



Diplomarbeit

**Thermische Desorptionsspektroskopie und
Prozessgasanalytik zur Optimierung
elektronenstrahlinduzierter Abscheidungen
in einem gasdruckvariablen
Elektronenmikroskop**

Ausgeführt am Institut für Festkörperelektronik E362
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

O.Univ.Prof.Dr. Emmerich Bertagnolli

Ass.Prof.Dr. Heinz Wanzenböck

durch

Michael Hörtlackner

Matr.Nr. 0326709

Puchsbaumgasse 53/22, 1100 Wien

Wien, am 19. September 2009

Meinen Eltern

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die in jedem Vakuum vorkommenden Restgaskomponenten zu untersuchen. Weiters sollte untersucht werden, ob es typische Verunreinigungen gibt und wodurch diese erzeugt werden. Diese Erkenntnisse sind vor allem bei der elektronenstrahlbasierenden Abscheidung von Strukturen wichtig, da sich eine Verunreinigung negativ auf die Reinheit der Abscheidung auswirken könnte. Da der Restgasgehalt auch davon abhängig ist, mit welcher Bindungsenergie die Gasmoleküle an Oberflächen adsorbieren, wurde eine Methode zur Bindungsenergiebestimmung entwickelt.

Sämtliche Experimente wurden an einem Rasterelektronenstrahlmikroskop mit einem Gasinjektionssystem durchgeführt. Ein Massenspektrometer wurde derart an die Vakuumkammer angebaut, dass ein in-situ Messen der Restgase bei verschiedenen Kammerdrücken möglich wurde. Für die Bestimmung von Bindungsenergien wurde zusätzlich ein Messsystem basierend auf der Methode der thermischen Desorptionsspektroskopie entwickelt.

Die Reproduzierbarkeit der RGA-Messergebnisse wurde in mehreren aufeinanderfolgenden Messungen mit unter 1% ermittelt. Restgasmessungen bei verschiedenen Basisdrücken zeigten, dass der Basisdruck in UHV-Vakuumsystemen hauptsächlich durch H_2 bestimmt wird, und die bestimmende Spezies in HV-Systemen H_2O ist. Messungen während des Aufheizens der Vakuumkammer zeigten die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur. Kontrolliertes Zudosieren von Wasserdampf zeigte, dass man dadurch ungewollt Kohlenwasserstoffverbindungen in die Kammer einbringen kann.

Das Fragmentierungsspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, welches zur elektronenstrahlinduzierten Eisenabscheidung verwendet wird, wurde bei verschiedenen Ionisierungsenergien gemessen. Dabei stellte sich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der NIST-Datenbank heraus.

Eine wichtige Erkenntnis wurde erlangt, als die Evakuierungsdauer von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gemessen wurde. Anders als erwartet, wurde das Kammervakuum auch nach Ende des Zudosierens von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ belastet. Um die Evakuierungsdauer zu beschleunigen muss das Totvolumen der Zuleitung weiter optimiert werden.

Der Vergleich von zwei Heizmodulen für das Elektronenstrahlmikroskop zeigte mittels einer RGA-Messung, dass das kommerziell erhältliche Heizmodul von Kamrath & Weiss das Vakuum durch Ausgasen von Benzol nachweislich beeinträchtigt. Hingegen bewirkt der selbst entwickelte Heiztisch keine Verschlechterung des Vakuums. Der RGA bewährte sich so als schnelles Analysegerät, um die Vakuumverträglichkeit verschiedener Materialien zu überprüfen.

Die erfolgreiche Evaluierung der TPD-Anlage zeigte, dass es sich bei der Bindung zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und porösem SiO_2 -Pulver um Chemisorption handelt und liefert wichtige Hinweise für die Bindungsenergie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Siliziumwafern.

Mit dieser Arbeit wurden wichtige Methoden und Messsysteme zur Erforschung von in-situ Reaktionsvorgängen bei elektronenstrahlinduzierten Abscheidungen geschaffen und evaluiert. Damit wird es in zukünftigen Experimenten möglich sein, die auf der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen besser zu verstehen.

Abstract

In the following diploma thesis the in-situ analysis of residual gases in the vacuum chamber of a scanning electron microscope is examined. The residual gas composition is a primary issue, as many process steps of the micro- and nano-structuring are carried out in vacuum chambers and residual gases are able to disturb these processes. It is also part of this thesis to develop a method for the determination of binding energies of gas components on the principle of temperature-programmed desorption (TPD). For this work, the existing scanning electron microscope was additionally equipped by a mass spectrometer (RGA) and a TPD device.

This work puts emphasis on the determination of naturally occurring residual gases and their temperature dependence. A further exploration was the change of the residual gas composition during the controlled inlet of gases. For a better understanding of the processes of ionization, the influence of the ionization energy of the RGA on the resulting fragmentation was examined by $\text{Fe}(\text{CO})_5$. In addition, the evacuation time of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ from the vacuum chamber as well as the influence of heated sample holders on the base pressure were measured. Finally, a method for determining binding energies with the use of the example of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ has been established and evaluated.

In the course of this work it turned out, that many vacuum problems can be solved easily with the help of a RGA. Hydrocarbons as an example have been identified as the main cause of poor base pressures. It also turned out that perceived vacuum compatible components can be responsible for a poor base pressure. The determination of the binding energy of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ on SiO_2 was a supplementary success of this research.

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Ass. Prof. Dr. Heinz Wanzenböck für die unkomplizierte Bereitstellung des Diplomarbeitsthemas und die schnelle Korrektur bedanken. Ohne den unzähligen Besprechungen und Diskussionen mit ihm wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Weiters möchte ich mich herzlich bei O. Univ. Prof. Dr. Emmerich Bertagnoli für die Möglichkeit diese Diplomarbeit am Institut für Festkörperelektronik durchführen zu können, bedanken.

Mein Dank gilt auch DI. Gottfried Hochleitner, der mir immer mit seinen Ideen und Verbesserungsvorschlägen zur Seite stand. Ihm ist es auch zu verdanken, dass die oft lange Zeit im Reinraum wie im Fluge verging. Dies gilt auch für meine Kollegen am Institut für Festkörperelektronik, die für ein außergewöhnlich gutes Arbeitsklima sorgten.

Unendlich möchte ich meinen Eltern danken, die mir das Studium meiner Wahl ermöglicht und immer an mich geglaubt haben. Ohne ihre Unterstützung und Geduld hätte ich es nicht soweit gebracht.

Danken möchte ich auch meinen Studienkollegen, die mich durch mein Studium begleitet haben und mit denen mich viele lustige Erinnerungen verbinden.

Zum Abschluss bedanke ich mich bei meiner Freundin Doris für ihre Unterstützung und seelischen Beistand. Ohne ihr Drängen würde ich jetzt wohl noch immer am ersten Kapitel schreiben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Elektronenstrahlunterstützte Abscheidung (EBID)	5
2.2	Thermische Desorptionsspektroskopie	7
2.2.1	Begriffe der Oberflächenphysik	7
2.2.2	Grundlagen der thermischen Desorptionsspektroskopie	8
2.2.3	Fehlerquellen	11
2.2.4	Bestimmung der Bindungsenergie	11
2.3	Druckmessung im Vakuum	13
2.3.1	Vakuummeter zum direkten Druckmessen	14
2.3.2	Vakuummeter zum indirekten Druckmessen	14
2.4	Restgasanalysator (RGA)	20
2.4.1	Ionenquellen	20
2.4.2	Massenfilter	23
2.4.3	Detektoren	25
2.5	Auswertung von RGA-Spektren	29
2.5.1	Fragmentierungsmuster	29
2.5.2	Herausforderungen beim Entschlüsseln von Spektren	30
3	Experimenteller Aufbau	32
3.1	Rasterelektronenmikroskop (REM) LEO 1530VP	32
3.1.1	Das bestehende Gasinjektionssystem	32
3.1.2	Neue Gasinjektionssystemlinie	33
3.1.3	Heiztische für Rasterelektronenstrahlmikroskope	33
3.1.4	Anforderungen an das Messsystem	34
3.2	RGA300	35
3.2.1	RGA-Software	37
3.2.2	RGA-Parameter	38
3.2.3	Turbopumpstand	38
3.2.4	RGA-Teil des Vakuumsystems	39
3.2.5	Typischer Ablauf einer RGA-Messung	39
3.3	Temperature Programmed Desorption (TPD)-Teil des Vakuumsystems	40
3.3.1	Rohröfen LOSA	40

3.3.2	Typischer Ablauf eines TPD-Experiments	40
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Reproduzierbarkeit der RGA-Messungen	43
4.2	Typische Restgasverteilungen	44
4.2.1	Restgas im RGA	44
4.2.2	Restgas im Elektronenstrahlmikroskop	45
4.3	Restgasmessung während des Ausheizens	46
4.4	Zusätzliche Restgaskomponenten bei kontrolliertem Zudosieren von H ₂ O	48
4.5	Fragmentierungsspektrum von Fe(CO) ₅	50
4.6	Ionisierungswahrscheinlichkeit von Fe(CO) ₅	51
4.7	Evakuierungsdauer von Fe(CO) ₅	52
4.8	Heiztischexperiment	54
4.9	TPD von Fe(CO) ₅	57
5	Zusammenfassung und Ausblick	60
	Anhang	62
A	Fragmentierungsmuster	63
B	Abkürzungsverzeichnis	64
C	Variablenverzeichnis	65
D	Tabellenverzeichnis	67
E	Abbildungsverzeichnis	68
F	Literaturverzeichnis	70

1 Einleitung

Strahlunterstützte Prozesse mit fokussierten Partikelstrahlen (Elektronen- oder Ionenstrahlen) gehören zu den maskenlosen Nanostrukturierungsmethoden im Bereich der Mikroelektronik. Ihr Vorteil liegt darin, dass es mit ihnen möglich ist, Strukturen mit Abmessungen unter 100 nm ohne Maske und Photolack herzustellen. Darum werden sie auch Direktschreibe-Verfahren genannt. Sie werden eingesetzt, um Fehler in Lithographiemasken bei der Herstellung integrierter Schaltungen zu beheben [8][16]. Außerdem können mit diesen direkten Strukturierungsmethoden Reparaturen oder Änderungen direkt am fertigen Chip durchgeführt [18] oder Nanowires elektrisch kontaktiert werden. Wurden früher hauptsächlich fokussierte Ionenstrahlen dazu verwendet, werden heute, durch die immer kleiner werdenden Strukturen, fokussierte Elektronenstrahlen zunehmend wichtiger. Weiters ist der Elektronenbeschuss, anders als beim Ionenbeschuss, viel substratschonender und es kommt zu keiner Zerstörung oder Verunreinigung des Substrates.

Bei der Erzeugung von Strukturen zur elektrischen Kontaktierung kommt noch hinzu, dass die elektrischen Eigenschaften der Struktur besonders wichtig sind. So verlangen integrierte Schaltungen nach Metallabscheidungen, die über eine hohe Strombelastbarkeit und einen geringen Widerstand verfügen. Der elektrische Widerstand einer abgeschiedenen Struktur hängt, unter anderem, von ihrem Metallanteil ab.

Zur Abscheidung von Metallen werden meist metallorganische Verbindungen, wie beispielsweise Metallcarbonyle, als Precursoren verwendet. Das Problem dabei ist, dass die damit abgeschiedene Schicht bei Raumtemperatur amorph ist und zusätzlich zu den gewünschten Metallatomen noch einen großen Anteil an Kohlenstoffatomen besitzt. Die amorphe Struktur kann zwar durch eine abschließende thermische Nachbehandlung unter kontrollierter Atmosphäre in eine kristalline Struktur umgewandelt werden, aber die Kohlenstoffkonzentration in der Schicht wird dabei üblicherweise nicht nennenswert verringert, denn Kohlenstoff wandelt sich durch den Temperaturzyklus in Karbid um, was die Leitfähigkeit nicht verbessert [27].

Um möglichst reine Metallschichten abscheiden zu können, ist eine Überwachung der Gaszusammensetzung (insbesondere des Kohlenstoffanteils) während des Abscheidvorganges in der Vakuumkammer ein entscheidender Schritt zur Qualitätsverbesserung. Weiters ist eine genaue Überwachung der verschiedenen Restgase in der Vakuumkammer wichtig, um Reaktionsmechanismen zwischen Elektronenstrahl, Precursor und Substrat klären, kontrollieren und optimieren zu können.

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein Messsystem zur Untersuchung und Analyse, der

systembedingt durch Abpumpen nicht vollständig entfernbaren Vakuumrestgase und absichtlich zugegebenen Precursorgase zu entwickeln und anhand eines Precursorgases zu evaluieren. Als Precursor wurde Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) gewählt, da es dafür bereits Leitfähigkeitsmessungen an abgeschiedenen Strukturen gibt [12]. Dieser Precursor ist zudem von anwendungstechnischem Interesse, da er auch die Herstellung von Nanostrukturen mit magnetischen Eigenschaften ermöglicht [26][27][10].

Da der Restgasgehalt auch davon abhängt, wieviel Gas an der Oberfläche des Vakuumsystems adsorbiert und wie leicht es davon wieder entfernbar ist, wurde zur Klärung dieses Aspekts eine „Temperatur programmierte Desorptionsanlage“ aufgebaut, mit deren Hilfe Untersuchungen zur Bindungsenergie zwischen Precursor und Substrat durchgeführt wurden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Elektronenstrahlunterstützte Abscheidung (EBID)

Die elektronenstrahlunterstützte Abscheidung (engl. electron beam induced deposition (EBID)) ist ein Abscheidungsprozess zur direkten Herstellung von Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich (siehe Abbildung 2.1). Dabei wird in einer Vakuumkammer ein Elektronenstrahl auf die Probe, auf der die Struktur aufgebracht werden soll, fokussiert. Anschließend wird ein Precursorgas kontrolliert über eine Düse in die Vakuumkammer eingelassen. Das Precursorgas adsorbiert an der Oberfläche und zersetzt sich unter dem Elektronenstrahl in flüchtige und nichtflüchtige Fragmente. Das Besondere an dieser Methode ist, dass die Zersetzung dabei nur lokal im Wirkungsradius des Elektronenstrahls statt findet. Die damit minimal erzeugbaren Strukturen hängen vom Elektronenstrahl und der von ihm erzeugten Sekundärelektronenverteilung (siehe Abbildung 2.2) ab.

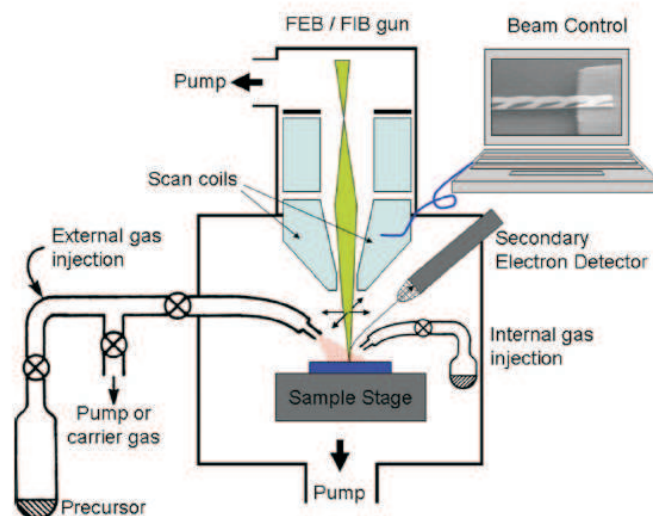


Abbildung 2.1: Skizze eines Systems zur elektronenstrahlunterstützten Abscheidung [28]

Als Precursoren werden oft metallorganische Verbindungen, wie z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ verwendet, da sie einen hohen Dampfdruck besitzen und sich nur aus drei verschiedenen Atomarten zusammensetzen. Dadurch können die abgeschiedenen Strukturen auch nur durch Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt werden [12].

Da die elektronenstrahlunterstützte Abscheidung auf einer Reaktion der adsorbieren Precursormoleküle mit den, als Folge des Elektronenbeschusses entstehenden Sekundärelektronen beruht, ist die Zersetzungsrate des Precursors proportional zur Oberflächendichte der Precursormoleküle und der Sekundärelektronen (siehe Abbildung 2.3). Die Adsorptionsrate der Precursormoleküle setzt sich laut Gleichung 2.1, aus dem Adsorptions-, Diffusions-, Desorptions- und Zersetzungsteil zusammen. Der Desorptionsanteil hängt dabei von der Temperatur und der Bindungsenergie zwischen Precursor und Substratoberfläche ab (siehe Gleichung 2.4), während der Adsorptionsteil hauptsächlich durch den Haftkoeffizienten und den Precursorfluss bestimmt wird.

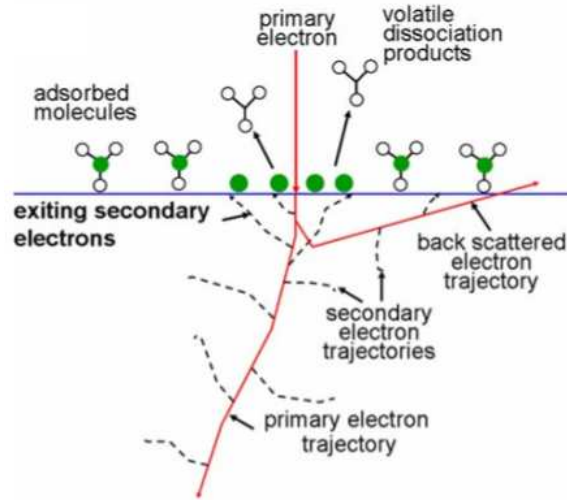


Abbildung 2.2: Erzeugung von Sekundärelektronen durch ein Primärelektron [28]

$$\frac{dn_{ad}}{dt} = \underbrace{sJ\left(1 - \frac{n_{ad}}{n_0}\right)}_{\text{Adsorption}} + \underbrace{D\left(\frac{d^2n_{ad}}{dr^2} + \frac{1}{r_{beam}} \frac{dn_{ad}}{dr}\right)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{n_{ad}}{\tau}}_{\text{Desorption}} - \underbrace{\sigma f n_{ad}}_{\text{Zersetzung}} \quad (2.1)$$

n_{ad}	Dichte der adsorbierten Precursormoleküle $[(cm^2)^{-1}]$
s	Haftkoeffizient
J	Precursorfluss $[(cm^2)^{-1}]$
n_0	Dichte einer Monolage $[(cm^2)^{-1}]$
D	Diffusionskonstante $[cm^2/s]$
r_{beam}	Elektronenstrahlradius $[cm]$
τ	Verweilzeit des Moleküls $[s]$
σ	Wechselwirkungsquerschnitt für die Zersetzung $[cm^2]$
f	Elektronenfluss $[(cm^2s)^{-1}]$

Um die Desorptions- und Adsorptionsrate und somit die Dichte der Precursormoleküle auf der Substratoberfläche ermitteln zu können, müssen der Haftkoeffizient und die Bindungsenergie bestimmt werden. Dazu wird die Methode der Temperatur programmierten Desorption eingesetzt.

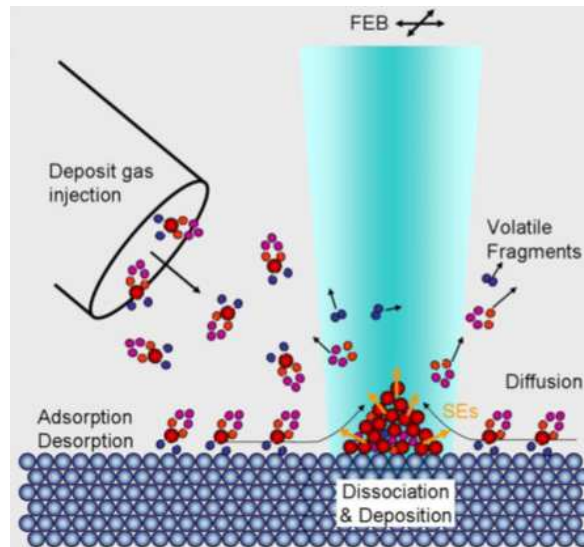


Abbildung 2.3: Precursormolekülverteilung an der Substratoberfläche [28]

2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Zu Beginn ist es notwendig, einige Begriffe der Oberflächenphysik zu behandeln [1]:

2.2.1 Begriffe der Oberflächenphysik

- Adsorption: Die Tendenz von Gasen, sich an Oberflächen anzulagern. Je nach Bindungsstärke unterscheidet man zwischen physikalischer Sorption (Physisorption) oder chemischer Sorption (Chemisorption).
- Physisorption: Haftung an der Oberfläche durch Van-der-Waals-Kräfte; die Bindungsenergien liegen unter 40 kJ/mol (0.4eV).
- Chemisorption: chemische Bindung mit der Oberfläche; die Bindungsenergie liegt über 40 kJ/mol (0.4eV).
- Adsorptionsgleichgewicht: Bei der Adsorption stellt sich, wie bei vielen chemischen Reaktionen, ein Gleichgewicht ein. Dieses kann man jedoch nicht in Form einer allgemeinen Zustandsgleichung ausdrücken. Deshalb wird das Gleichgewicht immer unter Konstanthaltung einer Zustandsgröße (Druck (P), Temperatur (T) oder Volumen (V)) beschrieben. Diese Darstellung nennt man dann isobare- (Druck wird konstant gehalten), isotherme- (T wird konstant gehalten) und isochore-Zustandsänderung (Volumen wird konstant gehalten).

Die einfachste Isotherme ist die Langmuir Isotherme. Diese beruht auf folgenden Annahmen:

1. Jede Bindungsstelle kann nur einlagig besetzt werden (Monolage).
2. Alle Bindungsstellen sind gleichwertig und die Oberfläche ist homogen.

3. Die Fähigkeit eines Moleküls sich an eine Bindungsstelle zu binden ist unabhängig vom Besetzungszustand der Nachbarstelle.
4. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist gleich der Desorptionsgeschwindigkeit (dynamisches Gleichgewicht).

Die Langmuir Isotherme ergibt sich zu Gleichung 2.2

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \text{ mit } K = \frac{k_{ad}}{k_{des}} \quad (2.2)$$

Θ	Bedeckungsgrad
p	Druck [Bar]
k_{des}	Gleichgewichtskonstante für Desorption
k_{ad}	Gleichgewichtskonstante für Adsorption

- Oberflächenplätze: Sind jene Plätze an der Oberfläche die eine Bindung mit dem zu adsorbierenden Gas eingehen können.
- Bedeckungsgrad: Der Grad der Oberflächenbedeckung wird als Θ bezeichnet.

$$\Theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionssplätze}}{\text{Anzahl der verfügbaren Adsorptionssplätze}} \quad (2.3)$$

- Desorptionseenthalpie = Adsorptionseenthalpie = Bindungseenthalpie: ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um eine Bindung zu trennen.

2.2.2 Grundlagen der thermischen Desorptionsspektroskopie

Die thermische Desorptionsspektroskopie (engl. Temperature Programmed Desorption (TPD)), ist eine wichtige Untersuchungsmethode der Oberflächenwissenschaften, mit der die Desorption von Gasen von Festkörperoberflächen ins Vakuum untersucht wird. Man kann damit den Bedeckungsgrad des Adsorbates auf einer Probenoberfläche und die Bindungsenergie zwischen ihnen bestimmen. In Abbildung 2.4 ist der schematische Aufbau einer TPD-Anlage dargestellt. In diesem Beispiel wird der Kristall an einem Manipulator, der mittels Widerstandsdraht beheizt werden kann, in einer UHV-Kammer montiert. Zum Überwachen und Aufzeichnen der Temperatur ist ein Thermoelement am Kristall montiert. Zu Beginn wird das zu adsorbierende Gas auf der Probe (Adsorbens) adsorbiert. Anschließend beginnt das kontrollierte Aufheizen. Während des Aufheizens mit einer linearen Heizrampe (typische Heizraten liegen zwischen 0,1 und 25 K/s) wird das desorbierende Gas mit einem Quadrupolmassenspektrometer, oder, im einfachsten Fall, mit einem Vakuummeter (siehe Kapitel 2.3) gemessen.

Ein wichtiger Einflussfaktor in der TPD ist die Pumpgeschwindigkeit. Diese muss groß genug gewählt werden, um eine Readsorption der desorbierten Moleküle an der

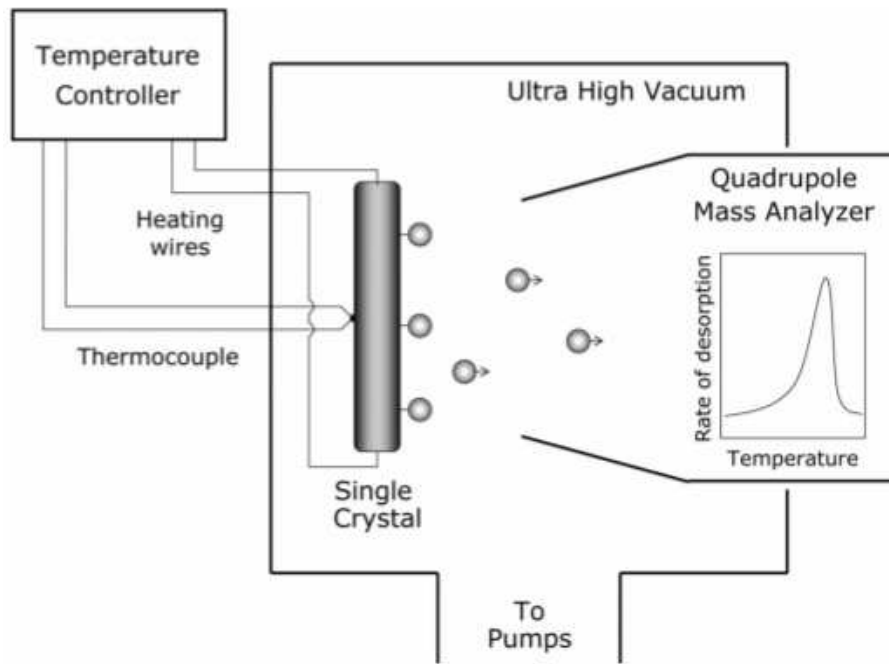


Abbildung 2.4: Schema einer TPD-Anlage [20]

Oberfläche der Probe zu verhindern. Dies ist durch eine Verbreiterung des Desorptionspeaks in Richtung hoher Temperaturen zu erkennen. Nimmt man die Pumpgeschwindigkeit als unendlich hoch an, kann die Readsorption vernachlässigt werden und die relative Desorptionsrate ergibt sich zu Gleichung 2.4.

Abstossungs- und Anziehungseffekte machen die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Vorfaktor abhängig vom Bedeckungsgrad. Durch Wechselwirkung an der Oberfläche kann es zu Abhängigkeiten höherer Ordnung für θ kommen.

In Abbildung 2.5 sieht man die TPD-Spektren dreier verschiedener Systeme, die jeweils ein Beispiel für eine Desorption nullter, erster und zweiter Ordnung darstellen. In jedem Diagramm sind Kurven mit unterschiedlichen Bedeckungen eingezeichnet.

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = v(\Theta)\exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

$$T = T_0 + \beta t$$

r_{des}	Desorptionsrate [mol/s]
t	Zeit [s]
v	präexponentieller Faktor
E_{des}	Desorptionsenergie
R	Gaskonstante
T	Temperatur [K]
T_0	Starttemperatur [K]
β	Heizrata = $\frac{dT}{dt}$

Den einfachsten Fall einer TPD, nämlich die Desorption erster Ordnung, stellt das System CO auf Rh(111) dar (Abbildung 2.5 b). Hier kann man erkennen, dass es bis zu einer Bedeckungsrate von 0,5 ML (Monolagen) zu keiner Interaktion zwischen den CO-Molekülen kommt. Die Desorptionstemperatur ist konstant und der Desorptionspeak ist proportional zum CO-Bedeckungsgrad. Über 0,5 ML kommt es bereits zur Desorption bei niedrigeren Temperaturen.

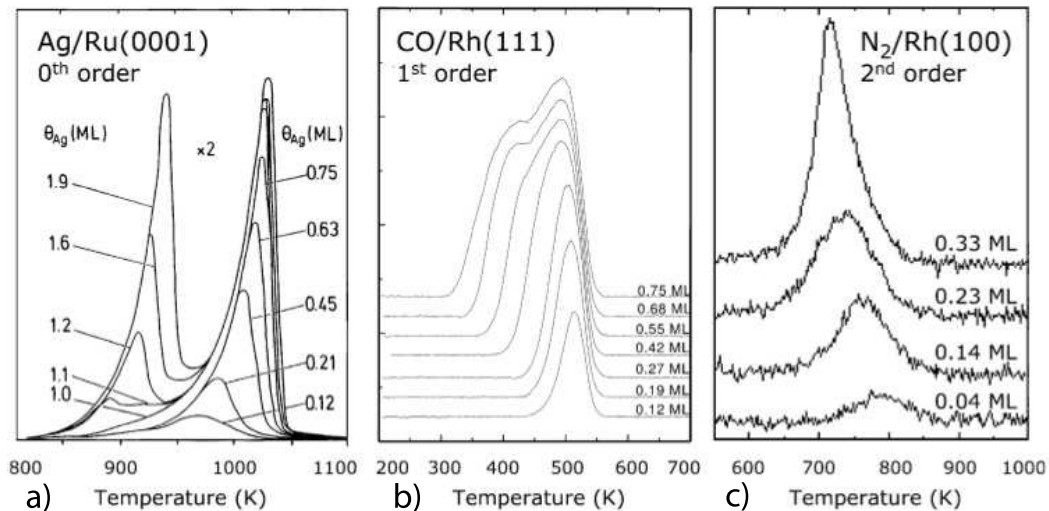


Abbildung 2.5: TPD-Spektren [20]

Abbildung 2.5 c zeigt ein TPD-Spektrum von N_2 auf Rh(100) und ist, da zwei adsorbierte N-Atome involviert sind, quadratisch vom Bedeckungsgrad abhängig. Dies führt zu Desorptionspeaks bei niedrigeren Temperaturen bei steigendem Bedeckungsgrad.

Das TPD-Spektrum in Abbildung 2.5 a zeigt ein System nullter Ordnung. Es handelt sich hierbei um Ag auf Ru(001), einem Metall mit niedrigem Schmelzpunkt (Ag) und einem Metall mit hohem Schmelzpunkt (Ru(001)). Dieses System ist für grundlegende Desorptionsstudien besonders wichtig, da Ag im Restgas eines UHV-Systems normalerweise nicht vorkommt und die Desorptionsrate so ohne Fehler gemessen werden kann. Bei TPD-Experimenten mit CO oder N_2 misst man immer auch den bereits im Vakuum vorkommenden Hintergrunddruck mit, was zu Messfehlern führt.

Am Beispiel von Ag sieht man, dass zwei Desorptionspeaks vorhanden sind. Zum Peak bei der höheren Temperatur kommt es, wenn die Ag-Ru(001) Bindung aufbricht. Ist der Bedeckungsgrad hoch (es adsorbieren mehr als eine Monolage), kommt es zu einem Desorptionspeak bei niedrigerer Temperatur, da die Bindungsenergien zwischen den Ag-Atomen (von einer Monolage zur nächsten) geringer sind. Anhand mehrerer Experimente kann man bestimmen, wann genau eine Monolage an der Probe adsorbiert ist. Hat man diesen Desorptionspeak gefunden, kann man die Flächen unter der Kurve der anderen Peaks auf diese normieren und so auf deren Bedeckungsgrad schließen [20][5].

2.2.3 Fehlerquellen

Um bei der Auswertung von TPD-Ergebnissen auf eine bestimmte Spezies Rückschlüsse treffen zu können, muss man sicher sein, dass der gemessene Desorptionspeak auch wirklich durch Desorption von der Substratoberfläche erzeugt wurde. Darum muss dafür gesorgt werden, dass es durch den experimentellen Aufbau nicht zu Verzerrungen des Desorptionsverlaufs kommt. Folgende Effekte können bei Nicht-Berücksichtigung zu Fehlern bei der Auswertung führen [11][9]:

- Wenn das Adsorbergas nicht nur am Substrat, sondern auch an den Wänden des Vakuumsystems, adsorbiert und danach durch Erwärmung von den Wänden desorbiert, führt das zu einer Verbreiterung des Desorptionspeaks.
- Die Verzögerung zwischen der Desorption an der Oberfläche und der Detektion im Massenspektrometer führt dazu, dass die gemessenen Desorptionsraten nicht exakt mit den gemessenen Temperaturen übereinstimmen. Um diesen Fehler zu minimieren, muss die Verzögerungszeit des Systems bestimmt werden. Dazu injiziert man ein Gas und misst gleichzeitig mit dem Massenspektrometer. Die Zeit zwischen Injektion und Detektion ist die Totzeit des Systems, welche bei den Experimenten berücksichtigt werden muss.
- Eine wichtige Fehlerquelle bei nichtmetallischen Substraten ist die Inhomogenität der Temperaturverteilung über die Probe. Der durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Substrats hervorgerufene Effekt, führt zu einem, in Richtung niedrigerer Temperatur verschobenen und verbreiterten Desorptionspeak.

2.2.4 Bestimmung der Bindungsenergie

Wie in Gleichung 2.4 dargestellt, beeinflusst die Bindungsenergie die Desorptionsrate und umgekehrt, darum kann die Bindungsenergie durch Messen der Desorptionsrate bestimmt werden. Das Bestimmen der Bindungsenergie aus den gemessenen TPD-Daten ist kein einfaches Unterfangen, da sich Gleichung 2.4 nicht analytisch lösen lässt. Hinzu kommt, dass kinetische Parameter wie der präexponentielle Vorfaktor und die Desorptionsordnung vom Bedeckungsgrad abhängig sind. Auch hängt die Desorptionsenergie vom jeweiligen Bindungszustand an der Oberfläche ab, wobei E_{des} in Gleichung 2.4 einer gemittelten Desorptionsenergie entspricht. Aus diesen Anforderungen wurden folgende Methoden entwickelt, die es erlauben, die Ergebnisse, anhand einfach zu messender Größen, zu analysieren:

- Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Bindungsenthalpie ist die Methode von Redhead (siehe Gleichung 2.5) [24]. Es handelt sich dabei um eine Näherung, welche für die Desorption erster Ordnung und v/β von $10^8 - 10^{13} K^{-1}$ gilt. Der Vorteil bei dieser Methode liegt darin, dass man zum Bestimmen der

Bindungsenthalpie nur ein TPD-Spektrum benötigt. Problematisch ist hingegen die Wahl des präexponentiellen Vorfaktors, welcher meist mit 10^{13} s^{-1} unabhängig vom Bedeckungsgrad, approximiert wird. Eine Verwendung dieser Methode ist nur zulässig, wenn man über einen geeigneten Präexponentialfaktor verfügt.

$$E_{des} = RT_{max} \left[\ln \left(\frac{v T_{max}}{\beta} \right) - 3,46 \right] \quad (2.5)$$

T_{max} Temperatur beim Desorptionspeakmaximum [K]

- Eine weitere Näherung für die Desorption erster Ordnung wurde von Chan, Aris und Weinberg [4] beschrieben. Sie haben einen Zusammenhang zwischen $E_{des}(\theta)$ und $v(\theta)$ in Abhängigkeit von T_{max} und der Desorptionspeakbreite bei halber Intensität (W) entwickelt (siehe Gleichung 2.6). Die Methode beruht darauf, dass die erhaltenen Parameter durch Extrapolation auf Bedeckungsgrad 0 errechnet werden. Man erhält so die Desorptionsparameter eines einzelnen Moleküls, das auf einer sonst leeren Fläche adsorbiert.

$$E_{des} = RT_{max} \left[-1 + \sqrt{\left(\frac{W}{T_{max}} \right)^2 + 5,832 \frac{T_{max}}{W}} \right] \quad (2.6)$$

$$v = \frac{E_{des} \beta}{RT_{max}^2} e^{(E_{des}/(RT_{max}))}$$

W Desorptionspeakbreite bei halber Intensität

- Eine Methode, welche besonders gut bei hohen Bedeckungsgraden funktioniert, ist die „Leading Edge Analysis“ von Küppers [11]. Dabei wird angenommen, dass der Präexponentialfaktor temperaturabhängig ist. Man nimmt dabei ein kleines Temperaturintervall von der Niedrigtemperaturflanke eines TPD-Spektrums, da hier die Veränderungen von T und θ vernachlässigbar klein sind. Ein Arrhenius-Graph (siehe Abbildung 2.6) dieses kleinen Intervalls führt zu einer Geraden mit der Steigung $-E_{des}(\theta)/R$ und einem Achsenschnittpunkt mit $n \ln \theta - \ln v(T)$. Bei Desorption erster Ordnung kann man, unter Verwendung eines größeren Intervalls, alternativ einen Graphen von $\ln(r/\theta)$ über $1/T$ zeichnen. Der Vorteil dieser Methode liegt in den wenigen Annahmen, die zur Auswertung getroffen werden müssen [20].

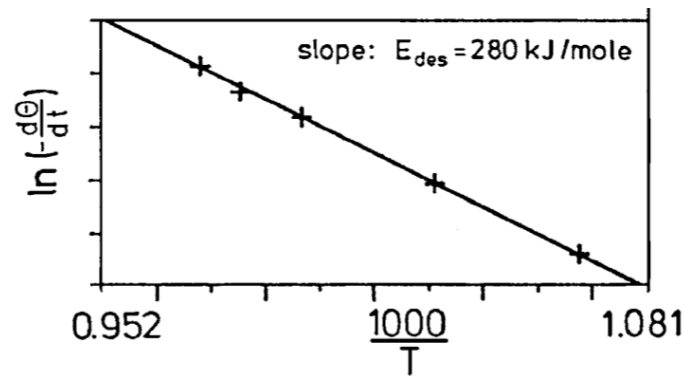


Abbildung 2.6: Beispiel eines Arrheniusgraphen [20]

2.3 Druckmessung im Vakuum

Der Druck im Vakuum ist laut Tabelle 2.1 in verschiedene Bereiche eingeteilt und durch das Ausmaß von Restgasen definiert, wobei die Messung des geringen Restgasanteils eine Herausforderung darstellt. Vakuumdruckmessgeräte werden auch Vakuummeter genannt. Zum Messen von Subatmosphärendruck stehen mehrere unterschiedliche Messprinzipien zur Verfügung. Diese können grob in direkte und indirekte Messmethoden eingeteilt werden. Abbildung 2.7 zeigt unterschiedliche Vakuummeter und für welche Druckmessbereiche sie eingesetzt werden können. Im Folgenden werden die Messprinzipien einiger ausgewählter Vakuummeter beschrieben.

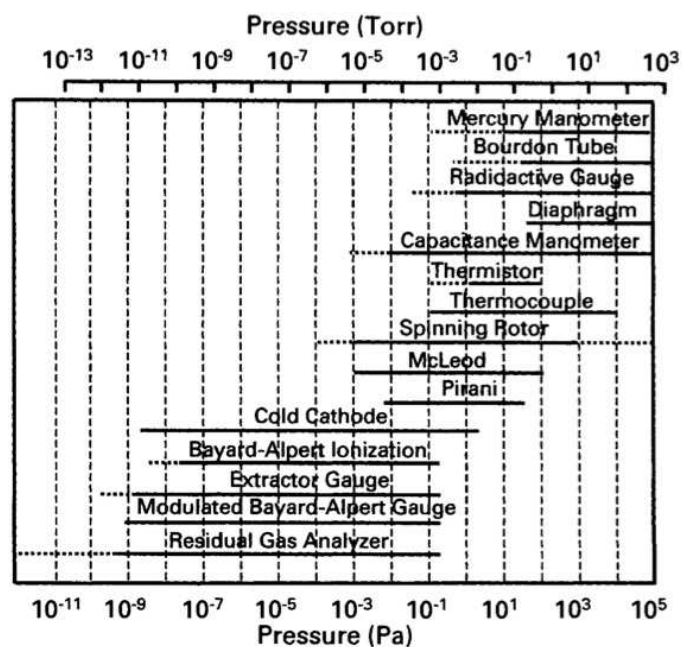


Abbildung 2.7: Druckbereiche der verschiedenen Vakuummeter [22]

Druckbereich	Druck [mbar]
Großvakuum	1000 - 1
Feinvakuum	1 - 10^{-3}
Hochvakuum (HV)	10^{-3} - 10^{-7}
Ultrahochvakuum (UHV)	10^{-7} - 10^{-12}
extrem hohes Vakuum (XHV)	$< 10^{-12}$

Tabelle 2.1: Vakuumbereiche [29]

2.3.1 Vakuummeter zum direkten Druckmessen

Bei direkten Messmethoden wird der Druck über die Kraft, die ein Gas auf eine Fläche ausübt, gemessen. Die Druckmessung erfolgt daher unabhängig von der Gasart.

a) Membranvakuummeter

Das einfachste mechanische Vakuummeter ist das Membranvakuummeter. Dabei wird ein Raum von einer Membran in zwei Teilräume unterteilt. Ein Teilraum (p_1) wird bestmöglich evakuiert und verschlossen ($p_1 \ll p_2$), der zweite Teilraum hat den zu bestimmenden Druck (p_2). Die Kraft die auf die Membran wirkt ist $F = p_2 \cdot A$, was zu einer, zum Druck proportionalen, Auslenkung der Membran führt. Diese Auslenkung wird in einen Winkel umgewandelt und auf einem Zeigerinstrument angezeigt [29]. Mit dieser Methode sind Drücke von 1013 - 1 mbar messbar.

b) Kapazitätsvakuummeter

Bei einem Kapazitätsvakuummeter handelt es sich um ein Membranvakuummeter, bei dem die Auslenkung der Membran über die Kapazitätsänderung mit einer Genelektrode gemessen wird. Dank der hohen Empfindlichkeit dieser Messmethode können sehr kleine Druckdifferenzen und Absolutdrücke von bis zu 10^{-5} mbar gemessen werden. Wie auch beim Membranvakuummeter ist die Druckmessung unabhängig von Atmosphärendruck und Gasart. Abbildung 2.8 zeigt den Aufbau eines Kapazitätsvakuummeters. Die flexible Membran mit einer Dicke von 0,02 - 0,2 mm sitzt zwischen zwei festen Elektroden. Um damit Absolutdrücke messen zu können, muss die Referenzseite (P_r) auf einen Druck, der um Größenordnungen niedriger als der kleinste zu messende Druck ist, evakuiert werden. Nach einer abschließenden Kalibrierung kann das Vakuummeter zur Absolutdruckmessung verwendet werden.

2.3.2 Vakuummeter zum indirekten Druckmessen

Da bei niedrigen Drücken die flächenbezogene Kraft sehr gering ist, finden hier indirekte Messprinzipien Verwendung. Dabei wird der Druck über die Gaseigenschaften bestimmt. Die Größe dieser Sekundäreffekte ist abhängig von der Anzahl der vorhande-

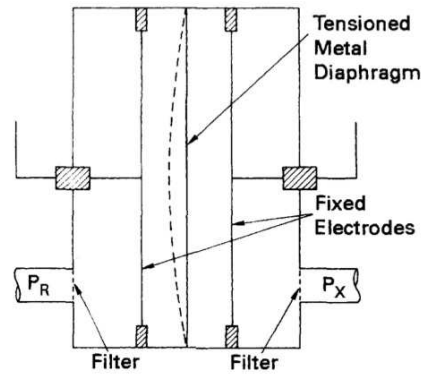


Abbildung 2.8: Schematische Abbildung einer Druckmesseinheit eines Kapazitätsvakuumeters [22]

nen Gasmoleküle und damit proportional zum Druck (siehe Gleichung 2.7). Mit dieser Methode können Drücke bis zu 10^{-13} mbar gemessen werden.

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

p	Druck [Bar]
V	Volumen [m^3]
n	Stoffmenge [mol]
R	Gaskonstante ($8,314472 \frac{J}{molK}$)
T	Temperatur [K]

Wärmeleitungsvakuummeter

Dieses Prinzip beruht auf der Messung der Wärmeleitung zwischen einem beheizten Draht und seiner Umgebung. Ein Wärmeleitungsvakuummeter besteht aus einem zylindrischen Rohr, in welchem axial der Heizdraht aufgespannt ist. Wird dieser Draht beheizt, stellt sich auf ihm eine Gleichgewichtstemperatur ein. Dabei ist die zugeführte elektrische Leistung ($\dot{Q} = U \cdot I$) gleich der an die Umgebung abgegebenen Leistung. Die abgegebene Leistung setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. Wärmeleitung, welche, durch das Gas, vom beheizten Draht zur Zylinderwand stattfindet (\dot{Q}_{gas})
2. Wärmeverlust am Drahtende (\dot{Q}_{ende})
3. Wärmestrahlung des Drahtes (\dot{Q}_{strahl})

Der minimal messbare Druck ist durch die Verluste (\dot{Q}_{ende} , \dot{Q}_{strahl}) begrenzt (siehe Abbildung 2.9). Ab diesem Druck nimmt der molekulare Wärmefluss linear mit dem Druck zu (siehe Punkt X in Abbildung 2.9). Kommt die mittlere freie Weglänge (λ) in

die Größenordnung des Heizdrahtdurchmessers wird die Druckabhängigkeit nichtlinear und geht bei einem Wert von λ gleich zwölf mal dem Drahtdurchmesser in Sättigung. Um möglichst geringe Drücke messen zu können, ist es wichtig, die Verluste gering zu halten. Dabei ist der Wärmeverlust am Drahtende bei großen Drahtlängen zu vernachlässigen, es ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmender Drahtlänge auch die Strahlungsverluste steigen.

Da die Wärmeleitfähigkeit stark vom zu messenden Gas abhängt, sind Wärmeleitungsvakuummeter immer auf ein bestimmtes Gas, meistens Luft, geeicht. Für alle anderen Gase muss das Vakuummeter auf das entsprechende Gas kalibriert werden. Ein Nachteil dieses Messprinzips ist, dass es zu thermischen Zersetzungen von Gasen am Heizdraht kommen kann. Nachfolgend werden zwei Methoden beschrieben, die zur Bestimmung der Wärmeleitung verwendet werden.

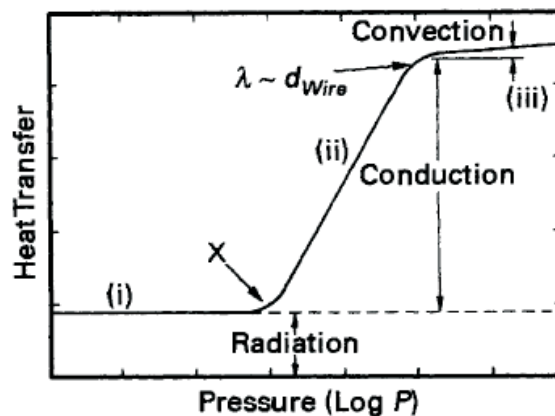


Abbildung 2.9: Wärmeleitungsbereiche im Wärmeleitungsvakuummeter [22]

a) Pirani-Vakuummeter Beim Pirani Vakuummeter wird der Heizdraht als ein Zweig einer Widerstandsmessbrücke eingesetzt (siehe Abbildung 2.10). Um die Messung unabhängig von der Umgebungstemperatur machen zu können, sitzt in der Brücke ein Temperaturkompensationswiderstand, welcher evakuiert ist, und seine Widerstandsänderung daher nur Umgebungstemperatur abhängig ist. Ein Druckanstieg führt zu einer asymmetrischen Widerstandsaufteilung in der Brücke, da der steigende Wärmeverlust den Widerstand des Heizdrahtes verringert. Durch Erhöhung der Heizspannung wird der Heizdraht stärker erhitzt, der Widerstand steigt und die Brücke ist wieder in Symmetrie. Der Vakuumdruck ist proportional zur Heizspannungserhöhung. Diese Betriebsart wird als „Konstante Temperatur Methode“ bezeichnet mit dem Vorteil, dass alle Drücke bei gleicher Heizdrahttemperatur gemessen werden.

Eine weitere Methode ist die „Konstante Strom Methode“. Hier wird die Brückenspannung konstant gehalten. Ändert der Heizdraht aufgrund einer Druckänderung seine Temperatur, so ändert sich auch sein Widerstand. Diese Widerstandsänderung führt

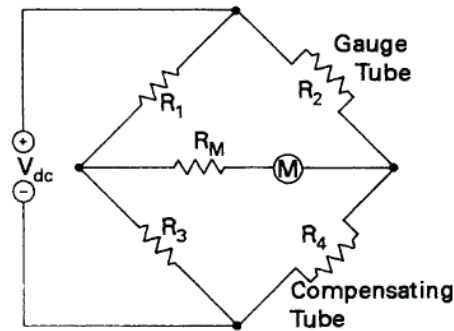


Abbildung 2.10: Brückenschaltung eines Pirani-Vakuummeters [22]

zu einer Verstimmung der Brücke und der Druck ist direkt proportional zur Brückendiagonalspannung.

b) Thermoelement-Vakuummeter Bei dieser Messmethode wird der Heizdraht, auf dem ein Thermoelement angebracht ist, mittels Konstantstrom beheizt. Bei steigendem Druck, stieg auch die Wärmeleitung, und die Heizdrahttemperatur sinkt. Diese Temperaturänderung wird mit dem Thermoelement gemessen und ist direkt proportional zum Druck. Der messbare Druckbereich liegt bei bis zu 10^{-3} mbar.

Ionisationsvakuummeter

Im Hoch- und Ultrahochvakuumbereich ist die Teilchendichte so gering, dass eine direkte Druckmessung nicht möglich ist. Bei Drücken unter 10^{-4} mbar werden Ionisationsvakuummeter eingesetzt. Bei ihnen erfolgt die Temperaturmessung indirekt über die Messung von elektrischen Größen, die von der Teilchendichte abhängen.

a) Heißkathoden-Vakuummeter In diesem Vakuummeter wird das Gas mittels Elektronenstossionisierung ionisiert. Dadurch entstehen Gasionen, die über ihre Ladung gemessen werden können. Der gemessene Ionenstrom ist proportional zum Druck. Das Vakuummeter besteht aus einer Glühkathode (Filament), welche von einer spiralförmigen Anode umgeben ist (siehe Abbildung 2.11). Außerhalb der Anode sitzt der Kollektor, der zum Messen des Ionenstromes benötigt wird. Der Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Druck ist durch Gleichung 2.8 gegeben.

$$i_c = S i_e P \quad (2.8)$$

i_c	Kollektorstrom (A)
i_e	Emitterstrom (A)
S	Empfindlichkeit (Pa^{-1})

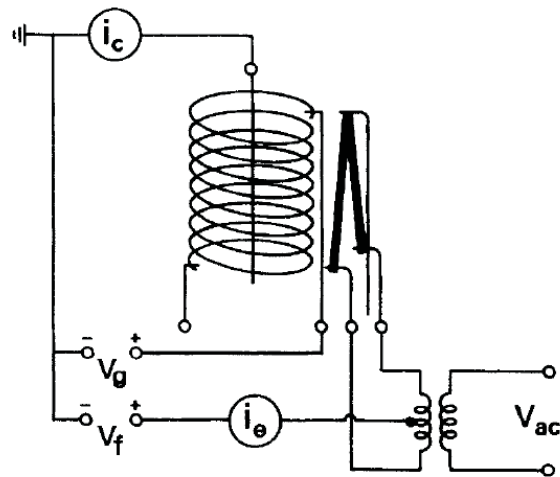


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Heißkathoden-Vakuummeters [22]

Die Empfindlichkeit ist abhängig von der Geometrie des Vakuummeters, von Kollektor und Anodenspannung und, wegen der unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten, vom zu messenden Gas. Es werden Empfindlichkeiten für Stickstoff von $0,07 \text{ Pa}^{-1}$ erreicht. Da die meisten Heißkathoden-Vakuummeter auf Stickstoff kalibriert sind, muss der angezeigte Druck bei anderen Gasen anhand Gleichung 2.9 und Tabelle 2.2 umgerechnet werden.

$$P(x) = S(N_2)/S(x) \cdot P_{vw} \quad (2.9)$$

$P(x)$	Druck des Gases x
$S(N_2)$	Empfindlichkeit des Vakuummeters auf Stickstoff
$S(x)$	Empfindlichkeit des Vakuummeters auf das Gas x
P_{vw}	Druck der vom Vakuummeter angezeigt wird

Fehlerquellen von Heißkathoden-Vakuummeter Folgende Effekte können zu Fehlern beim Druckmessen führen:

- elektronenstimulierte Desorption von Anode oder Kollektor
- durch Röntgenstrahlung erzeugter Photonenstrom
- Desorption von den Wänden durch Erwärmung des Filaments
- Desorption vom Filament

Elektronenstimulierte Desorption ist eine oft vorkommende aber unvorhersehbare Fehlerquelle. Dabei setzen Elektronen, die Anode oder Kollektor streifen, dort adsorbierte Moleküle frei. Oft handelt es sich dabei um Kohlenmonoxid (CO).

Gas	relative Empfindlichkeit
H ₂	0,42 - 0,53
He	0,18
H ₂ O	0,9
Ne	0,25
N ₂	1,00
CO	1,05 - 1,1
O ₂	0,8 - 0,9
Ar	1,2
Hg	3,5
Aceton	5

Tabelle 2.2: Relative Empfindlichkeiten eines Heißkathoden-Vakuummeters für verschiedene Gase [22]

b) Kaltkathoden-Vakuummeter Beim Kaltkathoden-Vakuummeter, auch Penning-Vakuummeter genannt (siehe Abbildung 2.12), wird zwischen zwei Elektroden eine hohe Gleichspannung angelegt. In Präsenz von Gasmolekülen oder Gasatomen kommt es zur Gasentladung, wobei der Gasentladungsstrom proportional zum Druck ist. Ohne Vorkehrungen wäre der minimal meßbare Druck 10^{-2} mbar, da bei niedrigeren Drücken die Gasentladung wegen geringer Teilchenanzahldichten abreißen würde. Durch Hinzufügen eines starken Magnetfeldes, werden die Elektronen auf ihrem Weg von einer Elektrode zur anderen auf Spiralbahnen geführt. Dadurch verlängert sich ihr Weg durch den Gasraum und die Ionenausbeute ist höher. Eine Gasentladung kann so auch bei niedrigeren Drücken (bis zu 10^{-13} mbar) stattfinden. Die Vorteile der Kaltkathoden-Vakuummeter sind die geringe elektronenstimulierte Desorption und die geringe Desorption von den Wänden.

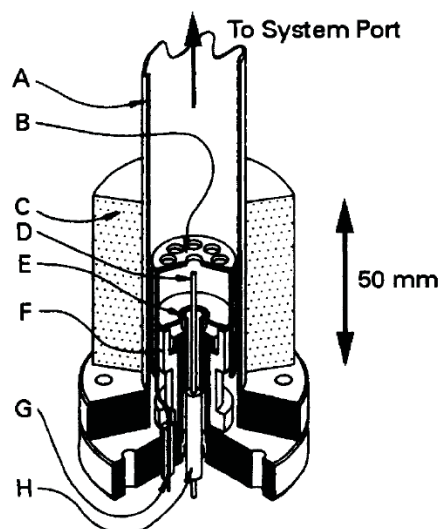


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Kaltkathoden-Vakuummeters [22]

Die Schwierigkeit beim Druckmessen im Vakuum liegt bei der Gasabhängigkeit der

einzelnen Messprinzipien. Wie beschrieben gibt es auch gasartunabhängige Messprinzipien, diese funktionieren jedoch nur bei relativ hohen Drücken (ab 10^{-5} mbar). Die gasartabhängigen Vakuummeter kann man zwar auf das zu messende Gas kalibrieren, was jedoch beim Messen von Gasgemischen nicht weiter hilft. Die Lösung dieses Problems stellt der Restgasanalysator dar.

2.4 RGA

Der Restgasanalysator ist ein System zur chemischen Analyse von Gasen nach dem Prinzip eines Massenspektrometers. Bereits 1918 wird das erste 180° Sektorfeld Massenspektrometer von Dempster entwickelt [7]. Im Jahre 1969 wird ein RGA von Caswell verwendet, um damit Restgaszusammensetzungen im Vakuumverdampfer zu analysieren. Er ist es auch, der bewiesen hat, dass Vakuumsysteme durch Vitondichtungen stark verbessert werden können [3]. Seit dieser Zeit haben RGAs gezeigt, dass sie die Lösung für viele Probleme sind, die bei der Herstellung oder Verwendung von Vakuumsystemen auftreten. So können mit ihrer Hilfe Gaszusammensetzungen während eines Sputter- oder Plasmaprozesses überwacht werden [22].

Mit einem Massenspektrometer wird eine Auftrennung nach dem Masse/Ladungsverhältnis (M/z) von Atomen oder Molekülen durchgeführt. Die Masse wird dabei oft in der Atommasseneinheit (AMU) angegeben, wobei ein AMU $1/12$ der Atommasse von ^{12}C entspricht. Die Ladung wird über $z \cdot e$ berechnet, wobei z die Anzahl der durch das Ionisieren entfernten Elektronen aus der äußeren Hülle und e die Ladung eines Elektrons ist. Ein Hochleistungsmassenspektrometer für analytische Laboranwendungen kann Auflösungen von bis zu 0,01 amu erreichen und einen Massenbereich von 1 - 2500 amu abdecken. Bei dem, in diesem Kapitel beschriebenen, RGA handelt es sich um eine kleine, portable und günstige Version eines Massenspektrometers auf Prinzip eines Quadrupols. Darum ist seine Auflösung auf 1 amu und sein Massenbereich auf 1-400 amu beschränkt [22]. Ein Großteil der Massenspektrometer besteht aus einem Ionisator, einem Massenfilter und einem Detektor, welche im folgenden genauer beschrieben werden.

2.4.1 Ionenquellen

In einem RGA kommt vorwiegend eine Art der Ionisierung zum Einsatz und zwar die Elektronenstossionisierung. Dabei werden die zu ionisierenden Atome oder Moleküle mit Elektronen beschossen und es kommt zur Wechselwirkung beider. Diese Wechselwirkung kann von folgender Art sein:

- elastische Wechselwirkung: Elektron und Atom ändern ihre Flugrichtung. Es findet keine Ionisierung statt.

- inelastische Wechselwirkung: Elektron und Atom ändern ihre Flugrichtung und das Elektron gibt Energie ab. Dabei kommt es entweder zur Ionisierung von Atom oder Molekül (Molekülion), oder das Molekül wird aufgespalten (Fragmentierung).

Die Elektronenstossionisierung kann entweder als „Offene Ionenquelle“ oder als „Geschlossene Ionenquelle“ realisiert werden.

Offene Ionenquelle

Die am meisten verbreitete Ionenquelle ist die „Offene Ionenquelle“. Sie wird bereits seit 1950 eingesetzt [14]. Der RGA wird dabei so an der Vakuumkammer installiert, dass die Ionenquelle in diese hineinreicht. In Abbildung 2.13 kann man die Skizze einer offenen Ionenquelle sehen. Die Elektronen, die vom Filament erzeugt werden, werden zur Anode hin beschleunigt. Auf ihrem Weg dorthin treffen sie auf Moleküle und Atome und schlagen durch die kinetische Energie bei Atomen Elektronen aus deren äußerer Hülle heraus oder brechen bei Molekülen Bindungen auf [23]. Die dafür benötigte Energie für verschiedene Atome und Moleküle zeigt Tabelle 2.3. Dadurch werden positive Ionen erzeugt, welche mittels Hochspannung in den nachfolgenden Massenfilter beschleunigt werden. Die Funktionsweise ähnelt stark der eines Bayard-Albert-Vakuummeters (siehe Abschnitt 2.3.2), der einzige Unterschied ist der fehlende Kollektor.

Ein Problem ist, dass die Ionisierung nicht für alle Gasmoleküle gleich wahrscheinlich ist (siehe Tabelle 2.4). Die größte Ionisierungswahrscheinlichkeit erhält man mit Elektronenenergien zwischen 50 eV und 105 eV. Soll zur Auswertung auf Massenspektrometer-Datenbanken zurückgegriffen werden, muss beachtet werden, dass diese Massenspektren meist mit der standardisierten Ionisierungsenergie von 70 eV gemessen wurden. Zusätzlich hängt die Menge der ionisierten Moleküle einer Gasart von ihrem Partialdruck im Vakuumsystem ab. Dies geschieht bis zu einem Druck von 10^{-5} mbar linear. Bei höheren Drücken führen Effekte der Raumladung und Gaskollisionen zu Nichtlinearitäten (siehe Tabelle 2.5). Steigt der Druck noch weiter an, kommt es wegen Spannungsüberschlägen zur Zerstörung des Filaments. Darum ist es ohne Druckstufe auch nicht möglich, höhere Drücke als 10^{-4} mbar zu messen.

Befindet sich vor dem RGA eine Druckstufe (d.h. der RGA und die Vakuumkammer liegen auf unterschiedlichem Druckniveau), kommt es wegen elektronen- und ionenstimulierten Desorptionseffekten zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit.

Beispiel: Es wird eine Vakuumkammer (10^{-2} mbar) über eine Druckstufe mit einem differentiell gepumpten RGA verbunden, dessen Ionisator bei einem Druck von 10^{-6} mbar arbeitet. Dabei desorbiert aufgrund stimulierter Desorption oder Erwärmung 10^{-9} mbar Wasser von den Wänden des RGAs. Dieser Wasserpeak ist nicht mehr von einem 10^{-5} mbar hohen Wasserpeak in der Kammer zu unterscheiden, welcher durch die Druckstufe auf 10^{-9} mbar verringert wurde. Der minimale Partialdruck von Was-

Spezies	Ionisierungsenergie [eV]
H ₂	4,52
FeO	15,7
CO	11,16
N ₂	9,8
H	13,6
Ar	15,7
C	284,2
He	24,6

Tabelle 2.3: typische Ionisierungsenergien [17]

Gas	normiert auf N ₂
H ₂	0,42
He	0,14
CH ₄	1,57
Ne	0,22
N ₂	1,00
CO	1,07
C ₂ H ₄	2,44
NO	1,25
O ₂	1,02
Ar	1,19
CO ₂	1,36
N ₂ O	1,48
Kr	1,81
Xe	2,20
SF ₆	2,42

Tabelle 2.4: Ionisierungswahrscheinlichkeiten von ausgewählten Gasmolekülen [22]

Gas	\bar{l}_p [m mbar]
H ₂	$11,5 \cdot 10^{-5}$
N ₂	$5,9 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$6,5 \cdot 10^{-5}$
He	$17,5 \cdot 10^{-5}$
Ar	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Luft	$6,65 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	$6,8 \cdot 10^{-5}$
CO	$6,0 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.5: mittlere freie Weglänge bei 20°C [29]

serdampf aus der Vakuumkammer, der noch detektiert werden kann, liegt in diesem Beispiel somit bei 10^{-5} mbar.

Dieses Problem kann temporär durch regelmäßiges Ausheizen verringert werden, um es aber auf Dauer zu lösen wurde die geschlossene Ionenquelle erfunden [22].

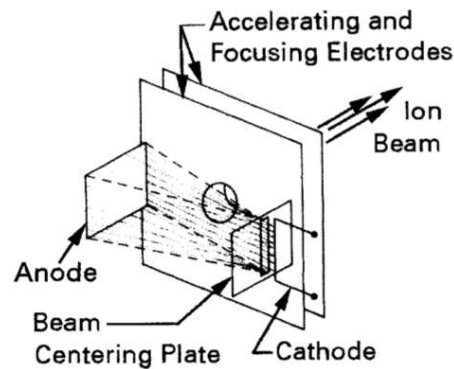


Abbildung 2.13: Schema einer offenen Ionenquelle [22]

Geschlossene Ionenquelle

Wie man in Abbildung 2.14 sehen kann, findet die Ionisierung bei der „Geschlossenen Ionenquelle“ direkt in der Druckstufe statt. Das Gas strömt von der Hochdruckseite durch ein Rohr (die Druckstufe) zum RGA und wird währenddessen durch Elektronenbeschuss ionisiert. Der Vorteil daran ist, dass nur die relativ kleine Wand der Röhre von den Elektronen zur Desorption angeregt wird. Nachteilig daran,, ist die geringere Ionisierungsausbeute, da nur ein Bruchteil der vom Filament generierten Elektronen durch das Loch im Rohr treffen und zur Ionisierung zur Verfügung stehen. Einsatz findet die „Geschlossenen Ionenquelle“ hauptsächlich dann, wenn Drücke über 10^{-4} mbar gemessen werden sollen. Der große Nachteil ist der um zwei Größenordnungen höhere minimal detektierbare Partialdruck (10^{-12} mbar) im Vergleich zur „Offenen Ionenquelle“ (10^{-14} mbar) [13].

2.4.2 Massenfilter

Es gibt zahlreiche Arten der Massenselektion, wie Sektorfeld-, Quadrupol-, Ionenfallen-, Penningfallen- und Flugzeitmassenspektrometer. Hinsichtlich ihrer Bedeutung für RGAs werden aber nur die beiden dabei am häufigsten eingesetzten Massenfilter besprochen.

Sektorfeld - Massenspektrometer

Um die Ionen mit verschiedenen M/z aufzutrennen, werden sie zuerst, mittels eines Potentials, zu einem senkrecht auf die Bewegungsrichtung stehenden Magnetfeld hin

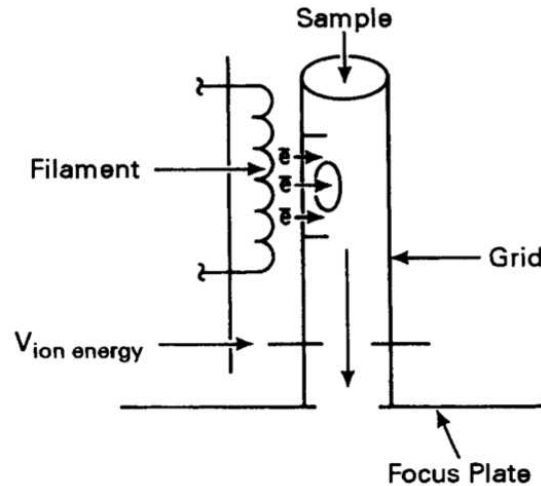


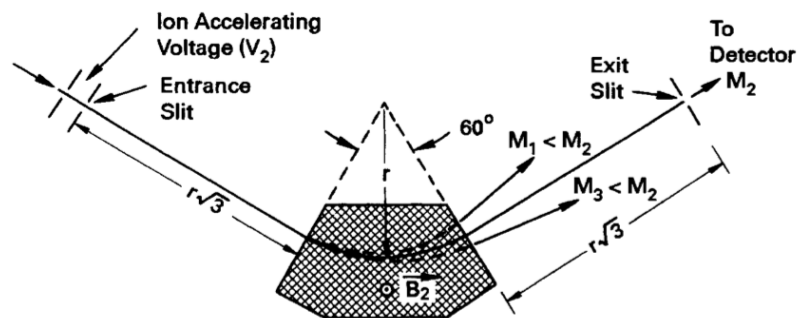
Abbildung 2.14: Schema einer geschlossenen Ionenquelle [22]

beschleunigt. In diesem Magnetfeld werden die Ionen abhängig von ihrem M/z abgelenkt und nur die gewünschten Ionen treffen auf den Detektor (siehe Abbildung 2.15). Welches Ion mit einem definierten M/z durch den Filter kommen soll, wird entweder durch Verändern der magnetischen Feldstärke oder der Beschleunigungsspannung laut Gleichung 2.10 eingestellt [29].

$$r = \frac{1,44 \cdot 10^{-4}}{B} \left(\frac{MV_a}{z} \right) \quad (2.10)$$

- r Radius [mm]
- B magnetische Feldstärke [T]
- V_a Beschleunigungsspannung [V]
- z Ladungszahl
- M Atommasse [amu]

Um Kosten zu sparen, wird bei RGAs meist nur die Beschleunigungsspannung verändert, während die magnetische Feldstärke konstant bleibt.

Abbildung 2.15: Magnetischer Sektormassenfilter mit 60° [22]

Quadrupol-Massenfilter

Der Quadrupol-Massenfilter ist ein elektrodynamischer Quadrupol, der durch Kombination von DC- und HF-Spannungen arbeitet. Idealerweise besteht er aus vier Stäben mit hyperbolischem Querschnitt, welche aber oft aus Kostengründen durch Stäbe mit rundem Querschnitt ersetzt werden, ohne die Eigenschaften des Massenfilters stark zu beeinträchtigen. Abbildung 2.16 zeigt eine schematische Darstellung eines Quadrupols. Die beiden Elektroden an denen die positive Gleichspannung anliegt, erzeugen einen Potentialtopf (Potential ist Null) in der Nähe der Symmetrieachsen. Hier können sich positive Ionen stabil bewegen. Das Überlagern mit einer HF-Spannung führt dazu, dass leichte Ionen (geringes M/z) zu oszillieren beginnen und sich an den Elektroden entladen. Auf schwere Ionen hat die HF-Spannung keinen Einfluss, sie können den Massenfilter ungehindert passieren. Die beiden positiven Elektroden bilden somit in x-Richtung einen Hochpassfilter.

Die beiden Elektroden, an denen ein negatives Potential anliegt, bilden für positive Ionen eine Potentialwand, in der sich positive Ionen nicht stabil fortbewegen können. Die überlagerte HF-Spannung wandelt diese Potentialwand in kurzen Perioden in ein Potentialtal um, in dem die Ionen stabil sind. Da die Hochspannung aber nur auf leichte Ionen Einfluss hat, können sich diese stabil durch den Massenfilter bewegen, wogegen schwere Ionen in y-Richtung abgelenkt werden. Die beiden negativen Elektroden bilden einen Tiefpassfilter.

Werden jetzt die vier Elektroden in Kombination eingesetzt, so kann man damit einen Bandpassfilter realisieren, welcher nur Ionen mit einem bestimmten M/z durchlässt. Die Genauigkeit des Filters hängt von der exakten Geometrie und Gleichförmigkeit der Elektroden, von der Stabilität der elektrischen Spannungen, der Eintrittsgeschwindigkeit und dem Eintrittswinkel der Ionen ab. Durch lineares Verändern der DC- und HF-Spannungen wird der gewünschte Massenbereich durchgescannt. Für die korrekte Funktion des Quadrupolfilters wird ein Vakuum vorausgesetzt. Bis zu einem Druck von 10^{-4} mbar arbeitet er linear, bei Drücken darüber, wird die Funktionsweise durch Zusammenstöße der Ionen mit neutralen Gasmolekülen beschränkt [22][29].

2.4.3 Detektoren

Am Ende des Massenfilters befindet sich der Detektor, der den Strom der eintreffenden Ionen misst. Der Zusammenhang zwischen dem resultierenden Ionenstrom und dem Partialdruck des Moleküls mit der Masse n ist laut Gleichung 2.11 gegeben.

$$i_n = S_n P_n \quad (2.11)$$

- i_n Ionenstrom der Masse n
- S_n Empfindlichkeit des Ionisators und des Massenfilters auf die Masse n
- P_n Partialdruck des Moleküls mit der Masse n

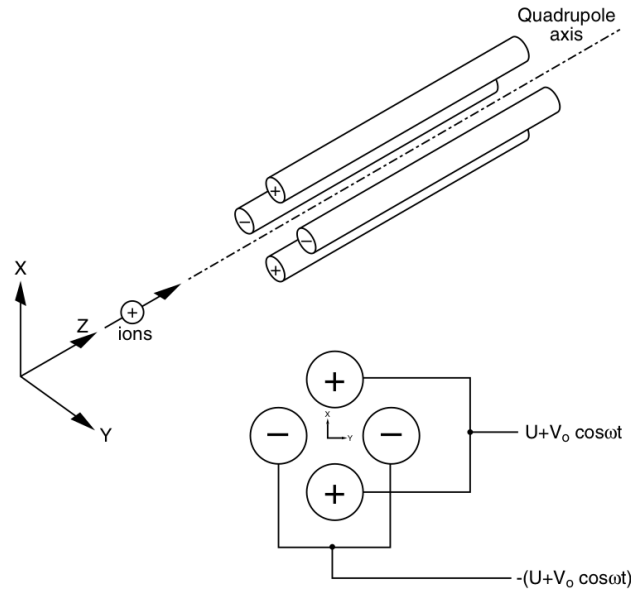


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Quadrupols [13]

Typische Empfindlichkeiten liegen für Stickstoff bei $5 \cdot 10^{-4}$ A/mbar bis $2 \cdot 10^{-3}$ A/mbar. Zur Detektion werden verschiedene Messprinzipien angewandt.

a) Faraday-Cup

Das Messprinzip des Faraday-Cups (siehe Abbildung 2.17) beruht auf der Detektion von Ladung. Der Faraday-Cup besteht aus einem Metallzylinder mit einer kleinen Öffnung und ist über einen Widerstand mit Masse verbunden. Die Ionen erreichen den Detektor und werden dort beim Kontakt mit der Metallwand durch Elektronenaustausch neutralisiert. Der Elektronenstrom, der zum Neutralisieren der geladenen Ionen benötigt wird, führt zu einem Stromfluss im Widerstand, welcher dem eintreffenden Ionenstrom entspricht. Da jedes freigesetzte Sekundärelektron, das den Detektor verlässt, ebenfalls fälschlicherweise als ein eintreffendes Ion registriert wird, müssen Sekundärelektronen möglichst am Austreten gehindert werden, da dies sonst zu Fehlern im Ionenstrom führen würde. Die auftretenden Ströme werden mit abnehmendem Partialdruck immer kleiner, daher finden Faraday-Cups nur bei Drücken von bis zu 10^{-9} mbar Verwendung. Die Empfindlichkeitsgrenzen von Amperemetern lassen darunter keine genauen Messungen mehr zu. Sollen geringere Partialdrücke gemessen werden, muss ein Elektronenmultiplizierer verwendet werden. Die großen Vorteile des Faraday-Cups liegt in der Stabilität und im großen dynamischen Messbereich. Außerdem ist die Effizienz des Detektors unabhängig von der Atommasse und so für alle Ionen gleich [6].

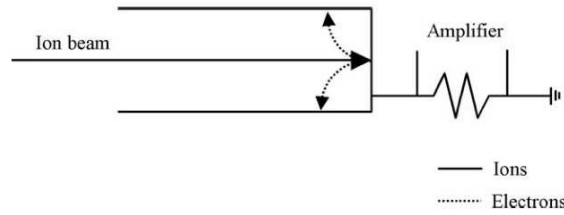


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung eines Faraday-Cups [6]

b) Diskreter Dynoden-Elektronenmultiplizierer

Das Messprinzip des diskreten Dynoden-Elektronenmultiplizierers beruht auf der Erzeugung von Sekundärelektronen, was zu einer Signalverstärkung führt. Eine Dynode ist eine besondere Art von Elektrode, welche auftreffende Elektronen oder Ionen durch Sekundärelektronenemission vervielfacht. Abbildung 2.18 zeigt einen diskreten Dynoden-Elektronenmultiplizierer mit integriertem Faraday-Cup. Soll der Faraday-Cup verwendet werden, wird die erste Dynode auf Masse gelegt, wenn aber der Elektronenmultiplizierer in Betrieb ist, wird der Faraday-Cup auf Masse gelegt und der Ionenstrom trifft auf die erste Dynode. Dadurch werden Sekundärelektronen erzeugt, welche wiederum auf die zweite Dynode treffen. Diese generieren ebenfalls Sekundärelektronen und der Vorgang setzt sich solange fort, bis die Elektronen die gesamte Dynodenkaskade durchlaufen haben und an der Anode angelangt sind. Die Gesamtverstärkung der Dynodenkaskade berechnet sich dann laut Gleichung 2.12.

$$G = G_1 G_2^{n_{dyn}} \quad (2.12)$$

G_1	Anzahl der, durch Ionen von der ersten Dynode erzeugten Sekundärelektronen
G_2	Anzahl der pro eintreffendem Elektron erzeugten Sekundärelektronen
n_{dyn}	Anzahl der Dynodenstufen

Die Werte für G_1 und G_2 hängen dabei vom verwendeten Dynodenmaterial ab. Typischerweise kommt dafür eine Cu/Be-Legierung zum Einsatz, mit welcher Verstärkungen von bis zu 10^6 möglich sind.

c) Kontinuierlicher Dynoden-Elektronenmultiplizierer

Der Kanal-Elektronenmultiplizierer besteht aus einer Röhre (siehe Abbildung 2.19) aus $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$. Die eintretenden Ionen treffen auf der Wand auf und setzen Sekundärelektronen frei. Da über dieser Röhre eine Hochspannung von 2 kV anliegt (Kathode am Anfang der Röhre und Anode am Ende), werden diese Sekundärelektronen weiter beschleunigt und generieren auf ihrem Weg zur Anode weitere Elektronen. Im Gegensatz zur Cu/Be-Legierung wird die Lebensdauer des Kanalelektronenmultiplizierers nicht verringert, wenn er der Atmosphäre ausgesetzt ist.

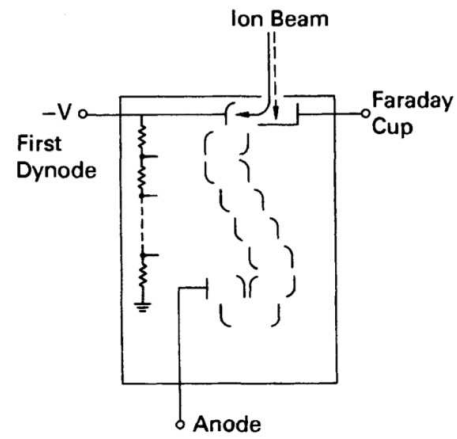


Abbildung 2.18: Skizze eines diskreten Dynoden Elektronenmultiplizierers mit Faraday-Cup [22]

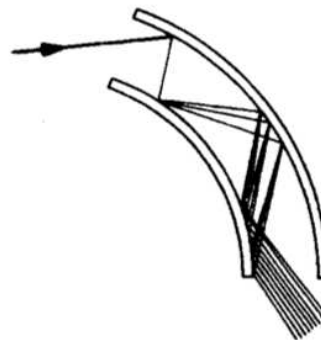


Abbildung 2.19: Kanalelektronenmultiplizierer [22]

Wie beschrieben, geben Massenspektrometer für jede Atommasse die Anzahl der eintreffenden Ionen an. Welche Bedeutung hat das nun für die Auswertung dieser Spektren?

2.5 Auswertung von RGA-Spektren

Um Massenspektren analysieren zu können, ist es wichtig, zu verstehen, in welche Fragmente sich Moleküle durch den Elektronenbeschuss des Ionisators zerlegen können. Grundsätzlich können auch Datenbanken [21] zum Entschlüsseln von Massenspektren verwendet werden, aber die gelieferten Ergebnisse müssen auf Richtigkeit überprüft werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Spektren in den Datenbanken immer mit bestimmten Elektronenenergien des Ionisators (meist 70 eV), bestimmten Filamenttemperaturen (150 - 250 °C) und bestimmtem Druck (10^{-6} mbar) gemessen wurden. Ein Arbeiten mit den Datenbanken ist also nur möglich, wenn das zu analysierende Spektrum unter gleichen Bedingungen gemessen wurde. Ein Massenspektrum enthält immer einen Molekülpeak mit der Masse des Moleküls (teilweise ist dieser so schwach, dass er im Rauschen verschwindet) und Peaks, welche durch Molekülteile (Fragmente) erzeugt werden. Dieses Kapitel fasst grundlegende Konzepte und wichtige Regeln, welche zum Auswerten von Massenspektren nötig sind, zusammen.

2.5.1 Fragmentierungsmuster

Nimmt man den Molekülpeak und sämtliche durch Ionisierung erzeugte Nebenpeaks, so erhält man das Fragmentierungsmuster eines Moleküls. Dieses Muster ist von der Ionisierungsenergie abhängig und liefert den charakteristischen Fingerabdruck eines Moleküls [19]. Genau diese charakteristischen Fingerabdrücke sind es, die in Massenspektrometerdatenbanken hinterlegt sind und die als Analysehilfe benutzt werden können.

Das Fragmentierungsmuster ist das Ergebnis folgender Effekte:

a) Abspaltung

Durch den Elektronenstrahlbeschuss bei der Ionisierung, kann es zur Zerlegung des Moleküls kommen. So wird z.B. Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) durch den Ionisator in CO, Fe, FeC, FeO, FeCO, $\text{Fe}(\text{CO})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4$ zerlegt.

b) Isotopenverhältnisse

Zahlreiche chemischen Elemente kommen mit verschiedenen Kernmassen vor, welche als Isotope bezeichnet werden. Bei einem Isotop handelt es sich um Atome eines Elements mit variierender Anzahl von Neutronen. So hat z.B. Kohlenstoff normalerweise die Massenzahl 12 (jeweils 6 Protonen und 6 Neutronen im Kern), mit 1,1%iger Wahrscheinlichkeit besitzt Kohlenstoff aber die Massenzahl 13 (7 Neutronen anstatt von 6

Neutronen im Kern). Wie der Kohlenstoff verfügen die meisten Elemente des Periodensystems über ein oder mehrere Isotope (siehe Tabelle 2.6), welche noch in radioaktive und stabile Isotope unterteilt werden können. Alle Isotope eines Elements haben, bis auf die Atommasse, dieselben chemischen Eigenschaften.

Element	Vorkommen in %
^1H	100
^{19}F	100
^{12}C	100
^{13}C	1,1
^{14}N	100
^{15}N	32,5
^{16}O	100
^{18}O	0,2
^{28}Si	100
^{29}Si	5,1
^{30}Si	3,4

Tabelle 2.6: Isotopenverteilung wichtiger Elemente (jeweils auf das am meisten vorkommende Isotop normiert) [15]

Findet man in einem Massenspektrum die für ein Element charakteristische Isotopenverteilung, kann dadurch auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Moleküls geschlossen werden. Zum Identifizieren von organischen Molekülen kann das Isotop ^{13}C verwendet werden. Da man weiß, dass dieses mit einer Wahrscheinlichkeit von 1,1% vorkommt, kann auf die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome im Molekül hochgerechnet werden.

Existieren z.B. im Massenspektrum eines organischen Moleküls zwei Massenlinien, welche sich durch 1 amu unterscheiden, so kann man annehmen das der Peak bei $m + 1$ von ^{13}C generiert wurde und im Peak bei m ^{12}C vorhanden ist. Jetzt kann man die Intensität von $m + 1$ durch die von m dividieren. Dieses Verhältnis dividiert man noch durch die Isotopenwahrscheinlichkeit (1,1%) und erhält die Anzahl der Kohlenstoffatome im Peak m [15].

c) Mehrfachionisierung

Es kann vorkommen, dass Moleküle beim Ionisieren mehrfachionisiert werden. Bei einer Doppelionisierung halbiert sich z.B. das M/z im Vergleich zur Einfachionisierung. So hat das doppeltionisierte CO-Molekül ein M/z von 14 anstatt der 28 bei Einfachionisierung (siehe Abbildung 2.20).

2.5.2 Herausforderungen beim Entschlüsseln von Spektren

Ein großes Problem bei der Interpretation von Massenspektren ist, dass sich meistens mehrere der erwähnten Effekte überlagern. Dadurch ist es nicht mehr einfach zu be-

stimmt, ob z.B ein Massenpeak bei 28 amu von einem CO-Molekül oder von einem N₂-Molekül stammt. In Abbildung 2.20 sieht man das Fragmentierungsmuster von CO. Hier kann man erkennen, wie viele zusätzliche Peaks durch obige Effekte entstehen.

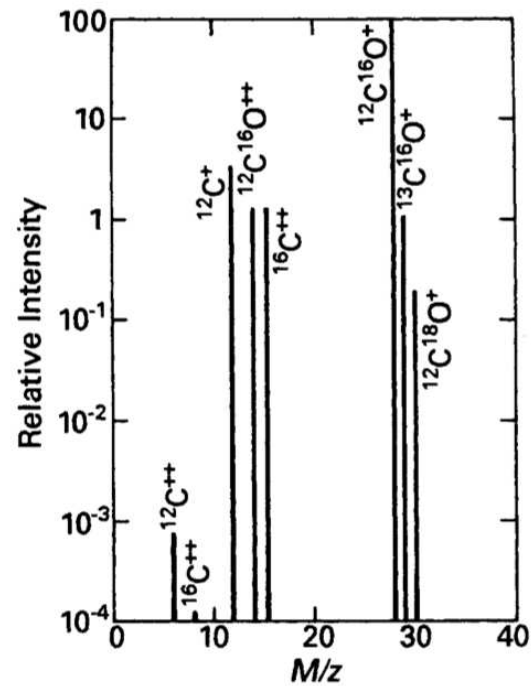


Abbildung 2.20: Massenspektrum von CO [22]

Noch komplizierter wird die Auswertung, wenn nicht im Ultrahochvakuum gearbeitet wird und sich die Massenspektrometerpeaks des Restgases mit denen der zu untersuchenden Moleküle überlagern.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die genauen Anforderungen an das Vakuumsystem angeführt und anschließend die dazu notwendigen Geräte vorgestellt. Zusätzlich wird der Ablauf einer typischen RGA-Messung sowie einer typischen TPD-Messung beschrieben. Da die elektronenstrahlunterstützten Abscheidungen mit Hilfe des REM LEO 1530VP durchgeführt wurden, war es zweckmäßig auch das Restgasanalyzesystem direkt dort anzubauen.

3.1 REM LEO 1530VP

Beim LEO 1530VP handelt es sich um ein gasdruckvariables REM, mit dem bis zu Kammerdrücken von 1 mbar gearbeitet werden kann. Nachfolgend werden die Spezifikationen des REM aufgelistet:

- Beschleunigungsspannung: 200 V - 30 kV
- Auflösung: bis zu 3 nm (bei 1 kV), bis zu 1 nm (bei 30 kV)
- Vergrößerung: 20-fach bis 900000-fach
- Probenstrom: 4 pA - 10 nA
- Elektronenquelle: Schottky-Feldemissionskathode
- Saugleistung der Turbopumpe: 480 l/s für H₂

Um mit dem REM Abscheidungen durchführen zu können, ist zusätzlich für die Einbringung des Precursorgases ein Gasinjektionssystem (GIS) nötig, welches nachfolgend beschrieben wird.

3.1.1 Das bestehende Gasinjektionssystem

Ein Teil des verwendeten GIS bestand bereits vor Beginn dieser Diplomarbeit und wurde zum Abscheiden von Fe(CO)₅ erfolgreich eingesetzt. Das System besteht aus einem Spülkreislauf, über welchen die Gaslinie mit Stickstoff gespült werden kann. Die Dosierung des Precursorgases geschieht über ein Feindosierventil mit nachfolgendem kapazitivem Vakuummeter. Das Precursorgas gelangt dann über einen Teflonschlauch und eine Glaskapillare im Inneren der Vakuumkammer direkt an die Stelle des Substrats, auf die der Elektronenstrahl einwirkt.

3.1.2 Neue Gasinjektionssystemlinie

Das bestehende GIS wurde um eine neue Gaszufuhr erweitert. Um den Precursorwechsel zu beschleunigen, wurden Kleinflansch-Kupplungen verwendet, da sich diese, anders als Klemmschraubverbinder, beliebig oft öffnen und schließen lassen, ohne ihre Dichtheit zu verlieren. Das Besondere an dieser Gaszufuhr ist, dass es damit möglich ist, Gasdrücke in einem bekannten Volumen einzustellen, bevor das Gas in das Vakuumsystem des Elektronenmikroskops eingelassen wird. Dazu wird ein Vakuummeter, welches nach dem kapazitiven Messprinzip (siehe Abschnitt 2.3.1) arbeitet, verwendet. Im Inneren des Elektronenstrahlmikroskops führt ein Teflonschlauch das Gas an eine Kanüle, welche mit Hilfe eines Manipulators unter die Elektronenstrahlsäule gefahren werden kann, so dass das Precursorgas direkt im Wirkungsbereich des Elektronenstrahls eingelassen werden kann.

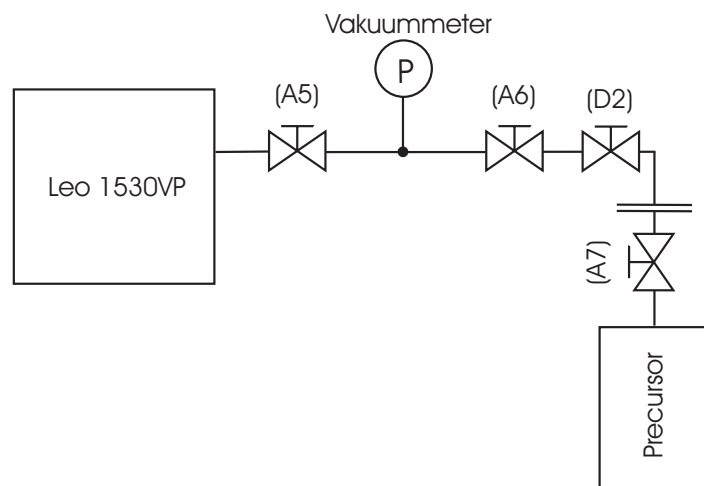


Abbildung 3.1: Erweiterte GIS-Linie

3.1.3 Heztische für Rasterelektronenstrahlmikroskope

Da, wie bereits in Abschnitt 2.2 gezeigt, die Adsorption und Desorption von der Temperatur abhängen, wurde für die Untersuchung der Restgasveränderungen durch Erwärmen des Substrates, Heizmodule, welche direkt im REM eingesetzt werden können, verwendet.

Heizmodul bis 300 °C

Das Heizmodul von der Firma Kamrath & Weiss (siehe Abbildung 3.2) wird anstelle des Standardprobenhalters auf der Stage des Elektronenstrahlmikroskops montiert. Damit können Proben mit einer Abmessung bis zu 20 x 20 mm von Raumtemperatur bis auf 300 °C aufgeheizt werden. Die Ansteuerung des Heizmodules erfolgt über ein externes Steuergerät, welches auch ein Messen der aktuellen Heizmodultem-

peratur ermöglicht. Dieser kommerzieller Heiztisch unterliegt jedoch folgenden Einschränkungen:

- Da das Heizmodul höher, als der Standardprobenhalter ist, kann er bei hohen Proben nicht verwendet werden.
- Es wurde festgestellt, dass es beim Aufheizen dieses Heiztisches zur Desorption von Kohlenwasserstoffen kommt, welche das Vakuum verunreinigen (siehe Abschnitt 4.8).



Abbildung 3.2: Heizstage von Kammrath & Weiss

Miniatur-Heiztisch bis 300 °C

Aufgrund der Einschränkungen des kommerziellen Heiztisches wurde ein Miniatur-Heiztisch entwickelt (siehe Abbildung 3.3).

Es handelt sich dabei um einen Probenhalter mit eingebautem Keramikheizelement und Thermoelement zur Temperaturmessung. Zur Ansteuerung musste eine leistungsgeregelte Gleichspannungsquelle verwendet werden, da ein Wechselspannungsnetzteil die Bildgebung des Elektronenstrahlmikroskops stören würde. Die Temperatursteuerung wird dabei manuell durch Verändern des Heizstromes vorgenommen. Dabei wird eine Temperaturrampe von 4 °C/min und eine Maximaltemperatur von 300 °C erreicht. Wie die Experimente in Abschnitt 4.8 zeigen, ist dieser Heiztisch viel vakuumtauglicher als der zuvor beschriebene. Wie mit dem RGA nachgewiesen, kommt es während des Aufheizvorganges zu keiner merklichen Verschlechterung des Vakuums.

3.1.4 Anforderungen an das Messsystem

Gefordert war ein System, welches das Mitmessen von Precursorfragmenten und Restgasen während eines Abscheidvorganges ermöglicht. Als Precursor wird Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) verwendet. Dadurch ergeben sich folgende Anforderungen an das System:

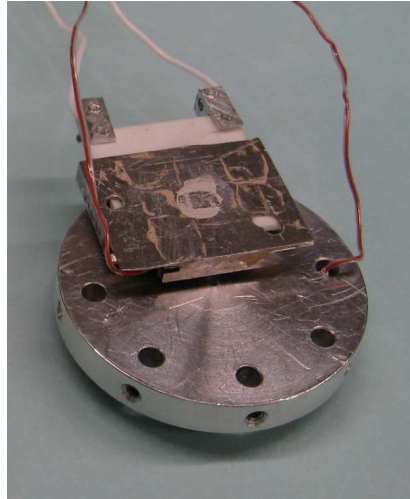


Abbildung 3.3: Heizstage der TU-Wien

- aufgrund der Precursormasse von 196 amu, muss der RGA einen Massenbereich größer 196 amu aufweisen
- möglichst hohe Empfindlichkeit
- Kammerdrücke größer 10^{-4} mbar müssen messbar sein
- TPD-Messungen müssen durchgeführt werden können
- keine Beeinträchtigung des Elektronenstrahlmikroskops durch den RGA-Anbau

3.2 RGA300

Zum Aufbau des Messsystems musste ein RGA, der obige Anforderungen erfüllt, beschafft werden. Die Wahl ist dabei auf den RGA300 von SRS (siehe Abbildung 3.4) gefallen, da er einerseits den benötigten Massenbereich und eine hohe Auflösung besitzt und andererseits geometrisch kompakt genug ist, um ihn direkt am Elektronenstrahlmikroskop anflanschen zu können. Dies ist nötig, um den Weg von der Kammer zum RGA möglichst kurz halten zu können.

Beim RGA300 handelt es sich um einen Restgasanalysator mit Quadrupolmassenfilter und „Offener Ionenquelle“. Als Detektor kann zwischen einem Faraday-Cup und einem Kanal-Elektronmultiplizierer gewählt werden. Durch den Elektronenmultiplizierer sind Partialdrücke bis hin zu 10^{-14} mbar messbar. Zusätzlich ist ein Ionenzähler vorhanden, mit dem die Anzahl der am Detektor eintreffenden Ionen gezählt werden kann. Die technischen Daten werden in Tabelle 3.1 aufgeführt.

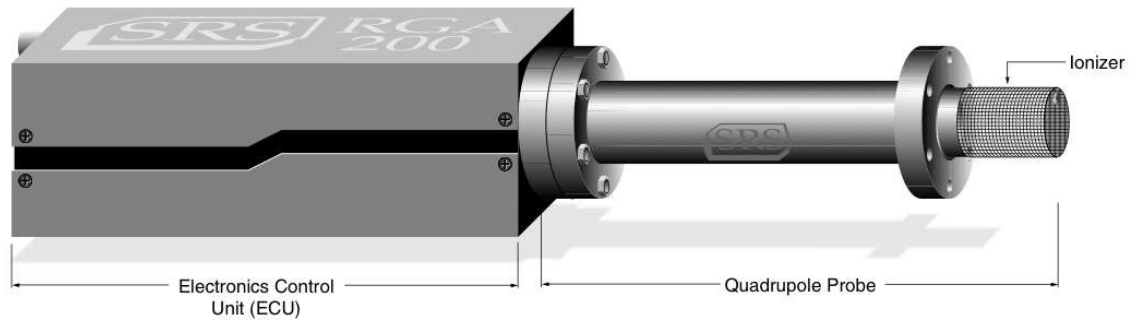


Abbildung 3.4: Restgasanalysator RGA300 von SRS [13]

Massenbereich	1 – 300 amu
Massenfiltertyp	Quadrupol
Detektortyp	Faraday-Cup (FC) Elektronenmultiplizierer (CDEM)
Auflösung	< 0,5 amu
Empfindlichkeit ($A/Torr$)	$2 \cdot 10^{-4}$ (FC) < 200 (CDEM)
Minimal detektierbarer Partialdruck	$5 \cdot 10^{-11}$ Torr (FC) $5 \cdot 10^{-14}$ Torr (CDEM)
Arbeitsdruckbereich	max 10^{-4} Torr bis UHV (FC) max 10^{-6} Torr bis UHV (CDEM)
max. Ausheiztemperatur	300 °C
Elektronenenergie	25 bis 105 eV einstellbar

Tabelle 3.1: Technische Daten des RGA300

3.2.1 RGA-Software

Die Bedienung des RGAs geschieht vollständig über die dazugehörige Steuersoftware (siehe Abbildung 3.5). Verwendet wurde die Version 3.101.

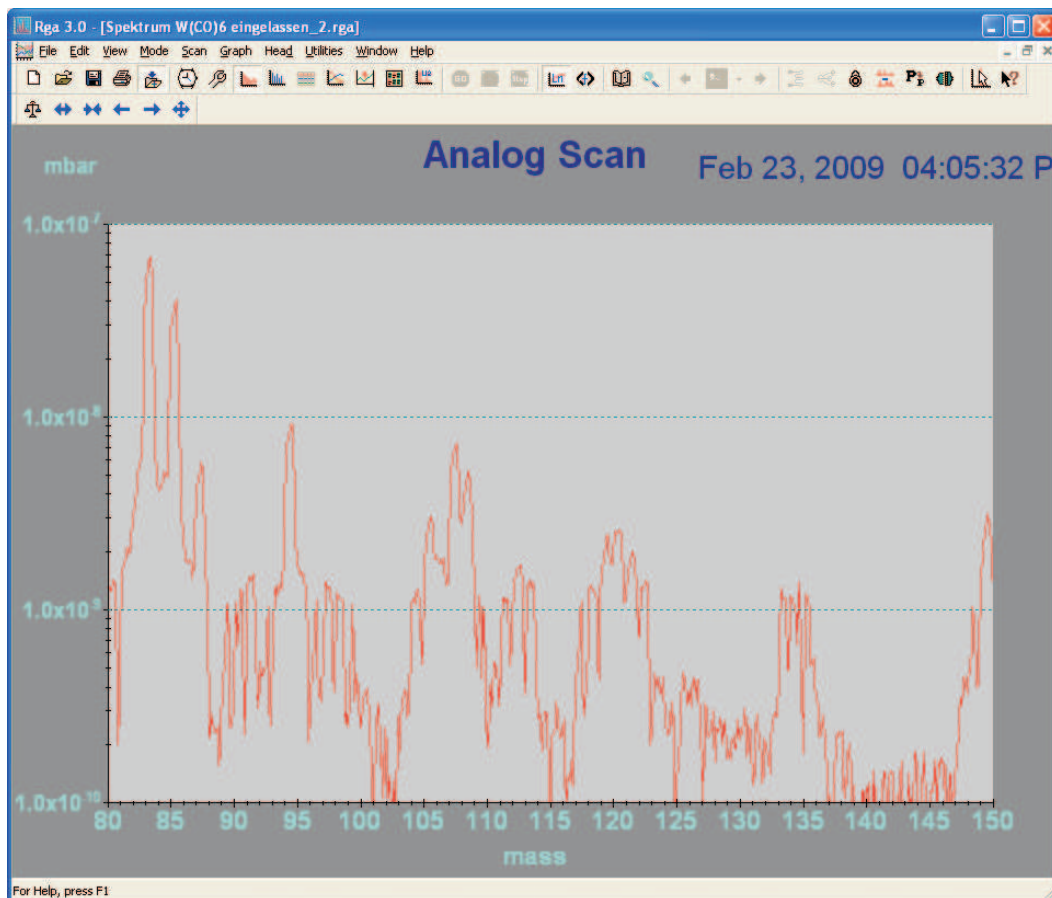


Abbildung 3.5: RGA-Bedienoberfläche mit geöffnetem Analogscan

Mit Hilfe dieser Software ist es möglich, den RGA schnell und einfach auf die jeweilige Messaufgabe einzustellen. Folgende Anzeigemodi stehen dabei zur Verfügung:

- Analogscan: Dies ist der Modus, der das Analogspektrum eines Scans anzeigt. Auf der x-Achse werden Atommassen und auf der y-Achse der für jede Masse gemessene Ionenstrom aufgetragen.
- Histogram: In diesem Modus misst der RGA sieben mal pro Atommasse und zeichnet den größten Wert als Balken bei der entsprechenden Masse ein.
- Tabelle: In der Tabellendarstellung wird der, für zuvor ausgewählte Atommassen, gemessene Partialdruck numerisch angezeigt. Dabei können auch Schranken eingestellt werden, bei deren Über- oder Unterschreiten Alarm ausgelöst wird.
- P_vs_T Modus: Hiermit können bis zu zehn Gase simultan gemessen werden. Der gemessene Partialdruck wird über die Zeit aufgetragen.

- Lecktest: Dieser Modus wird zum Lecktesten benötigt. Dabei wird der Partialdruck eines Gases (meist Helium) über die Zeit aufgetragen.
- Bibliotheksmodus: Im Bibliotheksmodus kann ein Gas aus der Bibliothek der Software ausgewählt werden. Von diesem Gas wird dann das Spektrum angezeigt.

Die eingestellten RGA Parameter sind im Menü Head unter Head-Parameter zu finden.

3.2.2 RGA-Parameter

Für alle Messungen wurden die vom Hersteller angegebenen Standard-Parameter verwendet:

- Verstärkung des Elektronenmultiplizierers: 1089
- Biasspannung: 1104 V
- Elektronenenergie: 70 eV
- Emissionsstrom: 1 mA
- Fokusspannung: 90 V
- Druckempfindlichkeitsfaktor total: $7,8 \cdot 10^{-6}$ A/Torr
- Druckempfindlichkeitsfaktor partiell: $1,99 \cdot 10^{-6}$ A/Torr

3.2.3 Turbopumpstand

Um den Druck am RGA, und so die Einflüsse von größeren Mengen von Restgasen aus dem RGA-Teil, möglichst gering zu halten, wird der RGA von einem eigenen Turbopumpstand gepumpt. Als Pumpstand für den RGA kommt ein TPS-compact Pumpstand der Firma Varian zur Anwendung. Das kompakte Pumpsystem besteht aus einer ölfreien Vorvakuumpumpe, einer Turbomolekularpumpe für Ultrahochvakuum-Anwendungen und der benötigten Regelung. Damit die abgepumpten, eventuell gesundheitsschädlichen, Precursorgase nicht in die Atemluft gelangen, werden sie durch eine Chemisorb-Filterpatrone gereinigt, welche am Auspuff der Vorvakuumpumpe angeschlossen ist.

Pumprate	60 l/s
Basisdruck	10^{-9} mbar
Ausheiztemperatur	max. 120 °C

Tabelle 3.2: Technische Daten des Turbopumpstandes

3.2.4 RGA-Teil des Vakuumsystems

Der RGA ist über einen CF40-Schieber mit der Vakuumkammer des Elektronenmikroskops verbunden (siehe Abbildung 3.6). Durch den Durchmesser von 40 cm ist die Saugleistung vom RGA zur Kammer groß, und es können geringste Restgasdrücke gemessen werden. Mit Hilfe des UHV-Schiebers kann der RGA-Teil von der Elektronenstrahlvakuumkammer getrennt werden. Das trägt einerseits zum Schutz des Filaments bei (bei riskanten Versuchen kann der RGA abgekoppelt werden), andererseits wird der RGA beim Belüften des Mikroskops nicht mitbelüftet.

Wenn Restgasmessungen bei Kammerdrücke über 10^{-4} mbar durchgeführt werden müssen, ist eine Dosierung mittels Schieber nicht mehr möglich. Für höhere Gasdrücke gibt es einen Bypass, der über ein Dosierventil (D1) zur Vakuumkammer des LEO 1530VP führt. Durch dieses Dosierventil ist es möglich, Drücke bis hin zu Atmosphärendruck so zu dosieren, dass das Gas noch mit dem RGA analysiert werden kann.

Um den Druck im RGA-Teil zu messen, wird ein Penning-Vakuummeter (siehe Abschnitt 2.3.2) verwendet, welches über ein Labviewprogramm ausgelesen wird. Der Turbopumpstand ist mit einem 75 cm langen CF40-Wellschlauch mit dem restlichen System verbunden, damit sich die Vibrationen der Vorvakuumpumpe nicht auf das Rasterelektronenmikroskop übertragen. So soll verhindert werden, dass es beim Mikroskopieren mit hohen Auflösungen zu Störungen im Bild kommt. Durch den Wellenschlauch wird zwar die Saugleistung der Pumpe beeinträchtigt, der Abpumpvorgang dauert entsprechend länger, aber da die Turbopumpe nie abgeschaltet wird, stört dies nicht weiter.

Der Basisdruck des RGA-Teils liegt bei $2 \cdot 10^{-7}$ mbar bei eingeschaltetem Filament des RGAs.

3.2.5 Typischer Ablauf einer RGA-Messung

Folgende Schritte sind nötig, um eine Messung mit dem RGA durchführen zu können:

- Kontrollieren ob der RGA eingeschaltet ist.
- Kontrollieren ob das Filament eingeschaltet ist.
- Detektor wählen. Der Elektronenmultiplizierer (CDEM) darf nur bei Drücken unter 10^{-6} mbar eingesetzt werden.
 1. Messen bei Kammerdrücken kleiner 10^{-4} mbar
 - Schieber (S1) öffnen und Absperrventile (A1, A2) geschlossen lassen.
 2. Messen bei Kammerdrücken größer 10^{-4} mbar
 - Schieber (S1) und Absperrventil (A2) geschlossen lassen. Absperrventil (A1) öffnen.

- Dosierventil (D1) soweit öffnen, dass sich ein Druck von max. 10^{-4} mbar am RGA einstellt.

- RGA-Messung über die RGA-Software starten.

3.3 TPD-Teil des Vakuumsystems

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde ein Vakuumsystem (siehe Abbildung 3.6) zur Durchführung von TPD-Experimenten (siehe Abschnitt 2.2) realisiert. Hauptbestandteil ist der Rohrofen und der Behälter für das Adsorbens. Aus diesem Behälter soll es durch Erwärmung des Adsorbens mittels Rohrofen zur Desorption vom Adsorbens kommen. Als Adsorbens wird ein SiO_2 -Granulat verwendet, welches sich besonders gut für die TPD eignet, da es eine Oberfläche von ca. 550 m^2 pro Gramm aufweist. Zusätzlich kann der TPD-Teil vom Bypass mittels Absperrventil (A2) getrennt werden, um RGA-Messungen nicht zu stören. In folgendem Abschnitt werden die technischen Details des Rohrofen behandelt.

3.3.1 Rohrofen LOSA

Für die Durchführung der TPD-Experimente wird ein kompakter Ofen mit einer Heizrate $> 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ und einer maximal Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt. Die Wahl fiel dabei auf den Rohrofen Typ LOSA der Firma HTM-Reetz.

Dieser besitzt einen integrierten Temperaturregler und wird mit Hilfe eines Computers über eine serielle Schnittstelle angesteuert. Als Heizleiter wird ein CrFeAl-Draht verwendet, welcher um ein Keramikrohr mit 40 mm Durchmesser und 180 mm Länge gewickelt ist. Die dabei tatsächlich bewickelte Länge beträgt 160 mm. Es sind Temperaturrampen bis zu $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ und Temperaturen von max. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich, was für den Einsatz bei TPD-Experimenten mehr als ausreichend ist, weil der Siedepunkt der zu untersuchenden metallorganischen Verbindungen weit darunter liegt (z.B. Siedepunkt von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei $103 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]).

3.3.2 Typischer Ablauf eines TPD-Experiments

Nachfolgend werden die Schritte die zur Durchführung eines TPD-Experiments benötigt werden beschrieben:

1. Kontrollierte Adsorption

- Absperrventile (A1, A2, A3, A4) und Dosierventil (D1) schließen.
- Adsorbens in Glasküvette einwiegen und an der TPD montieren.
- Adsorbens mit Rohrofen auf $340 \text{ }^\circ\text{C}$ aufheizen (damit das Wasser von der Oberfläche entfernt wird) und die desorbierten Gase über die Vorvakuum-pumpe abpumpen (A3 öffnen).

- Ofen ausschalten und Adsorbens auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Precursor in den TPD-Teil zudosieren (A4 öffnen) und die gewünschte Zeit adsorbieren lassen.
- Precursorbehälter (A4) wieder schließen und mit der Vorvakuum Pumpe die gasförmigen Precursormoleküle abpumpen (A3 öffnen).
- Absperrventile (A2, A1) vorsichtig öffnen und den TPD-Teil über das Elektronenstrahlmikroskop evakuieren lassen. Das Evakuieren über die Turbopumpe des RGAs funktioniert nicht, da das Dosierventil (D1) die Saugleistung zu stark begrenzt.

2. Die Oberfläche ist jetzt mit Molekülen bedeckt und die Desorption kann beginnen

- UHV-Schieber (S1) öffnen.
- RGA-Messung starten und Rohrofen aufheizen.

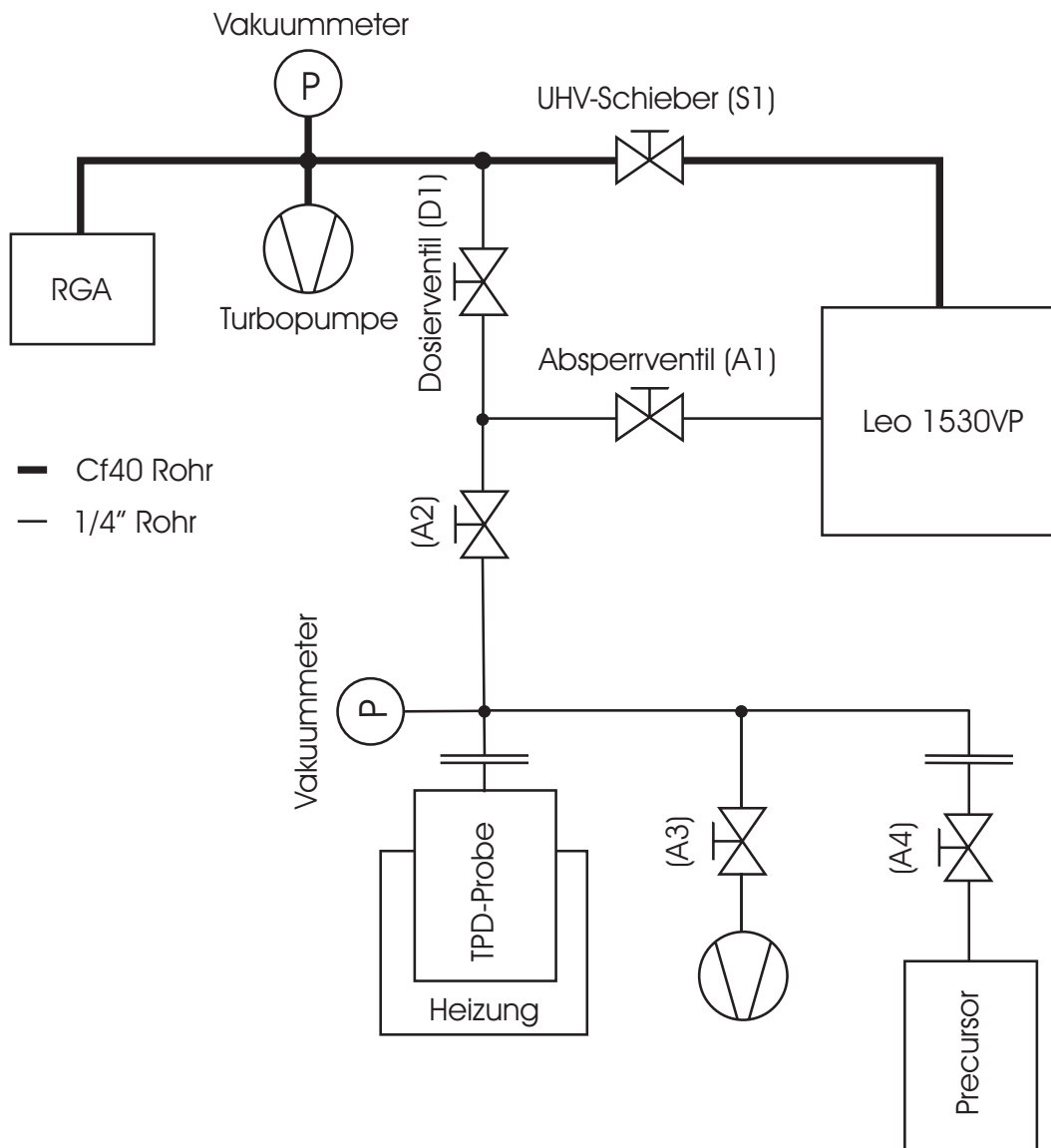


Abbildung 3.6: Plan des kompletten Vakuumsystems. Die TPD-Komponente wurde im Zuge dieser Diplomarbeit realisiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente ausführlich dokumentiert und deren mögliche Bedeutung diskutiert. Zu Beginn wird ermittelt, für welche Messungen und mit welcher Genauigkeit der verwendete RGA eingesetzt werden kann. Anschließend wird der Einfluss des Ausheizens eines Vakuumsystems auf die Restgaszusammensetzung untersucht. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zu Fragmentierungsmuster und Ionisierungswahrscheinlichkeit von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Weiters wird eine Evakuierungskurve von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ untersucht und diskutiert. Abschließend wird die Bindungsenergie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf SiO_2 Oberflächen, die mit Hilfe von TPD-Experimenten gemessen wurde, ermittelt.

4.1 Reproduzierbarkeit der RGA-Messungen

Dieser Aufbau wurde erstmals zur Restgasanalyse in einer Elektronenmikroskopvakuumkammer verwendet. Da es daher noch keinerlei praktische Erfahrungen mit dem verwendeten RGA300 gab, stellte sich die Frage, welche Reproduzierbarkeit (Standardabweichung) die von diesem Gerät gemessenen Ergebnisse besitzen. Dies ist wichtig, damit bei der späteren Interpretation der Massenspektren diese Abweichungen berücksichtigt werden können.

Um die Standardabweichung zu bestimmen, wurde der RGA-Detektor zuerst über die RGA-Software kalibriert. Anschließend wurde das Restgasspektrum des RGA-Teils ohne Verbindung zur Probenkammer des Elektronenstrahlmikroskops (Schieber S1 und Dosierventil D1 geschlossen) mehrmals hintereinander gemessen und für ausgewählte Massen ausgewertet. Die dabei gemessenen Standardabweichungen zeigt Tabelle 4.1.

Masse	Standardabweichung [%]
1	0,56
2	0,66
17	0,53
18	0,31
28	0,32
32	0,8

Tabelle 4.1: Reproduzierbarkeit der RGA-Messergebnisse

Bei allen nachfolgenden Auswertungen wird der Einfachheit halber von einer Standardabweichung von 1% konstant über den gesamten Massenbereich ausgegangen.

Wichtig dabei ist, dass der Detektor des RGAs regelmäßig kalibriert werden muss, damit diese Reproduzierbarkeit weiterhin gewährleistet ist.

Da die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nun bekannt ist, konnten im nächsten Abschnitt die Restgaskomponenten eines Vakuumsystems untersucht werden.

4.2 Typische Restgasverteilungen

Um bei späteren Experimenten mit absichtlich zudosierten Precursorgasen auf die Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte schließen zu können, ist es wichtig, die Restgaskomponenten, die beim Basisdruck im Vakuumsystem vorkommen, zu kennen. Da der Anteil der Restgaskomponenten vom Basisdruck abhängt, wurde die Restgasmessung einmal beim Basisdruck der RGA-Kammer ($1,1 \cdot 10^{-7}$ mbar) und einmal beim Basisdruck der Elektronenstrahlvakuumkammer ($2 \cdot 10^{-6}$ mbar) gemessen. Im nachfolgenden Abschnitt werden diese Messergebnisse vorgestellt und diskutiert.

4.2.1 Restgas im RGA

Um die Restgase in einem besonders reinen Vakuumsystem analysieren zu können, wurde die RGA-Kammer von der Vakuumkammer des Elektronenstrahlmikroskops durch den Schieber S1 abgetrennt. Der dadurch erreichbare Basisdruck in der RGA-Kammer lag bei $1,1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Das dabei aufgenommene Massenspektrum zeigt Abbildung 4.1.

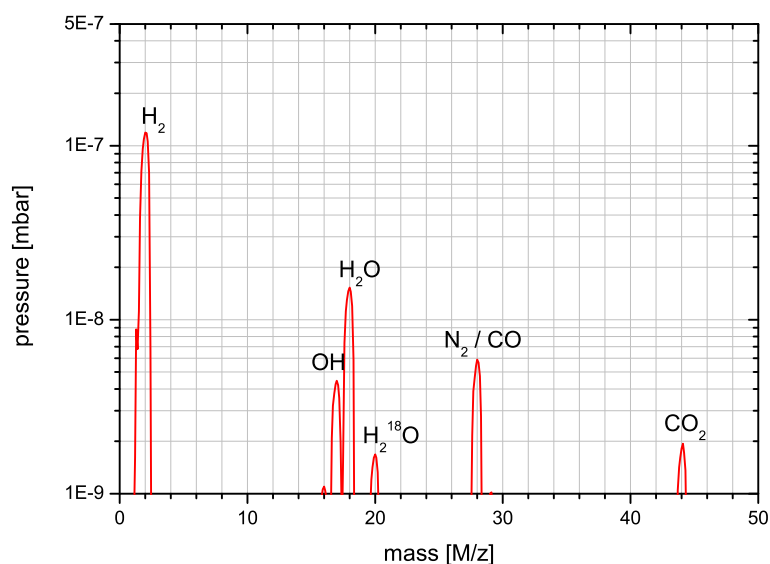


Abbildung 4.1: Restgas im RGA (Originalspektrum)

Wie erwartet besitzt H_2 den größten Anteil am Restgas und bestimmt somit haupt-

sächlich den Basisdruck. Der Grund dafür liegt an der schlechten Pumpbarkeit von Wasserstoff durch die Turbopumpe. Ein weiteres dominantes Restgas ist Wasser, welches beim Belüften an den Wänden des Vakuumsystems adsorbiert und beim erneuten Abpumpen nur sehr langsam wieder desorbiert und abgepumpt werden kann. Wie später gezeigt wird (siehe Abschnitt 4.3), kann durch regelmäßiges Ausheizen der Wasseranteil im Restgas minimiert werden. Der Anteil von Kohlenmonoxid am Restgas wird durch die elektronenstimulierte Desorption vom Filament des RGAs hervorgerufen (siehe Abschnitt 2.3.2).

Durch dieses Experiment, ist die Restgaszusammensetzung eines Vakuumsystems mit einem Basisdruck von $1,1 \cdot 10^{-7}$ mbar bekannt. Nun soll ermittelt werden wie die Zusammensetzung bei höheren Basisdrücken aussieht. Nachfolgendes Experiment gibt Aufschluss darüber.

4.2.2 Restgas im Elektronenstrahlmikroskop

Der Messaufbau entspricht fast demjenigen des vorherigen Experiments, nur dass diesmal der Schieber S1 geöffnet wurde und somit die Restgaskomponenten des Vakuumsystems des Elektronenstrahlmikroskops gemessen werden konnten. Als erste Auswirkung war ein höherer Basisdruck der Vakuumkammer bemerkbar, welcher nun bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar lag, was einem 10-fach höheren Wert entspricht als bei der Messung zuvor. Der Druck am RGA stieg beim Öffnen des Schiebers auf $4,2 \cdot 10^{-7}$ mbar. In Abbildung 4.2 ist das gemessene Massenspektrum dargestellt.

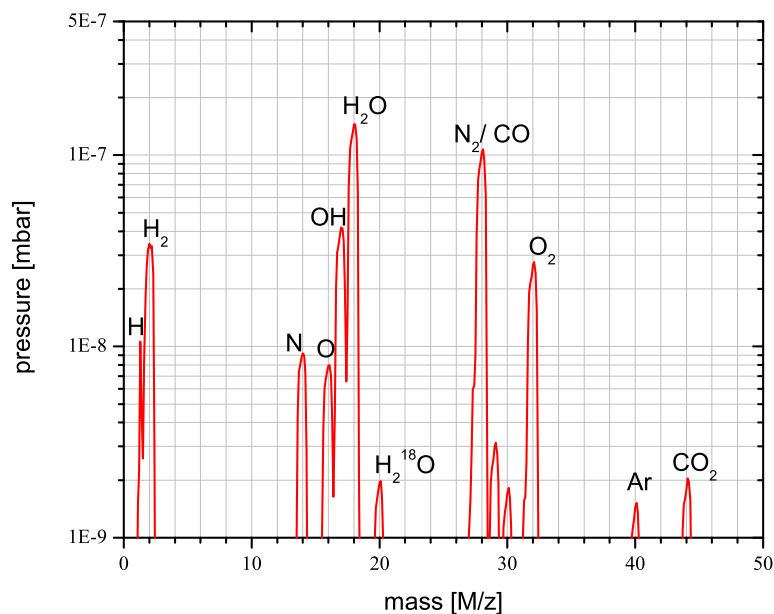


Abbildung 4.2: Restgas im Elektronenstrahlmikroskop (Originalspektrum)

Anders als bei der Restgasmessung der RGA-Kammer, wird hier der Basisdruck hauptsächlich von Wasser bestimmt. Die Ursache dafür liegt in der größeren Oberfläche des Vakuumsystems, was wiederum zu mehr adsorbiertem Wasser führt. Weiters geben die Messwerte von N_2 und O_2 Grund zur Annahme, dass sich im Vakuumsystem des Elektronenstrahlmikroskops ein geringfügiges Leck zur Aussenluft befindet. Dies kann aus der Tatsache geschlossen werden, dass N_2 und O_2 im selben Verhältnis wie in Luft auftreten ($\frac{N_2}{O_2} = \frac{78\%}{21\%}$). Auch das in Luft vorkommende Argon ist mit der dafür passenden Auftrittswahrscheinlichkeit von 1% im Restgas vorhanden.

Da die Atommasse 15 nicht vorkommt (Methylgruppe) kann angenommen werden, dass keine signifikanten Mengen an organischen Verbindungen im Restgas vorkommen, denn durch die Elektronenstossionisierung werden von organischen Verbindungen oft Methylgruppen abgespalten.

Wie gezeigt, steht der Basisdruck eines Vakuumsystems in direktem Zusammenhang zu den darin auftretenden Restgasen. Weiters hängt die auftretende Restgasverteilung auch von der Temperatur des Vakuumsystems ab.

4.3 Restgasmessung während des Ausheizens

Um den Zusammenhang zwischen Temperatur und Restgasverteilung zu verstehen, muss zuerst der Mechanismus der Desorption erklärt werden.

Wird ein Vakuumsystem belüftet, was z.B. beim Einschleusen einer Probe in das Elektronenmikroskop geschieht, so kommen sämtliche Wände der Vakuumkammer mit Luft und so auch mit Luftfeuchtigkeit in Berührung. Die Luftfeuchtigkeit lagert sich an den Wänden der Vakuumkammer an (sie adsorbiert). Wird jetzt die Vakuumkammer wieder abgepumpt, so desorbiert das Wasser nach und nach von den Wänden. Da dies ein sehr langsamer Vorgang ist, dauert es lange bis das gesamte Wasser aus der Vakuumkammer abgepumpt werden kann.

Um einen möglichst geringen Basisdruck zu erreichen, werden Vakuumkammern ausgeheizt. Durch die höhere Temperatur verschiebt sich das Adsorptions- zu Desorptionsgleichgewicht in Richtung Desorption. Dadurch kann das Wasser schneller von den Kammerwänden desorbieren und kann somit auch schneller aus der Kammer gepumpt werden.

Um wieviel der Partialdruck durch das Ausheizen ansteigt, wurde durch das folgende Experiment ermittelt. Dabei wurde die RGA-Kammer mit Hilfe eines Heizkabels auf 80 °C, 100 °C, sowie 80 °C mit zusätzlichem Aufheizen des zur Turbopumpe führenden Wellschlauches mittels eines Heißluftföns, ausgeheizt. Gleichzeitig wurde jeweils ein Massenspektrum aufgezeichnet und für ausgewählte Atommassen ausgewertet (siehe Abbildung 4.3).

Diese Auswertung zeigt, dass der Restgasdruck der einzelnen Spezies durch das Ausheizen stark ansteigt, was auf eine hohe Desorptionsrate von den erwärmten Kam-

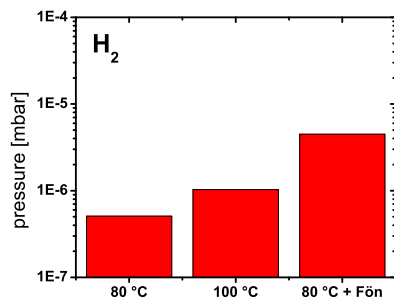
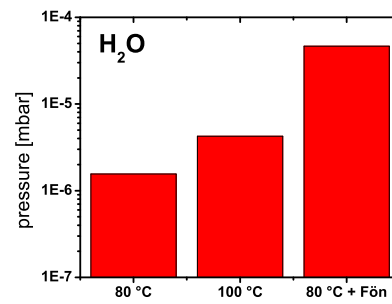
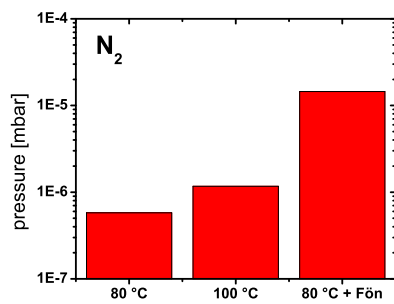
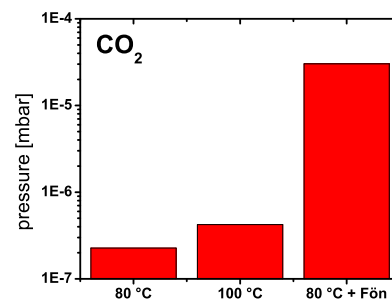
(a) Druckanstieg von H₂(b) Druckanstieg von H₂O(c) Druckanstieg von N₂(d) Druckanstieg von CO₂

Abbildung 4.3: Druckanstieg im RGA-Teil des Vakuumsystems, mit dem RGA gemessen 15 min nach Erhöhung der Wandtemperatur

merwänden schließen lässt. Interessant ist auch, dass die Desorption beim Ausheizen des Wellschlauchs mit einem Heißluftfön auf ca. 90 °C nochmals stark ansteigt. Dies ist auf die hohe Oberfläche des Wellschlauches zurückzuführen.

Da nun die grundlegenden Komponenten des Restgases unseres Vakuumsystems bekannt sind, wird im nächsten Experiment untersucht, welche zusätzlichen, unerwünschten Gase im Vakuum auftreten, wenn man geringe Mengen Wasserdampf in die Kammer einlässt.

4.4 Zusätzliche Restgaskomponenten bei kontrolliertem Zudosieren von H₂O

Auch dieses Mal war der Messaufbau so, dass die Restgaszusammensetzung im Vakuumsystem vom Elektronenstrahlmikroskop gemessen wurde (Schieber S1 offen und Dosierventil D1 geschlossen). Im Unterschied zu den vorherigen Restgasmessungen, wurde jedoch jetzt absichtlich Wasserdampf, mit Hilfe eines Absperrventils über eine Zuführung direkt in der Vakuumkammerwand, bis zu einem Kammerdruck von $3,2 \cdot 10^{-4}$ mbar zudosiert. Anschließend wurde das resultierende Massenspektrum gemessen. Da bei diesem Experiment jedoch nur die neu hinzukommenden Restgaskomponenten in der Kammer interessieren, wurde ein Differenzspektrum gebildet. Dazu wurde das gemessene Massenspektrum zuerst auf die Atommasse 28 (Stickstoff N₂) normiert (basiert auf der Annahme, dass sich durch das Zudosieren von Wasser die Stickstoffkonzentration nicht ändert!) und anschließend das ebenfalls normierte, in Abschnitt 4.2.2 gemessene, Referenzspektrum der Vakuumkammer davon subtrahiert. Das daraus resultierende Spektrum zeigt Abbildung 4.4.

Die neu hinzugekommenen Restgasanteile sind, wie erwartet, hauptsächlich Fragmente von Wasser. In Tabelle 4.2 werden die gemessenen Anteile mit denen der NIST-Datenbank [21] verglichen, und es zeigt sich, dass diese Ergebnisse meist gut übereinstimmen. Die dennoch bestehenden Unterschiede können wie folgt interpretiert werden:

- höherer Anteil von H₂ durch die Existenz von Kohlenwasserstoffverbindungen
- C₂H₆ durch Fragmentierung höherer Kohlenwasserstoffe (Ursache: Fett im Ventilsitz des Absperrventils)
- C₃H₈ durch Fragmentierung höherer Kohlenwasserstoffe (Ursache: Fett im Ventilsitz des Absperrventils)

Bei der anschließenden Kontrolle des Absperrventils, konnte die Ursache der gemessenen Kohlenwasserstoffverbindungen bestimmt werden. Es handelte sich dabei um ein ausgasendes Fett im Ventilsitz des Absperrventils welches optisch erkennbar war.

Dieses Experiment zeigt sehr gut, dass durch gewolltes Einbringen von Stoffen, meist auch ungewollte Spezies ins Vakuumsystem gelangen. Durch den Einsatz eines RGAs

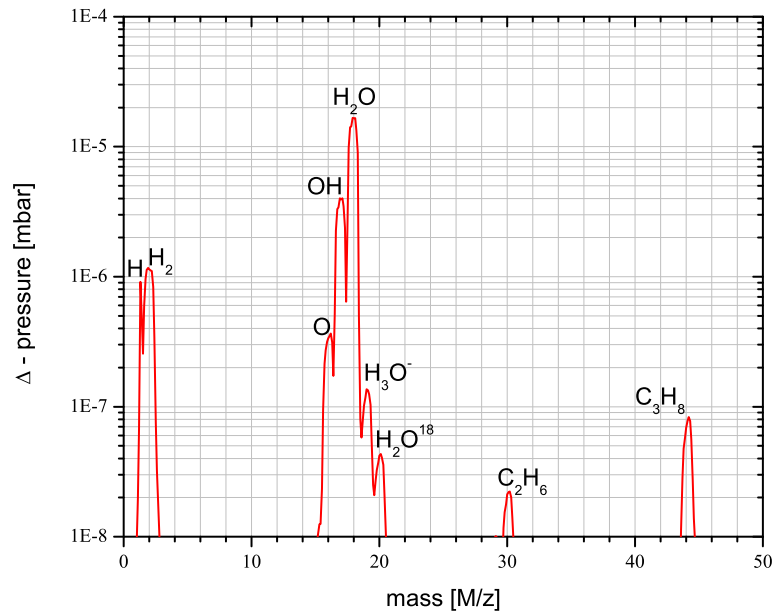


Abbildung 4.4: Zusätzliche Komponenten im Restgas bei beabsichtigter Zudosierung von H_2O (Differenzspektrum)

Fragment	Masse	theoretische Intensität [%] [21]	gemessene Intensität [%]
H_2	2	0,7	7
O	16	0,9	2,2
OH	17	21,2	24
H_2O	18	100	100
H_3O^-	19	0,5	0,8
H_2O^{18}	20	0,3	0,3
C_2H_6	30	kein Wasserfragment	0,2
C_3H_8	44	kein Wasserfragment	0,5

Tabelle 4.2: Vergleich von theoretischer mit gemessener Intensität der Wasserfragmente (normiert auf H_2O)

kann man aber die Herkunft der unerwünschten Spezies schnell eingrenzen und eventuell unterdrücken.

Nachdem in diesem Experiment das Fragmentierungsmuster von Wasser gemessen wurde, wird im folgenden Experiment das Fragmentierungsmuster von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, einem wichtigen Precursor für die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung, untersucht.

4.5 Fragmentierungsspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$

In diesem Experiment wird untersucht, in welche Fragmente sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Elektronenbeschuss zersetzt. Dieses Wissen ist wichtig, um in späteren Experimenten die Konzentrationsänderungen der einzelnen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Fragmente über die Zeit messen zu können.

Der Messaufbau ist gleich wie beim vorherigen Experiment (S1 offen, D1 geschlossen). Anders als zuvor, wird dieses Mal $\text{Fe}(\text{CO})_5$ über das GIS bis zu einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar zudosiert. Das anschließend gemessene Massenspektrum zeigt Abbildung 4.5. Dabei fällt auf, dass das Massenspektrum erst ab einer Atommasse von 55 gemessen wurde. Der Grund dafür ist, dass eine Zuordnung von niedrigeren Massenzahlen zum Fragmentierungsspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht möglich ist, da sich dort meist mehrere verschiedene Spezies überlagern, so besitzt zum Beispiel das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragment CO dieselbe Masse wie N_2 (nämlich 28).

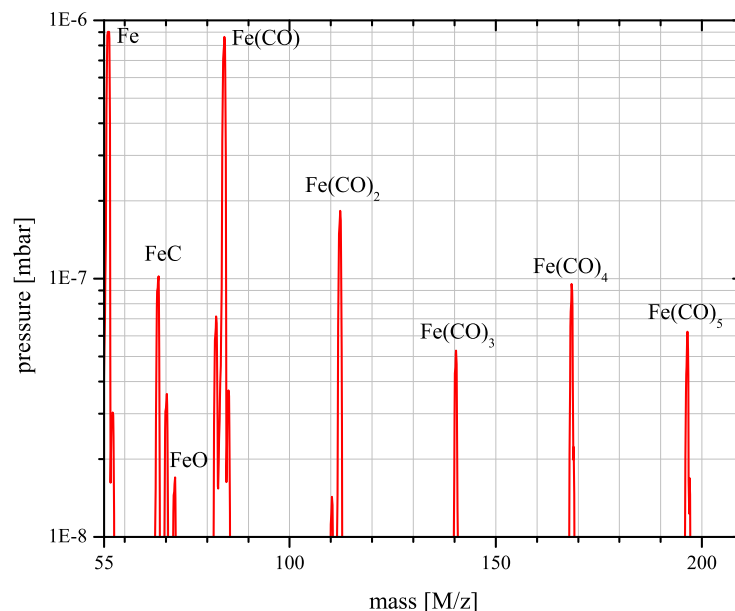


Abbildung 4.5: gemessenes Fragmentierungsspektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 70eV

Eine genaue Gegenüberstellung von gemessener Intensität zu theoretischer Intensität (laut NIST-Datenbank) der einzelnen Fragmente wird in Tabelle 4.3 gezeigt.

Fragment	Masse	theoretische Intensität [%] [21]	gemessene Intensität [%]
Fe	56	100	100
FeC	68	6,9	11,2
FeO	72	1,7	1,8
Fe(CO)	84	77,7	85,8
Fe(CO) ₂	112	14,1	20,2
Fe(CO) ₃	140	6,5	5,7
Fe(CO) ₄	168	10,3	10,5
Fe(CO) ₅	196	7,8	6,8

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen theoretischer und gemessener Intensität der Fe(CO)₅ Fragmente (normiert auf Fe)

Wie vermutet, zersetzt sich Fe(CO)₅ indem es einzelne CO-Gruppen abspaltet. Bemerkenswert ist, dass die gemessenen Restgaskonzentrationen mit den Werten der Massenspektrometerdatenbanken, wie z.B. der NIST-Datenbank [21], weitestgehend übereinstimmen. Abweichungen bei den Fragmenten FeC, Fe(CO) und Fe(CO)₂ liegen wahrscheinlich an der, von der NIST-Datenbank unterschiedlichen, Filamenttemperatur und dem höheren Kammerdruck. Wie in Kapitel 2.5 besprochen, ist es beim Arbeiten mit Massenspektrometerdatenbanken besonders wichtig, dass das zu analysierende Massenspektrum unter den gleichen Bedingungen wie die Spektren der Massenspektrometerdatenbank gemessen wurde um eine Vergleichbarkeit der Spektren gewährleisten zu können. Das folgende Experiment untersucht die Auswirkung von verschiedenen Elektronenenergien auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit an Hand des Fragmentierungsmusters von Fe(CO)₅.

4.6 Ionisierungswahrscheinlichkeit von Fe(CO)₅

Um den Einfluss der Elektronenenergie auf den Zerfall von Fe(CO)₅-Molekülen zu untersuchen, wurde das Fragmentierungsmuster von Fe(CO)₅ analog zum vorherigen Experiment gemessen. Lediglich die Elektronenenergie wurde dabei variiert. Da die Elektronenenergie, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, beim RGA300 in einem Bereich von 25 eV bis 105 eV einstellbar ist, wurden für diesen Vergleich vier verschiedene Elektronenenergien ausgewählt (25 eV, 40 eV, 70 eV und 105 eV). Dabei wird von der Messelektronik, unabhängig von der eingestellten Elektronenenergie, der Ionisierungsstrom des Filaments konstant auf 1 mA geregelt.

Um den Einfluss der Elektronenenergie auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Fe(CO)₅-Fragmente zu untersuchen, wurden für jede der vier Energien die wichtigsten Fragmentpeaks ausgewertet und auf den Wert bei 105 eV normiert (siehe Tabelle 4.4).

Der Vergleich zeigt, dass bei geringerer Elektronenenergie (25 eV) FeC- und Fe(CO)-Fragmente noch nicht vorkommen. Der Grund liegt darin, dass diese geringen Energien meist nicht ausreichen um eine bestehende Bindung zu spalten [17]. Mit zunehmender

Fragment	Masse	25eV	40eV	70eV	105eV
Fe	56	3,8	45	99,8	100
FeC	68	0	26,8	101	100
FeO	72	0,2	24	101	100
Fe(CO)	84	0	41,3	95,5	100
Fe(CO) ₂	112	16,2	47,9	92,7	100
Fe(CO) ₃	140	14,4	41,1	75,7	100
Fe(CO) ₄	168	12,8	43,4	79,8	100
Fe(CO) ₅	196	17,2	49	90,2	100

Tabelle 4.4: Intensität von gemessenen Fe(CO)₅-Fragmenten normiert auf den jeweiligen Peak bei 105 eV [in %]

Elektronenenergie nimmt auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit zu und die größte Ionisierungswahrscheinlichkeit wird bei einer Energie von 105 eV erreicht. Die meisten Massenspektrometerdatenbanken messen trotzdem mit 70 eV, da eine höhere Reproduzierbarkeit gegeben ist [2]. Dies führt zu einer besseren Vergleichbarkeit, der mit dieser Energie, gemessenen Spektren.

Im nächsten Experiment soll untersucht werden, wie lange ein absichtlich, über das GIS, ins Vakuumsystem eingelassenes Gas, nach dem Schließen des Absperrventils das Vakuumsystem weiter verunreinigt, bzw. wie lange es dauert, diesen Precursor quantitativ zu entfernen.

4.7 Evakuierungsdauer von Fe(CO)₅

Um untersuchen zu können, wie lange ein Gas im Vakuumsystem verbleibt, muss dieses zuerst in das Vakuumsystem gelangen. Dazu wurde die neue GIS-Linie (siehe Kapitel 3.1.2) verwendet. Im Unterschied zu den vorherigen RGA-Messungen interessiert hier nicht das Massenspektrum des Vakuumsystems (Analogscan-Modus), sondern die zeitliche Druckveränderung von ausgewählten Massen (P_vs_T-Modus). In diesem Modus können ausgewählte Massen mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 1 s gemessen werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Das gesamte Experiment setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

- Fe(CO)₅ bis zu einem Kammerdruck von 10^{-5} mbar zudosieren
- Schieber S1 zum RGA öffnen
- Messsoftware des RGAs konfigurieren, damit alle Fe(CO)₅-Fragmente gemessen werden können (P_vs_T-Modus)
- RGA-Messung starten
- nach 60 Sekunden das Absperrventil zum Precursorbehälter schließen

- nach 2500 Sekunden Schieber zum RGA schließen
- nach 2700 Sekunden die Kammer belüften und wieder abpumpen
- Schieber zum RGA wieder öffnen und weiter messen
- Vakuumkammer 60 h lang evakuieren
- erneute Messung nach 60 h Pumpzeit

Abbildung 4.6 zeigt das komplette P_vs-T-Diagramm.

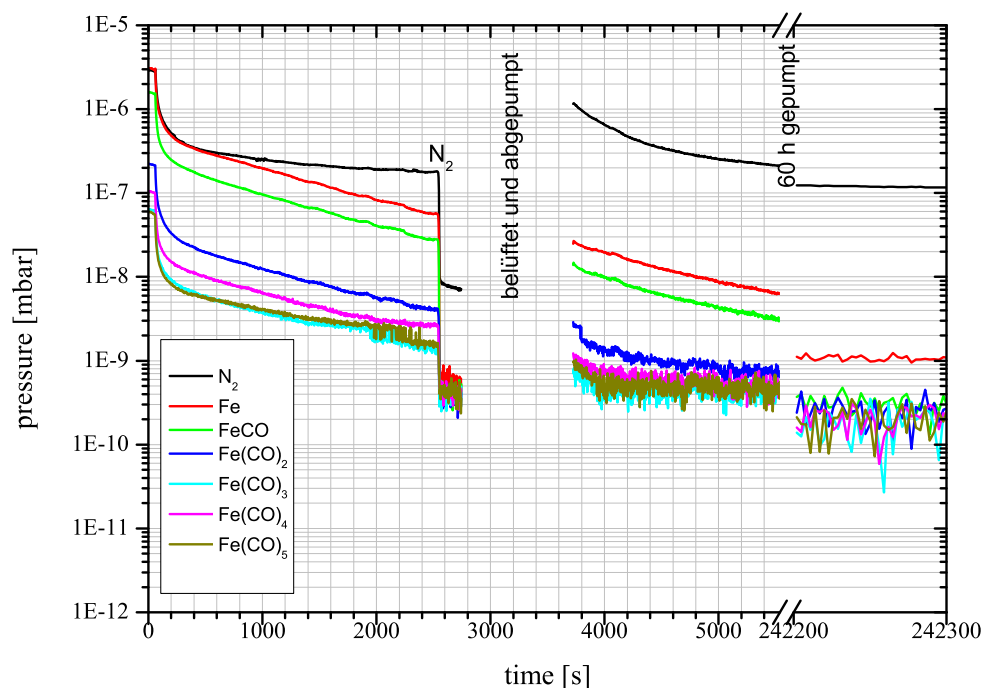


Abbildung 4.6: zeitlicher Verlauf von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmenten während der Evakuierung

Man kann erkennen, dass in den ersten 60 Sekunden die Drücke der einzelnen Fragmente konstant sind. Ab dem Zeitpunkt des Schließens des Absperrventils, fallen alle Fragmentanteile zu Beginn stark ab, dann verringert sich die Abnahmerate (z.B. FeCO kommt nach 1,5 h noch mit $4 \cdot 10^{-9}$ mbar vor). Einer der Gründe dafür könnte sein, dass das konstruktionsbedingte Totvolumen des GIS (das Volumen zwischen GIS-Nadel und Absperrventil) durch eine dünne (0,25 mm) Nadel ausgepumpt werden muss. Ein größerer Nadeldurchmesser oder ein kleineres Totvolumen würden auch die Evakuierungsdauer verkürzen.

Interessant ist auch, dass das Verhältnis der Fragmente untereinander annähernd gleich bleibt. Es ist gleich jener in Kapitel 4.6 für 70 eV Ionisierungsenergie bestimmten Ionisierungswahrscheinlichkeit der einzelnen Fragmente. Würden sich diese Verhältnisse

ändern, könnte man auf eine Zersetzung einzelner Spezies an Oberflächen im Vakuum-system schließen.

Weiters kann man in Abbildung 4.6 erkennen, dass sich auch die Abnahmerate von N_2 verringert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass N_2 im Restgas der Vakuumkammer vorkommt (siehe Abschnitt 4.2.2) und bereits den Endwert erreicht hat. Außerdem ist der Restgasanteil von N_2 nach dem Belüften stark erhöht, was aber daher kommt, dass das Belüften des Elektronenstrahlmikroskops durch Zudosieren von N_2 durchgeführt wird.

Das Belüften der Kammer hat auf die Evakuierungsdauer von $Fe(CO)_5$ keinen Einfluss, da die Abnahmerate nach dem Belüften gleich ist wie vorher. Um zu wissen auf welchen Wert die einzelnen Fragmente nach langer Zeit fallen, wurde die Kammer 60 h lang weiter evakuiert und anschließend die Restgaszusammensetzung gemessen. Das Ergebnis zeigt die Basisintensitäten der einzelnen Restgaskomponenten. Die $Fe(CO)_5$ -Fragmente gehen dabei schon im Rauschen des RGAs unter.

Da jetzt bekannt ist, dass $Fe(CO)_5$ sehr lange im Vakuumssystem verbleibt, wird im nächsten Experiment untersucht, welchen Einfluss Heizmodule (siehe Abschnitt 3.1.3) auf die Restgaszusammensetzung des Vakuums haben.

4.8 Heitzischexperiment

Da in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, dass das Aufheizen der Vakuumssystemkammerwände sehr starken Einfluss auf die Zusammensetzung des Restgases in der Kammer hat, soll in diesem Experiment untersucht werden, ob dieser Einfluss auch bei der Verwendung von Heizmodulen zum Aufheizen der Probe (siehe Kapitel 3.1.3) beobachtet werden kann. Dies ist besonders interessant, da diese Heizmodule bei der elektronenstrahl-induzierten Eisenabscheidung mit $Fe(CO)_5$ verwendet werden, und ein Ausgasen der Heizmodule Auswirkungen auf den Reinheitsgrad der Eisenabscheidung haben könnte.

Das Messsystem wurde wieder so konfiguriert, dass das Restgas in der Vakuumkammer gemessen werden konnte (S1 geöffnet, D1 geschlossen). Zusätzlich wurde das, im vorherigen Experiment verwendete, GIS ausgebaut und die dadurch entstehende Öffnung in der Vakuumkammerwand vakuumdicht verschlossen. Somit war gewährleistet, dass ein eventuelles Ausgasen des GIS keinen Einfluss auf die kommenden Messungen hat. Anschließend wurde das zu testende Heizmodul von der Firma Kammrath & Weiss (siehe Abbildung 3.2), in das Elektronenstrahlmikroskop eingebaut.

Als Messmodus des RGAs wurde wieder der P_vs_T-Modus verwendet, da bei diesem Experiment der Restgasdruck der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Zeit (welche auch eine Abhängigkeit von der Temperatur darstellt) interessiert. Nach dem Starten der RGA-Messung wurde mit dem Aufheizen des Heizmodules (auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ mit $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) begonnen. Die Heizmodultemperatur wurde für die spätere Auswertung mitgemessen. Die Ergebnisse dieses Experiments zeigt Abbildung 4.7.

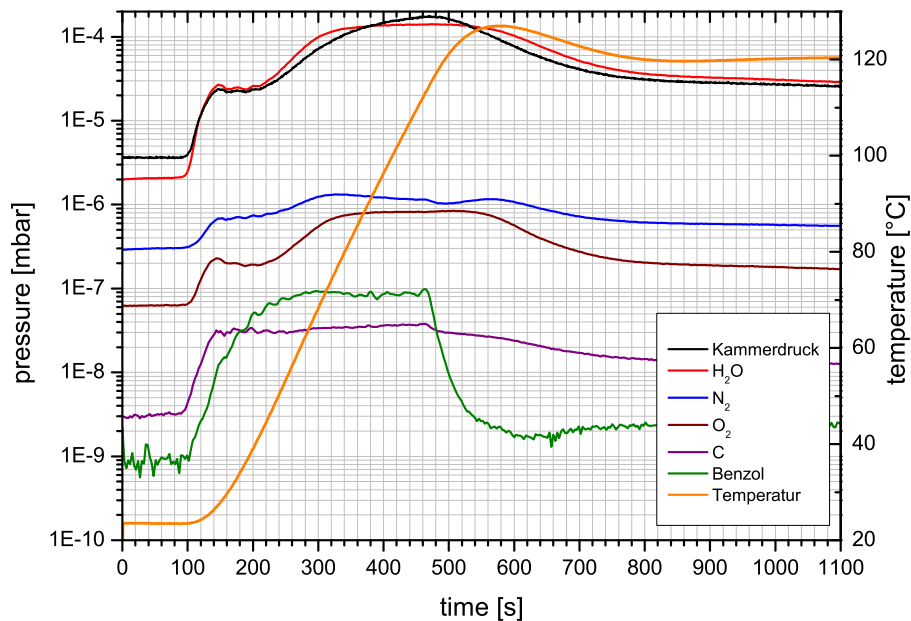


Abbildung 4.7: Desorption beim Aufheizen des Heizmoduls (15 °C/min)

In Abbildung 4.7 ist gut zu erkennen, dass das Aufheizen mit einer konstanten Heizrate erfolgte. Auch ein Überschwingen des Heizreglers von 7 °C über die eingestellte Endtemperatur kann beobachtet werden. Interessant ist, dass, sobald mit dem Aufheizen begonnen wurde, eine starke Zunahme der einzelnen Restgasspezien bemerkbar war. Der Grund dafür ist die mit zunehmender Temperatur ansteigende Desorptionswahrscheinlichkeit. Besonders gut kann dies anhand des Fragmentes Benzol gezeigt werden. Eine Erklärung für das Auftreten von Benzol (einem typischen Fragment von aromatischen Kohlenwasserstoffen) im Vakuumsystem, könnten die ummantelten Heizmodulzuleitungen sein. Es wird vermutet, dass diese durch den Heizstrom erwärmt werden und ausgasen beginnen. Ein weiteres Indiz für das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen im Restgas ist das Auftreten von Kohlenstoff, welcher bei der Ionisierung von Kohlenwasserstoffen als ein Fragment entsteht. Da das Heizmodul, bevor es in die Vakuumkammer eingeschleust wurde, der Atmosphäre ausgesetzt war, kann an der Oberfläche des Moduls Wasser in signifikanten Mengen adsorbiert sein. Wie das Diagramm zeigt, desorbiert dieses Wasser bei ca. 80 °C wieder von der Oberfläche.

Wenn man den Wert des Kammerdrucks zu Beginn des Experiments und nach Erreichen der Endtemperatur des Heizmoduls vergleicht, kann man erkennen, dass es zu einer Verschlechterung des Kammerdrucks um $2,23 \cdot 10^{-5}$ mbar gekommen ist. Das dies eine störende Eigenschaft für ein, bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung verwendetes Heizmodul ist, erscheint einleuchtend. Aus diesem Grund wurde ein Miniatur-Heiztisch mit teflonbeschichteten Leitungen (siehe Kapitel 3.1.3) entwickelt,

welcher im folgenden Experiment untersucht wird.

Der Messaufbau und die RGA-Konfiguration waren identisch mit dem des vorherigen Experiments. Anstatt des Heizmoduls wurde aber ein Miniatur-Heiztisch in die Elektronenstrahlkammer eingebaut (siehe Abbildung 3.3). Da der Miniatur-Heiztisch nicht über eine automatische Temperaturregelung verfügt, wurde diese manuell durchgeführt. Dazu wurde an einem externen Netzteil der Heizstrom eingestellt und die aktuelle Heiztischtemperatur mit Hilfe eines Temperatursensors am Computer überwacht und elektronisch aufgezeichnet. Die gewünschte Temperatur wurde über die Regelung des Heizstromes eingestellt. Abbildung 4.8 zeigt die Ergebnisse.

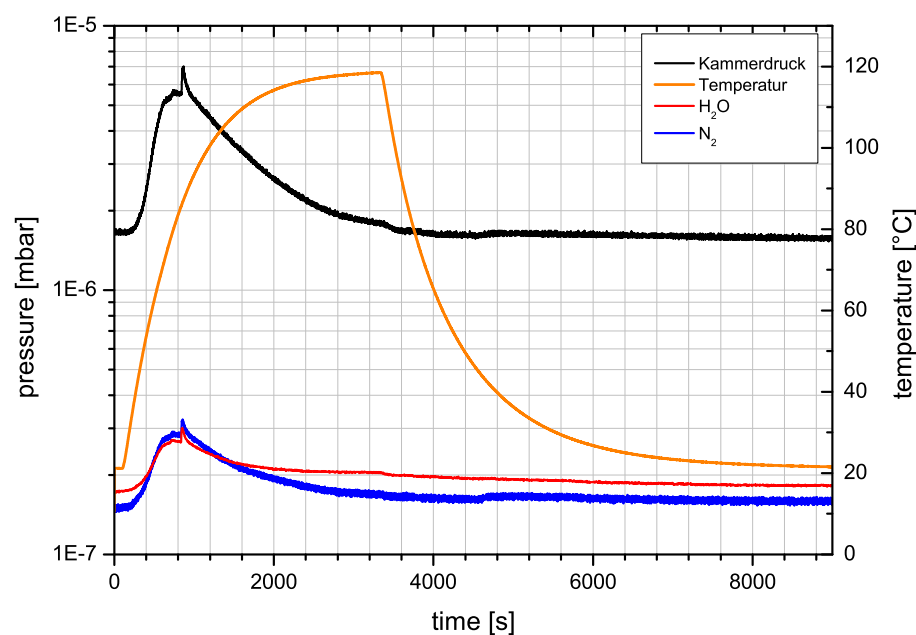


Abbildung 4.8: Desorption beim Aufheizen des Miniatur-Heiztisches ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Der auffälligste Unterschied im Vergleich zur Messung mit dem kommerziellen Heizmodul ist, dass obwohl mit dem Aufheizen begonnen wurde, es zu keinem sprunghaften Anstieg der Fragmente im Vakuum gekommen ist. Dies ist auf die Verkabelung in der Vakuumkammer mit teflonbeschichteten Kabeln zurückzuführen, welche beim Erwärmen keine signifikanten Mengen an Kohlenwasserstoffverbindungen freisetzen. Wieder befindet sich das Desorptionsmaximum von Wasser bei ca. 80°C .

Bemerkenswert ist aber, dass der Druck in der Vakuumkammer beim Erreichen der Maximaltemperatur schon wieder auf seinen Anfangswert zurückgegangen ist. Der Miniatur-Heiztisch verschlechtert also trotz Heizen das Vakuum nicht merkbar, was ihn für die Verwendung bei elektronenstrahlinduzierten Abscheidungen prädestiniert.

Nachteilig im Vergleich zum Heizmodul ist die kompliziertere manuelle Regelung und die geringere Heizrate ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Auch ist die Heizrampe nicht linear.

Durch dieses Experiment ist nun bekannt, dass Wasser bei ca. 80 °C von der Oberfläche desorbiert. Der nächste Schritt ist es, mit einem kontrollierten Desorptionsexperiment, die Desorptionstemperatur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu bestimmen und daraus die Bindungsenergie zu ermitteln.

4.9 TPD von $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Eine wichtige Kenngröße bei der elektronenstrahlinduzierten Abscheidung ist der Bedeckungsgrad der Substratoberfläche mit den Precursormolekülen. Da die Bindungsenergie von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf verschiedenen Oberflächen Aufschluss über die Stärke der Haftung der Adsorbatschicht auf der Substratoberfläche gibt, wird in diesem Experiment versucht, eben diese Bindungsenergie zu bestimmen. Dafür wurde die Methode der TPD (siehe Abschnitt 2.2) verwendet. Als Substrat wurde poröses SiO_2 mit einer Oberfläche von 550 m^2 pro Gramm eingesetzt. Die extrem große Oberfläche des Substrats ist wichtig, da damit der Einfluss der übrigen Oberflächen des Vakuumsystems minimiert werden kann. Die SiO_2 Oberfläche erlaubt den Vergleich mit Si - Oberflächen, die ebenfalls native Oxidschichten an der Oberfläche aufweisen.

Der erste Messvorgang wurde wie folgt durchgeführt:

- Absperrventile A1, A2, A3 und A4 geschlossen, Schieber S1 geschlossen
- 1g SiO_2 in Probenbehälter einwiegen
- A3 geöffnet und Substrat mit 10 °C/min auf 240 °C aufheizen (Wasser desorbiert von der Oberfläche und wird abgepumpt)
- nach Erreichen der Endtemperatur, 2:20 h abkühlen lassen
- A3 schließen und Precursor $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 5 mbar adsorbieren lassen
- flüchtige Precursormoleküle für 30 min abpumpen (A4 zu und A3 auf)
- Dosierventil D1 bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar im RGA-Teil öffnen
- P-vs-T-Messung und Aufheizen starten

Abbildung 4.9 zeigt das Ergebnis der TPD von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ von einer SiO_2 Oberfläche.

Wie zu erkennen ist, beginnen bereits bei 42 °C einzelne $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmente zu desorbieren. Aus diesem Grund wurde bei den nachfolgenden Experimenten die Kühlphase soweit verlängert, dass die Probertemperatur 30 °C erreichte. Auch ist das Erreichen einer vermeintlich konstanten Desorptionsrate bei 112 °C zu erkennen. Diese entsteht aus folgenden Gründen:

- Durch die große Oberfläche können sich viele $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Moleküle anlagern, welche aber dann fast gleichzeitig desorbieren.

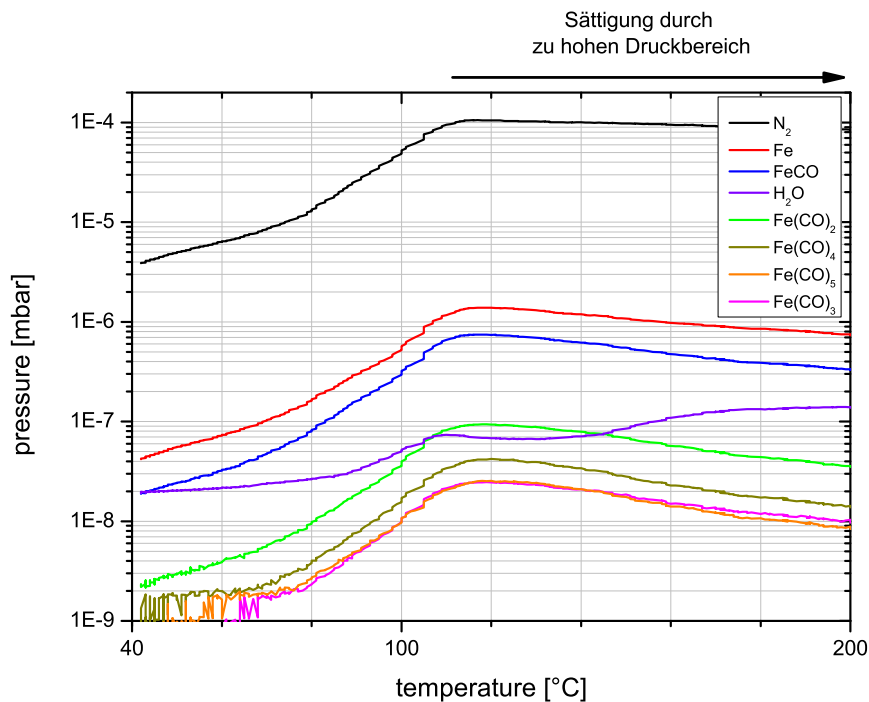


Abbildung 4.9: TPD von 1 g SiO₂ mit adsorbiertem Fe(CO)₅

- Die Desorption führt zu einem Druckanstieg.
- Da der RGA bei einem Druck von über $1 \cdot 10^{-4}$ mbar nicht mehr messen kann, kommt es zu dem beobachteten Sättigungseffekt, welcher fälschlicherweise als konstante Desorptionsrate interpretiert werden kann.

Da durch den Sättigungseffekt kein eindeutiger Desorptionspeak gemessen wurde, kann die Bindungsenergie aus vorheriger Messung nicht berechnet werden. Um diese Sättigung zu vermeiden, wurde für die weiteren TPD-Experimente der Messvorgang wie folgt optimiert:

- Anstatt von 1 g SiO₂ werden nur noch 0,25 g verwendet (eine geringere Oberfläche führt zu geringeren Mengen an adsorbiertem Fe(CO)₅ und so zu einem geringeren Druckanstieg bei der Desorption).
- Nach dem Adsorbieren des Precursors, werden die flüchtigen Moleküle über die Elektronenstrahlkammer abgepumpt (ein geringerer Basisdruck wird erreicht).
- Das Messen mit dem RGA erfolgt nicht mehr über das Dosierventil D1, sondern über den Schieber S1 (größeres Saugvolumen). Der Probenbehälter wird so über die Vakuumkammer des Elektronenstrahlmikroskops gepumpt.

Der typische Vorgang, eine TPD-Messung durchzuführen, ist in Abschnitt 3.3.2 zusammengefasst.

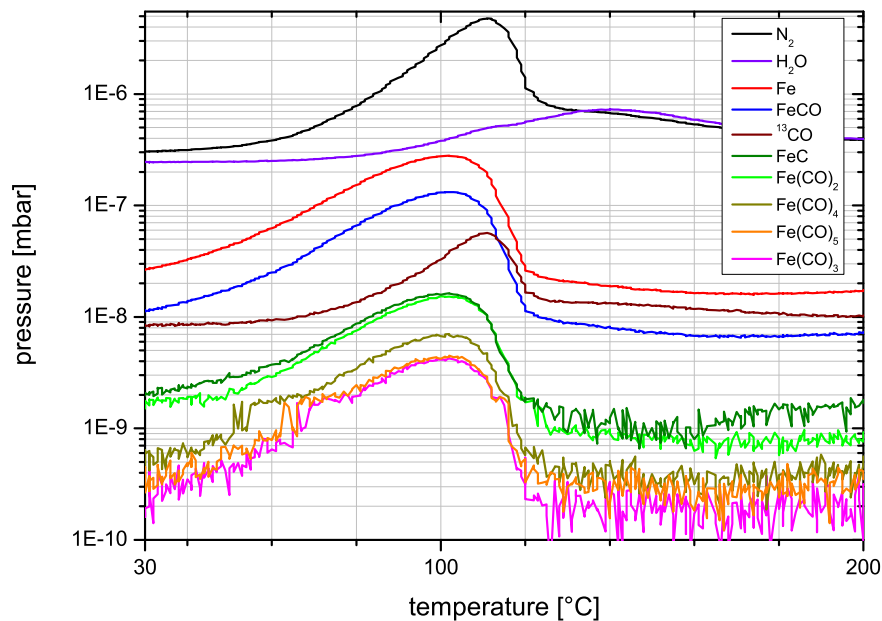


Abbildung 4.10: TPD von 0,25 g SiO₂ mit adsorbiertem Fe(CO)₅

Das Ergebnis der optimierten Messung ohne Sättigungseffekt zeigt Abbildung 4.10, auf der man diesmal auch den Desorptionspeak deutlich erkennen kann. Aufgrund der Tatsache, dass der Desorptionspeak unsymmetrisch bezüglich T_{max} (bis T_{max} langsam ansteigend und dann rasch abfallend) ist, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass es sich um eine Desorption erster Ordnung handelt.

Der Partialdruck von Wasser ändert sich während der gesamten Messdauer nicht stark, daher kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche des SiO₂ beim Start der Adsorption frei von gebundenem H₂O war.

Interessant ist der etwas verzögerte Desorptionspeak von ¹³CO. Dieser erreicht gerade dann sein Maximum, wenn die Partialdrücke aller anderen Fe(CO)₅-Fragmente bereits wieder sinken. Die Ursache für dieses Phänomen könnte die thermische Zersetzung des Precursors am heißen Substrat sein. Diese Annahme deckt sich mit der Beobachtung, dass das anfangs weiße SiO₂-Granulat nach dem Experiment bräunlich gefärbt ist.

Berechnet man die Bindungsenergie nach der Methode von Redhead (siehe Gleichung 2.5), so erhält man eine Energie von 108,25 kJ/mol was 1,122 eV entspricht (für $T_{max} = 375,15$ K und $\frac{v}{\beta} = 10^{13}$).

Da die Bindungsenergie größer 0,4 eV ist, handelt es sich bei der Bindung zwischen Fe(CO)₅ und SiO₂ bereits um Chemisorption (siehe Abschnitt 2.2.1), also um eine chemische Bindung.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit ging es darum, die in jedem Vakuum vorkommenden Restgaskomponenten zu bestimmen und zu untersuchen. Weiters sollte untersucht werden, ob es typische Verunreinigungen gibt und wodurch diese erzeugt werden. Diese Erkenntnisse sind vor allem bei der elektronenstrahlbasierenden Abscheidung von Strukturen wichtig, da sich eine mögliche Verunreinigung der Vakuumkammer negativ auf die Reinheit der Abscheidung auswirken könnte. Da der Restgasgehalt auch davon abhängig ist, mit welcher Bindungsenergie die Gasmoleküle an der Oberfläche des Vakuumsystems adsorbieren, wurde eine Methode zur Bindungsenergiebestimmung entwickelt.

Sämtliche Experimente wurden an einem bereits vorhandenen Rasterelektronenstrahlmikroskop durchgeführt, welches über ein Gasinjektionssystem verfügt. Das bestehende Gasinjektionssystem wurde im Zuge dieser Arbeit um eine weitere Gaslinie erweitert und ein Massenspektrometer derart an die Vakuumkammer angebaut, dass ein in-situ Messen der Restgase sowohl bei hohen ($> 10^{-4}$ mbar) als auch bei niedrigen Kammerdrücken ($< 10^{-4}$ mbar) möglich wurde. Für die Bestimmung von Bindungsenergien wurde zusätzlich ein Messsystem entwickelt, welches auf der Methode der temperaturprogrammierten Desorption beruht und ebenfalls direkt an der Vakuumkammer angebaut wurde.

Zum Überprüfen der Reproduzierbarkeit der RGA-Messergebnisse wurde die Abweichung mehrere aufeinanderfolgender Messungen ermittelt. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Abweichung bei unter 1 % liegt. Bei den darauffolgenden Restgasmessungen bei verschiedenen Basisdrücken zeigte sich, dass der Basisdruck in UHV-Vakuumsystemen hauptsächlich durch H_2 bestimmt wird, und die bestimmende Spezies in HV-Systemen H_2O ist. Zusätzliche RGA-Messungen während des Aufheizens der Vakuumkammerwände zeigten die Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur der Vakuumkammerwände.

Der Versuch Wasser kontrolliert in die Vakuumkammer einzulassen hat gezeigt, dass man dadurch auch meist ungewollte Kohlenwasserstoffverbindungen in die Kammer einbringt. Um dies zu verhindern, ist eine gründliche Reinigung aller im Vakuumsystem verwendeten Teile notwendig.

Um eine Übereinstimmung der RGA-Messungen mit Massenspektrometerdatenbanken zu ermöglichen, wurde das Fragmentierungsspektrum von $Fe(CO)_5$, welches zur elektronenstrahlinduzierten Eisenabscheidung verwendet wird, bei verschiedenen Ionisierungsenergien gemessen und mit dem Spektrum der NIST-Datenbank verglichen. Dabei stellte sich eine gute Übereinstimmung der Werte heraus.

Eine wichtige Erkenntnis wurde durch die Messung der Evakuierungsdauer von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erlangt. Anders als erwartet, wurde das Kammervakuum auch noch lange nach dem Einlassen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ belastet, was hauptsächlich an den langen Zuleitungen (von der GIS-Nadel bis zum Absperrventil) des GIS liegt und daher, um die Evakuierungsdauer zu beschleunigen, weiter optimiert werden muss.

Auch der Vergleich der beiden Heizmodule, welche bei der elektronenstrahlinduzierten Eisenabscheidung Verwendung finden, endete mit einem überraschenden Ergebnis. Mit Hilfe von RGA-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass das kommerziell erhältliche Heizmodul von Kammrath & Weiss das Vakuum durch Ausgasen von Benzol nachweislich beeinträchtigt. Im Vergleich dazu stellte sich der selbst entwickelte Heiztisch als ideal für elektronenstrahlinduzierte Abscheidungen heraus, da das Vakuum durch ihn nicht verschlechtert wird. Es konnte gezeigt werden, dass der RGA schnell eingesetzt werden kann, um die Vakuumverträglichkeit verschiedener Materialien zu überprüfen.

Die Messungen zur Evaluierung der TPD-Anlage waren erfolgreich und zeigten, dass es sich bei der Bindung zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und porösem SiO_2 -Pulver um Chemisorption handelt. In wieweit diese Bindungsenergie auch bei Siliziumwafern gilt, muss in weiteren Experimenten gezeigt werden.

Mit dieser Arbeit wurden wichtige Methoden und Messsysteme für weitere Experimente zur Erforschung von in-situ Reaktionsvorgängen bei elektronenstrahlinduzierten Abscheidungen geschaffen und evaluiert. Damit wird es in zukünftigen Experimenten möglich sein, die auf der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen im Detail zu verstehen. Für weitere Untersuchungen von Bindungsenergien und Verbesserungen der Adsorptionsfähigkeit von Precursormolekülen an Substraten, steht außerdem eine vollfunktionsfähige TPD-Anlage bereit.

Anhang

A Fragmentierungsmuster

Bezeichnung	Substanz	Hauptpeak	Nebenpeaks		
Wasserstoff	H ₂	2	1 [2,7%]	3 [0,31%]	
Helium	He	4	2 [0,12%]		
Methan	CH ₄	16	15 [83%]	14 [15%]	13 [7,4%]
Wasser	H ₂ O	18	17 [27,01%]	16 [3,07%]	
Neon	Ne	20	21 [0,33%]	21 [9,9%]	
Acetylen	C ₂ H ₂	26	25 [23%]	13 [7,6%]	24 [7,1%]
Stickstoff	N ₂	28	14 [9%]	29 [0,71%]	
Luft		28	32 [27%]	14 [6%]	16 [3%]
Kohlenmonoxid	CO	28	12 [3,5%]	14 [1,4%]	16 [1,4%]
Ethylen	C ₂ H ₄	28	26 [61%]	27 [59%]	25 [12%]
Ethane	C ₂ H ₆	28	27 [33%]	30 [24%]	26 [24%]
Sauerstoff	O ₂	32	16 [14%]	34 [0,38%]	
Argon	Ar	40	20 [5%]	36 [0,36%]	
Aceton	C ₃ H ₆ O	43	58 [27%]	27 [8%]	42 [7%]
Isopropylalkohol	C ₃ H ₇ OH	45	43 [16,6%]	27 [15,7%]	29 [10,1%]
Kohlendioxid	CO ₂	44	16 [16%]	28 [15%]	12 [6,3%]
Arsin	AsH ₃	76	78 [92,3%]	75 [38,5%]	77 [28,8%]
Silan	SiH ₄	30	31 [80%]	29 [32%]	32 [7,3%]
Eisenpentacarbonyl	Fe(CO) ₅	84	56 [50%]	112 [25%]	168 [15,3%]

Tabelle A.1: wichtige Fragmentierungsmuster (Prozentangabe auf den Hauptpeak bezogen) [22][21]

B Abkürzungsverzeichnis

AMU	Atommasseneinheit
EBID	electron beam induced deposition
GIS	Gasinjektionssystem
M/z	Masse/Ladungsverhältnis
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGA	Restgasanalysator
TPD	Temperature Programmed Desorption

C Variablenverzeichnis

B	magnetische Feldstärke [T]
β	Heizrate = $\frac{dT}{dt}$
D	Diffusionskonstante [cm^2/s]
E_{des}	Desorptionsenergie
f	Elektronenfluss [$(cm^2s)^{-1}$]
G_1	Anzahl der, durch Ionen von der ersten Dynode erzeugten Sekundärelektronen
G_2	Anzahl der pro eintreffendem Elektron erzeugten Sekundärelektronen
i_c	Kollektorstrom [A]
i_e	Emitterstrom [A]
i_n	Ionenstrom der Masse n [A]
J	Precursorfluss [$(cm^2)^{-1}$]
k_{ad}	Gleichgewichtskonstante für Adsorption
k_{des}	Gleichgewichtskonstante für Desorption
M	Atommasse [amu]
n_{dyn}	Anzahl der Dynodenstufen
n	Stoffmenge [mol]
n_0	Dichte einer Monolage [$(cm^2)^{-1}$]
n_{ad}	Dichte der adsorbierten Precursormoleküle [$(cm^2)^{-1}$]
P_{vw}	Druck der vom Vakuummeter angezeigt wird [Bar]
p	Druck [Bar]
$P(x)$	Druck des Gases x [Bar]
P_n	Partialdruck des Moleküls mit der Masse n [Bar]
r	Radius [mm]
r_{beam}	Elektronenstrahlradius [cm]
r_{des}	Desorptionsrate [mol/s]
R	Gaskonstante ($8,314472 \frac{J}{molK}$)
s	Haftkoeffizient
S	Empfindlichkeit
S_n	Empfindlichkeit des Ionisators und des Massenfilters auf Moleküle mit der Masse n
$S(x)$	Empfindlichkeit des Vakuummeters auf das Gas x
σ	Wechselwirkungsquerschnitt für die Zersetzung [cm^2]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
T_0	Starttemperatur [K]

T_{max}	Temperatur beim Desorptionspeakmaximum [K]
τ	Verweilzeit des Moleküls [s]
Θ	Bedeckungsgrad in Monolagen
v	präexponentieller Faktor
V_a	Beschleunigungsspannung [V]
V	Volumen [m^3]
W	Desorptionspeakbreite bei halber Intensität
z	Ladungszahl

D Tabellenverzeichnis

2.1	Vakuumbereiche [29]	14
2.2	Relative Empfindlichkeiten eines Heißkathoden-Vakuummeters für verschiedene Gase [22]	19
2.3	typische Ionisierungsenergien [17]	22
2.4	Ionisierungswahrscheinlichkeiten von ausgewählten Gasmolekülen [22] .	22
2.5	mittlere freie Weglänge bei 20°C [29]	22
2.6	Isotopenverteilung wichtiger Elemente (jeweils auf das am meisten vorkommende Isotop normiert) [15]	30
3.1	Technische Daten des RGA300	36
3.2	Technische Daten des Turbopumpstandes	38
4.1	Reproduzierbarkeit der RGA-Messergebnisse	43
4.2	Vergleich von theoretischer mit gemessener Intensität der Wasserfragmente (normiert auf H ₂ O)	49
4.3	Vergleich zwischen theoretischer und gemessener Intensität der Fe(CO) ₅ Fragmente (normiert auf Fe)	51
4.4	Intensität von gemessenen Fe(CO) ₅ -Fragmenten normiert auf den jeweiligen Peak bei 105 eV [in %]	52
A.1	wichtige Fragmentierungsmuster (Prozentangabe auf den Hauptpeak bezogen) [22][21]	63

E Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze eines Systems zur elektronenstrahlunterstützten Abscheidung [28]	5
2.2	Erzeugung von Sekundärelektronen durch ein Primärelektron [28] . . .	6
2.3	Precursormolekülverteilung an der Substratoberfläche [28]	7
2.4	Schema einer TPD-Anlage [20]	9
2.5	TPD-Spektren [20]	10
2.6	Beispiel eines Arrheniusgraphen [20]	13
2.7	Druckbereiche der verschiedenen Vakuummeter [22]	13
2.8	Schematische Abbildung einer Druckmesseinheit eines Kapazitätsvakuumeters [22]	15
2.9	Wärmeleitungsgebiete im Wärmeleitungsvakuummeter [22]	16
2.10	Brückenschaltung eines Pirani-Vakuummeters [22]	17
2.11	Schematische Darstellung eines Heißkathoden-Vakuummeters [22] . . .	18
2.12	Schematische Darstellung eines Kaltkathoden-Vakuummeters [22] . . .	19
2.13	Schema einer offenen Ionenquelle [22]	23
2.14	Schema einer geschlossenen Ionenquelle [22]	24
2.15	Magnetischer Sektormassenfilter mit 60° [22]	24
2.16	Schematische Darstellung eines Quadrupols [13]	26
2.17	Schematische Darstellung eines Faraday-Cups [6]	27
2.18	Skizze eines diskreten Dynoden Elektronenmultiplizierers mit Faraday-Cup [22]	28
2.19	Kanalelektronenmultiplizierer [22]	28
2.20	Massenspektrum von CO [22]	31
3.1	Erweiterte GIS-Linie	33
3.2	Heizstage von Kammrath & Weiss	34
3.3	Heizstage der TU-Wien	35
3.4	Restgasanalysator RGA300 von SRS [13]	36
3.5	RGA-Bedienoberfläche mit geöffnetem Analogscan	37
3.6	Plan des kompletten Vakuumsystems. Die TPD-Komponente wurde im Zuge dieser Diplomarbeit realisiert.	42
4.1	Restgas im RGA (Originalspektrum)	44
4.2	Restgas im Elektronenstrahlmikroskop (Originalspektrum)	45

4.3	Druckanstieg im RGA-Teil des Vakuumsystems, mit dem RGA gemessen 15 min nach Erhöhung der Wandtemperatur	47
4.4	Zusätzliche Komponenten im Restgas bei beabsichtigter Zudosierung von H ₂ O (Differenzspektrum)	49
4.5	gemessenes Fragmentierungsspektrum von Fe(CO) ₅ bei 70eV	50
4.6	zeitlicher Verlauf von Fe(CO) ₅ -Fragmenten während der Evakuierung .	53
4.7	Desorption beim Aufheizen des Heizmoduls (15 °C/min)	55
4.8	Desorption beim Aufheizen des Miniatur-Heiztisches (4 °C/min)	56
4.9	TPD von 1 g SiO ₂ mit adsorbiertem Fe(CO) ₅	58
4.10	TPD von 0,25 g SiO ₂ mit adsorbiertem Fe(CO) ₅	59

F Literaturverzeichnis

- [1] PW Atkins. *Physical chemistry 5 th ed.* Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [2] H. Budzikiewicz. JH Gross: Mass Spectrometry. A Textbook. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(7):1319–1320, 2005.
- [3] H.L. Caswell. Effect of Residual Gases on Superconducting Characteristics of Tin Films. *Journal of Applied Physics*, 32:105, 1961.
- [4] C.M. Chan, R. Aris, and WH Weinberg. An Analysis of Thermal Desorption Mass Spectra.–I. *Applied Surface Science*, 1(3):360–376, 1978.
- [5] I. Chorkendorff. *Concepts of modern catalysis and kinetics.* Wiley-VCH, 2007.
- [6] E. De Hoffmann and V. Stroobant. *Mass spectrometry: principles and applications.* Wiley-Interscience, 2007.
- [7] J. Dempster. A new method of positive ray analysis. *Phys. Rev.*, 11:316, 1918.
- [8] K. Edinger, H. Becht, J. Bihl, V. Boegli, M. Budach, T. Hofmann, H.W.P. Kooops, P. Kuschnerus, J. Oster, P. Spies, et al. Electron-beam-based photomask repair. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22:2902, 2004.
- [9] JLG Fierro. *Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts.* Elsevier, 1990.
- [10] K. Furuya, M. Takeguchi, M. Song, K. Mitsuishi, and M. Tanaka. Electron beam induced fabrication and characterization of nanostructures. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 126, page 012024. Institute of Physics Publishing, 2008.
- [11] E. Habenschaden and J. Küppers. Evaluation of flash desorption spectra. *Surface Science*, 138(1):147–150, 1984.
- [12] Gottfried Hochleitner. Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung von metallischen Nanonstrukturen in einem Rasterelektronenmikroskop. Master’s thesis, Technische Universität Wien, Wien, April 2007.
- [13] Stanford Research Systems Inc. *Operating Manual and Programming Reference RGA300.* SRS, 2008.

- [14] Stanford Research Systems Inc. Choosing a quadrupole gas analyzer. <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/ApplicationNotes/RightQuad.pdf>, 2009.
- [15] T.A. Lee. *A beginner's guide to mass spectral interpretation*. Wiley, 1998.
- [16] T. Liang, E. Frendberg, B. Lieberman, and A. Stivers. Advanced photolithographic mask repair using electron beams. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23:3101, 2005.
- [17] D.R. Lide and HPR Frederikse. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, 1997-1998*. CRC Press, 1997.
- [18] HT Lin, JF McDonald, JC Corelli, S. Balakrishnan, and N. King. Focused Electron and Ion Beam Repair Strategies for Wafer-Scale Interconnections in Thin Film Packaging. *Thin Solid Films*, 166(1):121–130, 1988.
- [19] M.C. McMASTER, C. McMaster, and A. GC-MS. Practical User's Guide. *VCH, New York*, 1994.
- [20] JW Niemantsverdriet. *Spectroscopy in catalysis: an introduction*. Wiley-VCH, 2007.
- [21] NIST. Nist chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2009.
- [22] J.F. O'Hanlon. *A user's guide to vacuum technology*. Wiley-Interscience, 2003.
- [23] Helmut Pfützner. *Angewandte Biophysik*. Springer, 2003.
- [24] PA Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12(4):203–211, 1962.
- [25] W. Schatt, K.P. Wieters, and B. Kieback. *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Springer Verlag, 2007.
- [26] M. Takeguchi, M. Shimojo, and K. Furuya. Fabrication of magnetic nanostructures using electron beam induced chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, 16(8):1321–1325, 2005.
- [27] M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Tanaka, R. Che, and K. Furuya. Fabrication of nanostructures with different iron concentration by electron beam induced deposition with a mixture gas of iron carbonyl and ferrocene, and their magnetic properties. *Journal of Materials Science*, 41(14):4532–4536, 2006.
- [28] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis. Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 26:1197, 2008.

- [29] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, and K. Jousten. *Handbuch der Vakuumtechnik*. 7., *erweiterte Auflage*. Friedr. Vieweg & Sohn, 2000.