinigungen um Reste des beim Läppen und Polieren verwendeten Schleifmittels handelt.

Aufgrund der oxidischen Deckschicht sind die O 1s-Photolinie und die O KLL-Auger-Linien intensiv. Der aus der Atmosphäre und aus dem Restgas des Spektrometers stammende Kontaminationskohlenstoff weist dagegen nur eine relativ geringe Konzentration auf.

Durch Vergleich der gemessenen Bindungsenergien der Ti 2p-Peaks (in Tab. 4.6 angegeben) mit publizierten Werten [PMK 85, KAU 85, MKP 87, HOS 83] kann auf das Vorliegen zweier Komponenten, nämlich von Ti-Metall und einer dünnen, darüberliegenden Oxidschicht geschlossen werden. Der O 1s-Peak besteht aus zwei Komponenten, wobei die intensivere dem Titandioxid zugeordnet wird, während die höherenergetische Komponente auf einen hydroxidischen Anteil hinweist. In Tab. 4.6 ist der Anteil der hydroxidischen Komponente am O 1s-Peak sowie das O/Ti-Verhältnis (O 1s-Gesamtintensität zu Ti 2p-Gesamtintensität) angegeben.

a)



b)

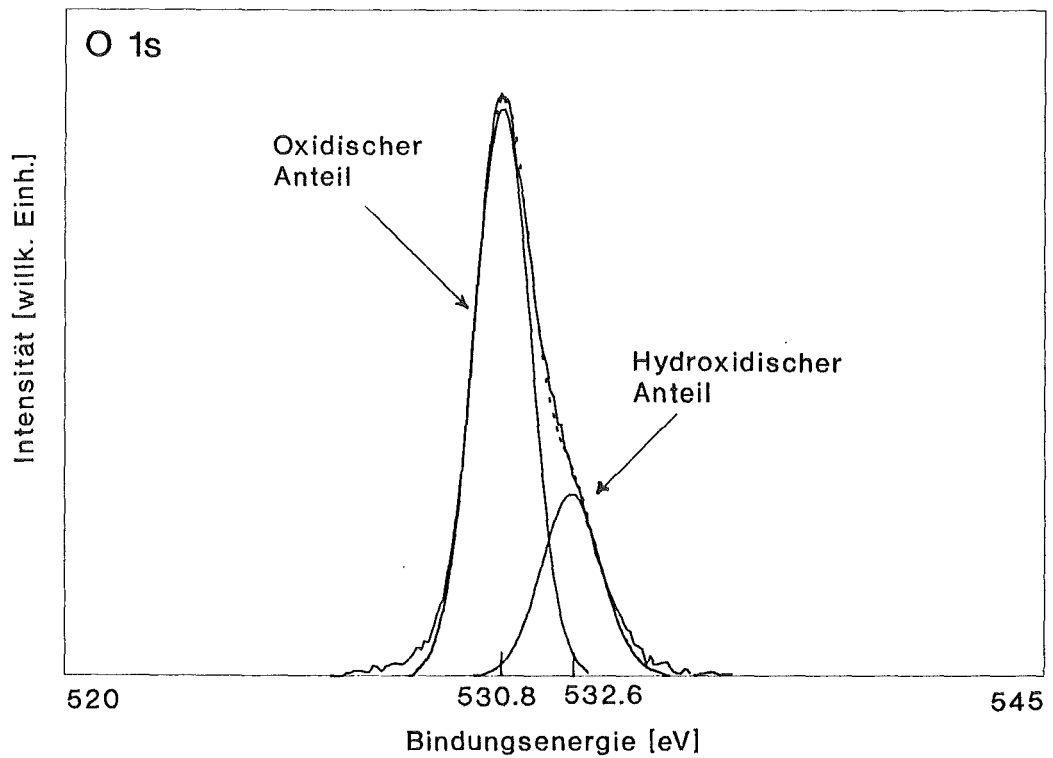


Abb. 4.8: Ti 2p- a) und O 1s-Elementfelder b) einer Ti-Probe (Ti 1) nach dem Polieren.

Die mit ca.  $3.6 \mu\text{m}$  Titanmetall besputterte Kupfer-Ronde Cu 1, die ebenfalls eine natürliche Oxidschicht aufweist, zeigt keinerlei Verunreinigungen im XPS-Übersichtsspektrum. Das O 1s-Spektrum ist vergleichbar mit dem der Probe Ti 1, aber das Ti 2p-Spektrum zeigt einen höheren Anteil der metallischen Komponente, was auf eine im Vergleich mit der Probe Ti 1 dünnere Oxidschicht hinweist. Das bedeutet, daß die Titandioxidschicht auf den mechanisch bearbeiteten Proben dicker ist als diejenige auf den aufgesputterten Ti-Schichten. Alle Proben mit reaktiv gesputterter  $\text{TiO}_2$ -Schicht zeigen nur das Ti 2p-Dublett von  $\text{Ti}^{4+}$ .

Die Ti 2p- und die O 1s-Spektren des reaktiv aufgesputterten  $\text{TiO}_2$  und der durch naßchemische Oxidation erzeugten Titandioxidschicht unterscheiden sich in ihren Bindungsenergien nicht. Auch die Intensitätsverhältnisse der O 1s- und der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Peaks (korrigiert auf die Photoionisationswirkungsquerschnitte nach [SCO 76]) weisen nur Abweichungen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf. Die Intensitätsverhältnisse sind in Tab. 4.6 angegeben. Die XPS-Messungen lassen den Schluß zu, daß die Oberflächenzusammensetzungen der reaktiv aufgesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf den Ti-Proben (Ti 1-Ti 4) und auf den Ti/Cu-Proben (Cu 1-Cu 3) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denjenigen der naßchemisch oxidierten Ti-Proben (Ti 5-Ti 7) und Ti/Cu-Proben (Cu 4 u. Cu 5) übereinstimmen. Die Differenzen im Hydroxidanteil der O 1s-Multipletts sind allerdings größer als die Meßgenauigkeit und schwanken sowohl bei den Ti- als auch bei den Ti/Cu-Proben. Hierfür liegt z. Zt. noch keine Erklärung vor.

Tab. 4.6: 2p 3/2-Bindungsenergien von Ti in  $\text{TiO}_2$ , Anteile der hydroxidischen Komponente im O 1s-Peak und Intensitätsverhältnisse der Gesamtintensitäten der O 1s- und Ti 2p 3/2-Peakflächen (auf die Wirkungsquerschnitte nach [SCO 76] korrigiert).

Probe	Bindungsenergie Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	% OH	O/Ti
$\text{TiO}_2$ -Standardpulver	459.2	17.8	2.33
Ti 1	459.2	23.6	2.61
Ti 2	459.2	21.2	2.10
Ti 3	459.3	24.7	2.23
Ti 4	459.3	24.2	2.14
Ti 5	459.2	18.7	2.37
Ti 6	459.1	26.8	2.34
Ti 7	459.0	17.3	2.29
Cu 1	459.2	16.0	2.49
Cu 2	459.3	17.8	2.18
Cu 3	459.3	15.4	2.21
Cu 4	459.2	18.2	2.43
Cu 5	459.1	26.9	2.53

Die Zuordnungen und die Vorbehandlungen der Proben sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.

### 4.3.2 AES-Tiefenprofile

AES-Tiefenprofile wurden sowohl an luftoxidierten bzw. polierten Titanoberflächen als auch an mit  $\text{TiO}_2$  reaktiv besputterten Proben aufgenommen. Anhand dieser Profile wird ein Vergleich zwischen den  $\text{TiO}_2$ -Schichten gezogen, die durch reaktives Sputtern bzw. naßchemisches Ätzen erzeugt wurden. Abschließend wird das Tiefenprofil an einer Ti/Cu-Probe dieser Versuchsreihe mit einem Tiefenprofil der früheren Untersuchung in [MMK 88] verglichen.

Zur Berechnung der Sputtertiefen wurden die in [KAU 85] bestimmten Sputterkoeffizienten  $Y(\text{TiO}_2)=2.37$  und  $Y(\text{Ti})=1.62$  für 5 keV Beschußenergie verwendet. Auf die Problematik der Umrechnungen von Ionenstromdichten und Sputterzeiten in eine Tiefenskala wurde bereits in Kap. 2.5 eingegangen. Die aus den AES-Tiefenprofilen bestimmten Oxidschichtdicken sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.

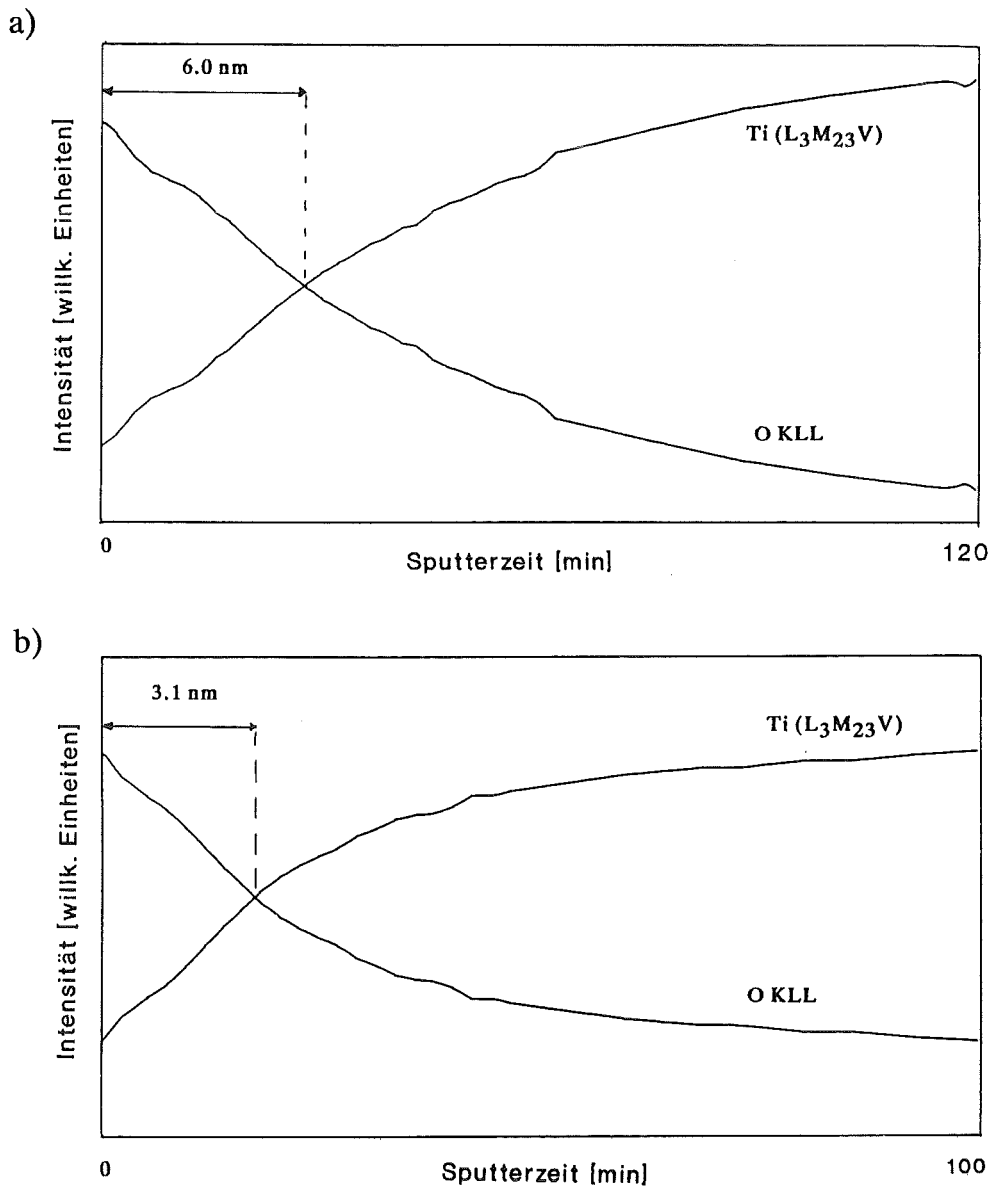


Abb. 4.9: AES-Tiefenprofile der Proben Ti 1 nach dem Polieren (a) und Cu 1 (luftoxidiert) (b). Die Energien der Augerpeaks sind: O(KLL)=515 eV und  $\text{Ti}(\text{L}_3\text{M}_{23}\text{V})=420$  eV.

Die AES-Tiefenprofile, die an den Proben Ti 1 (poliert) und Cu 1 (luftox.) gemessen wurden, sind über einen Tiefenbereich von ca. 30 nm in den Abb. 4.9a und Abb. 4.9b dargestellt. Die  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken der Proben liegen bei 6.0 nm (Ti 1) und 3.1 nm (Cu 1). Die beiden Proben zeigen trotz des unterschiedlichen Aufbaus wie erwartet sehr ähnliche Tiefenprofile. Die dickere Oxidschicht der Probe Ti 1 ist vermutlich durch den Schleifprozess bedingt. Bei beiden Proben fällt die Sauerstoffkonzentration zur Grenzschicht hin zunächst kontinuierlich ab und erreicht nach ca. 11 nm einen jeweils nahezu konstanten Wert. Diesen Verlauf zeigten alle AES-Tiefenprofile von luftoxidierten bzw. polierten Titanoberflächen. Das Ti-Stangenmaterial (Ti-Proben) weist im Ti-Bulk eine ca. dreimal höhere Restsauerstoff-Konzentration auf, als dies bei den durch Aufputtern von Ti auf Kupferträger hergestellten Titanschichten festgestellt wurde. Der Hersteller gab einen Sauerstoffgehalt von 0.13 Gew.-% an, was größenordnungsmäßig mit den gefundenen Konzentrationen übereinstimmt.

Die AES-Tiefenprofile der mit  $\text{TiO}_2$  reaktiv besputterten Proben unterscheiden sich nur durch eine stärkere Oxidschicht von denen der luftoxidierten Proben, während die Verläufe der O- und Ti-Konzentrationen auf allen Ti- und Ti/Cu-Proben sehr ähnlich sind. Auffällig ist, daß bei allen Proben die O-Konzentration unterhalb der  $\text{TiO}_2$ /Ti-Grenzschicht mit zunehmender Tiefe auf einen nahezu konstanten Wert abfällt. Dafür können zwei Ursachen vorliegen. Der Sauerstoff des Restgases kann einmal während der Probenherstellung aufgrund der Getterwirkung des Titans eingelagert worden sein oder er ist durch Rückstoßimplantation, hervorgerufen durch den Argonionenbeschuß während der Aufnahme des Tiefenprofils, implantiert worden. In [KAU 85] konnte durch RBS gezeigt werden, daß der Sauerstoff im aufgesputterten Ti homogen verteilt ist, was für eine Aufnahme des Sauerstoffs während der Schichtherstellung spricht. Ein Einfluß des Sputterns (Rückstoßimplantation) auf die Sauerstoff-Tiefenverteilung im metallischen Ti konnte nicht festgestellt werden. Die O- und Ti-Profile geben also die tatsächlichen Konzentrationsverläufe wieder.

Auch bei den naßchemisch geätzten Ti- und Ti/Cu-Proben zeigen sich ähnliche Sauerstoff-Konzentrationsverläufe. Mit zunehmender Oxidationszeit wird die  $\text{TiO}_2$ -Schicht entsprechend dicker. Die Ti-Proben werden allerdings durch die naßchemische Oxidation langsamer angegriffen als die Ti/Cu-Proben. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier keine offenen Korngrenzen vorliegen.

In Abb. 4.10 ist das Tiefenprofil der Probe Cu 2 bis hin zur Ti-Cu-Grenzschicht dargestellt. Die Titanschicht auf der Kupferronde war  $3.6 \mu\text{m}$  stark. Dieses Tiefenprofil ist dem in [MMK 88] abgebildeten Tiefenprofil (dort als Fig. 5 bezeichnet) einer luftoxidierten Probe mit offenen Korngrenzen vergleichbar. Bei solchen Oberflächenstrukturen erwartet man beim Sputtern im Gegensatz zu einer geschlossenen Ti-Oberfläche in tiefen Schichten Sauerstoff.

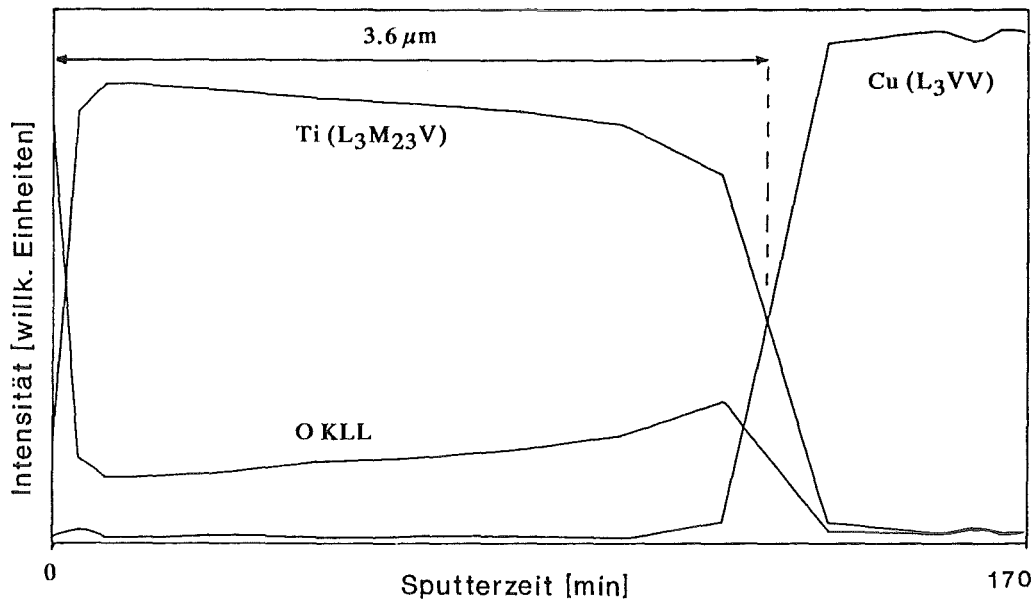


Abb. 4.10: AES-Tiefenprofil der Probe Cu 2 bis zur Ti/Cu-Grenzschicht. Stärke der Ti-Schicht:  $3,6\ \mu\text{m}$ . Die Energien der Auger-Peaks sind:  $\text{Cu}(\text{L}_3\text{VV})=920\ \text{eV}$ ,  $\text{O}(\text{KLL})=515\ \text{eV}$ ,  $\text{Ti}(\text{L}_3\text{M}_{23}\text{V})=420\ \text{eV}$ .

Sowohl die AES-Tiefenprofile der reaktiv gesputterten als auch die der naßchemisch oxidierten Ti- und Ti/Cu-Proben wiesen je nach  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke sehr ähnliche Verläufe auf; auch die durch reaktives Sputtern und durch naßchemische Oxidation hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Schichten sind einander ähnlich.

#### 4.3.3 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

An einer luftoxidierten Ti/Cu- und einer polierten Ti-Ronde wurden im Institut für Nukleare Festkörperphysik des KfK Dünnschicht-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um die verschiedenen Ti-Substrate zu vergleichen. Hierzu wurden die Proben mit  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung (Wellenlänge:  $0,15405\ \text{nm}$ ) unter einem Winkel von  $10^\circ$  bestrahlt. Die Untersuchungen ergaben, daß es sich sowohl bei den Proben aus massivem Ti als auch bei den aufgesputterten Ti-Schichten um kristallines  $\alpha$ -Ti mit hexagonal dichtester Packung handelt, wobei die Kristallite der Ti/Cu-Ronden eine Orientierung entlang der Probennormalen aufweisen. Aufgrund der geringen Ti-Schichtdicke sind außerdem Reflexe vom Cu-Substrat zu beobachten.

Ein sicherer Nachweis der Modifikation der reaktiv aufgesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten war nicht möglich, da die Schichten zu dünn waren. Sie zeigten schwache Reflexe der Modifikation Anatas, was auch von Kaufmann [KAU 85] beobachtet wurde. Naßchemisch oxidierte Proben zeigten keine Reflexe, die einer  $\text{TiO}_2$ -Modifikation zuzuordnen waren, was auch schon von anderen Autoren festgestellt wurde [MAC 78, AVA 84].



#### 4.3.4 REM-Untersuchungen

##### Reaktiv gesputterte $TiO_2$ -Schichten auf poliertem Ti

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (am Institut für Materialforschung II, KfK, durchgeführt) der polierten Ti-Oberflächen mit unterschiedlicher  $TiO_2$ -Schichtdicke (Ti 1-Ti 4) lassen keine Mikroporen erkennen. Bei 20000-facher Vergrößerung ist für alle untersuchten Oxidschichten keine Oberflächenmorphologie erkennbar. Als Beispiel ist die Oberfläche der Probe Ti 4 in Abb. 4.11 abgebildet. Vereinzelt konnten bei kleineren Vergrößerungen Schleifspuren beobachtet werden. Selbst bei 80000-facher Vergrößerung lassen sich weder auf der polierten Ti 1-Probe noch auf den reaktiv gesputterten Proben Strukturen der gesuchten Größenordnung (ca. 30-100 nm) erkennen.

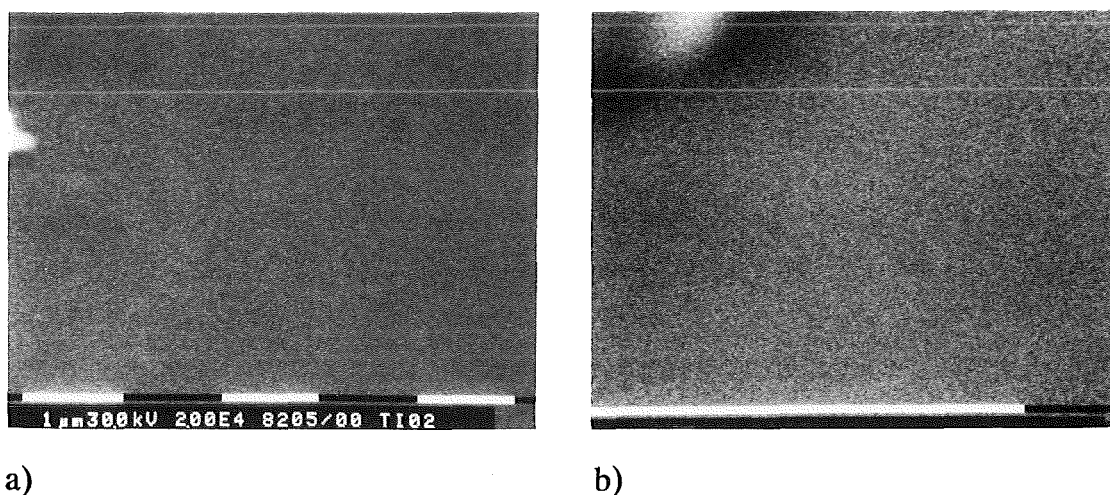


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen der Probe Ti 4 bei 20000-facher (a) und 80000-facher (b) Vergrößerung.

##### Reaktiv gesputterte $TiO_2$ -Schichten auf Ti/Cu-Proben

Die REM-Aufnahmen der Ti/Cu-Proben Cu 1 und Cu 2 sind in Abb. 4.12a und Abb. 4.12b dargestellt. Die Oberflächen zeigen eine sehr ähnliche Morphologie. Es sind Strukturen mit Durchmessern von ca. 0.1-0.6  $\mu m$  sichtbar. Die Probe Cu 3 weist Oberflächenstrukturen im Größenbereich von ca. 0.5-1.1  $\mu m$  auf, ist also verglichen mit den anderen Ti/Cu-Proben gröber strukturiert (vgl. Abb. 4.12c, wo deutlich Mikrokristallite erkennbar sind). Wie bei den Ti-Ronden werden auch hier beim Aufputtern von  $TiO_2$  keine Mikroporen gebildet. Da die luftoxidierte Probe Cu 1 und die reaktiv gesputterten Proben Cu 2 und Cu 3 sich stark ähneln, kann man schließen, daß die vorhandene Oberflächenmorphologie schon beim Aufputtern von Ti auf den Kupferträger festge-

legt wird, wobei sich die Sputterbedingungen oder eventuelle Rauigkeiten des Cu-Substrats auf die Oberflächenstruktur der Ti-Schicht auswirken können.

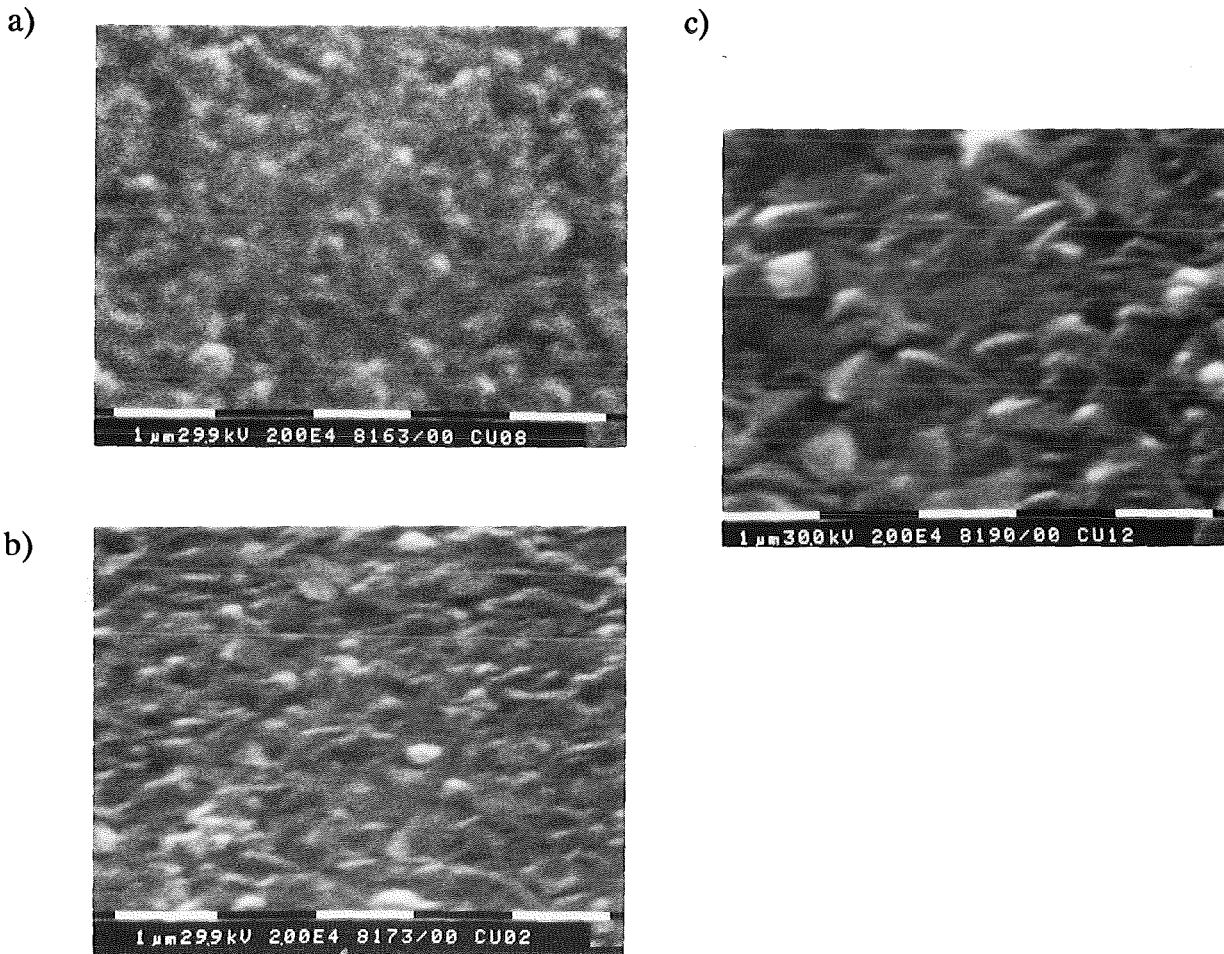


Abb. 4.12: REM-Aufnahmen der reaktiv mit  $\text{TiO}_2$  besputterten Ti/Cu-Proben bei 20000-facher Vergrößerung: a) Cu 1, b) Cu 2 und c) Cu 3.

#### Naßchemisch oxidierte, polierte Ti-Ronden

Die Untersuchungen von hochglanzpolierten Ti-Ronden zeigten, daß hier Mikroporen durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$  entstehen, daß aber dafür deutlich längere Oxidationszeiten notwendig sind. Auf den REM-Aufnahmen der Proben Ti 5 (12.7 nm  $\text{TiO}_2$ ), Ti 6 (16.1 nm  $\text{TiO}_2$ ) und Ti 7 (28.0 nm  $\text{TiO}_2$ ) lassen sich Mikroporen mit Durchmessern von 30-100 nm erkennen, die bei der Probe Ti 5 weniger ausgeprägt sind und flacher erscheinen als bei der Probe Ti 6. Die Oberflächen der Proben Ti 5 und Ti 6 sind wesentlich unregelmäßiger strukturiert als die der Probe Ti 7 (28.0 nm  $\text{TiO}_2$ ). Die REM-Aufnahme der Probe Ti 7 in 80000-facher Vergrößerung (s. Abb. 4.13) belegt

deutlich, daß sich auch auf poliertem Titan durch die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$  Mikroporen im Durchmesser von 30-60 nm, vereinzelt bis 100 nm, gebildet haben.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit ähnlichen Untersuchungen an massivem Ti-Material [AVA 84]. Nach 20-minütiger Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ -Lösung gleicher Konzentration wurde eine "bergartige" Topographie auf der Oberfläche festgestellt. Die Porengröße wurde dort mit 30 bis 70 nm angegeben.

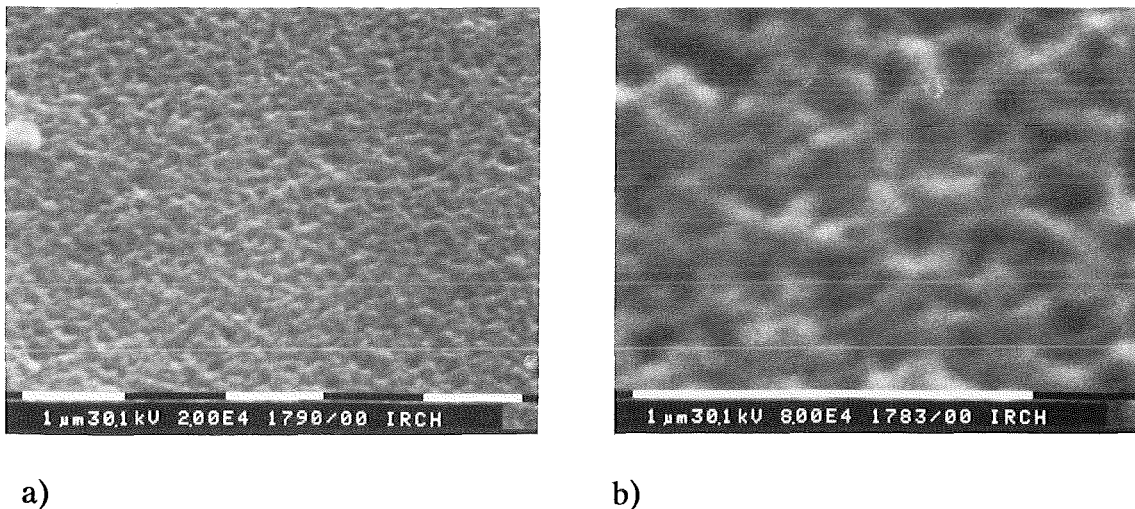


Abb. 4.13: REM-Aufnahme der 12 min oxidierten Probe Ti 7 bei a) 20000-facher und b) 80000-facher Vergrößerung.

#### Naßchemisch oxidierte Ti/Cu-Probe

Eine 6 Minuten lang naßchemisch oxidierte Ti/Cu-Probe Cu 5 wurde ebenfalls rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abb. 4.14a zeigt die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche in 20000-facher Vergrößerung. Vergleicht man Abb. 4.14a mit dem in [MMK 88] abgebildeten REM-Bild der 8 min lang oxidierten Ti/Cu-Probe (Oxidschicht ca. 38 nm), so weist die 6 min lang oxidierte Probe (Oxidschicht 38.4 nm) eine etwas geschlosseneren Oberfläche auf. Dies ist vermutlich auf den kürzeren oxidativen Angriff zurückzuführen.

Zur Bestimmung der Strukturgrößen wurden Stereobilder in 80000-facher Vergrößerung aufgenommen, die mit Hilfe eines Stereobildbetrachters einen räumlichen Eindruck der Probenoberfläche vermitteln, woraus eine Abschätzung der Höhenunterschiede möglich wird. Die Höhenunterschiede wurden nach [RPF 73] und der darin zitierten Literatur bestimmt. Die Erhebungen weisen Höhen von 10-20 nm, vereinzelt bis zu 80 nm, und Durchmesser von 50 nm, vereinzelt bis 100 nm auf. Die Mikroporen sind 30-60 nm tief und haben typische Durchmesser von 40-60 nm, vereinzelt bis 100 nm. In Abb. 4.14b ist eine REM-Aufnahme der Probe Cu 5 bei 80000-facher Vergrößerung gezeigt.

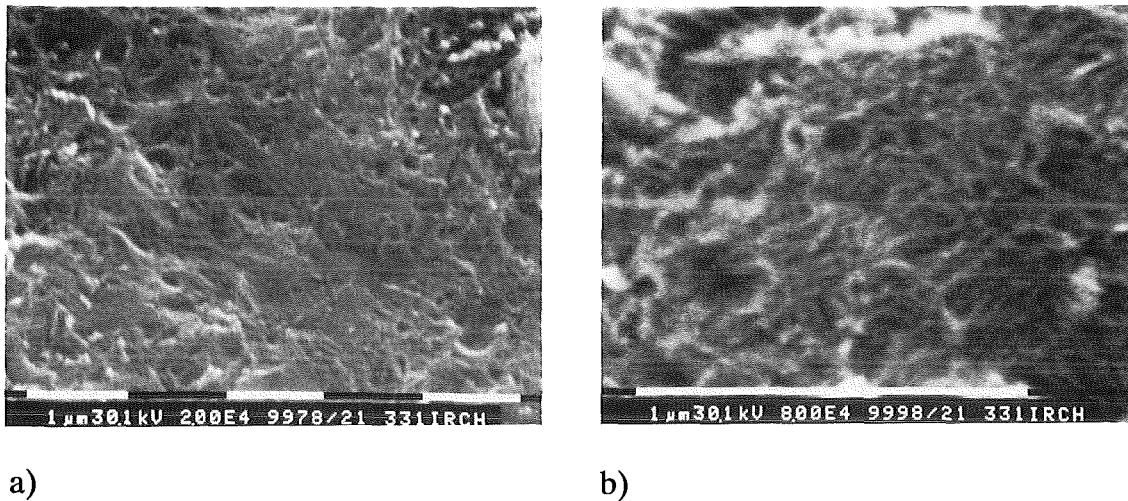


Abb. 4.14: REM-Aufnahme der 6 min naßchemisch oxidierten Probe Cu 5 bei 20000- a) und 80000-facher b) Vergrößerung.

#### 4.3.5 Haftuntersuchungen

Eine Delamination der Verbindung von PMMA/TiO<sub>2</sub> war nicht möglich. Es gelang nicht, die PMMA-Schicht nach dem Aufpolymerisieren von dem TiO<sub>2</sub>-Träger abzuziehen und die dafür nötige Kraft zu messen. Daher wurde auf einen Hafttest zurückgegriffen, der im Rahmen des vom Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) entwickelten LIGA-Verfahrens verwendet wird und von Mohr et al. [MEM 88] beschrieben wurde. Dabei wird, entsprechend den ersten Prozeßschritten des LIGA-Verfahrens, PMMA aufpolymerisiert, durch eine Maske bestrahlt und entwickelt. Zylindrische Mikrostrukturen mit 5, 10, 50, 100, 250 und 500  $\mu\text{m}$  Durchmesser und 100  $\mu\text{m}$  Höhe wurden so auf den Proben hergestellt. Für die Qualität der Haftung werden der Prozentsatz und der Durchmesser der kleinsten Mikrostrukturen zugrunde gelegt, die nach der Herstellungsprozedur noch auf dem TiO<sub>2</sub>-Substrat haften. Je größer die Anzahl von Mikrostrukturen mit kleinen Durchmessern ist, die noch auf dem Substrat haften, desto besser ist auch die adhäsive Verbindung zwischen dem PMMA und dem TiO<sub>2</sub>. Dieser Hafttest wurde auch in [MMK 88] angewendet, die Untersuchungen hierzu wurden vom IMT durchgeführt. Es wurde dort gezeigt, daß nach einer Oxidationszeit von 6-15 min 100% der Mikrostrukturen mit 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser auf dem TiO<sub>2</sub> haften.

Im folgenden werden die nach diesem Verfahren an den Ti- und Ti/Cu-Proben durchgeführten Hafttests beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.7 zusammengefaßt.

### Reaktiv gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten auf poliertem Ti

Für die unbehandelten und die reaktiv mit TiO<sub>2</sub> besputterten polierten Ti-Proben konnte kein Haftvermögen von PMMA festgestellt werden. Die Delamination setzte bereits während des Temperns der Proben nach dem Aufpolymerisieren von PMMA ein, so daß keine Mikrostrukturen erzeugt werden konnten.

### Reaktiv gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten auf Ti/Cu-Proben

Die Proben Cu 1 und Cu 2 weisen in den REM-Aufnahmen ähnlich große Oberflächenstrukturen auf, doch haften im Gegensatz zur Probe Cu 1 auf der Probe Cu 2 PMMA-Mikrostrukturen mit 20 µm Durchmesser. Mikroporen lassen sich auf den REM-Aufnahmen nicht erkennen. In der Reihe der reaktiv mit TiO<sub>2</sub> besputterten Proben zeigten die PMMA-Mikrostrukturen auf der Probe mit der stärksten TiO<sub>2</sub>-Schicht (Cu 3) die besten Hafteigenschaften (vgl. Tab. 4.7). Die Unterschiede der Hafteigenschaften der PMMA-Mikrostrukturen bei diesen Proben können anhand der REM-Aufnahmen nicht schlüssig erklärt werden. Die Gründe für die unterschiedliche Haftung sind möglicherweise in den Sputterbedingungen und hierdurch verursachten Strukturen von Ti auf den Kupferträgern zu suchen.

### Naßchemisch geätzte Ti-Ronden

Während PMMA auf den reaktiv gesputterten, polierten Ti-Proben nicht haftete, zeigte es auf den naßchemisch geätzten Proben deutliches Haftvermögen (vgl. Tab. 4.7). Jedoch unterscheiden sich die Verhältnisse bei den polierten Ti-Proben von denen der Ti/Cu-Proben. Das polierte Ti wird durch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH-Lösung langsamer angegriffen. Die Proben Ti 5 und Ti 6 weisen nach 4 min bzw. 8 min Oxidationszeit nur TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken von 12.7 bzw. 16.1 nm auf, während das auf die Cu-Träger gesputterte Ti bereits nach 3 min Oxidationszeit eine Oxidschichtdicke von 25.6 nm zeigt. Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung von Moers et al. [MMK 88] überein, die feststellten, daß Ti-Schichten mit offenen Korngrenzen schneller angegriffen werden als solche mit geschlossenen. Darüber hinaus könnte die stärkere Passivschicht auf den hochglanzpolierten Proben (6 nm TiO<sub>2</sub>), die durch den Schleif- bzw. Polierprozeß gebildet wird, den oxidativen Angriff hemmen. Erst nach einer Oxidationszeit von 12 min (Ti 7) wird auf den hochglanzpolierten Proben eine dicke Oxidschicht (28.0 nm) gebildet, die Mikroporen aufweist, in denen sich das PMMA verankern kann.

### Naßchemisch geätzte Ti/Cu-Proben

Die 6 min lang in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH-Lösung oxidierte Probe Cu 5 (38.4 nm TiO<sub>2</sub>) zeigte das beste Haftvermögen (vgl. Tab 4.7). Es hafteten 100% der PMMA-Mikrostrukturen mit 5 µm Durchmesser. An der Probe Cu 4 wurden keine Haftuntersuchungen durchgeführt.

Tab. 4.7: Zusammenfassung der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken (aus AES-Tiefenprofilen), Größenordnungen der mit REM erkennbaren Oberflächenmorphologie und Ergebnisse der Haftuntersuchungen (Angegeben ist der Durchmesser und der prozentuale Anteil der auf dem jeweiligen Substrat haftenden 100 µm hohen PMMA-Mikrostrukturen).

Probe	Oxidschichtdicke [nm] und Herstellungsart	Oberflächenstrukturen	PMMA-Mikrostrukturendurchmesser [µm]	Haftanteil [%]
Ti 1	6.0 poliert	keine	-	k. H.
Ti 2	8.7 r. g.	keine	-	"
Ti 3	15.0 "	keine	-	"
Ti 4	34.6 "	keine	-	"
Ti 5	12.7 n. o. (4 min)	30-100 nm	5 10 20	0 30 100
Ti 6	16.1 n. o. (8 min)	30-100 nm	5 10 20	10 80 100
Ti 7	28.0 n. o. (12 min)	30-60 nm	5 10 20	40 90 100
Cu 1	3.1 luftox.	0.1-0.6 µm	20 50 100	0 80 100
Cu 2	6.2 r. g.	0.1-0.6 µm	10 20 50 100	0 45 95 100
Cu 3	27.4 r. g.	0.5-1.1 µm	5 10 20	50 90 100
Cu 4	25.6 n. o. (3 min)	n. best.	--	--
Cu 5	38.4 n. o. (6 min)	40-60 nm	5 10	100 100

r. g. = reaktiv gesputtert, n. o. = naßchemisch oxidiert,  
 luftox. = luftoxidiert, n. best. = nicht bestimmt,  
 k. H. = keine Haftung

#### 4.3.6 Korrelation der oberflächenanalytischen Ergebnisse, REM-Aufnahmen und Haftuntersuchungen

Durch XPS-Messungen wurde nachgewiesen, daß sich die Zusammensetzungen der durch reaktives Sputtern und der durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$  erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen kaum unterscheiden. Des weiteren zeigen AES-Tiefenprofile einen vergleichbaren Aufbau der Oxidschichten. Der wesentliche Unterschied besteht also in der Tat nur in der Porenstruktur der  $\text{TiO}_2$ -Schichten, so daß -wie gewünscht- unterschiedliche Hafteigenschaften direkt mit dieser Oberflächenmorphologie korreliert werden können.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen der Probe Ti 4 (ohne Mikroporen, 34,6 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht) mit derjenigen der Probe Cu 5 (Mikroporen, 38,4 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht) und berücksichtigt man die stark unterschiedlichen Hafteigenschaften (vgl. Tab. 4.7), so wird der Einfluß der Mikroporen auf die Hafteigenschaften von PMMA deutlich. Auf der mikroporenfreien Schicht war die Herstellung von PMMA-Mikrostrukturen nicht möglich, während auf der mikroporösen Schicht die PMMA-Mikrostrukturen gutes Haftvermögen besitzen.

Nicht mikroporöse Schichten auf den Ti/Cu-Proben (Cu 1-Cu 3) zeigen im Gegensatz zu den ebenfalls nicht mikroporösen Schichten auf Ti-Proben (Ti 1-Ti 4) Strukturen, die größer sind als die auf den naßchemisch geätzten Proben gefundenen Mikroporen. Andererseits sind diese Strukturen kleiner als die von Moers et al. [MMK 88] untersuchten offenen Korngrenzen und liefern offenbar einen Beitrag zur Haftung. Ein Hinweis für den Einfluß dieser Morphologie auf die Haftfähigkeit besteht darin, daß hier bereits die PMMA-Mikrostrukturen auf der 6,2 nm dicken  $\text{TiO}_2$ -Schicht der Probe Cu 2 deutlich bessere Haftung aufweisen als auf Ti-Proben ohne Oberflächenmorphologie. Noch besser ist die Haftung auf der Probe Cu 3 (27,4 nm), diese Probe weist allerdings eine gröbere Oberflächenstrukturierung auf als die anderen Proben dieser Serie. Bisher konnte nicht eindeutig geklärt werden, worauf diese relativ gute Haftfähigkeit zurückzuführen ist. Auf den REM-Aufnahmen läßt sich keine den Mikroporen von Cu 5 vergleichbare Morphologie erkennen. Die Oberflächenstruktur wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch die eingestellten Bedingungen während des Aufputterns der Ti-Schicht auf das Cu-Substrat beeinflusst. Die Untersuchungen müßten mit einer größeren Probenanzahl wiederholt werden, um Einflüsse von Druck und Temperatur während des Sputterns erfassen zu können. Daß die Sputterbedingungen, aber auch die Beschaffenheit des darunterliegenden Substrats, einen Einfluß auf die Oberflächenmorphologie haben, wurde bereits von Thornton [THO 77] beschrieben. Danach sind u.U. Sputterbedingungen möglich, die zu einer geeignet strukturierten Oberfläche führen und damit einen naßchemischen Oxidationsschritt im LIGA-Verfahren ersetzen könnten.



#### 4.4 Untersuchungen zum Haftmechanismus PVC/Adipatmembran-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Im folgenden werden die Ergebnisse der Experimente dargestellt und diskutiert, die die Aufklärung der Haftung einer PVC-haltigen Membran auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zur Sensorentwicklung zum Ziel hatten. Als möglicher Haftmechanismus werden aufgrund der bisherigen Erkenntnisse Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cl-Atomen von PVC und den OH- bzw. NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen auf der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Oberfläche angenommen.

Zuerst wurden die Herstellerangaben zum makroskopischen Schichtaufbau (70 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - 30 nm SiO<sub>2</sub>- Si-Träger) überprüft. Die Schichtfolge wurde anhand eines AES-Tiefenprofils überprüft, die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichtdicke durch RBS-Messungen bestimmt. Aus den Daten der AES-Tiefenprofilmessungen und den RBS-Messungen kann der Sputterkoeffizient für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> berechnet werden. Damit kann auch aus gemessenen Tiefenprofilen die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schichtdicke direkt errechnet werden, ohne zusätzliche RBS-Messungen durchführen zu müssen. Aus den RBS-Daten konnte außerdem die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht ermittelt werden.

Daran schließt sich die oberflächenanalytische Charakterisierung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchen im Anlieferungszustand an. Zur Bestimmung der Stöchiometrie der in der oberflächennahen Schicht vorliegenden Verbindungen wurden die XPS-Daten quantifiziert. Die sich auf der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht befindende Oxidschicht wurde charakterisiert und die Schichtdicke im nm-Bereich durch winkelabhängige XPS-Messungen bestimmt.

Diese Oxidschicht vermindert die Sensitivität des ChemFET's, wie mit pH-Messungen nachgewiesen wurde [JEG 90]. Die Sensitivität beträgt deutlich weniger als 59 mV pro pH-Einheit. Die Oxidschicht wird durch einen Ätzschritt mit 1-%iger HF-Lösung entfernt. Danach wird die Sensitivität fast erreicht, die auch nach dem Wiederaufwachsen der Oxidschicht nicht vermindert wird. Der Einfluß dieses Ätzschritts auf die Oberflächenzusammensetzung und das Wiederaufwachsen der Oxidschicht durch Luftkontakt sowie eines Temperschnitts wurden mit Hilfe von winkelabhängigen XPS-Messungen untersucht. Ebenso wurde das Aufwachsverhalten einer Oxidschicht auf einer durch Sputtern mit Argon-Ionen erzeugten, sehr reaktiven Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Oberfläche untersucht. Versuche mit alkalischen Ätzlösungen sollten zeigen, ob der Anteil der Si-OH und NH<sub>x</sub>-Gruppen auf der Oberfläche erhöht werden kann. Wenn diese Gruppen für die Adhäsion der ionensensitiven Membran verantwortlich sind, könnte die Haftung der Membran auf dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf diese Weise verstärkt werden. Durch den Vergleich der Auswirkungen kurzer und langer Ätzzeiten sollte die Wirkung auf die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Oberfläche studiert werden.

Schließlich sollten Delaminationsversuche Aufschluß über den Ort des Bindungsbruchs zwischen der Membran und der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht liefern und eventuell Rückschlüsse auf den Haftmechanismus erlauben.



#### 4.4.1 RBS-Messungen

Zur Bestimmung der Dicke von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten und des zugehörigen Sputterkoeffizienten (vgl. Kap. 2.5) wurden RBS-Spektren aufgenommen. Es wurden drei Proben gemessen (R1, R2 und R3, vgl. Tab. 3.4), wobei es sich bei der Probe R3 um ein Randstück eines Wafers handelte. Dieses Stück unterschied sich farblich von den anderen Proben, und es wird vermutet, daß es sich hier um einen Fabrikationsfehler handelt. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichtdicke betrug bei den Proben R1 und R2  $73 \pm 5$  nm; die Spektren wiesen keine Unterschiede auf. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichtdicke der Probe R3 betrug nur  $57 \pm 5$  nm.

Die Stöchiometrie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ergab sich aus den Intensitätsverhältnissen der Rückstreusignale der an Stickstoff bzw. Silicium gestreuten  $\alpha$ -Teilchen. Es wurde ein Si/N-Atomverhältnis von 0.74 ermittelt, was einer Zusammensetzung von  $\text{SiN}_{1,35}$  entspricht. Das theoretische Atomverhältnis beträgt  $\text{SiN}_{1,33}$ .

#### 4.4.2 AES-Tiefenprofilanalyse

Der Schichtaufbau einer  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Halbleiterstruktur (Probe R4) wurde mittels AES-Tiefenprofilanalyse untersucht. Die in Abb. 4.15 gezeigten Tiefenprofile wurden aus den AES-Peak-zu-Peak-Höhen ermittelt, die in prozentualer Darstellung gegen die Sputterzeit aufgetragen sind, um Intensitätsschwankungen des anregenden Elektronenstrahls auszugleichen. Trotz der erheblich geringeren Intensität wurde der Si-KLL Peak zur Auswertung benutzt, da der Si-LVV Peak - aufgrund der Beteiligung des Valenzbandes am Auger-Prozeß - durch die beim Ionen- oder Elektronenbeschuß auftretenden chemischen Veränderungen deutliche Änderungen in Form und Breite erfährt. Diese beeinflussen u.a. die Peak-zu-Peak-Höhen, so daß sich falsche Intensitätswerte ergeben würden [RCS 88, CTT 87]. Einige nach unterschiedlichen Sputterzeiten aufgenommene AES-Spektren sind in Abb. 4.16 gezeigt.

Der Verlauf der Intensitätsprofile zeigt deutlich den Schichtaufbau. Nach dem Entfernen der oberflächlichen  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht sind die N KLL- und Si KLL-Intensitäten im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  konstant bis zur  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Grenzschicht, die O KLL-Linie ist oberhalb der Grenzschicht gerade noch nachweisbar (s. Abb. 4.16). Ab der Grenzschicht nimmt ihre Intensität stetig zu, während die N KLL-Intensität abfällt. Die O KLL-Intensitäten durchlaufen dann im  $\text{SiO}_2$  ein Maximum und fallen zur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzschicht hin ab. Im Si sind weder Sauerstoff noch Stickstoff nachzuweisen.

Aus der bis zum Erreichen der  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Grenzschicht benötigten Sputterzeit bei einer konstanten Ionenstromdichte und der aus RBS-Messungen bestimmten Dicke der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht ( $73 \pm 5$  nm, vgl. Kap. 4.4.1) konnte der Sputterkoeffizient für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu  $Y = 0.42 \pm 0.04$  berechnet werden. Der Ionenstrom wurde auf einer Goldprobe gemessen, die auf ein Potential von +15 V gegen Masse gelegt wurde, um die niederenergetischen Sekundärelektronen, die durch den Sputterprozeß emittiert werden, zurückzuhalten. Zur Berechnung der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke wurde der in der Literatur [BEW 83]

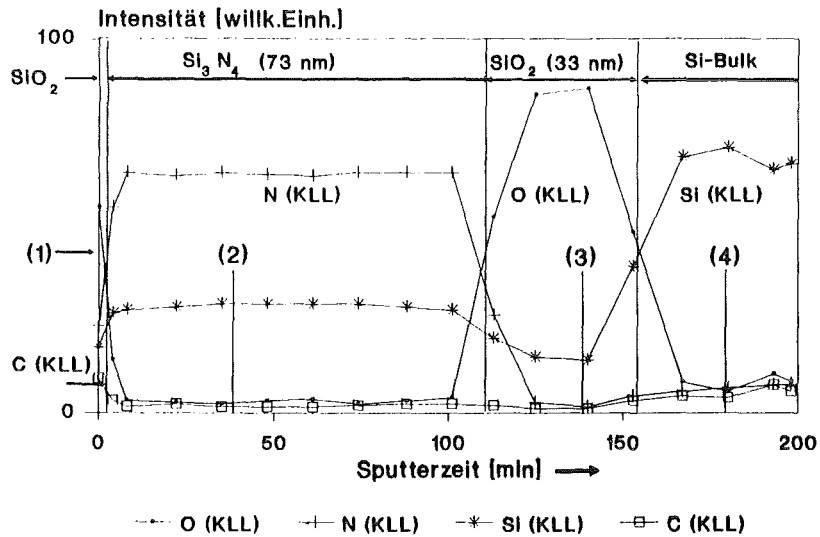


Abb. 4.15: AES-Tiefenprofil eines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchens (Probe R4) im Anlieferungszustand. Sputterbedingungen: Ar- Beschleunigungsspannung 3.5 kV, Primärionenstromdichte 5.6 μA/cm<sup>2</sup>, e<sup>-</sup>-Anregung: Beschleunigungsspannung 5 kV, Probenstrom 1 μA. (1)-(4): Unterschiedliche Sputterzeiten

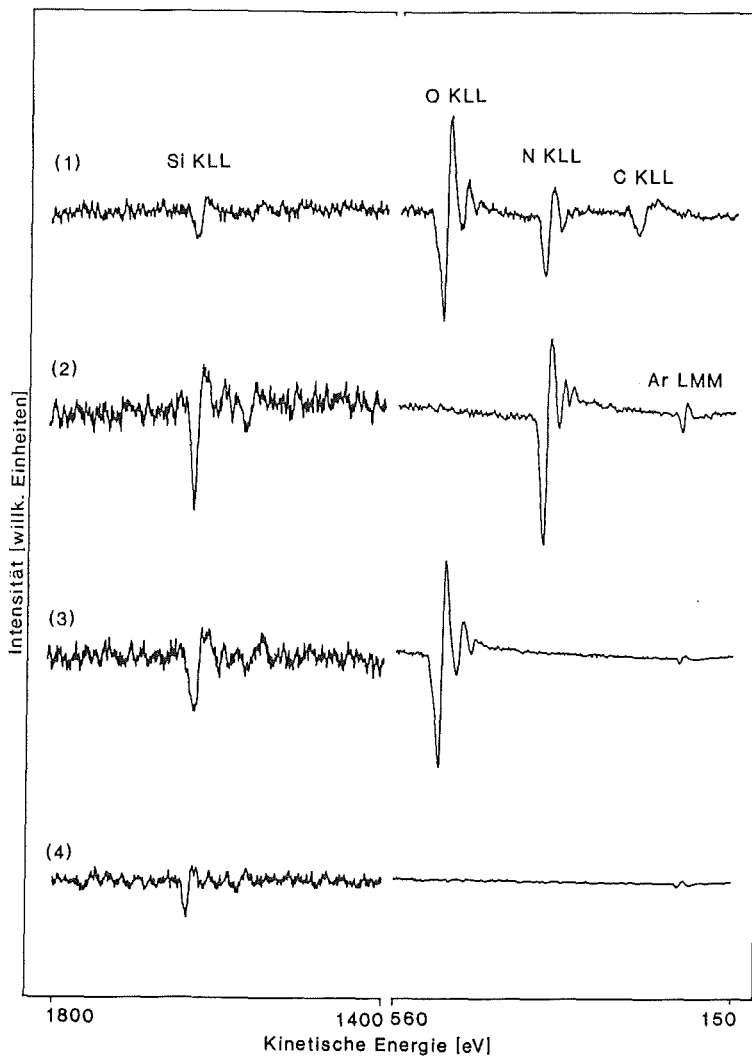


Abb. 4.16: AES-Spektren des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchens R4 nach unterschiedlichen Sputterzeiten (1)-(4).

angegebene Sputterkoeffizient  $Y(\text{SiO}_2)=1.2$  benutzt. Damit ergab sich eine Dicke von  $33 \pm 5$  nm. Eine Überprüfung dieses Wertes durch die RBS-Messung war nicht möglich, da die Sauerstoff-Rückstreupeaks nicht genau genug ausgewertet werden konnten.

Die oben geschilderten Ergebnisse des AES-Tiefenprofils für Schichtdicken und Schichtaufbau wurden auch durch SIMS- und SNMS-Tiefenprofile bestätigt.

#### 4.4.3 Charakterisierung der oberflächlich oxidierten $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht

Das XPS-Übersichtsspektrum einer Probe (R5) im Anlieferungszustand, in Abb. 4.17 dargestellt, zeigt eine Kontamination der Probenoberfläche durch Kohlenstoff und Sauerstoff.

Da das Übersichtsspektrum keine weiteren möglichen Bindungspartner erkennen läßt, kann der O 1s-Peak bei 532.7 eV im Bereich der XPS-Informationstiefe sowohl durch Komponenten der Kohlenstoffkontamination, die Sauerstoff in funktionellen Gruppen enthalten, durch adsorbierten Sauerstoff als auch durch Siliciumdioxid bzw. ein Oxinitrid hervorgerufen werden. Die erste Möglichkeit kann durch Vergleich der Intensitäten der sauerstoffhaltigen Komponenten im C 1s-Peak mit der Intensität des O 1s-Peaks ausgeschlossen werden. Adsorbierter Sauerstoff weist meist eine O 1s-Bindungsenergie um 530 eV auf [WAN 82], während die gefundene Bindungsenergie mit 532.7 eV höher liegt (s. Tab. 4.8). Eine Multiplettanalyse des Si 2p-Photopeaks zeigt deutlich das Vorliegen zweier Komponenten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiO}_2$  (s. Abb. 4.18). Ein Vergleich der gemessenen Bindungsenergien der einzelnen Photopeaks der Probe R5 (s. Tab. 4.8) mit den an Referenzsubstanzen (s. Tab. 4.9) bestimmten und mit Literaturdaten (s. Tab. 4.10) zeigt, daß der Sauerstoff an Silicium gebunden in Form von  $\text{SiO}_2$  vorliegt. Gestützt wird diese Aussage durch den Vergleich der aufladungsunabhängigen modifizierten Auger-Parameter  $\alpha'$  (s. Kap. 2.3.1.4). Das BE/KE-Diagramm (s. Abb. 4.19) ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der unterschiedlichen Silicium-Spezies. Die oxidischen Si-Spezies des Siliciumwafers, von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen wurden im Diagramm eingetragen und gruppieren sich um die Daten des  $\text{SiO}_2$ -Standards. Eine weitere Komponente tritt nach dem Sputtern von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf und liegt im Bereich von elementarem Si.

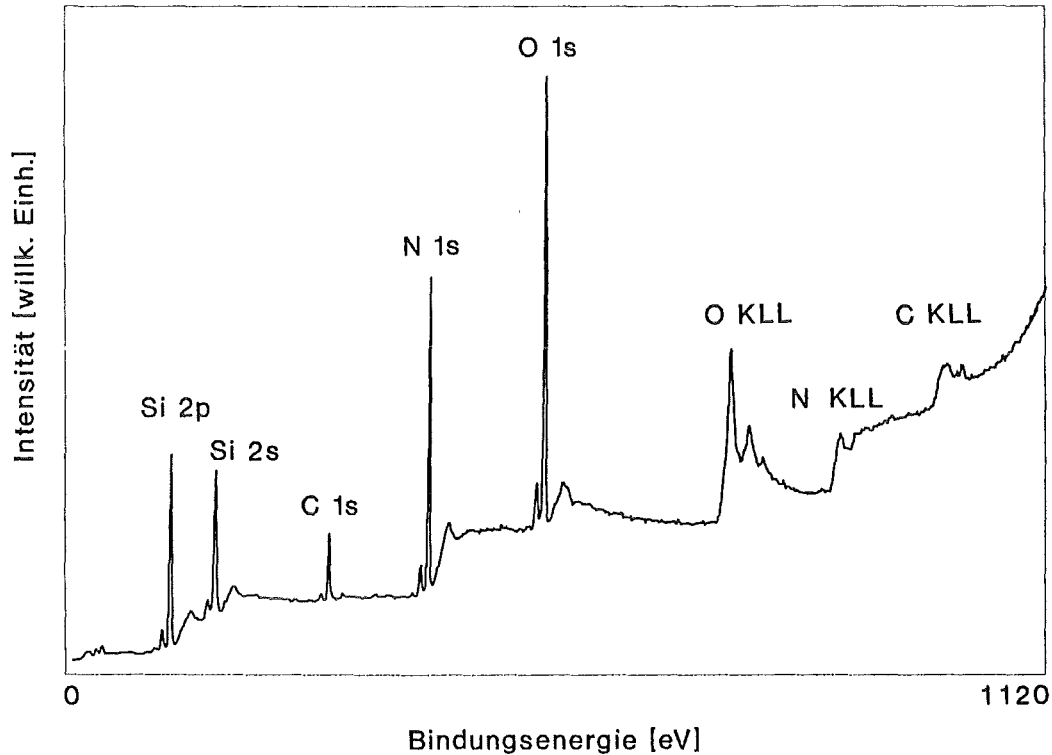


Abb. 4.17: XPS-Übersichtsspektrum einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche (Probe R5) im Anlieferungszustand.

Tab. 4.8: Experimentell bestimmte Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der Photopeaks, kinetische Energien der Si KLL Auger-Übergänge und Auger-Parameter  $\alpha'$  (Si) (alle Angaben in eV) von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen (R5-R9) im Anlieferungszustand. Die Bindungsenergien (Unsicherheit:  $\pm 0.2$  eV) sind auf die des Kontaminationskohlenstoffs C 1s=285.0 eV bezogen. Unsicherheit der Halbwertsbreiten: 0.15 eV, Anregung: Mg  $K\alpha$ -Strahlung.

Zuordnung	Si 2p	O 1s	N 1s	C 1s	Si KLL	Si $\alpha'$
<b>Bindungsenergien:</b>						
Kontamination				285.0		
$\text{Si}_3\text{N}_4$	101.9		398.0		1612.3	1714.2
$\text{SiO}_2$	103.5	532.7			1608.6	1712.1
<b>Halbwertsbreiten:</b>						
Kontamination				1.9		
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1.8		1.8			
$\text{SiO}_2$	2.0	2.0				

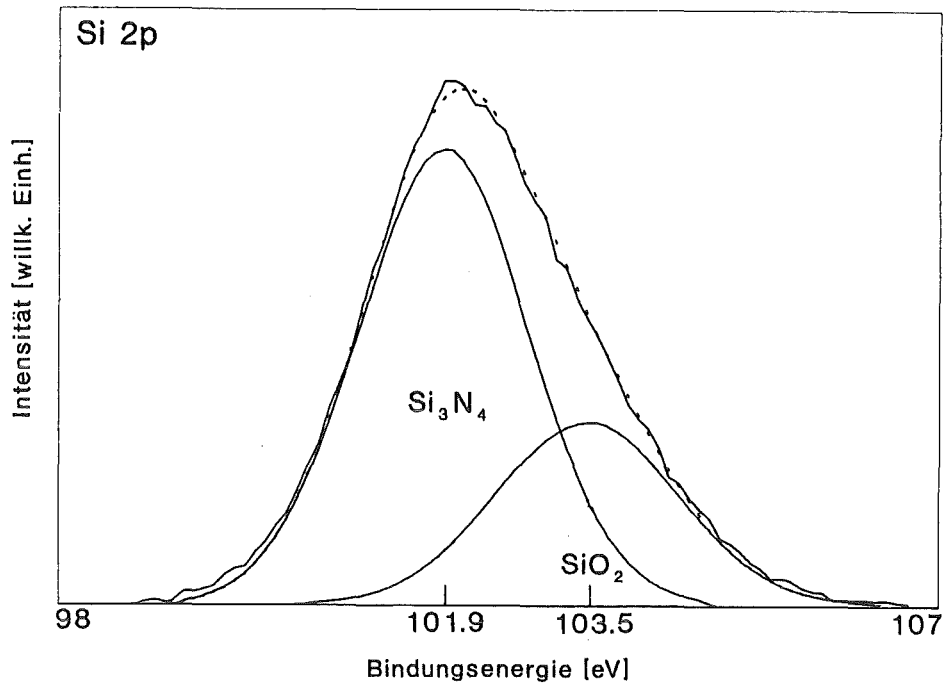


Abb. 4.18: Multipliettanalyse des Si 2p-Photopeaks der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe R5 im Anlieferungszustand. Die Bindungsenergien und Zuordnungen der Spezies sind eingezeichnet. Die Bindungsenergien (Unsicherheit:  $\pm 0.2$  eV) sind auf die des Kontaminationskohlenstoffs C 1s=285.0 eV bezogen.

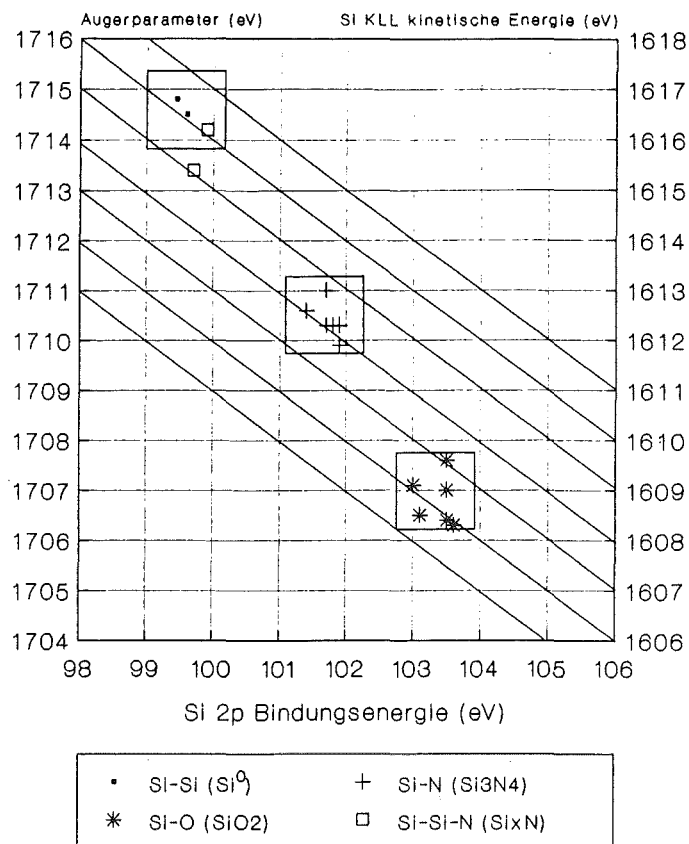


Abb. 4.19: KE/BE-Diagramm zur Bestimmung von chemischen Bindungszuständen der gemessenen Referenzsubstanzen und der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen R5-R9.

Tab. 4.9: Experimentell bestimmte Bindungsenergien der Photopeaks, kinetische Energien der Si KLL Auger-Übergänge und Auger-Parameter  $\alpha'$  (Si) (alle Angaben in eV) von Referenzsubstanzen im Anlieferungszustand. Die Bindungsenergien (Unsicherheit:  $\pm 0.2$  eV) sind auf die des Kontaminationskohlenstoffs C 1s=285.0 eV bezogen.

Substanz	Zuordnung	Peak	BE	Si KLL	Si $\alpha'$	Hersteller
Si-Wafer gesputtert	Si SiO <sub>2</sub>	Si 2p	99.6	1616.5	1716.1	Wacker, Burghausen
		Si 2p	103.5	1609.0	1712.5	
		O 1s	532.9			
	Si	Si 2p	99.6	1616.5	1716.1	
Quarz- glas	SiO <sub>2</sub>	Si 2p	103.5	1608.4	1711.9	Schott, Mainz
		O 1s	532.9			
SiO <sub>2</sub> thermisch <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Si 2p	103.6	1608.3	1711.9	Fraunhofer- gesellschaft, München
		O 1s	533.0			
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Pulver	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si 2p	101.9	1611.9	1713.8	Fluka, Neu-Ulm
		N 1s	398.0			
	SiO <sub>2</sub>	Si 2p	103.1	1608.5	1711.6	
		O 1s	533.6			
SiC <sup>*</sup>	SiC	Si 2p	100.2	1615.6	1715.8	Institut für chem. Technik Uni Karlsruhe
		C 1s	283.3			

<sup>+</sup>thermisch: in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 800°C thermisch oxidiert.

<sup>\*</sup>Aufladungskorrektur: Bindungsenergie bezogen auf implantiertes Argon: Ar 2p 3/2=242.3 eV.

Die N 1s-Bindungsenergie in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wurde in dieser Arbeit nach Referenzierung auf die Bindungsenergie des Kontaminationskohlenstoffs C 1s=285.0 eV zu  $398.0 \pm 0.2$  eV (vgl. Tab. 4.8) bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem von Taylor [TAY 81] zur Referenzierung benutzten Wert überein, während Donley et al. [DBS 88] einen Wert von  $398.5 \pm 0.1$  eV zugrunde legen. Die vorliegenden Messungen zeigen, daß der niedrigere Wert, ebenso wie die Referenzierung auf die C 1s-Bindungsenergie des Kontaminationskohlenstoffs (285.0 eV), innerhalb der Meßgenauigkeit zu konsistenten Werten für alle zugeordneten Bindungsenergien führt. Daher konnte für Proben, die keinen Kontaminationskohlenstoff enthalten (z.B. nach dem Sputtern) die Referenzierung über den N 1s-Peak vorgenommen werden.

Der N 1s-Peak weist eine geringfügig unsymmetrische Form auf, die eine weitere Komponente bei höherer Bindungsenergie vermuten läßt (s. Abb. 4.20). Im Anlieferungszustand beträgt die Intensität dieser Komponente ca. 1-3% der nitridischen Hauptkomponente. Die Bindungsenergie liegt  $1.2 \pm 0.2$  eV oberhalb derjenigen der Hauptkomponente. Bezogen auf die Bindungsenergie des Kontaminationskohlenstoffs liegt sie bei 399.2 eV mit einer Unsicherheit von  $\pm 0.4$  eV.

Tab. 4.10: Zusammenstellung von Literaturdaten für Bindungsenergien (in eV) von Si-Verbindungen und Si-Auger-Parameter  $\alpha'$  (eV). Die Bindungsenergien sind, wenn nichts anderes angegeben ist, auf die des Kontaminationskohlenstoffs C 1s=285.0 eV bezogen.

Substanz	Zuordnung	Si 2p	O 1s	N 1s	Si $\alpha'$	Literatur
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> -implantiertes Si oxidiert Ref.: N 1s=398.0 eV	Si	99.6			1715.9	[TAY 81]
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.9		398.0	1714.1	
	SiO <sub>2</sub>	103.4	532.9		1711.9	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pulver	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.2		397.8	1713.8	[BVM 88]
	SiO <sub>2</sub>	103.9	532.7		1712.3	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> -implantiertes Si Ref.: N 1s=398.5 eV	Si	99.5			1716.1	[DBS 88]
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.4		398.5	1714.1	
	SiO <sub>2</sub>	103.3	532.5		1711.7	
CVD-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Ar(implantiert) Ref: Ar 2p <sub>3/2</sub> =242.3 eV	Si	99.0			1715.9	[KOH 87]
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.5		k.A.	1714.0	
	SiO <sub>2</sub>	103.6	k.A.		1712.2	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Pulver	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	101.5		397.9	k.A.	[PEG 87]
	SiO <sub>2</sub>	k.A.	533.2		k.A.	
Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O		102.5	532.8	398.6	k.A.	[HGP 84]
SiC	SiC	100.6			k.A.	[RBJ 86]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	102.1		k.A.	1714.1	[WPH 82]
SiO <sub>2</sub> (Vycor-Glas)	SiO <sub>2</sub>	103.7	533.1		1712.0	
SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -Quarz)	SiO <sub>2</sub>	103.8	532.8		1712.2	
SiO <sub>2</sub> ( $\alpha$ -Cristobalit)	SiO <sub>2</sub>	103.4	532.7		1711.9	
SiO <sub>2</sub> (Gel)	SiO <sub>2</sub>	103.8	533.1		1711.5	
Si	Si	99.4			1716.1	

k. A. = keine Angabe

Diese zusätzliche N 1s-Komponente kann entweder oberflächlich vorhandenen NH<sub>x</sub>-Gruppen zugeordnet werden, die möglicherweise beim Haftmechanismus eine Rolle spielen, oder aber Oxinitriden, wie sie in der Literatur häufig diskutiert werden [RFA 76, VHG 84, BVM 88, RCS 88, RIC 90]. Die Ausbildung von NH-Bindungen wird sowohl durch den Herstellungsprozeß (vgl. Kap. 3.3) als auch durch das nachfolgende Tempern mit H<sub>2</sub> möglich [ALH 90]. Für die Zuordnung der Komponente zu NH<sub>x</sub> spricht, daß die N 1s-Bindungsenergien in Aminogruppen, die ähnlich sein sollten, zwischen 399.0 und 399.6 eV liegen [WRD 76]. Auch Chiang et al. [CHH 90] ordnen den NH- bzw. NH<sub>2</sub>-Gruppen in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Filmen eine höhere N 1s-Bindungsenergie zu als der nitridischen Komponente. Ein direkter Hinweis auf Oxinitride im O 1s-Multiplett

wurde bei den vorliegenden Messungen nicht gefunden. Auch im Si 2p-Multiplett liefert eine Multiplettanalyse unter Annahme derartiger Komponenten keine eindeutige Aussage, da durch Hinzufügen entsprechender Komponenten keine Verbesserung in der Güte der Anpassung (Chi-Quadrat-Test) erreicht wurde. Eine Aussage, ob das SiO<sub>2</sub> auf der Probenoberfläche vorliegt oder ob das Oxid im Bereich der XPS-Informationstiefe verteilt ist, wie man es erwarten würde, wenn ein Übergang von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zu SiO<sub>2</sub> über Oxinitride (SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) stattfindet, kann jedoch anhand von winkelabhängigen XPS-Messungen (ARXPS) getroffen werden (s. Kap. 2.3.1.7).

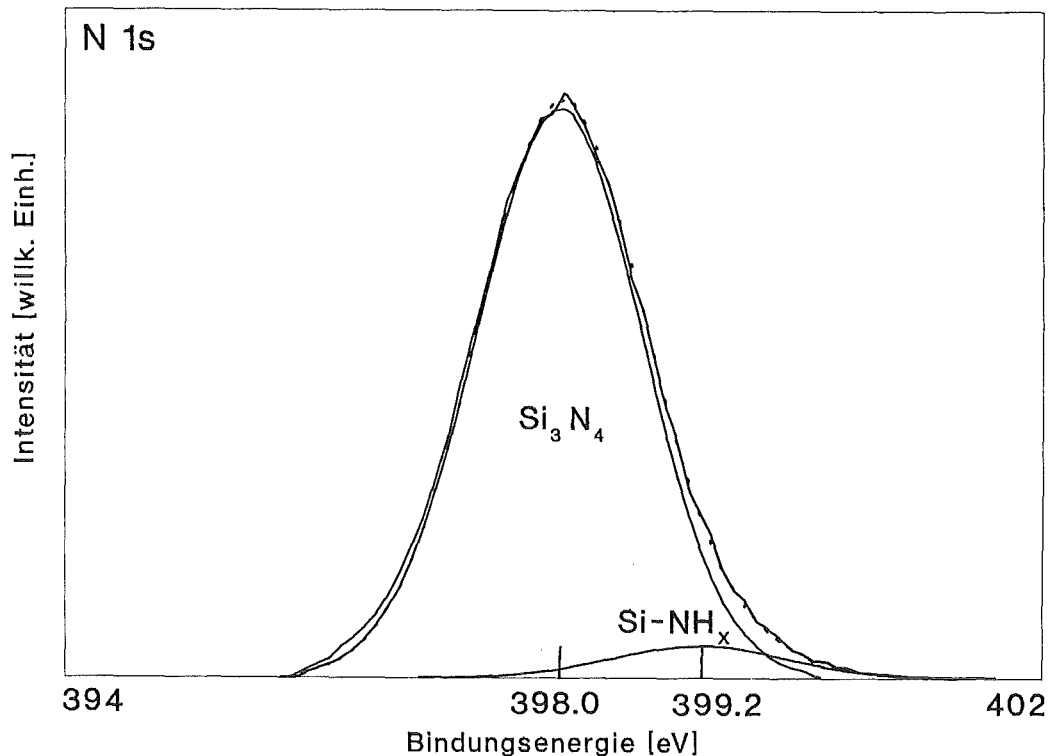


Abb. 4.20: N 1s-Photopeak von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchen im Anlieferungszustand, Mg K $\alpha$ -Anregung). Die angegebenen Bindungsenergien sind auf den Kontaminationskohlenstoff BE = 285.0 eV bezogen.

#### 4.4.4 Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängigen XPS-Messungen

Winkelabhängige XPS-Messungen (s. Kap. 2.3.1.7) wurden sowohl zur Schichtdickenbestimmung im Bereich von Monolagenbedeckung bis zu ca. 5 nm als auch zur Klärung der Frage durchgeführt, ob das SiO<sub>2</sub> im Bereich der XPS-Informationstiefe homogen im Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> verteilt ist oder als Deckschicht darüber liegt.

Im Falle einer homogenen Durchmischung von SiO<sub>2</sub> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist keine winkelabhängige Änderung der Intensitätsverhältnisse der zur Auswertung herangezogenen nitridischen und oxidischen Komponente im Si 2p-Multiplett zu erwarten. Liegt dagegen die SiO<sub>2</sub>-Schicht über dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, so ist mit einer Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Komponente und einer Abnahme der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Komponente im Si 2p-Multiplett mit zunehmendem Beobachtungswinkel zu rechnen, da das Si 2p-Photoelektronensignal der nitridischen



Komponente gegenüber dem der oxidischen geschwächt wird (vgl. Kap. 2.3.1.7). In Abb. 4.21 ist das Intensitätsverhältnis von oxidischer zu nitridischer Komponente des Si 2p-Peaks der Probe R10 gegen den Winkel zwischen Probennormale und Detektor aufgetragen.

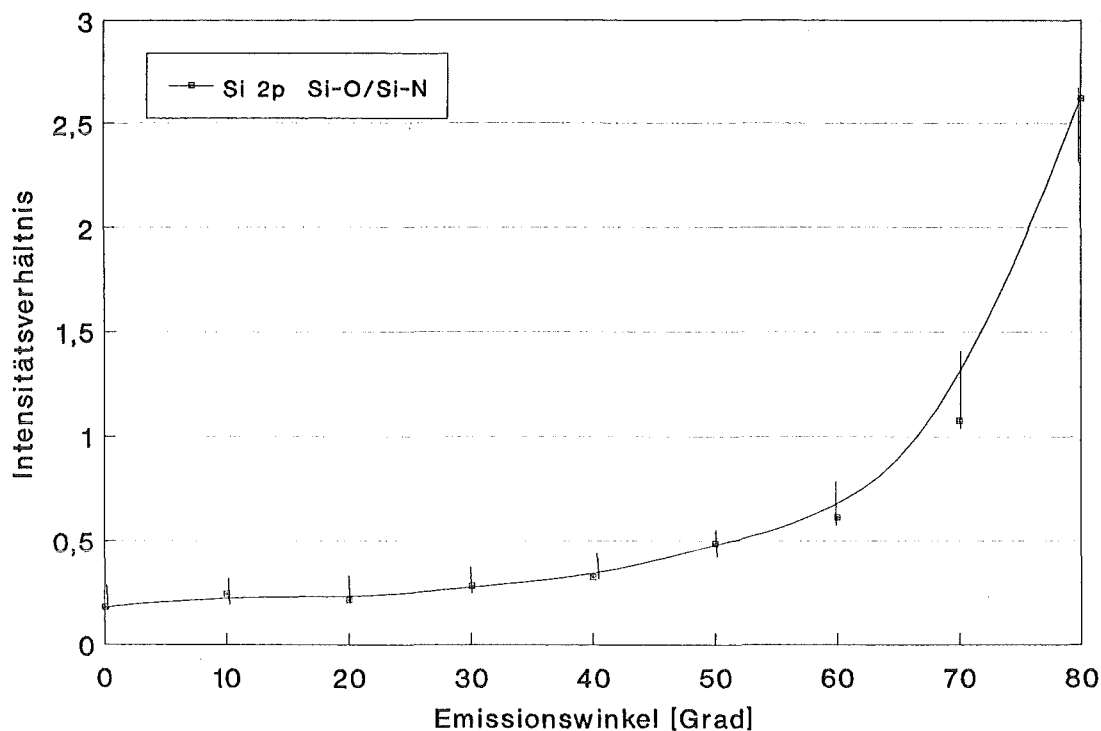


Abb. 4.21: Si 2p-Intensitätsverhältnis der oxidischen zur nitridischen Komponente in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\alpha$  der Photoelektronen (Probennormale/Detektor) für ein oberflächlich oxidiertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen (Probe R 10) im Anlieferungszustand.

Es wurden mehrere Proben von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen aus zwei verschiedenen Herstellungsladungen im Anlieferungszustand untersucht. Von Charge 1 wurden 4 Proben (R10-R13), von Charge 2 zwei Proben (Q1 und Q2) zur Schichtdickenbestimmung gemessen. Die reduzierten Schichtdicken ( $x=d/\lambda$ , vgl. Kap. 2.3.1.7) und die daraus bestimmten Oxidschichtdicken der beiden gemessenen Chargen sind folgende:

- Charge 1:  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke =  $1.1 \pm 0.2$  nm, reduzierte Schichtdicke = 0.37.
- Charge 2:  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke =  $0.8 \pm 0.2$  nm, reduzierte Schichtdicke = 0.27.

Für die Berechnung der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken wurde die mittlere freie Weglänge von Si 2p-Photoelektronen mit  $\lambda_{(\text{Si } 2p)} = 3.0$  nm angenommen [VAG 80, VHG 84]. Auch für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird die mittlere freie Weglänge von Si 2p-Photoelektronen mit 3.0 nm angegeben [WUG 83]. Für mit LPCVD hergestelltes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird in der Literatur für die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht nach Lagerung an Atmosphäre ein Wert von 0.8 nm angegeben [WUG 83, HKO 82]. Pulverproben wiesen eine Oxidschichtdicke von 1 nm [PEG 87] bzw. von 1.5 nm [BVM 88] auf.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen, die, wie die in dieser Arbeit

< 1.0 nm angegeben. Die in dieser Arbeit bestimmten Schichtdicken stimmen gut mit diesen Literaturdaten überein.

#### 4.4.5 Quantifizierung mit XPS

Unter Verwendung der Gl. (2.13) in Kap. 2.3.1.6 zur Quantifizierung von XPS-Intensitäten wurde die Stöchiometrie der oberflächennahen Spezies im Bereich der Informationstiefe bestimmt. Werte für die mittleren freien Weglängen wurden nach dem Verfahren von Penn [PEN 76] berechnet und sind in Tab. 4.11 zusammengestellt.

Tab. 4.11: Nach Penn [PEN 76] berechnete mittlere freie Weglängen (IMFP) für Si 2p-, O 1s- und N 1s-Photoelektronen.

Photopeak	BE (eV)	Anregung	KE (eV)	IMFP/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nm)	IMFP/SiO <sub>2</sub> (nm)
Si 2p	100	Mg	1153	1.72	2.19
		Al	1386	1.98	2.54
O 1s	530	Mg	723	1.21	1.54
		Al	956	1.49	1.89
N 1s	400	Mg	853	1.37	1.73
		Al	1086	1.64	2.09

Der für die Berechnung der Asymmetriefunktion  $L(\gamma)$  notwendige Asymmetrieparameter  $\beta$  für Si 2p-Elektronen wurde durch Interpolation aus den von Reilmann et al. [RMM 76] angegebenen Werten ermittelt und beträgt  $\beta = 1.09$ . Der Asymmetrieparameter ist für 1 s-Elektronen konstant und beträgt  $\beta = 2$  (vgl. Kap. 2.3.1.6). Durch Verhältnissbildung vereinfacht sich die in Kap. 2.3.1.6 beschriebene Formel (2.13), da sich die bestrahlte Probenfläche, der Röntgenfluß und der vom Analysator erfaßte Raumwinkel herausheben, wie auch die Detektoreffizienz  $D(E_{kin})$ , die aufgrund der Betriebsweise des Analysators (konstante Durchlaßenergie) konstant ist. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$(4.1) \quad \frac{N_{Si}}{N_O} = \frac{T(E_{kin,O}) \lambda_O(E_{kin}) L_O(\gamma) \sigma_O I_{Si}}{T(E_{kin,Si}) \lambda_{Si}(E_{kin}) L_{Si}(\gamma) \sigma_{Si} I_O}$$

Das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis der dem SiO<sub>2</sub> zugeordneten Si 2p und O 1s-Komponenten wurde in Gl. (4.1) eingesetzt. Für das Si 2p- zu O 1s-Intensitätsverhältniss der Proben R10-R13 im Anlieferungszustand ergibt sich:

Si/O = 1/1.85. Die Referenzsubstanzen wiesen mit Verhältnissen 1/1.80 (SiO<sub>2</sub>-Glas) und 1/1.82 (SiO<sub>2</sub> auf Si-Wafer) ähnliche Werte auf.

Unter Berücksichtigung der Intensitätsschwächung der N 1s- und der dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zugeordneten Si 2p-Komponente durch die oxidische Deckschicht und Anwendung von Gl. (4.1) für N 1s, ergibt sich ein Atomverhältnis von Si/N = 1/1.28.

Die theoretischen Verhältnisse sind: Si/O = 1/2 für SiO<sub>2</sub> und Si/N = 1/1.33 für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte liegen also gut innerhalb des Bereichs der für diese Quantifizierung angegebenen Unsicherheit von ± 20% [MAS 85].

#### 4.4.6 Einfluß des Sputterns mit Ar-Ionen

Im Hinblick auf Untersuchungen der SiO<sub>2</sub>-Deckschicht und der darunterliegenden oberflächennahen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht mit einem XPS-Tiefenprofil wurde zunächst der Einfluß des Ionenätzens untersucht. Führt man die Referenzierung auf den N 1s-Peak, BE = 398.0 eV, durch, da sich kein Kontaminationskohlenstoff auf der Oberfläche befindet, so liegt auch für die frisch gesputterte Oberfläche die Si 2p-Bindungsenergie der Hauptkomponente bei 101.9 eV, was derjenigen für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entspricht. Bezieht man die Bindungsenergien auf die Bindungsenergie von implantiertem Argon (BE Ar 2p<sub>3/2</sub> = 242.3 eV), so liegen die Werte um 0.2 eV niedriger. Die Bindungsenergiedifferenz zwischen dem N 1s-Peak und der Hauptkomponente des Si 2p-Peaks beträgt 296.1 eV, was der Bindungsenergiedifferenz der beiden Photopeaks in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entspricht. Dieser Befund stützt die Annahme, daß hier Si in nitridischer Umgebung vorliegt, doch weicht die Stöchiometrie (vgl. Kap. 4.4.5) nach dem Sputtern mit SiN<sub>1,05</sub> von dem zuvor für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bestimmten Wert (SiN<sub>1,28</sub>) ab.

Während des Sputterns trat im Si 2p-Multipllett eine Komponente bei einer niedrigeren Bindungsenergie als die der Hauptkomponente (Si 2p von Si in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) auf. Die neu entstandene Komponente wird aufgrund der niedrigen Bindungsenergie von 100.3 eV einer Si-ähnlichen Verbindung zugeordnet (vgl. Abb. 4.19 in Kap. 4.4.3, die Komponente wird dort als Si-Si-N bezeichnet). Die Abb. 4.22 zeigt ein Si 2p-Multipllett mit dieser Komponente und der Hauptkomponente.

Gestützt wird die in Abb. 4.22 getroffene Zuordnung durch die Auger-Parameter. Auch im Si KLL-Elementfeld sind zwei Komponenten erkennbar, die entsprechenden kinetischen Energien sind 1612.8 eV für die Hauptkomponente und 1615.4 eV für die Nebenkomponekte. Die Auger-Parameter ergeben sich zu 1714.7 eV für Si mit nitridischer Umgebung und 1715.7 eV für die Si-ähnliche Verbindung. Der Wert des Auger-Parameters der Nebenkomponekte ist mit 1715.7 eV um 0.4 eV zu niedrig für elementares Si, die Si 2p-Bindungsenergie ist um 0.7 eV zu hoch. Obwohl der Auger-Parameter der Hauptkomponente um ca. 0.7 eV höher liegt als derjenige für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, entspricht die Bindungsenergiedifferenz zwischen dem Si 2p- und dem N 1s-Peak genau derjenigen für

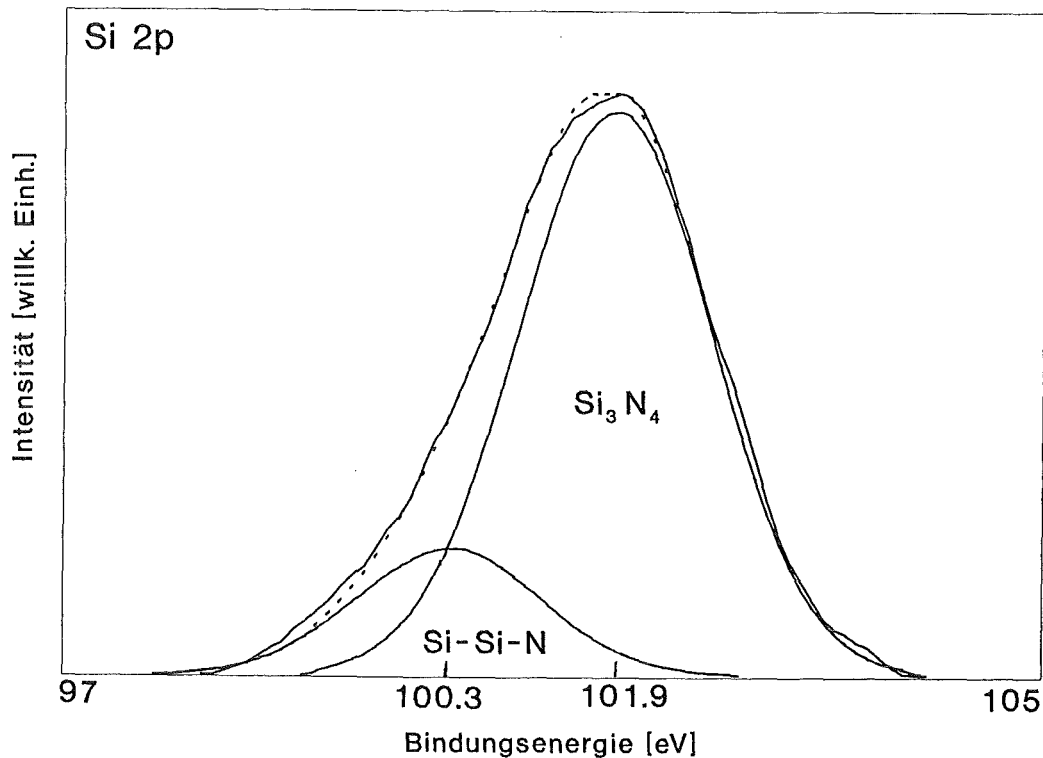


Abb. 4.22: Si 2p-Photopeak von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Probe R14) nach Ar-Ionenbeschuss (Beschleunigungsspannung: 5 kV, Ionenstromdichte:  $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Sputterzeit: 19 min). Das Ergebnis der Kurvenanalyse ist eingezeichnet. Die Bindungsenergien sind auf den N 1s-Peak  $\text{BE} = 398.0 \text{ eV}$  bezogen.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ . Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Si-Atome der Hauptkomponente im Si 2p-Multipllett von Stickstoff umgeben sein müssen, jedoch ein Teil der Si-Atome an andere Si-Atome (Nebenkomponente im Si 2p-Multipllett) gebunden ist. Ein derartiger Zustand läßt sich dadurch erklären, daß die Stickstoffatome präferentiell gesputtert werden und die in der Probe verbleibenden Si-Atome möglicherweise untereinander rekombinieren. Die Bildung von Si-Si-Bindungen durch Ionenbeschuss wird auch von anderen Autoren [RCS 88 und darin zitierte Referenzen, BEC 90] angenommen. Präferentielles Sputtern von Stickstoff nach Ar-Ionenbeschuss wird auch von Chao et al. [CTT 87] beobachtet. Taylor [TAY 81] vermutet, daß die Reduktion von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch Ar-Ionenbeschuss eher zu einem substöchiometrischen Siliciumnitrid führt als zu elementarem Silicium.

#### 4.4.7 XPS- und SIMS-Tiefenprofile der oxidischen Deckschicht

Zu einer weiteren Überprüfung der Deckschicht hinsichtlich Stöchiometrie sowie Schichtdicke und der aus den winkelabhängigen XPS-Messungen bestimmten Dicken wurden ein XPS-Tiefenprofil, SIMS-Spektren und SIMS-Tiefenprofile aufgenommen, bei deren Interpretation die soeben geschilderten Sputtereinflüsse berücksichtigt werden müssen. Bei der Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen handelt es sich um ein

diskontinuierliches Verfahren (Sputtern in der Präparationskammer - Proben transfer in die Analysenkammer). Dies führt zu zwei Problemen, die berücksichtigt werden müssen:

- a) Um Schwankungen der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung auszuschließen, wurde der Röntgenfluß anhand der Intensität der Au  $4f_{7/2}$ -Linie eines Standards kontrolliert. Die angegebenen Intensitäten sind auf die jeweilige Au-Intensität bezogen.
- b) Da während der Aufnahme der einzelnen XPS-Spektren eine Kontaminationsschicht aus dem Restgas auf der gesputterten Probenoberfläche aufwachsen kann, wurde ein SIMS-Tiefenprofil einer Probe (R16) derselben Charge aufgenommen. Vorteile des SIMS-Tiefenprofils sind die wesentlich kürzere Meßzeit und das kontinuierliche Sputtern während der Messung, so daß eine Kontamination aus dem Restgas ausgeschlossen werden kann.

#### XPS-Tiefenprofil

In Abb. 4.23 ist das XPS-Tiefenprofil der Probe R15 gezeigt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Zuhilfenahme der Referenzierung auf die N 1s-Bindungsenergie  $BE=398.0$  eV traten nur die in Kap. 4.4.3 beschriebenen Spezies auf. Auf der x-Achse wird die Argonionendosis angegeben, da während unterschiedlich langer Zeiten und mit unterschiedlichen Ionenstromdichten gesputtert wurde. Rechnet man die Argonionendosis mit Hilfe des Sputterkoeffizienten für  $Si_3N_4$  (vgl. Kap. 4.4.2) in eine Tiefenskala um, so zeigt diese Messung, daß sich ab einer Tiefe von ca. 5 nm die Zusammensetzung nicht mehr ändert.

#### SIMS-Untersuchungen der oxidischen Deckschicht

Zur Untersuchung der ersten beiden Monolagen (Informationstiefe bei statischen SIMS-Messungen, s. Kap. 2.4) der oxidischen Deckschicht auf  $Si_3N_4$  wurden statische SIMSp- und SIMSn-Untersuchungen durchgeführt. Aus den hierbei gefundenen Fragmenten wurden einige charakteristische für die Aufnahme von SIMS-Tiefenprofilen ausgewählt.

#### - Statisches SIMSn

Durch statische SIMSn-Messungen wurden in der Deckschicht eines  $Si_3N_4$ -Plättchens (R17) im Anlieferungszustand folgende Bruchstücke in den ersten beiden Monolagen nachgewiesen:  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$  oder  $N^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $Si^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SiN^-$ ,  $SiOH^-$ . Die Beschußenergie der Argonionen betrug 3.5 kV, die Ionenstromdichte  $0.1 \mu A/cm^2$  und die Meßzeit 1000 s. Das Spektrum ist nicht sehr linienreich, die Peaks sind wenig intensiv. Die  $C^-$ - und  $CH_x^-$ -Fragmente werden auf die kohlenwasserstoffhaltige Kontaminationsschicht zurückgeführt, die auch schon bei den XPS-Messungen beobachtet wurde. Das Fragment  $O^-$  kann aus  $SiO_2$  stammen, aber auch aus  $SiOH$ . Das

Fragment  $\text{OH}^-$  kommt aus dem ebenfalls in XPS-Spektren nachgewiesenen  $\text{SiOH}$ ; es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß es teilweise auch aus adsorbiertem Wasser stammt. Das nachgewiesene Chlor wird höchstwahrscheinlich durch eine Kontamination des Spektrometers mit  $\text{NaCl}$  verursacht. Bei dem  $\text{SiOH}^-$  kann es sich sowohl um eine auf der Oberfläche tatsächlich vorliegende Spezies handeln als auch um ein Rekombinationsprodukt aus Einzelteilchen. Aufgrund der Intensität dieses Fragments wird jedoch angenommen, daß  $\text{Si-OH}$  tatsächlich auf der Oberfläche vorliegt. Das  $\text{SiN}^-$ -Fragment ist aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entstanden.

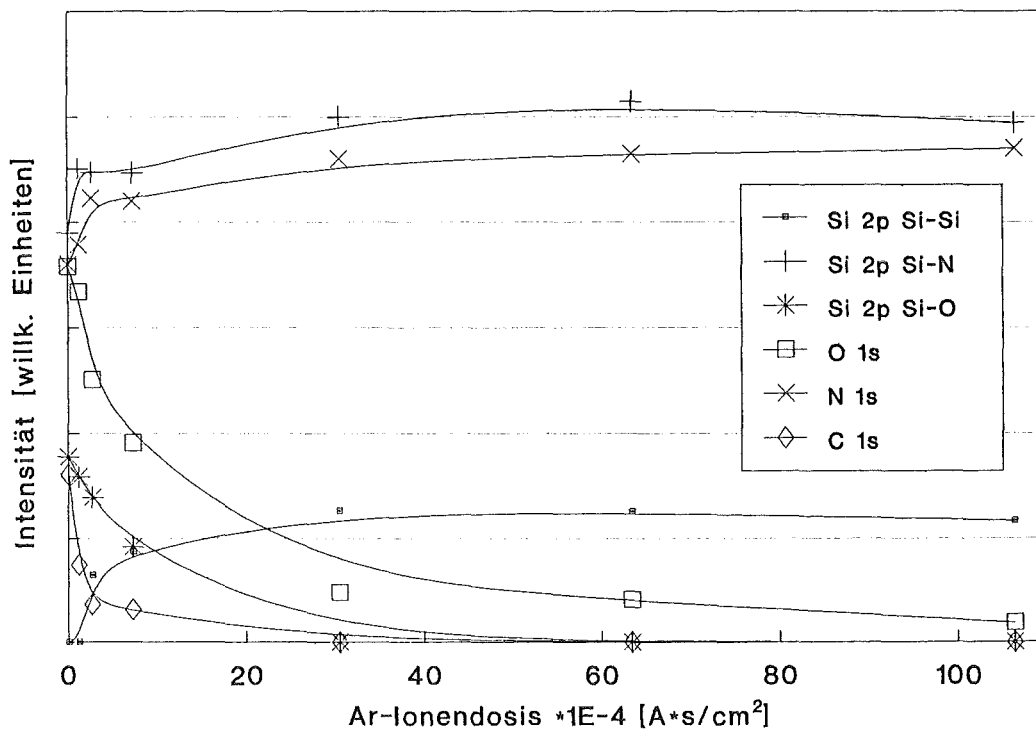


Abb. 4.23: XPS-Tiefenprofil der oberflächennahen Schicht eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchens (Probe R15) im Anlieferungszustand. Die Gesamtsputtertiefe beträgt ca. 20 nm.

#### - Statisches SIMSp

Auf einer anderen Stelle derselben Probe R17 erfolgte die Aufnahme des statischen SIMSp-Spektrums. Folgende Bruchstücke wurden unter Zuhilfenahme eines speziellen Auswerteprogramms, das die Isotopenhäufigkeiten berücksichtigt, nachgewiesen:  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{N}^+$  bzw.  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{SiN}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$ ,  $\text{SiNH}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{N}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_3^+$ ,  $\text{Si}_3\text{N}^+$ ,  $\text{Si}_4^+$  bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_2^+$ . Das Spektrum ist linienreicher als das SIMSn-Spektrum, die Peaks sind um ca. zwei Größenordnungen intensiver. Die Werte für Beschußenergie und Gesamtionendosis waren identisch mit denen der SIMSn-Messung. Ein dynamisches SIMSp-Spektrum mit glei-

cher Beschußenergie und einer Ionenstromdichte von  $4.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  unterscheidet sich vom sSIMSp-Spektrum (Ionenstromdichte:  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) nur in der Intensität der Fragmente. Die Fragmente  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  und  $\text{CH}_3^+$  sowie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^+$  stammen aus der Kontaminationsschicht;  $\text{SiH}^+$  und  $\text{Si}_2\text{H}^+$  wurden vermutlich durch die Behandlung mit Wasserstoff beim Herstellungsprozess (s. Kap. 3.3) gebildet. Das  $\text{Cu}^+$  rührt von einer Kontamination der Probenoberfläche mit feinsten Cu-Spänen des Probenträgers her. Das  $\text{B}^+$  stammt möglicherweise von einer Kontamination oder der Dotierung des Si-Wafers und ist vermutlich während der thermischen Behandlung des Wafers bei der Herstellung durch Diffusion an die Oberfläche gelangt. Für diese Annahme spricht, daß  $\text{B}^+$  auch in tieferen Schichten und nicht nur auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Für  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$  und  $\text{SiOH}^+$  gelten die gleichen Überlegungen wie für  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{SiOH}^-$ . Die anderen Fragmente stammen aus dem  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### - SIMSp-Tiefenprofil der oxidischen Deckschicht

Folgende Bruchstücke wurden zur Aufnahme eines SIMS-Tiefenprofils der Deckschicht ausgewählt:  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$  bzw.  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{N}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{O}^+$ , wobei die Zuordnung der Bruchstücke bis auf  $\text{N}^+$  bzw.  $\text{CH}_2^+$  eindeutig ist. Es zeigte sich, daß sich nach spätestens 100 Sekunden Sputterzeit ein konstanter Verlauf einstellte, wie aus Abb. 4.24 ersichtlich ist. Umgerechnet in eine Tiefenskala ergibt sich eine Deckschicht von maximal 1.3 nm Dicke.

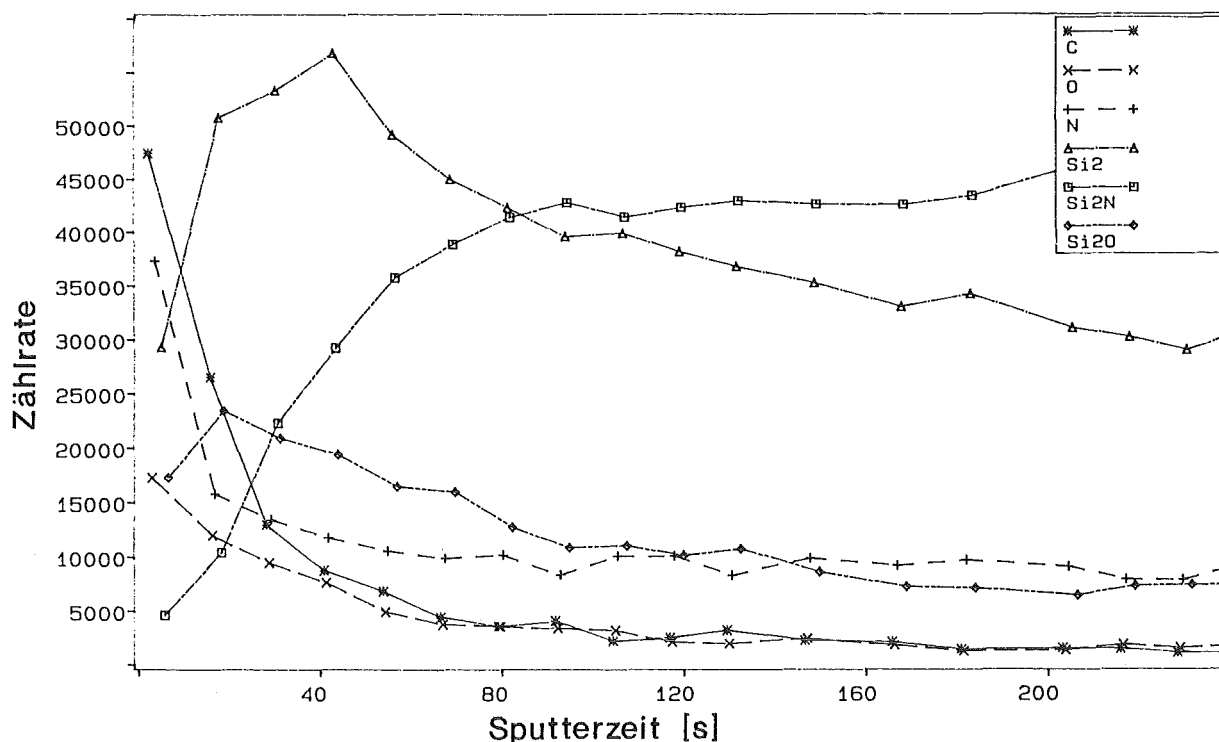


Abb. 4.24: SIMSp-Tiefenprofil der oxidischen Deckschicht des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchens R16 im Anlieferungszustand. Ionenstromdichte:  $4.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Beschußenergie 3.5 kV.

#### 4.4.8 Aufwachsverhalten der SiO<sub>2</sub>-Deckschicht

In Kap. 3.3 wurde das Herstellungsverfahren eines ChemFET's skizziert. Hierbei sind eine Reihe von Vor- und Nachbehandlungsschritten erforderlich, die - wie z. B. das Abätzen der oberflächlichen Oxidschicht mit nachfolgender Hydrolyse und Luftexposition oder das Tempern bei der Verkapselung mit Epoxidharz - einen merklichen Einfluß auf die Oberflächenstruktur und -chemie haben können. Zum Entfernen der Oxidschicht werden drei unterschiedliche Verfahren angewandt:

- Ionenätzen
- Flußsäure-Ätzen
- alkalisches Ätzen.

Die Auswirkungen der jeweiligen Ätzprozedur auf die Probenoberfläche wurden oberflächenanalytisch untersucht. Anschließend wurde die durch die verschiedenen Nachbehandlungsschritte erzeugte Oberfläche charakterisiert und das Wiederaufwachsen der Oxidschicht studiert. Weiterhin wurde untersucht, ob sich die Oxidschicht auf dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auch durchs Ätzen in alkalischen Medien entfernen läßt, und ob dadurch die Anzahl der -NH bzw. -OH-Gruppen auf der Oberfläche erhöht werden kann.

##### 4.4.8.1 Ionenätzen

Zeitabhängige XPS-Messungen zeigten, daß auf einer zuvor sauerstofffrei gesputterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht (Probe R18) Sauerstoff aus dem Restgas im UHV angelagert wird. Die O 1s-Bindungsenergie weist darauf hin, daß SiO<sub>2</sub> gebildet wird. Bei einem Druck von  $4 \times 10^{-10}$  mbar in der Analysenkammer des ESCALAB nahm die O 1s-Intensität während vier Stunden stetig zu. Im Verlauf von weiteren zehn Stunden blieb dann die O 1s-Intensität nahezu konstant. Aus dem Verhältnis der O 1s- und N 1s-Intensitäten ergab sich, daß am Ende der Messreihe auf dem gesputterten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ca. eine halbe Monolage SiO<sub>2</sub> vorhanden war.

Mit winkelabhängigen XPS-Messungen wurde das Wiederaufwachsen der Oxidschicht auf dem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach dem Ionenätzen bestimmt. Die frisch gesputterte Probe R 18 wurde der Luft ausgesetzt. Im Anlieferungszustand vor dem Sputtern betrug die Oxidschichtdicke 1.1 nm (ca. vier Monolagen), nach einer Minute<sup>1</sup> Luftexposition nach dem Sputtern 0.3 nm (ca. eine Monolage) und nach vierzig Stunden 0.6 nm (ca. zwei Monolagen). Die Oxidschicht nahm auch während einer weiteren 32-stündigen Luftexposition nicht mehr zu. Nach dem Tempern (2 h, 70°C) betrug die Oxidschichtdicke 1.5 nm (ca. fünf Monolagen) und nahm auch während weiterer fünf Wochen Luftexposition nicht mehr zu. Eine Monolage SiO<sub>2</sub> entspricht 0.27 nm [ZAM 89].

---

<sup>1</sup> Anmerkung: Die Zeitangaben beinhalten die Dauer der Exposition an Atmosphäre plus ca. 2 min Abpumpzeit auf Grobvakuum in der Schleuse auf  $5 \times 10^{-2}$  mbar und ca. 5 min Abpumpzeit in der Präparationskammer auf  $\leq 10^{-8}$  mbar. Es wurde versucht diese Abpumpzeiten für alle Proben möglichst konstant zu halten.



Diese Untersuchungen zeigen, daß sich nach der Ionenzerstäubung der ursprünglichen Oxid-Deckschicht erneut eine oxidische Schicht bildet. Die Bindungsenergie­differenz zwischen der nitridischen Komponente des Si 2p-Peaks im Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und dem N 1s-Peak liegt unverändert bei  $296.1 \pm 0.2$  eV und entspricht genau dem für Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bestimmten Wert. Nach dem Sputtern beträgt die Bindungsenergie­differenz zwischen der oxidischen Komponente des Si 2p-Peaks und des O 1s-Peaks  $429.6 \pm 0.4$  eV. Die Unsicherheit von 0.4 eV in der Angabe der Bindungsenergie kommt dadurch zustande, daß die Bestimmung der Bindungsenergie der Si-O-Komponente im Si 2p-Peak aufgrund ihrer geringen Intensität schwierig ist. Eine Bindungsenergie­differenz von 429.7 eV wird für 1–2 Monolagen amorphes SiO<sub>2</sub> (a-SiO<sub>2</sub>) auf Silicium von Wurzbach et al. [WUG 83] angegeben. Die O KVV-Auger-Spektren zeigen eine gut ausgebildete Schulter auf der Seite zu niedrigen kinetischen Energien hin. Wagner et al. [WPH 82] ordnen diese Spektrenform nichtionischen Siliciumdioxid-Netzwerken zu. Silicate hingegen, die aus ionischen Netzwerken bestehen, sollen nur einen scharfen Peak im O KVV-Spektrum aufweisen. Es wird angenommen, daß die an der Oberfläche vorhandenen Si-Atome mit Sauerstoff zu SiO<sub>2</sub> reagieren, da die Intensität der Si-Si-N-Komponente im Si 2p-Peak mit zunehmender Luftexposition abnimmt und die SiO<sub>2</sub>-Komponente zunimmt.

Die Tatsache, daß das O 1s/N 1s-Intensitätsverhältnis gleichmäßig mit zunehmendem Emissionswinkel  $\alpha$  ansteigt, wird als Indiz dafür betrachtet, daß die Deckschicht geschlossen vorliegt [MOE 86]. Daraus ergibt sich, daß die durch winkelabhängige XPS-Messungen bestimmte Schichtdicke weitgehend für die gesamte Schicht gilt und keinen Mittelwert aus Bereichen deutlich unterschiedlicher Dicken darstellt.

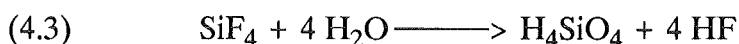
#### 4.4.8.2 Flußsäure-Ätzen

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um den Oberflächenzustand von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf ChemFET's nach dem Flußsäure-Ätzen vorliegen zu beschreiben.

Aus der Literatur [HOW 85] ist bekannt, daß beim Ätzen mit Fluorwasserstoff eine SiO<sub>2</sub>-Schicht gemäß



angegriffen und das dabei gebildete SiF<sub>4</sub> gemäß



durch Hydrolyse in H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> überführt wird. Das SiO<sub>2</sub> wird von 1%-iger Flußsäure mit einer Ätzrate von etwa 8 nm/min aufgelöst, die Ätzrate von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist um zwei Größenordnungen kleiner [JEG 90].

Neben der Untersuchung der Einflüsse von Ätzprozeduren und Nachbehandlungen (Hydrolyse, Luftexposition) sollte auch geklärt werden, ob und in welchem chemischen Zustand sich nach der Ätzprozedur Fluor auf der Oberfläche befindet und wie die OH- bzw. NH<sub>x</sub>-Gruppen, die möglicherweise für die Haftung der Membran auf der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht verantwortlich sind, durch den Ätzschritt in ihrer Anzahl beeinflusst werden.

Zur Beantwortung dieser genannten Fragen wurden zwei Proben (R11 und R19) nach dem Ätzen (1 min in 1%-iger HF), eine Probe (R12) nach Ätzen und Abspülen mit entionisiertem Wasser und vier Proben (R13 und R20-R22) nach Ätzen, Abspülen und einstündiger Hydrolyse in entionisiertem Wasser untersucht. Die Proben wurden unterschiedlich lang der Atmosphäre ausgesetzt, um Informationen über das Aufwuchsverhalten von SiO<sub>2</sub> zu erhalten. Dazu wurden Expositionszeiten von einer Minute, 30 min und 24 Stunden bei Raumtemperatur gewählt. Anschließend wurden die Proben zur Simulation des Temperschnitts während zwei Stunden auf 70°C erhitzt. Vor dem Ätzen und nach jedem dieser Schritte wurden XPS-Spektren aufgenommen.

In den Übersichtsspektren aller mit Flußsäure geätzten Proben ist, verglichen mit den Spektren der Proben im Anlieferungszustand (Schichtdicke ca. 1.1 nm), eine deutlich verminderte O 1s-Intensität zu beobachten. Mit zunehmender Luftexposition nimmt die O 1s-Intensität dann wieder zu, die maximale Intensität wird nach dem Temperschnitt erreicht. Wie erwartet ist nach dem Ätzen Fluor auf der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Oberfläche deutlich nachweisbar. Die F 1s-Intensitäten nehmen bei allen Proben mit zunehmender Luftexposition geringfügig, nach dem Tempern stärker ab. In Abb. 4.25 sind die XPS-Spektren der Probe R11 im Bereich der Bindungsenergien der O 1s- und F 1s-Photopeaks im Anlieferungszustand, nach dem Ätzen, nach unterschiedlich langen Luftexpositionen und nach dem Temperschnitt in vergleichbaren Intensitätsskalen dargestellt.

Die O 1s-Multipletts der Proben R12 und R13 zeigen ebenfalls eine Intensitätsabnahme nach dem Flußsäure-Ätzen und auch die stetige Zunahme der O 1s-Intensität mit zunehmender Luftexpositionsdauer. Die nicht abgebildeten N 1s-Intensitäten nehmen nach dem Ätzen, bedingt durch das Fehlen der schwächenden Oxidschicht, zu, mit zunehmender Deckschichtbildung wieder leicht ab. Die Si 2p-Intensitäten verhalten sich ähnlich wie die N 1s-Intensitäten. Die C 1s-Intensitäten schwanken im Rahmen der Meßgenauigkeit, nehmen jedoch nach dem Tempern zu. Diese Intensitätszunahme ist vermutlich auf eine Kohlenstoffkontamination während des Tempers in Atmosphäre zurückzuführen.

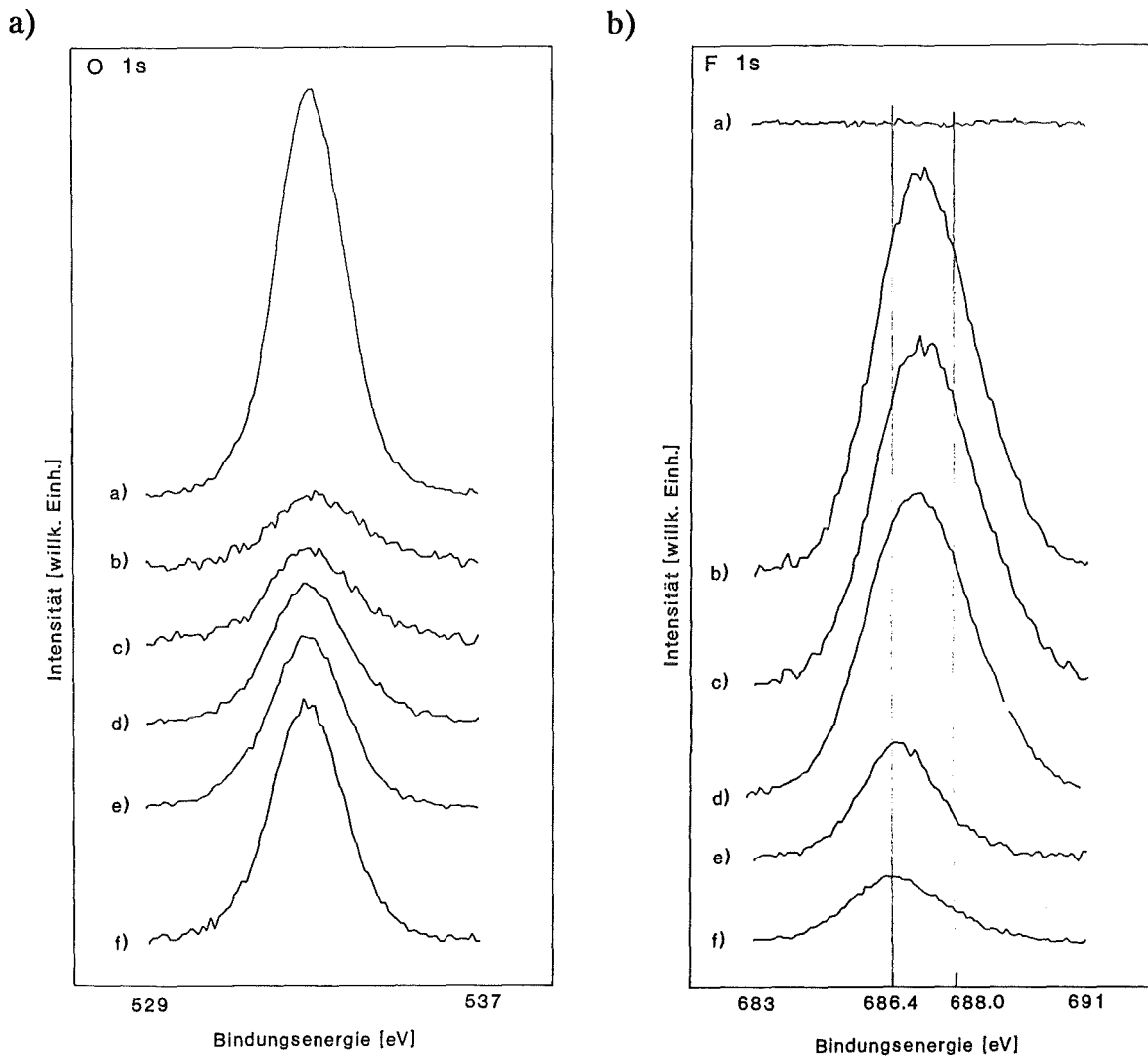


Abb. 4.25: XPS-Spektren der Probe R11 im Bereich der F 1s- und O 1s-Photopeaks im Anlieferungszustand (a), nach dem Ätzen (b), nach unterschiedlich langer Luftexposition (c= 1 min, d= 30 min, e= 1 d) und nach dem Temperschnitt (2 h, 70°C) (f). Die Bindungsenergien sind auf den Kontaminationskohlenstoff (C 1s=285.0 eV) bezogen.

#### Identifizierung der Fluor-Komponenten

Über die Wechselwirkung von Silicium mit Fluor in verschiedenen fluorhaltigen Verbindungen, u.a. Flußsäure, gibt es mehrere Untersuchungen [THW 89, ANW 90, WPE 86]. Darin werden zwei Spezies, SiF bzw. SiF<sub>2</sub>, diskutiert, die nicht als isolierbare Verbindungen vorliegen, sondern nur auf Oberflächen existent sind. Die angegebenen F 1s-Bindungsenergien liegen zwischen 685.5 und 686.4 eV und werden einer SiF- bzw. SiF<sub>2</sub>-Spezies zugeordnet. Höherenergetische Komponenten ( $\geq 687$  eV) werden SiF<sub>4</sub> oder Oxifluoriden (687.2 – 687.6 eV [ZAM 89]) zugeordnet.

Nach dem Ätzen der Probe R11 zeigen die XPS-Spektren im Bereich der F 1s-Photolinie zwei Komponenten bei  $686.4 \pm 0.2$  eV bzw.  $688.0 \pm 0.2$  eV (bezogen auf

C1s=285.0 eV) mit Halbwertsbreiten von  $2.2 \pm 0.1$  eV bzw.  $2.7 \pm 0.1$  eV. Bei winkelabhängigen XPS-Messungen nach dem Ätzen mit Flußsäure zeigte sich, daß das F/N-Intensitätsverhältnis mit wachsendem Emissionswinkel zunahm. Die fluorhaltigen Komponenten befinden sich also oberhalb der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht. Die Intensität der höherenergetischen Komponente nimmt schneller ab als die der niederenergetischen Komponente. Nach 24 h Luftexposition wird die höherenergetische Komponente nicht mehr beobachtet, während die niederenergetische Komponente selbst nach dem Tempern immer noch nachgewiesen werden kann. Die Proben R12 und R13, die nach dem Ätzen noch gespült bzw. eine Stunde lang gewässert wurden, wiesen von vorn herein nur die niederenergetische Komponente auf, die sich bei den entsprechenden Nachbehandlungsschritten analog zu den in Abb. 4.25 gezeigten F 1s-Spektren verhielt.

Die niederenergetische Komponente bei 686.4 eV wird einer auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche adsorbierten  $\text{SiF}_2$ -ähnlichen Spezies zugeordnet. Durch Intensitätsabschätzungen können Oxifluoride ausgeschlossen werden, da der nachgewiesene Sauerstoffanteil nicht ausreicht. Aufgrund der Tatsache, daß die höherenergetische Komponente (688.0 eV) desorbiert, wird angenommen, daß es sich dabei um das flüchtige  $\text{SiF}_4$  handelt.

#### Speziation der Sauerstoff-Komponenten

Die Hauptkomponente im O 1s-Multiplett (s. Abb. 4.26) wird dem an Si gebundenen Sauerstoff zugeordnet. Die Bindungsenergie differenz zwischen der  $\text{SiO}_2$ -Komponente des Si 2p-Peaks und der entsprechenden Komponente im O 1s-Peak beträgt 429.5-429.9 eV. Der Mittelwert 429.7 eV stimmt gut mit dem Wert überein, der für amorphes  $\text{SiO}_2$  (a- $\text{SiO}_2$ ) angegeben wird [WUG 83]. Die O 1s-Bindungsenergie des Sauerstoffs dieser Komponente wurde zu  $532.7 \pm 0.2$  eV bestimmt, wie auch von [WPH 82] für nicht vollständig durch Ätzen entferntes  $\text{SiO}_2$  angegeben.

Die O KVV-Auger-Spektren zeigen hier, wie auch schon nach dem Ionenätzen, eine gut ausgebildete Schulter auf der Seite zu niedrigen kinetischen Energien hin, die nichtionischen Siliciumdioxid-Netzwerken zugeordnet wird [WPH 82]. Somit wird angenommen, daß nach dem Ätzen geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  durch Luftkontakt bzw. Restgas einfluß auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat erneut gebildet werden.

Da die O 1s-Intensität nach dem Flußsäure-Ätzen stark abgenommen hat, kann der Sauerstoffanteil der Kontamination nicht mehr vernachlässigt werden wie bei den Kurvenanalysen der XPS-Spektren von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen im Anlieferungszustand. Bei der Zuordnung der Komponenten im O 1s-Feld muß der Anteil von Kontaminationskohlenstoff-Verbindungen mit berücksichtigt werden. Dies kann nur unter Zuhilfenahme des C 1s-Feldes geschehen, da hier die Komponenten (C-O) und (C=O) eindeutig zugeordnet werden können. Bezogen auf die  $\text{CH}_x$ -Komponente im C 1s-Multiplett (BE=285.0 eV) wird eine (C-O)-Komponente bei einer Bindungsenergie von 286.5 eV erwartet, für die (C=O)-Komponente erwartet man eine Bindungsenergie von 287.4 eV

[SLÖ 90]. Nach neueren Untersuchungen liegen die entsprechenden O 1s-Bindungsenergien der Carbonylgruppen (O=C) zwischen 530.0-530.5 eV [SLÖ 90] bzw. 531.1-531.8 [DCM 90] und die der Ether- bzw. Alkoholgruppen (O-C) bei ca. 531-533 eV [SLB 83] bzw. 532.0-533.3 [DCM 90].

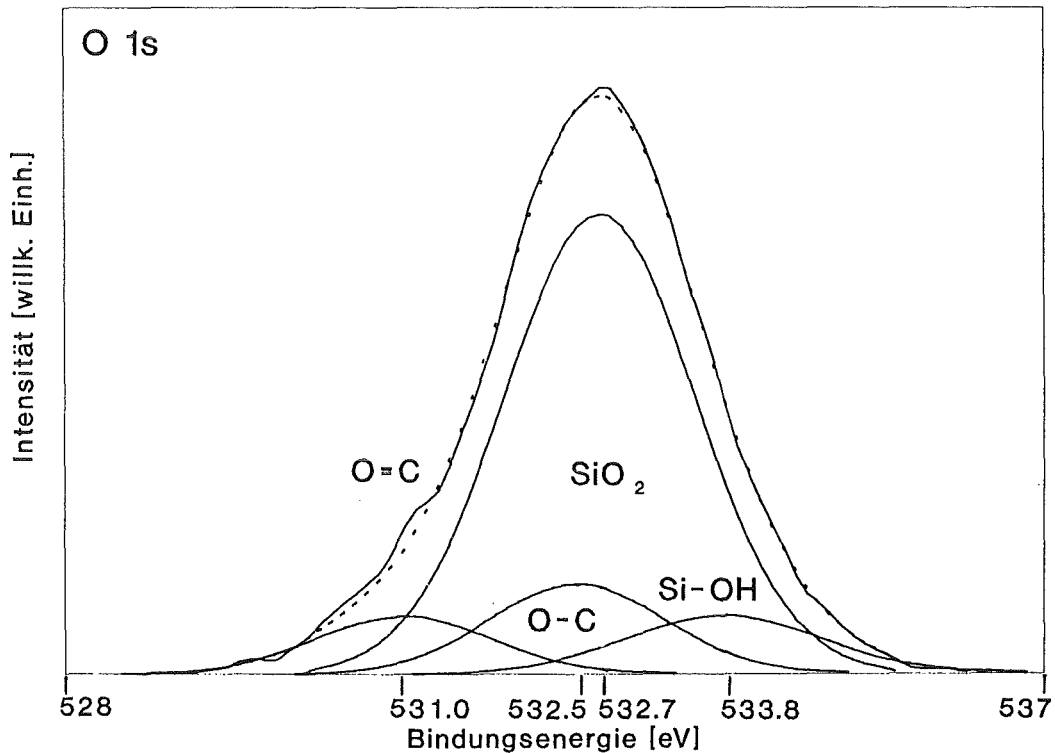


Abb. 4.26: O 1s-Multiplett der Probe R13 nach Ätzen mit Flußsäure und nachfolgender einstündiger Lagerung in Wasser.

Die Analyse des C 1s-Multipletts der Probe R13 direkt nach dem Flußsäure-Ätzen (Abb. 4.27) zeigt drei Komponenten, deren Bindungsenergien den oben genannten Komponenten  $\text{CH}_x$  (C-O) und (C=O) zugeordnet wurden.

Für die Analyse der aus der Kontamination stammenden (O=C)- und (O-C)-Komponenten des O 1s-Multipletts wurden die Intensitäten der im C 1s-Multiplett bestimmten (C-O)- und (C=O)-Komponenten in die entsprechenden Sauerstoffanteile umgerechnet und für die Anpassung eine Variation innerhalb der Lage der oben angegebenen Bindungsenergiebereiche zugelassen. Auf diese Weise wurde die Lage der (O=C)-Komponente zu  $531.0 \pm 0.2$  eV und die der (O-C)-Komponente zu  $532.5 \pm 0.2$  eV bestimmt.

Eine weitere Komponente im O 1s-Multiplett hat die Bindungsenergie von  $533.8 \pm 0.2$  eV. Diese Komponente wird einer Si-OH-Gruppe zugeordnet. Die höhere Elektronegativität des Wasserstoffs verglichen mit der des Siliciums führt zu einer

geringeren Abschirmung der Kernladung auf die O 1s-Elektronen, was zu einer höheren O 1s-Bindungsenergie beim Si-O-H als beim Si-O-Si führt. Der Bindungsenergieabstand zur SiO<sub>2</sub>-Komponente beträgt 1.1 eV. Diese Bindungsenergie­differenz wurde von Miller und Linton [MIL 85] zu 1.0 eV und von Barr [BAR 78] zu 1.2 eV bestimmt. Daraus ergibt sich, daß neben SiO<sub>2</sub>, (O-C) und (O=C) im O 1s-Multi­plett auch noch eine Si-OH-Komponente vorliegen muß.

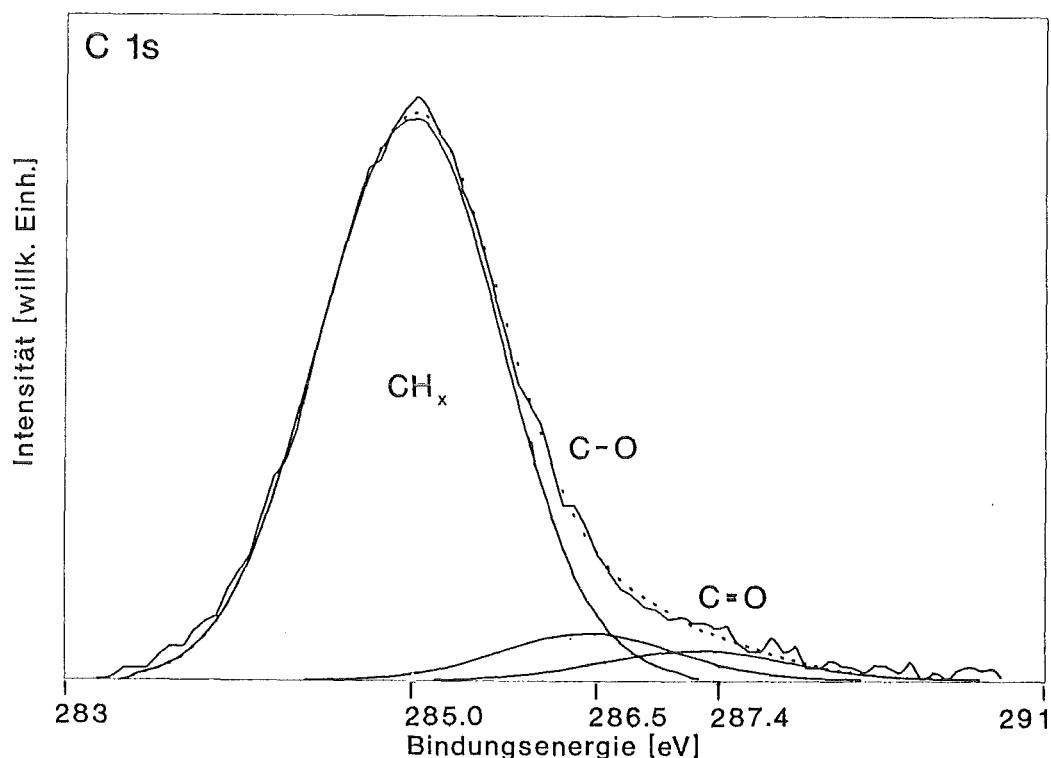


Abb. 4.27: C 1s-Multi­plett der Probe R13 nach Ätzen mit Flußsäure und nachfolgender einstündiger Lagerung in Wasser.

Es werden in der Literatur zwar auch Si-O-Bindungen diskutiert, die eine niedri­gere O 1s-Bindungsenergie als SiO<sub>2</sub> aufweisen. Es kann sich hierbei sowohl um nicht verbrückende Sauerstoffatome [CAR 88] als auch um Sauerstoff in einer von der idealen tetraedrischen SiO<sub>2</sub>-Struktur abweichenden Geometrie unter Änderung der O-Si-O-Bindungswinkel handeln [GGV 79, WUG 83]. Es kämen auch Sauerstoffunter­schußverbindungen des Siliciums (SiO<sub>x</sub> mit  $1 \leq x \leq 2$ ) in Frage [SFF 88]. Diese Kompo­nenten konnten jedoch in den vorliegenden Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden, da die Intensitäten im O 1s-Multi­plett mit einer niedrigeren Bindungsenergie als die der SiO<sub>2</sub>-Komponente praktisch vollständig durch die (C-O)- und (C=O)-Komponenten des Kontaminationskohlenstoffs hervorgerufen werden.

### SIMS-Untersuchungen der mit Flußsäure geätzten $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schichten

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Proben R16 und R17 im Anlieferungszustand mit SIMS untersucht worden waren (s. Kap. 4.4.7), wurden jeweils eine für eine Minute mit 1%-iger Flußsäure geätzte Probe (R23) ohne Hydrolyseschritt und eine Probe (R24) nach einstündigem Hydrolyseschritt untersucht. In Abb. 4.28 ist das statische SIMSp-Spektrum (s. Kap. 2.4) der nicht hydrolysierten Probe R23 dargestellt. Durch ein spezielles Auswerteprogramm konnten nach Einbeziehung der Si- und O-Isotopenhäufigkeiten die Komponenten Si-OH und Si-F eindeutig identifiziert werden (s. Abb. 4.28).

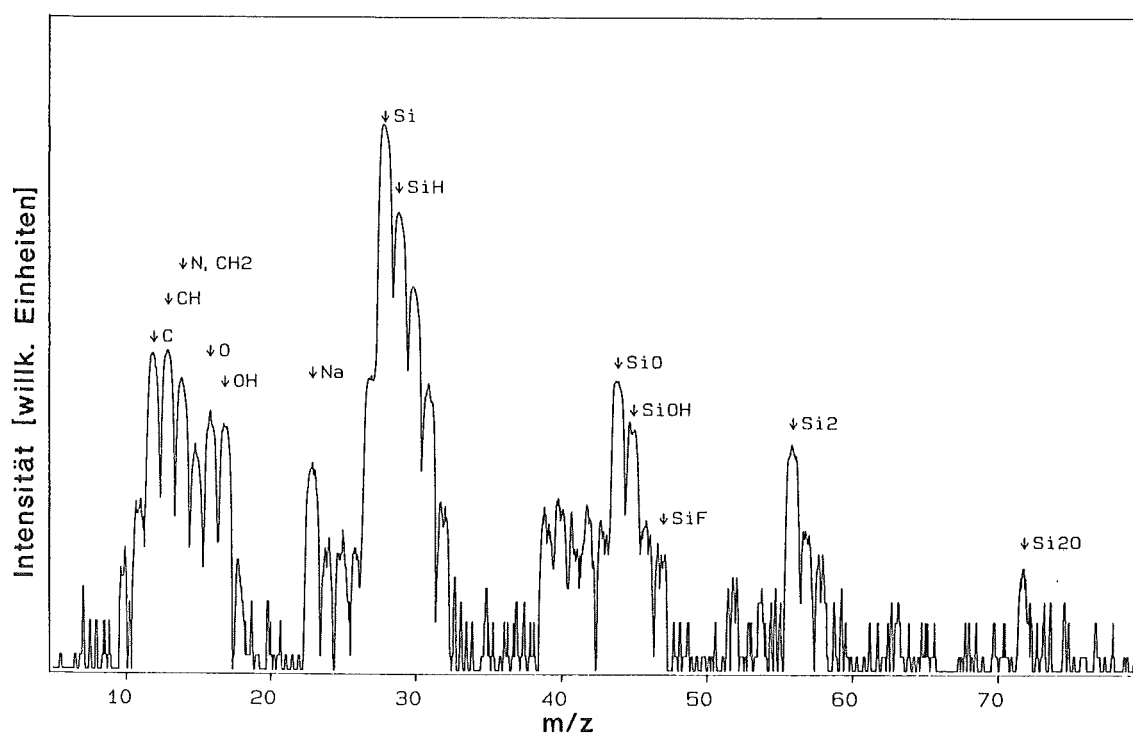


Abb. 4.28: Statisches SIMSp-Spektrum der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche von Probe R23 nach 1 min Ätzen in 1% HF, (nicht hydrolysiert), Ar: 3.5 keV,  $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Die Auswertung des SIMSp-Tiefenprofils der nicht hydrolysierten Probe R23 ergab, daß die fluorhaltige Schicht ca. 0.8 nm stark ist. Die hydrolysierte Probe R24 wies eine fluorhaltige Schicht von weniger als 0.2 nm auf. Die Tiefenprofile bestätigen, daß die F-haltigen Komponenten nur in der äußeren Schicht über dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vorliegen. Aus den winkelabhängigen XPS-Messungen war bereits zu entnehmen, daß sich die fluorhaltige Spezies auf der Oberfläche befinden muß und nicht homogen mit dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vermischt ist. Die SIMS-Untersuchungen zeigten ferner, daß kein Oxifluorid (OF-Fragment, 35 atomare Masseneinheiten) nachzuweisen war.

### SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken nach Flußsäure-Ätzen

In Tab. 4.12 sind die aus winkelabhängigen XPS-Messungen bestimmten SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken nach dem Ätzen mit Flußsäure und den nachfolgenden Behandlungsschritten zusammengestellt.

Tab. 4.12: SiO<sub>2</sub>-Schichtdicken (in Nanometern) der Proben R11, R12 und R13 nach Ätzen mit Flußsäure, nachfolgender Luftexposition und dem Tempersschritt.

Probe	Alz.	Ätzen	n.HF	1 min	1 Tag	n.T.
R11	1.0	HF 1%	0.1	0.2	0.3	0.7
R12	1.2	HF 1%, m. H <sub>2</sub> O gespült	0.2	0.2	0.4	0.7
R13	1.1	HF 1%, 1 h H <sub>2</sub> O	0.2	0.3	0.4	0.7

Alz.: Anlieferungszustand, n.T.: nach Tempern, n. HF: nach Flußsäure-Ätzen

Bei allen Proben nimmt an Luft die SiO<sub>2</sub>-Bedeckung mäßig zu, nach 1 min beträgt sie ca. eine Monolage (0.27 nm [ZAM 89]), nach dem Tempersschritt ca. zwei Monolagen. Auch nach 30 min Luftexposition sind die Werte für die jeweilige Probe dieselben wie nach 1 min Luftexposition.

### Vergleich der Oxidschichtdicken nach Ionenätzen und Ätzen mit Flußsäure

Vergleicht man das Wiederaufwachsen von SiO<sub>2</sub> nach Ionenätzen oder Flußsäure-Ätzen, so stellt man Unterschiede fest. Nach dem Ionenätzen war bereits im UHV des Spektrometers eine Oxidkomponente zu beobachten. Auf einer Probe (R18), die nach dem Sputtern für 1 min der Luft ausgesetzt wurde, bildete sich eine 0.3 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der auch für HF-geätzte Proben (R11-R13) bestimmt wurde (0.2-0.3 nm, je nach Vorbehandlung, vgl. Tab. 4.12). Nach 40 h Luftexposition wies die gesputterte Probe eine SiO<sub>2</sub>-Schicht von 0.6 nm Dicke auf. Die mit Flußsäure geätzten Proben wiesen nach 24 h eine SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 0.3-0.4 nm auf. Nach dem Tempern ist ein deutlicher Unterschied zwischen der gesputterten Probe und den mit Flußsäure geätzten Proben festzustellen. Die SiO<sub>2</sub>-Schicht beträgt auf der gesputterten Probe 1.5 nm, auf den mit Flußsäure geätzten Proben hingegen nur 0.7 nm.

Die mit Flußsäure geätzten Proben erreichen die ursprüngliche SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke auch nach dem Tempern nicht wieder, die gesputterte Probe weist dagegen eine dickere SiO<sub>2</sub>-Schicht auf. Möglicherweise verhindern die noch auf der Oberfläche vorhandenen Fluoratome, daß sich weiterer Sauerstoff anlagert. Für beide Ätzarten ist festzustellen, daß das Wiederaufwachsen der oxidischen Deckschicht sehr langsam erfolgt.



### Intensitätsverläufe nach Luftexposition

Der Verlauf der aus den XPS-Messungen für die unterschiedlich behandelten Proben bestimmten Intensitäten ist für die relevanten Komponenten im Vergleich zur SiO<sub>2</sub>-Komponente des jeweiligen Anlieferungszustands in Abb. 4.29 dargestellt. Die Abb. 4.29a zeigt die Mittelwerte der Proben R11 und R19 (nur mit einprozentiger Flußsäure geätzt), die Abb. 4.29b die Werte der Probe R12 (HF-geätzt und mit Wasser abgespült) und die Abb. 4.29c die Mittelwerte der Proben R13 und R20-R22 (HF-geätzt und eine Stunde hydrolysiert). In allen Fällen ist die Abnahme der Intensität der SiF<sub>2</sub>-Komponente zu beobachten. Die nicht gespülten Proben R11 und R19 zeigen direkt nach dem Ätzen eine starke Bedeckung mit der SiF<sub>2</sub>-ähnlichen Spezies und mit SiF<sub>4</sub>. Diese Komponente verliert bei Luftexposition schnell an Intensität. Die Intensität der SiO<sub>2</sub>-Komponente steigt nach dem Ätzen mit der Dauer der Luftexposition an. Die Intensität der CH<sub>x</sub>-Komponente nimmt bei allen Proben am stärksten nach dem Tempern zu. Diese Zunahme wird auf eine Kontamination mit Kohlenwasserstoffen beim Tempern an Atmosphäre zurückgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann nicht festgestellt werden, ob durch den Ätzschritt mit Flußsäure die NH<sub>x</sub>-Komponente im N 1s-Multipllett oder die Si-OH-Komponente im O 1s-Multipllett erhöht wird.

#### 4.4.8.3 Alkalisches Ätzen

Versuche mit alkalischen Ätzlösungen sollten zeigen, ob die Anzahl der -OH- und -NH<sub>x</sub>-Gruppen auf der Oberfläche erhöht werden kann. Verwendet wurden wässrige 5%-ige und 20%-ige NH<sub>3</sub>-Lösungen sowie 4 n Kalilauge.

Kurzzeitige Lagerung eines Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchens (R25) in 5%-iger NH<sub>3</sub>-Lösung führte zu keinen Änderungen in den XPS-Spektren. Nach Ätzzeiten von drei Tagen nahm die Dicke der oxidischen Deckschicht von 1.1 nm auf 0.9 nm ab (mit winkelabhängigen XPS-Messungen bestimmt). Nach 22-stündigem Ätzen in 20%-iger NH<sub>3</sub>-Lösung verringert sich die SiO<sub>2</sub>-Schicht der Probe R26 von 1.1 nm auf 0.6 nm. Die Bindungsenergiedifferenz zwischen der Si 2p-Komponente und der O 1s-Komponente, die dem SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden, betrug 429.6 eV und entspricht damit im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Wert, der für SiO<sub>2</sub> bestimmt wurde. Eine weitere Komponente auf der Seite zu höheren Bindungsenergien hin wird zur Kurvenanalyse des O 1s-Peaks nach dem Ätzen in 20%-iger NH<sub>3</sub>-Lösung notwendig, die genau wie bei den Flußsäuregeätzten Proben dem Si-OH zugeordnet wird. Versuche mit 4 n Kalilauge (Probe R27) zeigten, daß nach 15 min Ätzen die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 1.1 nm auf 0.7 nm vermindert wurde und nach 20 h Ätzen in KOH nur noch 0.3 nm betrug. Ansonsten konnten keine Unterschiede zum Ätzen mit NH<sub>3</sub>-Lösung festgestellt werden.

Weder die mit XPS bestimmte Intensität der N 1s(NH<sub>x</sub>)- noch die der O 1s(Si-OH)-Komponente wird im Rahmen der Meßgenauigkeit durch das Ätzen in alkalischen Medien erhöht.

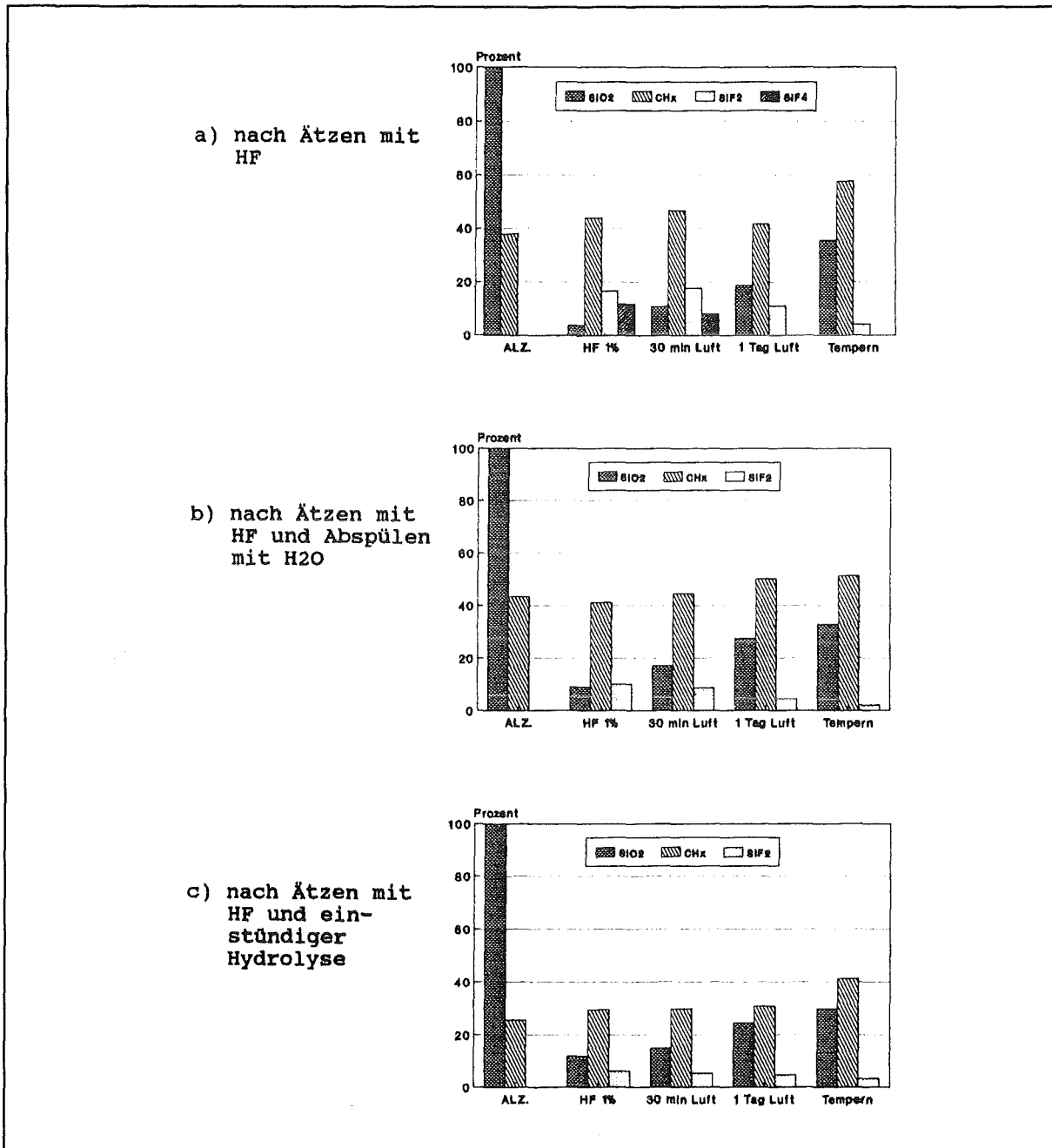


Abb. 4.29: Intensitätsverläufe der O 1s(SiO<sub>2</sub>)-, C 1s(CH<sub>x</sub>)- und F 1s(SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>)-Komponenten, ermittelt aus den entsprechenden Multipletts. Die Intensitäten sind auf diejenige der (SiO<sub>2</sub>)-Komponente des O 1s-Multipletts im jeweiligen Anlieferungszustand bezogen und in Prozent angegeben. a) Mittelwerte der Proben R11 und R19, b) Probe R12, c) Mittelwerte der Proben R13 und R20-R22.

#### 4.4.9 Delaminationsversuche

Um Aussagen über den Haftmechanismus an mit PVC/Adipat-Membran beschichteten Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Plättchen zu erhalten, sollten XPS-Messungen an delaminierten Oberflächen durchgeführt werden. Dazu müssen die delaminierten Flächen nach Möglichkeit vor Luftkontakt geschützt werden, um das Aufwachsen einer

Kontaminationsschicht zu vermeiden. Es wurden daher mehrere unterschiedlich aufgebaute Proben im UHV delaminiert. Dabei erwies sich jedoch die Präparation der im UHV abgezogenen, sich zusammenrollenden Membran als nicht möglich, so daß nur Aussagen zur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Seite erhältlich waren. Die Haftseiten von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen und Membran konnten daher nur nach Delamination und Präparation in einer Argon-Schutzgasbox gemessen werden, wobei der Transport aus der Argonbox mit Hilfe eines speziellen Transportsystems unter Hochvakuum erfolgte.

#### $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben

Die Annahme, daß bei symmetrisch aufgebauten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Proben die Delamination auch symmetrisch stattfindet, wurde an geeigneten Proben überprüft, obwohl aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen keine Aussagen zum Haftmechanismus möglich sind. Man erwartet bei unregelmäßiger Haftung der Membran auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach der Delamination auf beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Seiten Membranreste und keine gleichmäßige Bedeckung beider  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Seiten mit Membranmaterial. Es ist unwahrscheinlich, daß die Membran parallel zu den  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Flächen reißt. Die würde man als kohäsiven Bindungsbruch bezeichnen, der voraussetzt, daß die Haftung  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran stärker ist als die Reißfestigkeit der Membran selbst. Das war aufgrund der bisherigen Erfahrungen nicht zu erwarten. Der Bindungsbruch erfolgte in beiden Fällen wie erwartet da die Experimente ergaben, daß tatsächlich auf beiden Seiten der symmetrisch aufgebauten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sandwichproben S1 und S2 nach der Delamination Membranreste zu sehen waren. In den XPS-Spektren, die von beiden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen aufgenommen wurden, wurden Signale der Elemente N, O, Si, C und Cl nachgewiesen. Andere als diese Elemente können nicht nachgewiesen werden.

#### $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran-Proben

Delaminationsversuche von mit Membranmaterial beschichtetem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und anschließende XPS-Untersuchungen sollten zeigen, ob Reste des Membranmaterials auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bzw. Bestandteile der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche auf der Membranseite nachgewiesen werden können und ob hieraus Informationen zum Haftmechanismus gewonnen werden können.

Die Probe S3, bei der das in THF gelöste Membranmaterial (36% PVC, 64% Adipat) auf ein mit Flußsäure geätztes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen gegossen wurde, wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im UHV delaminiert und mit XPS untersucht. Durch Kurvenanalysen der verschiedenen Multipletts der Elementfelder wurden  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  und die  $\text{SiF}_2$ -ähnliche Komponente auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche identifiziert. In den XPS-Spektren konnten außerdem Reste des Membranmaterials nachgewiesen werden. Spuren von Chlor wurden anhand des Cl 2p-Peaks nachgewiesen. Zur Identifizierung

der Komponenten im C 1s-Multiplett wurde zunächst eine Anpassung mit den Komponenten des Kontaminationskohlenstoffs ( $\text{CH}_x$ -, (C-O)- und (C=O)-Komponenten, s. Kap. 4.4.8.2) versucht, es ergab sich jedoch keine befriedigende Anpassung. Der Nachweis von Chlor ließ jedoch vermuten, daß der C 1s-Peak Komponenten von PVC und Bis(1-butylpentyl)adipat enthalten müßte. Mit dieser Annahme ergab sich eine gute Anpassung des Multipletts sowie Übereinstimmung mit den von Jung [JUN 91] angegebenen Werten. Die Komponenten der einzelnen Peaks und ihre Bindungsenergien sind in Tab. 4.13 angegeben.

Um eine Analyse der delaminierten Membran-Unterseite zu erhalten, wurde die Probe S4, bei der (wie bei S3) die Membran auf die zuvor mit Flußsäure geätzte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Seite aufgebracht wurde, in einer Argon-Schutzgasbox von Hand abgezogen. Die Membran wurde mit der zuvor haftenden Seite nach oben auf einem Probenträger fixiert. Das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen wurde ebenfalls auf einen Träger montiert. Unter Zuhilfenahme eines UHV-kompatiblen Transportsystems wurden die Proben ohne weiteren Atmosphärenkontakt in das Spektrometer eingeschleust.

In den XPS-Spektren der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche ist auch in diesem Fall deutlich der Cl 2p-Peak erkennbar, der durch Reste von PVC hervorgerufen wird, die noch auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche haften. In den C 1s- und O 1s-Multipletts lassen sich die Komponenten (C-O) und (O-C=O) nachweisen. Anhand der Bindungsenergie des F 1s-Peaks wurde die  $\text{SiF}_2$ -ähnliche Komponente identifiziert. Die Ergebnisse der XPS-Messungen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche sind in Tab. 4.13 zusammengestellt.

In Tab. 4.13 sind ebenfalls die mit XPS bestimmten Bindungsenergien der Komponenten auf der Membran aufgeführt. Die Proben wurden während der Messung mit Flüssig-Stickstoff gekühlt, wie Jung [JUN 91] für das verwendete PVC/Weichmacher-Gemisch empfiehlt. Die Bindungsenergien der  $\text{CH}_x$ -,  $\text{CHCl}$ - bzw. (C-O)- und (O-C=O)-Komponenten im C 1s-Multiplett, der (O-C)- und (O=C)-Komponenten im O 1s-Multiplett und die Bindungsenergie vom Cl  $2p_{3/2}$ -Peak stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den von Jung [JUN 91] angegebenen Werten gut überein. Der Si 2p-Bereich der Membranseite (s. Abb. 4.30) zeigt überraschenderweise einen Silicium 2p-Peak. Der Auger-Parameter beträgt 1712.2 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem für  $\text{SiO}_2$  überein. Die Annahme, daß es sich hierbei um  $\text{SiO}_2$  handelt, wird durch die Abwesenheit weiterer möglicher Bindungspartner des Siliciums gestützt. Es muß sich hierbei um locker auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  haftendes  $\text{SiO}_2$  handeln, da sonst auch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder die  $\text{SiF}_2$ -ähnliche Komponente in den entsprechenden N 1s- bzw. F 1s-Elementfeldern nachgewiesen werden müßten.

Tab. 4.13: Bindungsenergien von Komponenten, die auf den delaminierten Oberflächen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und der PVC/Adipat-Membran nachgewiesen wurden. Die Werte sind in eV angegeben (Unsicherheit  $\pm 0.2$  eV) und auf die Bindungsenergie des Kontaminationskohlenstoffs C 1s= 285.0 eV bezogen. Zusätzlich sind die von Jung [JUN 91] für eine PVC/Adipat-Membran bestimmten Werte angegeben.

Probenbezeichnung:		S3	S4	S4	PVC/Adipat
Delamination in:		UHV	Argon-Schutzgasbox		[JUN 91]
Aufladungsverschiebung		4.1 eV	3.0 eV	1.5 eV	0.4 eV
Peak	Komponente	$\text{Si}_3\text{N}_4$ BE (eV)	$\text{Si}_3\text{N}_4$ BE (eV)	Membran BE (eV)	Membran BE (eV)
C 1s	$\text{CH}_x$	285.0	285.0	285.0	285.0
	$\text{CHCl}$ , C-O	286.6	286.5	286.5	286.6
	O-C=O	289.1	288.9	289.0	288.9
O 1s	O-C	533.0	533.3	533.3	533.3
	O=C	531.9	532.1	532.2	531.9
N 1s	N-Si	398.0	397.9	-	-
Si 2p	Si-N	101.9	102.0	-	-
	Si-O	103.0	103.0	103.3	-
F 1s	$\text{SiF}_2$	686.8	686.1	-	-
Cl 2p <sub>3/2</sub>		200.5	200.1	200.4	200.3

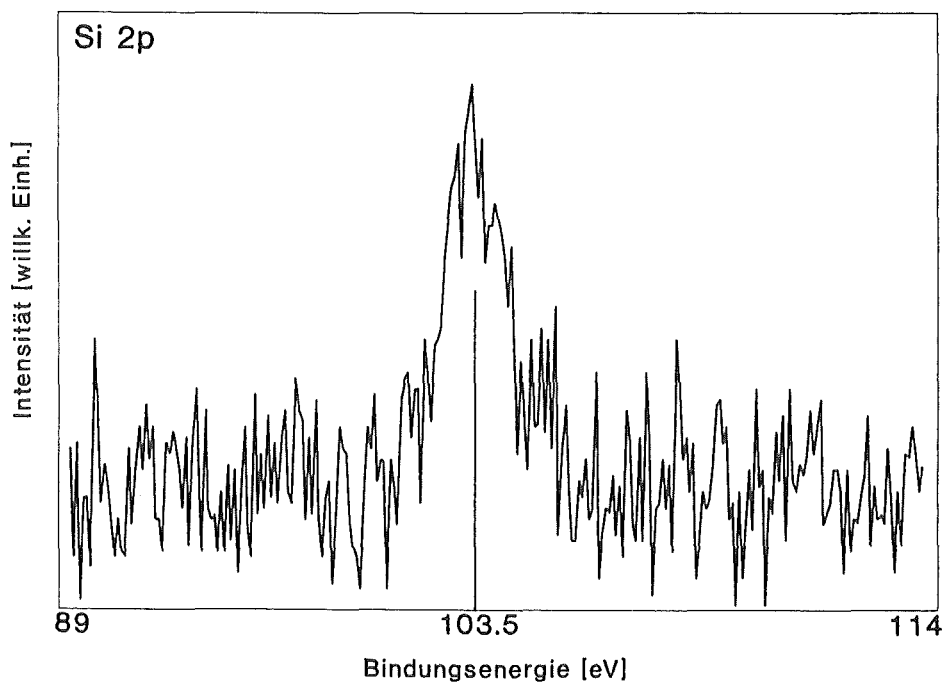


Abb. 4.30: Si 2p-Elementfeld der Membran-Seite der in der Ar-Box delaminierten Membran- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Probe. Die Bindungsenergie ist auf die  $\text{CH}_x$ -Komponente des Kontaminationskohlenstoffs (BE=285.0 eV) bezogen.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, die Oberflächeneigenschaften von organischen Beschichtungsmaterialien und anorganischen Substraten, die im Rahmen mikrostrukturtechnischer Entwicklungen relevant sind, zu charakterisieren und Aufschluß über die jeweils vorliegenden Haftmechanismen zu gewinnen. Mit Hilfe von Kenntnissen über die Haftmechanismen zwischen den unterschiedlichen Schichten können ggf. Parameter optimiert werden, die einen Einfluß auf die Haftung ausüben. Es wurden zwei Systeme untersucht, die in der Mikrotechnik eine wichtige Rolle spielen, und zwar für das LIGA-Verfahren und bei der Entwicklung von Mikrosensoren auf ChemFET-Basis zur chemischen Analytik. Für diese Systeme, nämlich PMMA/TiO<sub>2</sub> und PVC-Adipat/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, wurden Haftmechanismen erwartet, die besonders häufig bei der adhäsiven Verbindung von Polymeren mit anorganischen Substraten auftreten, nämlich die mechanische Verzahnung zwischen Polymermolekülen und Substratstrukturen sowie eine chemische Wechselwirkung zwischen den Grenzschichten der organischen Deckschicht und des anorganischen Substrats.

Vor dem Einsatz oberflächensensitiver Methoden wie der röntgenstrahlinduzierten Photoelektronenspektroskopie, die aufgrund ihrer geringen Informationstiefe von wenigen Nanometern zur Analyse besonders geeignet ist, mußte jedoch zunächst die Anwendbarkeit dieser Methode bezüglich der Charakterisierung von Polymeren überprüft werden, da eine Schädigung des organischen Materials durch die zur Probenanregung verwendete Röntgenstrahlung erwartet wurde. Dieser Einfluß wurde am Beispiel von PMMA untersucht.

Es konnten die im PMMA vorhandenen, unterschiedlichen Komponenten CH<sub>x</sub>, C-O und C=O in den C 1s-Multipletts und die Komponenten O-C und O=C in den O 1s-Multipletts zugeordnet werden. Bei den Untersuchungen wurde eine durch Röntgenstrahlen oder Sekundärelektronen induzierte Abspaltung der Estergruppen festgestellt. Bei Restgasuntersuchungen während der Bestrahlung konnten Bruchstücke der Estergruppe sowie die Estergruppe selbst nachgewiesen werden. Ferner wurde ein Temperatureffekt festgestellt: durch Kühlung der Proben konnte das Auftreten einer Schädigung der Proben merklich verlangsamt werden.

Eine frühere Untersuchung [MMK 88] an dem System PMMA/TiO<sub>2</sub>, das bei der Herstellung von Mikrostrukturen mit Hilfe des LIGA-Verfahrens verwendet wird, ergab, daß vermutlich eine mechanische Verzahnung von PMMA in Mikroporen in der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche für die Haftung verantwortlich ist. Der direkte Nachweis der Mikroporen wird aber erst in der vorliegenden Arbeit erbracht.

Für diese Untersuchungen wurden auf zwei unterschiedlichen Substraten [hochglanzpoliertes Titan (Ti-Proben) und durch Sputtern auf einen Kupferträger abgeschiedenes Titan (Ti/Cu-Proben)] TiO<sub>2</sub>-Schichten erzeugt. Diese Schichten wurden zum einen durch naßchemische Oxidation in einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>-Lösung analog zum LIGA-Verfahren hergestellt und zum anderen durch reaktives Sputtern von Ti in Sauerstoff-Atmosphäre. Bei der naßchemischen Oxidation entstehen vermutlich Oxidschichten mit Mikroporen, während angenommen wurde, daß durch reaktives Sputtern vorwiegend porenfreie TiO<sub>2</sub>-Schichten erzeugt werden können. Durch einen Vergleich der jeweiligen Haftfähigkeiten sollte dann der Einfluß der Mikroporen auf den Haftmechanismus deutlich werden.

Oberflächenzusammensetzung und -chemie der verschiedenen Proben wurde mit XPS-Messungen untersucht. Alle Probenoberflächen bestanden aus TiO<sub>2</sub>, unabhängig davon, ob die Proben naßchemisch oxidiert wurden, oder ob das TiO<sub>2</sub> durch reaktives Sputtern aufgebracht wurde. Die TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken wurden durch AES-Tiefenprofilanalyse bestimmt. Delaminationsverfahren konnten nicht angewendet werden, da sich das PMMA nicht von dem TiO<sub>2</sub> trennen ließ. Daher wurden die Hafttests in Anlehnung an das LIGA-Verfahren durchgeführt.

Die Oberflächenmorphologie der Proben wurde anhand von REM-Aufnahmen bestimmt. Die polierten Ti-Proben zeigten keine Oberflächenstrukturen. Auch nach dem Aufbringen von TiO<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Dicke durch reaktives Sputtern waren keine Oberflächenstrukturen zu erkennen. PMMA haftete weder auf der luftoxidierten Probe noch auf den reaktiv gesputterten Proben. Im Gegensatz hierzu zeigten die Ti/Cu-Proben Oberflächenstrukturen im Mikrometerbereich. Durch das reaktive Aufputtern von TiO<sub>2</sub> auf diese Proben änderte sich die Oberflächenmorphologie nicht. Die Hafttests ergaben bereits eine recht gute Haftung auf diesen Proben.

Die REM-Aufnahmen der naßchemisch geätzten, polierten Ti-Proben ließen eine unregelmäßig angegriffene, poröse Oberfläche mit Porendurchmessern von bis zu 100 nm erkennen. Auf diesen Oberflächen zeigten - wie erwartet - PMMA-Mikrostrukturen gute Haftfähigkeit. Die REM-Aufnahmen der naßchemisch geätzten Ti/Cu-Proben lassen eine regelmäßige Anordnung von Mikroporen in der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit Durchmessern von 30-60 nm erkennen. Auf diesen Proben wurde immer gute Haftung von PMMA festgestellt. Die maximale Haftung wird beobachtet, wenn die Dicke der TiO<sub>2</sub>-Schicht mindestens 30 nm beträgt.

Der Vergleich der Resultate der Untersuchungen zur Oberflächenmorphologie, zu den Hafteigenschaften und zu den oberflächenchemischen Eigenschaften der

naßchemisch oxidierten und der reaktiv gesputterten Proben bestätigt die bereits früher [MMK 88] gezogenen Schlüsse, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder chemische Bindungen in der PMMA/TiO<sub>2</sub>-Grenzschicht nicht die eigentliche Ursache für die Haftung sein können. Auf den naßchemisch oxidierten Ti-Proben wurde eine Haftfähigkeit von PMMA nachgewiesen, die allerdings nicht die Qualität derjenigen von aufgesputterten, naßchemisch oxidierten Ti-Schichten erreicht. Vergleicht man die REM-Aufnahmen naßchemisch oxidiertes Ti/Cu- und Ti-Proben, so weist die vor der Oxidation polierte Probe (Ti 7) eine unregelmäßigere Mikroporenstruktur auf als die Probe (Cu 5), bei der Titan auf einen Kupferträger aufgesputtert wurde. Teilweise sind auf den Oberflächen der naßchemisch oxidierten Ti-Proben Bereiche zu erkennen, die stärker angegriffen sind als andere. Auch waren zum Erreichen der nötigen Oxidschichtdicke längere Oxidationszeiten erforderlich, weil keine offenen Korngrenzen vorlagen. Zusätzlich spielt möglicherweise, wie bereits diskutiert, auch die durch das Schleifen bzw. Hochglanzpolieren bedingte dichtere Passivschicht eine Rolle.

Beiträge physikalischer Wechselwirkungen zur Haftung durch die vergrößerte Oberfläche und die damit mögliche größere Zahl der Wechselwirkungen von PMMA mit TiO<sub>2</sub> können nicht ganz ausgeschlossen werden. Wasserstoffbrückenbindungen von den Hydroxidgruppen der oberflächennahen TiO<sub>2</sub>-Schicht sind allerdings unwahrscheinlich, da die polierte Probe (Ti 1), auf der PMMA nicht haftete, mit 23.6% einen höheren Hydroxidanteil im O 1s-Multipllett aufweist als die Probe (Cu 3) (15.4%) mit einer Oberflächenmorphologie im Bereich von 0.6-1.1 µm und merklicher Haftfähigkeit. Auch die naßchemisch oxidierte Ti-Probe (Ti 5) zeigte deutlich schlechtere Haftung als Ti 7, obwohl der Hydroxidanteil beider Proben vergleichbar war. Der Hydroxidanteil bestimmt also nicht die Adhäsionskraft von PMMA-Mikrostrukturen auf TiO<sub>2</sub>.

Die Mikroporen scheinen demnach in der Tat für die Haftung von PMMA-Mikrostrukturen auf TiO<sub>2</sub> verantwortlich zu sein. Auf den REM-Aufnahmen von Probe Cu 5 (Abb. 4.13) sind die Poren deutlich erkennbar. Als Haftmechanismus wird eine mechanische Verzahnung der PMMA- Polymerketten in den Mikroporen angenommen, wobei die TiO<sub>2</sub>-Schicht eine Mindestdicke von ca. 30 nm aufweisen muß, damit sich durch den naßchemischen Angriff ausreichend tiefe Mikroporen bilden können. Die beobachteten Unterschiede der PMMA-Haftfähigkeit auf den naßchemisch oxidierten Proben wird auf die unterschiedliche Oberflächenmorphologie zurückgeführt. Die Ti/Cu-Proben zeigten eine relativ homogene Verteilung der Mikroporen auf der Substratoberfläche hinsichtlich Größe und Anordnung. Die Oberfläche der Ti-Proben wurde durch die naßchemische Oxidation unregelmäßiger angegriffen, wie die REM-Aufnahmen zeigen, auf denen deutlich unterschiedliche Bereiche mit verschiedenen großen Mikroporen beobachtet werden. Die Güte der Haftung von PMMA auf TiO<sub>2</sub>



wird also offenbar durch Größe, Anzahl und Verteilung der Mikroporen beeinflusst. Damit ist eine Möglichkeit der Beeinflussung der Hafteigenschaften über die Oxidations- bzw. Sputterbedingungen gegeben. Möglicherweise sind Sputterbedingungen denkbar, die bereits allein, d. h. ohne vorherigen Oxidationsschritt, zu ausreichender PMMA-Haftung führen.

Bei den Untersuchungen zum Haftmechanismus von PVC-Adipatmembranen auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen mußten ebenfalls die organischen Materialien und das anorganische Substrat zunächst einzeln charakterisiert sowie die Einflüsse unterschiedlicher Vorbehandlungsschritte bestimmt werden. Da als Haftmechanismus zwischen der PVC/Adipat-Membran und dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine chemische Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen vermutet wurde, sollten die Gruppen, die potentiell an diesen Bindungen beteiligt sein können, nämlich  $\text{NH}_x$ - bzw. Si-OH-Gruppen, auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat nachgewiesen werden.

PVC zeigt unter XPS-Analysenbedingungen eine röntgenstrahlinduzierte HCl-Abspaltung [SUL 90]. Es mußten also Meßbedingungen gefunden werden (verminderte Röntgenröhrenleistung und Flüssigstickstoff-Kühlung der Proben), die XPS-Untersuchungen an PVC erlauben, ohne daß die Probe so stark geschädigt wird, daß keine Informationen zu den Bindungsverhältnissen aus den Spektren gewonnen werden können. Analoge Untersuchungen am Weichmacher [Bis(1-butylpentyl)adipat] und am PVC/Adipat-Gemisch [JUN 91] führten zu ähnlichen Randbedingungen. Eine Zuordnung der in den XPS-Spektren gefundenen Komponenten zu den funktionellen Gruppen des Weichmachers und von PVC war möglich. Da aufgrund des Dampfdrucks des Weichmachers Desorptionsverluste auftreten, ist es hier besonders wichtig die Proben mit flüssigem Stickstoff zu kühlen.

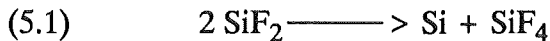
Der angegebene Schichtaufbau sowie die Schichtdicken der zur ChemFET-Herstellung verwendeten Halbleiterstruktur  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  wurde mittels RBS- und AES-Tiefenprofilmessungen bestätigt. Aus den RBS-Messungen konnte auch die Stöchiometrie der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht verifiziert werden.

Im oberflächennahen Bereich der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht wurden anhand der Bindungsenergien und Auger-Parameter der in den Spektren auftretenden Komponenten die Verbindungen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  sowie eine Kontamination mit Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. Mit winkelabhängigen XPS-Messungen wurde festgestellt, daß sich eine geschlossene, ca.  $1.1 \pm 0.2$  nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  befindet. Eine Verteilung von  $\text{SiO}_2$  innerhalb der oberflächennahen Nitridschicht ist unwahrscheinlich, ebenso das Vorliegen von Si-N-O-Mischverbindungen ( $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ).

Eine Quantifizierung der XPS-Daten bestätigt, daß es sich bei der oberflächennahen Schicht vorwiegend um die Verbindungen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  handelt. Im Anlieferungszustand der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen zeigt der N 1s-Photopeak neben der Hauptkomponente des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  noch eine  $\text{NH}_x$ -Komponente ( $=\text{NH}$  oder  $-\text{NH}_2$ ). Eine  $\text{SiNH}^+$ -Komponente wurde durch SIMS-Untersuchungen nachgewiesen. Ebenso läßt sich neben der sehr intensiven  $\text{SiO}_2$ -Komponente im O 1s-Multipllett eine Si-OH-Komponente feststellen, die gleichfalls bei SIMS-Untersuchungen gefunden wurde. Unter der Annahme, daß auf kristallinem  $\text{SiO}_2$  nur die äußere Schicht hydrolysiert, d.h. etwa eine ganze Monolage als Si-OH vorliegt, wurde eine obere Grenze für die Si-OH-Konzentration abgeschätzt. Sie liegt in der Größenordnung von  $10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>. Eine Abschätzung aus den Si-OH- und N 1s-Intensitäten aus den XPS-Spektren ergab einen Wert, der etwa eine Größenordnung darunter liegt. Harrison [HAR 91] fand ebenfalls auf einer oxidierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche  $10^{-10}$  mol Si-OH-Gruppen pro cm<sup>2</sup>. In Untersuchungen mit Festkörper-NMR und IR- bzw. Raman-Untersuchungen nach Derivatisierung [BRS 90] wurden Si-OH-Konzentrationen auf  $\text{SiO}_2$  bestimmt. Sie liegen zwischen  $7 \times 10^{-10}$  und  $2 \times 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup> und bestätigen damit die angegebenen Abschätzungen. Auch für  $\text{NH}_x$ -Gruppen auf dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist ein maximaler Wert in derselben Größenordnung zu erwarten. Diese Befunde erklären die geringen beobachteten Intensitäten der Si-OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen in den XPS-Spektren und machen deutlich, daß eine direkte Beobachtung der die Haftung bewirkenden chemischen Bindungen mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden schwierig ist.

Die die Sensitivität der ChemFET's störende  $\text{SiO}_2$ -Deckschicht muß vor der Sensorherstellung von der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht entfernt werden. Hierfür wurden drei verschiedene Verfahren auf ihre Auswirkung auf die Nitridoberfläche untersucht: Ionenätzen, Ätzen in Flußsäure und Ätzen in alkalischen Medien. Nach den jeweiligen Ätzprozeduren wurde stets ein Wiederaufwachsen von  $\text{SiO}_2$  beobachtet. Nach dem Ionenätzen, wodurch eine sehr reaktive Oberfläche entsteht, reagierte die gesputterte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche bereits mit dem Restsauerstoff im UHV des Spektrometers. Da ein präferentielles Sputtern von Stickstoff und die Bildung einer neuen Bindung beobachtet wurde, die auf Si-Si-Verknüpfungen hinweist, deren Intensität bei nachfolgender Luftexposition abnimmt, wird auf eine Reaktion dieser Si-Si-Komponente mit dem Luftsauerstoff geschlossen. Ein Vergleich mit Proben nach 1 min Ätzen in einprozentiger Flußsäure ergab, daß sich die mit Ionen und Flußsäure geätzten Oberflächen in Bezug auf das Wiederaufwachsen von  $\text{SiO}_2$  nach Luftexpositionen nicht sehr unterschiedlich verhielten. Deutlich unterschieden sich dagegen die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicken nach dem Tempern (2 h, 70°C). Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht der ionengeätzten Probe betrug 1.5 nm, wohingegen die Dicke nach Flußsäure-Ätzen nur 0.7 nm betrug. Daß die  $\text{SiO}_2$ -Schicht nach dem Flußsäure-Ätzen und den unterschiedlichen Behandlungsschritten nicht dieselbe Stärke wie

im Anlieferungszustand erreicht, wird auf die  $\text{SiF}_2$ -Bindungen auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche zurückgeführt, die einen Teil der möglichen Stellen besetzen, an die sich Sauerstoff anlagern würde. Mit zunehmender Luftexposition nahm die Intensität der  $\text{SiF}_2$ -ähnlichen Komponente in den XPS-Spektren ab. Wahrscheinlich lagert sich die nur oberflächlich vorhandene Spezies  $\text{SiF}_2$  nach



um, wobei  $\text{SiF}_4$  von der Oberfläche desorbiert oder hydrolysiert wird. Dadurch wird der Befund erklärt, daß mit der Abnahme der  $\text{SiF}_2$ -ähnlichen Komponente eine Zunahme der  $\text{SiO}_2$ -Komponente einhergeht.

Versuche mit alkalischen Ätzmedien wie  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{KOH}$ -Lösungen ergaben, daß die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Plättchen im Anlieferungszustand zwar vermindert werden kann, dafür aber deutlich längere Ätzzeiten erforderlich sind als mit Flußsäure. Die Anzahl der  $\text{NH}_x$ - bzw.  $\text{Si-OH}$ -Gruppen konnte durch diese Ätzprozeduren nicht erhöht werden. Daher ist zu vermuten, daß weder die Behandlung mit Flußsäure noch das Ätzen in alkalischen Medien zu einer wesentlichen Haftverbesserung der Membran führen, wenn - wie angenommen - Wasserstoffbrückenbindungen für die Haftung verantwortlich sind.

Im Gegensatz zum System  $\text{PMMA/TiO}_2$  ließ sich das System  $\text{PVC-Adipat/Si}_3\text{N}_4$  sehr leicht delaminieren. Nach der Delamination im UHV wurden Reste von noch anhaftendem PVC und Weichmacher auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht nachgewiesen. Da es nicht gelang, die abgezogene Membran im UHV auf einen Probenhalter zu montieren, wurde eine Probe in einer Argon-Schutzgasbox delaminiert. In diesem Fall wurde  $\text{SiO}_2$  auf der Membranschicht und Reste von PVC und Weichmacher auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht nachgewiesen. Anhand der im UHV delaminierten Sandwichproben (S1-S2) konnte gezeigt werden, daß die Delamination im Grenzbereich  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Membran stattfindet. Hätte die Delamination innerhalb der Membran stattgefunden, so hätten aufgrund der geringen Informationstiefe von XPS und der Dicke der Membran keine Signale des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrats registriert werden dürfen. Da geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  auf der Membran der in der Ar-Schutzgasbox delaminierten Probe nachgewiesen wurden, kann die Delamination auf ein Versagen der Haftung in der inneren, offenbar teilweise schwach haftenden  $\text{SiO}_2$ -Grenzschicht zwischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und der Membran zurückgeführt werden. Da keine chemischen Verschiebungen der Bindungsenergien von oberflächennahen Komponenten festgestellt werden konnten, z.B. durch Bildung von  $\text{Si-C}$ -Bindungen, können kovalente Bindungen als Haftmechanismus ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß als Haftmechanismus nur zwei Möglichkeiten in Frage kommen: chemische Adhäsion in Form von Wasserstoffbrückenbindungen und/oder physikalische Wechselwirkungen (Dipol-Dipol- bzw. Dispersionskräfte). Eine Unterscheidung zwischen diesen Mechanismen kann aufgrund der experimentellen Ergebnisse nicht getroffen werden. Falls Wasserstoffbrückenbindungen hierbei eine Rolle spielen, so scheint es wahrscheinlich, daß die auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche nachgewiesenen OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen auf diese Weise mit Gruppen in der Membranschicht, z.B. Cl-Atomen oder Estergruppen, verknüpft werden.

Da die Quantifizierung der XPS-Daten für die auf der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche bestimmten OH- bzw.  $\text{NH}_x$ -Gruppen aufgrund ihrer relativ geringen Intensität nicht sehr genau ist, könnte eine Derivatisierung der Gruppen vorgenommen werden, wie sie z. B. für die Bestimmung von OH- bzw.  $\text{NH}_2$ -Gruppen auf Glas erfolgreich angewandt wird [DAG 90]. Dabei werden für jede dieser Gruppen gut nachzuweisende Tracer eingesetzt, wobei eine Anhebung der ursprünglichen Konzentrationen deutlich über die Nachweisgrenze von XPS führen muß und somit eine Quantifizierung ermöglicht. Bei der Verwendung von Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-trichlorsilan (TDFS) zum Nachweis von OH-Gruppen erzielt man nicht nur eine um den Faktor 13 höhere Anzahl der nachzuweisenden Spezies (Fluor) pro Molekül, sondern auch eine Vergrößerung der Nachweisempfindlichkeit um einen Faktor 1.5 wegen des höheren Photoionisations-Wirkungsquerschnitts von Fluor im Vergleich zu Sauerstoff.

Eine Verbesserung der Haftung zwischen der PVC/Adipat-Membran und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durch entsprechende Prozeßschritte, die die  $\text{NH}_x$ - bzw. OH-Konzentration auf der Oberfläche erhöhen, scheint nach den vorliegenden Ergebnissen wenig erfolgversprechend. Als weitere Maßnahme wäre der Einsatz von Haftvermittlern denkbar. Dabei ist zu berücksichtigen, daß alle schicht- und grenzschichtändernden Maßnahmen auf ihre Auswirkungen auf die übrigen Sensoreigenschaften hin untersucht werden müssen. So dürfen z. B. keine Verfahren eingesetzt werden, die zu Potentialänderungen der ChemFET's oder zu Veränderungen der Schichtsysteme führen. Damit scheiden sowohl das Aufbringen von Zwischenschichten als auch sputterinduzierte Verfahren zum Aufrauen der Oberfläche aus, da hierdurch eine Vermischung der Schichten verursacht wird. Auch eine künstliche Erzeugung von Mikroporen auf der Isolatorschicht von FET's zur mechanischen Verstärkung der Haftung ist vermutlich ungeeignet, da möglicherweise die FET-Eigenschaften und die Dichtigkeit zwischen FET und sensitiver Membran verschlechtert werden. Daher müssen schonende Methoden zur Haftverbesserung eingesetzt werden. Aussichtsreich ist vermutlich die Verwendung von Silan-Haftvermittlern, die mit den Si-OH-Gruppen des Substrats und funktionellen Gruppen in

der Membranschicht reagieren und so kovalente Bindungen zwischen den Grenzschichten ausbilden. Harrison [HAR 91] setzte bereits erfolgreich ein hydroxyliertes PVC ein, das mittels  $\text{SiCl}_4$  als Haftvermittler an die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche gebunden wurde, und erzielte dadurch erheblich bessere Stabilität und Standzeit der Struktur. Allerdings müssen für einen derartigen Ansatz weiterführende Untersuchungen über den Einfluß auf die übrigen Sensoreigenschaften erst noch durchgeführt werden.

## 6. LITERATUR

- [ACH 91] H.J. Ache, KfK-Nachrichten 23, 148 (1991)
- [ALH 90] W.M. Arnold Bik, R.N.H. Linssen, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, A.E.T. Kuiper, J. Appl Phys. 56, 2530 (1990)
- [ANW 90] C. Anandan, R.H. Williams, Semicond. Sci. Technol. 5, 265 (1990)
- [AVA 84] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos und E.H. Andrews, J. Mater. Sci. 19, 3626 (1984)
- [BAR 78] T.L. Barr, J. Phys. Chem. 82, 1801, (1978)
- [BAR 89] T.L. Barr, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1677 (1989)
- [BAT 81] B.O. Bateup, Int. J. Adhesion and Adhesives 1, 233 (1981)
- [BEC 90] H. Bender, W.D. Chen, Surf. Interface Anal. 15, 38 (1990)
- [BEH 81] R. Behrisch (Ed.) in "Sputtering by Particle Bombardment I - Physical Sputtering of Single-Element Solids" Top. Appl. Phys. 47, Springer-Verlag, Berlin, 1981
- [BEH 85] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer, KfK-Bericht 3995 (1985)
- [BEM 84] E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, KfK-Bericht 3732, (1984)
- [BER 70] P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Engng. BME 17, 70 (1970)
- [BEW 83] G. Betz, G.K. Wehner in "Sputtering by Particle Bombardment II - Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography", R. Behrisch (Ed.), Top. Appl. Phys. 52, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [BIP 83] C. Bischof, W. Possart (Hrsg.), "Adhäsion, Theoretische und experimentelle Grundlagen", Akademie-Verlag, Berlin, 1983
- [BIS 80] R.J. Bird, P. Swift, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 21, 227 (1980)
- [BKC 91] A. Naves de Brito, M.P. Keane, N. Correia, S. Svensson, U. Gelius, B.J. Lindberg, Surf. Interface Anal. 17, 94 (1991)
- [BLC 86] M.C. Burell, Y.S. Liu, H.S. Cole, J. Vac. Sci. Technol. A4, 2459 (1986)
- [BOL 88] C. Boiziau, G. Lecayon, Surf. Interface Anal. 12, 475 (1988)
- [BOT 81] P.W. Bohn, J.W. Taylor, Anal. Chem. 53, 1082 (1981)
- [BRO 83] W. Brockmann: "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings", K.L. Mittal (Ed.), p. 265, Plenum Press, New York, 1983
- [BRO 78] W. Brockmann, Adhäsion 22, 6 (1978)
- [BRP 86] R.K. Brow, C.G. Pantano, J. Am. Ceram. Soc. 69, 314 (1986)
- [BRS 83] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.) "Practical Surface Analysis by Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley & Sons, Chichester, UK, 1983
- [BRS 90] C.J. Brinner, G.W. Scherer in Sol-Gel-Science, Academic Press, New York, 1990

- [BVM 88] I. Bertóti, G. Varsányi, G. Mink, T. Székely, J. Vaivads, T. Millers, J. Grabis, Surf. Interface Anal. **12**, 527 (1988)
- [CAR 75] T.A. Carlson: "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1975
- [CAR 88] R. Caracciolo, S.H. Garofalini, J. Am. Ceram. Soc. **71**, C 346 (1988)
- [CDT 78] D.T. Clark, A. Dilks, H.R. Thomas, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **16**, 1461 (1978)
- [CHH 90] J.N. Chiang, D.W. Hess, J. Appl. Phys. **67**, 6851 (1990)
- [CLT 76] D.T. Clark, H.R. Thomas, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **14**, 1701 (1976)
- [CSA 87] H.M. Clearfield, D.K. Shaffer, J.S. Ahearn, J.D. Venables, J. Adhesion **23**, 83 (1987)
- [CTT 87] S.S. Chao, J.E. Tyler, D.V. Tsu, G. Lukovsky, M.J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 1283, (1987)
- [DAG 90] T.A. Dang, R. Gnanasekaran, Surf. Interface Anal. **15**, 113 (1990)
- [DBS 80] B.M. Ditchek, K.R. Breen, T.S. Sun, J.D. Venables, S.R. Brown, Proc. 12th National SAMPE Technical Conf., Seattle, WA, 1980, p. 882, SAMPE, Azusa, CA, 1980
- [DBS 88] M.S. Donley, D.R. Baer, T.G. Stoebe, Surf. Interface Anal. **11**, 335 (1988)
- [DCM 90] E. Desimoni, G.I. Casella, A. Morone, A.M. Salvi, Surf. Interface Anal. **15**, 627 (1990)
- [DDP 78] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber (Eds.), "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> Ed., Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, USA, 1978
- [DIL 81] A. Dilks, X-Ray Photoelectron Spectroscopy for the Investigation of Polymeric Materials in: "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications", Volume 4, Eds.: C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press, London, 1981, p. 278
- [DSA 82] G.D. Davis, T.S. Sun, J.S. Ahearn, J.D. Venables, J. Mat. Sci. **17**, 1807 (1982)
- [EEH 82] M.F. Ebel, H. Ebel, K. Hirokawa, Spectrochim. Acta **37B**, 461 (1982)
- [EGM 86] W. Ehrfeld, W. Glashauser, D. Münchmeyer, W. Schelb, Microelectr. Engin. **5**, 463 (1986)
- [FAD 84] C.S. Fadley, Progr. Surf. Sci. **16**, 275 (1984)
- [FLG 90] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H.-J. Ache, KfK-Bericht 4684 (1990)
- [FWP 87] J.A. Filbey, J.P. Wightman, D.J. Progar, J. Adhesion **20**, 283 (1987)
- [GAH 81] J.A. Gardella, D.M. Hercules, Anal. Chem. **53**, 1879 (1981)
- [GGV 79] F.J. Grunthner, P.J. Grunthner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian, A. Madhukar, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1443 (1979)
- [GLJ 81] K.J. Gruntz, L. Ley, R.L. Johnson, Phys. Rev. B **24**, 2069 (1981)
- [GRM 77] F.J. Grunthner, J. Maserjian, IEEE Transactions of Nuclear Science **24**, 2108 (1977)
- [GRS 89] T. Gross, K. Richter, H. Sonntag, W. Unger, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **48**, 7 (1989)

- [HAR 91] J. Harrison, persönliche Mitteilung
- [HGP 84] Z.K. Huang, P. Greil, G. Petzow, *Ceram. Int.* **10**, 14 (1984)
- [HHB 85] P.S. Ho, P.O. Hahn, J.W. Bartha, G.W. Rubloff, F.K. LeGoues, B.D. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 739 (1985)
- [HIR 77] H. Hiraoka, *IBM J. Res. Develop.* **21**, 121 (1977)
- [HKO 82] F.H.P.M. Habraken, A.E.T. Kuiper, A. v.Oostrom, Y. Tamminga, J.B. Theeten, *J. Appl Phys.* **53**, 404 (1982)
- [HOF 79] S. Hofmann in "Comprehensive Analytical Chemistry" G. Svehla (Ed.) Elsevier, Amsterdam, 1979, Vol. IX, Ch. 2
- [HOF 83] S. Hofmann in "Practical Surface Analysis by Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), Wiley & Sons, Chichester, UK, 1983
- [HOS 83] S. Hofmann, J.M. Sanz: *J. Trace and Microprobe Techn.* **1**, 213 (1982/83)
- [HOW 85] A.F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", de Gruyter, Berlin, 1985, Kap. VIII, 4.1.2.3., S. 280 ff
- [HRF 76] J.M. Hill, D.G. Royce, C.S. Fadley, L.F. Wagner, F.J. Grunthaler, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 225 (1976)
- [HUN 76] J.R. Huntsberger, *J. Adhesion* **7**, 289 (1976)
- [JEG 90] U. Jegle, persönliche Mitteilung (1990)
- [JEN 84] H. Jenett, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1984)
- [JRA 90] U. Jegle, J. Reichert, H.-J. Ache, Euroensors, Karlsruhe 1.-3.10.1990
- [JUN 91] P. Jung, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1991)
- [KAE 71] D.H. Kaelble (Ed.), "Physical Chemistry of Adhesion", Wiley-Interscience, New York, 1971
- [KAU 85] R. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1985)
- [KAU 88] R. Kaufmann, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1988) und KfK-Bericht 4417 (1988)
- [KIN 80] A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.* **15**, 2141 (1980)
- [KIN 82] A.J. Kinloch, *J. Mater. Sci.* **17**, 617 (1982)
- [KOH 87] S. Kohiki, S. Ozaki, T. Hamada, K. Taniguchi, *Appl. Surf. Sci.* **28**, 103, (1987)
- [KOK 83] S. Kohiki, T. Ohmura, K. Kusao, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **28**, 229 (1983)
- [KRA 89] C. Krause, persönliche Mitteilung (1989)
- [LGM 88] C. Le Gressus, P. Maire, *Surf. Interface Anal.* **11**, 219 (1988)
- [LIN 81] G. Linker, Dissertation, Universität Karlsruhe und KfK-Bericht 3146 (1981)
- [MAC 78] A. Mahoon, J. Cotter, Proc. 10th Nat. SAMPE Technical Conf., Kiamesha Lake, NY, p. 425, SAMPE, Azusa CA, 1978
- [MAM 81] T. Matsuo, M. Esashi, *Sensors and Actuators* **1**, 77 (1981)
- [MAS 85] M. Maar-Stumm, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1985)
- [MEM 88] J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, KfK-Bericht 4414, (1988), und J. Mohr, Dissertation, Universität Karlsruhe (1988)
- [MIL 85] M.L. Miller, R.W. Linton, *Anal. Chem.* **57**, 2314 (1985)
- [MKP 87] H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, KfK-Bericht 4221 (1987)



- [MMK 88] H. Moers, J. Mohr, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, KfK-Bericht 4297 (1988)
- [MOE 86] H. Moers, Dissertation, Universität Karlsruhe (1986) und KfK-Bericht 4073 (1986)
- [PAN 86] J.R. Smith (Ed.), Panel Report on Interfacial Bonding and Adhesion, Mat. Sci. Eng. **83**, 169 (1986)
- [PEG 87] M. Peuckert, P. Greil, J. Mater. Sci. **22**, 3717 (1987)
- [PEN 76] D.R. Penn, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **9**, 29 (1976)
- [PID 85] A.P. Pijpers, W.A.B. Donners, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **23**, 453 (1985)
- [PIM 87] A.P. Pijpers, R.J. Meier, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **43**, 131 (1987)
- [PMK 85] G. Pfennig, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, R. Kaufmann, H.J. Ache, Microchim. Acta Suppl. **11**, 113 (1985)
- [PMW 90] F. Pellowski, P. Maciejewski, W. Wurth, TU München, persönliche Mitteilung (1990)
- [POW 76] C.J. Powell, Surf. Sci. **44**, 29 (1974)
- [RBJ 86] M.N. Rahaman, Y. Boiteux, L.C. DeJonghe, Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 1171 (1986)
- [RCS 88] J.C. Rivière, J.A.A. Crossley, B.A. Sexton, J. Appl. Phys. **64**, 4585 (1988)
- [RFA 76] S.I. Raider, R. Flitsch, J.A. Aboaf, W.A. Pliskin, J. Electrochem. Soc. **123**, 560 (1976)
- [RIC 90] J.C. Rivière, J.A.A. Crossley, Surf. Interface Anal. **16**, 129 (1990)
- [RIP 78] K. Richter, B. Peplinski, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **13**, 69 (1978)
- [RMM 76] R.F. Reilmann, A. Msezane, S.T. Manson, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **8**, 389 (1976)
- [RPF 73] L. Reimer und G. Pfefferkorn: "Rasterelektronenmikroskopie", S. 224, Springer Verlag, Berlin, 1973
- [SCO 76] J.H. Scofield, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **8**, 129 (1976)
- [SEA 80] M.P. Seah, Surf. Interface Anal. **2**, 222 (1980)
- [SEA 83] M.P. Seah, in "Practical Surface Analysis by Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), Wiley & Sons, Chichester, UK, 1983
- [SED 79] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979)
- [SEI 84] W.R. Seits, Anal. Chem. **56**, 16A (1984)
- [SFF 88] Y.N. Sun, A. Feldman, E.N. Farabaugh, Thin Solid Films **157**, 351 (1988)
- [SHI 72] D.A. Shirley, Phys. Rev. **B5** 4709 (1972)
- [SLB 83] R. Schlögl, H.P. Boehm, Carbon **21**, 345 (1983)
- [SLÖ 90] R. Schlögl, private Mitteilung (1990)
- [SUL 90] N. Schühler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990)
- [SWI 82] P. Swift, Surf. Interface Anal. **4**, 47 (1982)
- [SWR 75] R.S. Swingle and W.M. Riggs, Crit. Rev. Anal. Chem. **5**, 267 (1975)
- [SZL 81] J. Szajman, R.C.G. Leckey, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **23**, 83 (1981)
- [TAY 81] J.A. Taylor, Appl. Surf. Sci. **7**, 168 (1981)
- [TGM 89] H.-J. Tiller, R. Göbel, B. Magnus, A. Garschke, R. Musil, Thin Solid Films, **169**, 159 (1989)
- [THO 77] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mat. Sci. **7**, 239 (1977)
- [THW 89] J.M.C. Thornton, R.H. Williams, Semicond. Sci. Technol. **4**, 847 (1989)

- [TIS 90] J. Tietje-Girault, I. MacInnes, M. Schröder, G. Tennant, H.H. Girault, *Electrochem. Acta* **35**, 777 (1990)
- [VAG 80] R.P. Vasquez, F.J. Grunthaler, *Surf. Sci.* **99**, 681 (1980)
- [VEN 83] J.D. Venables, *Adhesion* **7**, 87 (1983)
- [VEN 84] J.D. Venables, *J. Mater. Sci.* **19**, 2431 (1984)
- [VGE] Operation Manual für das ESCALAB 5 der Fa. Vacuum Generators Ltd., East Grinstead, UK
- [VHG 84] R.P. Vasquez, M.H. Hecht, F.J. Grunthaler, M.L. Naimann, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 969 (1984)
- [VLA 89] Y.G. Vlasov, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335**, 92 (1989)
- [WAG 77] C.D. Wagner, *Anal. Chem.* **49**, 1282 (1977)
- [WAG 79] C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, *Anal. Chem.* **51**, 466 (1979)
- [WAG 80] C.D. Wagner, *Applied Surface Analysis*, ASTM STP 699. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980
- [WAN 82] K. Wandelt, *Surface Science Reports* **2**, 1 (1982)
- [WOH 84] H. Wohltjen, *Anal. Chem.* **56**, 87A-103A (1984)
- [WOL 84] H. Wohltjen, *Sensors and Actuators* **5**, 307 (1984)
- [WPE 86] B.R. Weinberger, G.G. Peterson, T.C. Eschrich, H.A. Krasinski, *J. Appl. Phys.* **60**, 3232 (1986)
- [WPH 82] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 933 (1982)
- [WRD 76] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota (1976)
- [WUG 83] J.A. Wurzbach, J.F. Grunthaler, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 691 (1983)
- [ZAM 89] L.A. Zazzera, F.J. Moulder, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 484 (1989)