

# Gepulste Laserdeposition und TIC-Mikroskopie - zwei Methoden für die effektive und intelligente Schichtentwicklung

Bernd Schey, AxynTeC Dünnschichttechnik GmbH, Augsburg

Rainer Danz, Carl Zeiss, Göttingen

Vito Smolej, Carl Zeiss Vision GmbH, Hallbergmoos

**Der Einsatz der gepulsten Laserdeposition (PLD, Pulsed Laser Deposition) als Vakuumbeschichtungsverfahren im Bereich der Schichtentwicklung und des Material-Screenings eröffnet dem Anwender unbegrenzte Möglichkeiten auf dem Gebiet des funktionellen Schichtdesigns – den Zugang zum Rapid Prototyping. Gleichzeitig müssen bei der Entwicklung neuartiger Schichtsysteme geeignete Analyseverfahren eingesetzt werden, die dem Entwickler die notwendigen Informationen über die abgeschiedenen Materialien liefern. Neben der Untersuchung struktureller, stöchiometrischer und anwendungsrelevanter Eigenschaften sind auch die Morphologie der erzeugten Schichtsysteme sowie deren Schichtdicken bzw. die Depositionsraten in der Entwicklungsphase von großem Interesse. Eine Möglichkeit, auf einfache Weise die Morphologie und die Schichtdickenbestimmung in einem Analysegerät zu vereinen, bietet die TIC-Mikroskopie (TIC, Total Interference Contrast).**

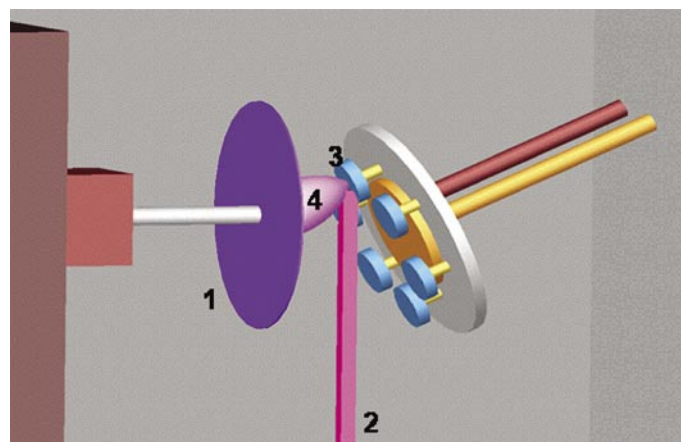
## 1 Einleitung: Grundlagen der gepulsten Laserdeposition

Beim PLD-Verfahren wird ein gepulster Laserstrahl hoher Energie auf das abzuscheidende Ausgangsmaterial (Target) fokussiert. Das verwendete gepulste UV-Laserlicht wird in einem oberflächennahen Volumenbereich absorbiert, wodurch das Targetmaterial explosionsartig abgetragen wird. Dieser Materialabtrag erfolgt im nicht-thermodynamischen Gleichgewicht, wodurch es möglich wird, mehrkomponentige Ausgangsmaterialien unter Beibehaltung ihrer elementaren Zusammensetzung (stöchiometrisch) in Form dünner Schichten kontrolliert zu deponieren. Eine typische Anordnung zur Beschichtung von planaren Substraten wie z.B. Wafern ist in **Bild 1** dargestellt.

Da der Materialabtrag am Target nur auf den Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Laserlicht basiert, eröffnen sich nahezu unbegrenzte Möglichkeiten, was die einsetzbaren Targetmaterialien anbelangt: Isolatoren (Oxide, Nitride, Carbide), Metalle, komplexe Keramiken, Polymere (PTFE), Halbleiter uva. Der Durchmesser der Targetscheiben (Bild 1) kann sehr klein und dadurch kostengünstig gewählt werden. Er liegt hier bei 20 mm. Die hohe Flexibilität hinsichtlich der Beschichtungsmaterialien, die auch während des Beschichtungsprozesses variiert werden können (Target-

wechsler, Bild 1) und somit auf einfache Weise die Abscheidung von Multischichtsystemen ermöglicht, etabliert das PLD-Verfahren als ideales, kostengünstiges und schnelles Tool im Bereich der Schicht- und Materialentwicklung [1-5].

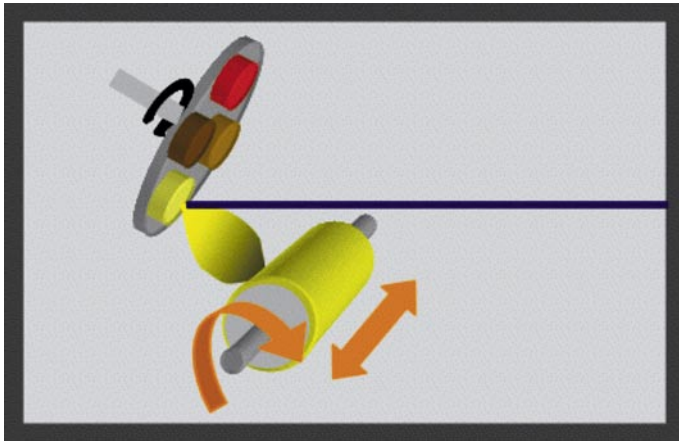
Zusätzlich erlaubt der Laserdepositionsprozess den Einsatz verschiedenster Hintergrundgase (inert oder reaktiv) vom



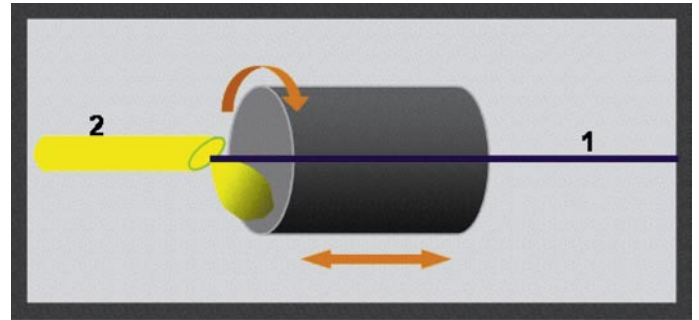
**Bild 1:** Laserdepositionsgeometrie für die Beschichtung kreisförmiger Plan-Substrate (Wafer, 1). Der gepulste Laserstrahl (2) trifft hier von unten auf das Ausgangsmaterial (Target, 3), wodurch dieses explosionsartig abgetragen wird. Die dabei entstehende Teilchenwolke (4) wird auf dem gegenüberliegenden Substrat in Form einer dünnen Schicht abgeschieden. Durch geeignete Bewegung des Substrats lassen sich große Flächen homogen beschichten.

Ultrahochvakuum (UHV) bis hin zu einigen mbar. Gerade diese Eigenschaft des PLD-Verfahrens ermöglicht im Gegensatz zu anderen Beschichtungsmethoden, die Teilchenenergien des abgetragenen Targetmaterials zu variieren und somit die Schichteigenschaften (z.B. Haftung, Wachstum, Dichte etc.) auf dem Substrat über die Kontrolle weniger Parameter (Laserenergiedichte, Target-Substrat-Abstand, Hintergrundgasdruck, Substrattemperatur) gezielt einzustellen. Ein weiterer Vorzug des PLD-Prozesses besteht darin, dass die gesamte durch den Laser in den Beschichtungsrezipienten eingebrachte Energie im Target absorbiert wird und somit das zu beschichtende Substrat keiner signifikanten Temperaturbelastung ausgesetzt wird. Dadurch werden auch niedrig schmelzende Substratmaterialien für eine Beschichtung zugänglich.

Der PLD-Prozess ist ähnlich den konventionellen Beschichtungsverfahren wie Sputtern, thermisches Verdampfen oder Elektronenstrahlverdampfen ein Sichtlinienprozess, jedoch mit der Eigenheit, eine sehr gerichtete und lokalisierte Teilchenabscheidung sowie gleichzeitig eine hohe Targetausbeute zu gewährleisten. Zur Beschichtung großflächiger Substrate werden diese entsprechend an der Teilchenwolke (Bild 1) vorbeibewegt, um den Homogenitätsanforderungen gerecht zu werden. Neben der Beschichtung planarer Substrate ist es auch möglich, dreidimensionale Werkstücke homo-



**Bild 2a:** Laserdepositionsgeometrie zur Beschichtung dreidimensionaler Werkstücke.



**Bild 2b:** Laserdepositionsgeometrie zur Innenbeschichtung zylinderförmiger Substrate. Der Laserstrahl (1) liegt hier in der Rohrachse. Es können Targets (2) verwendet werden, deren Dicke zwischen dem Rohr-Innendurchmesser und der Größe des Laserfokus (ca. 1 mm) liegen kann.

gen zu beschichten (**Bild 2a**). Aufgrund der gezielten Fokussierung des Laserstrahls auf das Target wird es sogar möglich, Rohre auf ihrer Innenseite zu beschichten (**Bild 2b**).

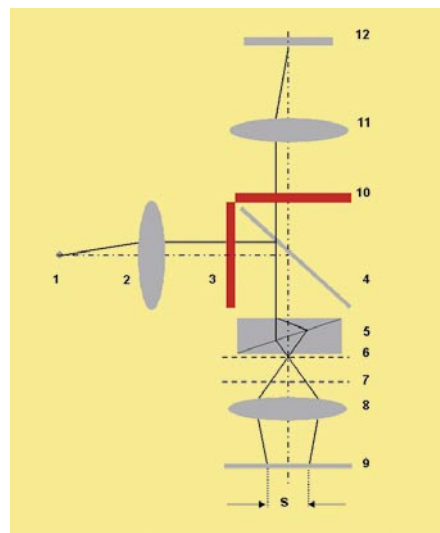
## 2 Untersuchung von PLD-Schichten

Für die Analyse der Schichtstruktur und Stöchiometrie werden standardisierte Verfahren wie z.B. Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt, oder auch Sondenmethoden wie die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) oder die Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS). Diese sehr genauen Analyseverfahren sind allerdings sehr zeit- und kostenintensiv. Zur Untersuchung makroskopischer Eigenschaften ist es wünschenswert ein einfach zu bedienendes Analyseinstrument zur Verfügung zu haben, das einerseits sehr schnell Auskunft über die Schichtmorphologie geben kann und andererseits in der Lage ist, Schichtdicken von einigen 10 nm bis wenige  $\mu\text{m}$  zu bestimmen. Aus den Schichtdicken lassen sich dann die material- und prozessbedingten Depositionsraten ermitteln.

Eine Methode der berührungslosen und großflächigen Schichtdickenmessung, die gleichzeitig Informationen über die Schichtmorphologie und die Schichtdicke liefert, ist die TIC-Mikroskopie.

## 3 Prinzip der Total Interference Contrast Mikroskopie

TIC bezeichnet das neue polarisationsoptische Shearing-Mikrointerferometer von Carl Zeiss (**Bild 3**). Im Gegensatz zu konventionellen Polarisationsinterferometern wird nicht im linear sondern im



**Bild 3:** Schematischer Aufbau des TIC-Shearing-Mikrointerferometers:

Das von der Lichtquelle 1 ausgehende Licht passiert die Beleuchtungslinse 2 und wird vom Zirkularpolarisator 3 zirkular polarisiert. Das Planglas 4 reflektiert das zirkular polarisierte Licht teilweise zum Prisma 5, das eine auf die Objektebene 9 bezogene Aufspaltung  $s$  bewirkt, die ein Vielfaches der Auflösungsgrenze beträgt (Erzeugung eines deutlich sichtbaren Doppelbildes). Das TIC-Prisma 5 ist so dimensioniert und angeordnet, dass die Interferenzebene 6 nicht mit der Objektiv-Austrittspupille 7 zusammenfällt. Auf diese Weise entsteht ein doppeltes Pupillenbild und damit als Resultat ein Interferenzstreifensystem im Feld.

Nach der Reflexion am Objekt passieren die beiden gegeneinander geneigten Teilbündel erneut das Objektiv 8, werden vom Prisma 5 wieder vereinigt und passieren den Zirkularanalysator 10. Das auf diese Weise entstehende sichtbare Interferenzstreifensystem wird über die Tubuslinse 11 in die Auffangebene 12 abgebildet.

zirkular polarisiertes Licht gearbeitet [6]. Dadurch wird es möglich, das TIC-Prisma azimutal zu drehen, ohne dass sich dabei der Kontrast der Interferenzen ändert. Die Tischdrehung, die im konventionellen Verfahren notwendig war, entfällt damit, und der Objekt-Zusammenhang bleibt erhalten. Das ist besonders vorteilhaft für die Darstellung und Vermessung von Objektstrukturen, die in unterschiedlichen Azimuten vorliegen.

Die zu bestimmenden Höhenunterschiede an den untersuchten Objekt-Strukturen ergeben sich dann direkt aus dem optischen Gangunterschied  $\Delta$  bzw. der Auslenkung der beobachteten Interferenzstreifen gegenüber der unmittelbaren Umgebung und sind gemäß **Bild 4** mit Hilfe der einfachen Formel

$$\Delta = 2dn_u$$

$$\text{bzw.} \quad (1)$$

$$d = \frac{\Delta}{2n_u}$$

zu berechnen. Im allgemeinen sind die Schichten in Luft (Brechzahl des Einbettungsmediums  $n_u = 1,0$ ) eingebettet, so dass  $\Delta$  gleich der doppelten Schichtdicke bzw. die Schichtdicke  $d$  gleich dem halben Gangunterschied ist.

### 3.1 Fehlerquellen und ihre praktische Beseitigung

a) Sind Schicht und Substrat aus unterschiedlichem Material, sind die stoffeigenen Phasensprünge  $\phi_i$  zu berücksichtigen. Für alle Nichtleiter beträgt der Phasensprung  $180^\circ$ . Für Halbleiter ist er nur wenig verschieden von  $180^\circ$ , so dass Messfehler vernachlässigbar klein bleiben. Dagegen können bei Metallen auf Glas die Messwerte stark verfälscht werden, weil die halbe Differenz der Phasensprünge in die Dickenbestimmung eingeht:

$$d = \Delta/2 - [\phi_2 - \phi_1]/2, \text{ mit } \phi_2 > \phi_1. \quad (2)$$

Die in **Tabelle 1** für kompakte Materialien und senkrechten Lichteinfall berechneten Phasensprünge [7] sollen hier nur als Richtwerte dienen, weil die Phasensprünge  $\phi_1$  bzw.  $\phi_2$  zweier Materialien auch von der Schichtdicke und dem Einfallswinkel abhängen. Im Sinne einer genauen Schichtdickenbestimmung empfiehlt es sich, Objekt und Umgebung mit einer homogenen Schicht zu bedampfen und anschließend den Gangunterschied zu messen. Diese zusätzliche Prozedur sollte man aber auch dann durchführen, wenn transparente Schichten auf undurchsichtigem Substrat (z.B. SiO<sub>2</sub> auf Ir) vermessen werden sollen. Hier können beispielsweise Dispersionseffekte und die Überlagerung von Zwei- und Mehrstrahlinterferenzen den Messwert empfindlich beeinflussen.

**b)** Die fundamentale Formel der Auflicht-Interferenzmikroskopie ( $\Delta = 2dn_u$ ) gilt streng genommen nur für axiale punktförmige Lichtquellen. Bei der praktischen Anwendung bedarf es daher einer Korrektur für endliche Beleuchtungsaperturen. Aus dem Beleuchtungsaperturbereich  $\gamma$  (**Bild 5**) sei ein Winkel  $\alpha$  herausgegriffen, unter dem der Lichtstrahl auf das Präparat falle. Es folgt für den resultierenden Gangunterschied  $\Delta = f(\alpha)$ :

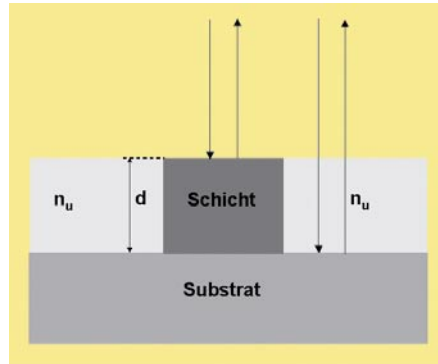
$$\Delta(\alpha) = n_u (2d' - \delta), \quad \text{mit } d' = \frac{d}{\cos \alpha} \text{ und } \delta = 2d \sin \alpha \tan \alpha$$

$$\Delta(\alpha) = 2dn_u \left[ \frac{1}{\cos \alpha} - \sin \alpha \tan \alpha \right] \quad (3)$$

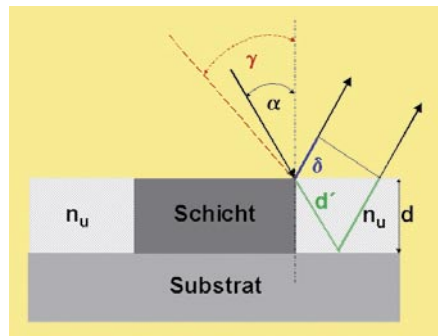
$$\Delta(\alpha) = 2dn_u \cos \alpha$$

Material	Phasensprung [°]
Kupfer	140,0
Gold	142,5
Silber	151,0
Wismut	151,0
Nickel	157,0
Eisen	157,5
Zink	159,0
Platin	160,0
Kohle	160,0
Aluminium	160,0
Zinn	160,5
Chrom	165,0
Graphit	165,0
Silizium	177,0
Glas	180,0

**Tabelle 1:** Berechnete stoffeigene Phasensprünge für kompaktes Material und senkrechten Lichteinfall



**Bild 4:** Bestimmung von Schichtdicken in Auflichtanordnung.  $n_u$  ist die Brechzahl des Einbettungsmediums (meist Luft,  $n_u = 1,0$ ) und  $d$  die Schichtdicke.



**Bild 5:** Einfluss der Beleuchtungsapertur auf den gemessenen Objekt-Gangunterschied (Erklärung im Text)

Gemessen werden natürlich nicht die Extremwerte 0 bzw.  $2dn_u$ , sondern ein mittlerer vom Aperturwinkel  $\gamma$  abhängiger Gangunterschied  $\Delta(\gamma)$ , der sich bei rotationssymmetrischer Beleuchtungsapertur wie folgt berechnen lässt:

$$\overline{\Delta(\gamma)} = 2dn_u \frac{\int_0^\gamma \cos \alpha \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^\gamma \sin \alpha \, d\alpha}$$

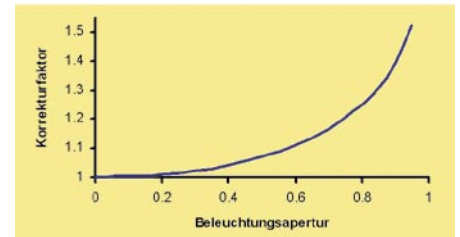
$$\overline{\Delta(\gamma)} = dn_u \frac{\sin^2 \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (4)$$

$$\overline{\Delta(\gamma)} = 2dn_u \cos^2 \frac{\gamma}{2}$$

Die aperturabhängigen Korrekturfaktoren für die gemessenen mittleren Gangunterschiede sind in **Bild 6** dargestellt. Während für kleine Beleuchtungsaperturen ( $< 0,2$ ) der Messfehler innerhalb der allgemeinen Messunsicherheit liegt, muss er bei der Anwendung großer Beleuchtungsaperturen unbedingt korrigiert werden: bei 0,95 würde der Messwert um mehr als 52% zu klein bestimmt werden!

## 4 Anwendungen

Bei der Beschichtung großflächiger Substratoberflächen (beispielsweise Wafer oder



**Bild 6:** Beleuchtungsaperturabhängige Korrekturfaktoren bei Auflicht-Interferenzmessungen

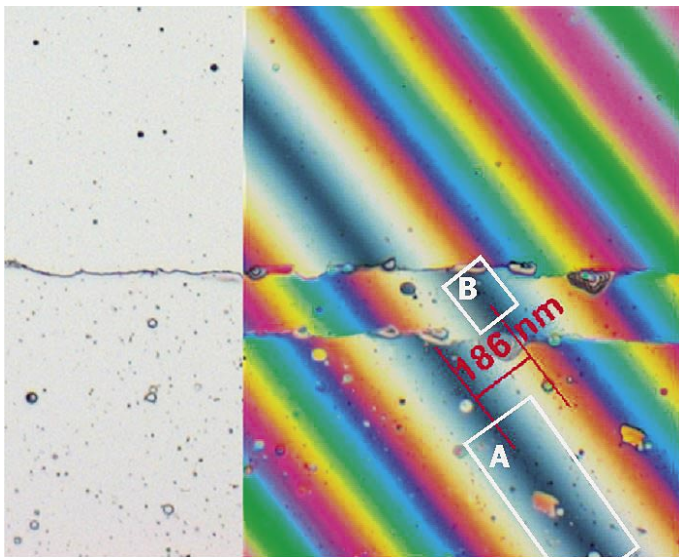
zylinderförmige Werkstücke) ist für viele Anwendungen eine homogene Schichtdickenverteilung entscheidend. Um die Schichtdickenverteilung auf dreidimensionalen Proben bestimmen zu können, werden hier Referenzsubstrate eingesetzt, die auf der 3D-Oberfläche verteilt sind, so dass an diesen stellvertretend die lokale Schichtdicke ermittelt werden kann.

Ein Beispiel aus der katalytischen Sterilisation, für die laserablatierte Metallschichten aus Iridium interessant sind: Hier müssen auf der zylinderförmigen Mantelfläche von Isolatorsubstraten dünne und homogene Iridiumschichten abgeschieden werden. Zur Bestimmung der Abscheiderate bei verschiedenen Prozessparametern wurde mittels TIC jeweils die Schichtdicke der auf den Referenzsubstraten abgeschiedenen Ir-Schichten gemessen. Um den Abschnitt 3 angesprochenen Messfehler zu vermeiden (unterschiedliche Phasensprünge der Substrat- und Schichtoberfläche bzw. mögliche Dispersionseffekte), wurden die Stufen auf den Referenzsubstraten zusätzlich mit einer Ir-Deckschicht versehen. Die linke Hälfte von **Bild 7** zeigt eine solche Iridium-Iridium-Stufe im Hellfeld, die rechte Hälfte die überlagerte TIC-Messung. Deutlich erkennbar sind das durch das TIC-Prisma erzeugte Doppelbild und die Interferenzstreifenstruktur. Die Distanz zweier benachbarter Interferenzstreifen entspricht genau der Schwerpunkt-Wellenlänge des verwendeten Lichts. Die Auswertung der Schichthöhe reduziert sich deshalb auf die Vermessung des Abstandes zwischen der Null-Streifenposition (schwarz) im Hintergrund (A) und in der überlappenden Region (B).

Die in der AxioVision-Software [8] implementierte TIC-Auswertung errechnet den Abstand beider Streifen durch eine Flutungsope-<sup>1</sup>ration und eine darauf folgende

<sup>1</sup> „Flutungsope-ration“: die Umgebung der gewählten Stelle im Bild wird als eine Landschaft betrachtet, deren Höhenprofil schrittweise von tiefen (d.h. dunklen) zu höheren (d.h. hellen) Stellen geflutet wird. Als Resultat erhält man ein zusammenhängendes Gebiet oder „Objekt“ der dunkleren Teile des Bildes, die mit dem gewählten Punkt in Verbindung stehen.





**Bild 7:** Hellfeld-Aufnahme (links) einer mit PLD hergestellten Ir-Stufe mit Ir-Deckschicht, rechts die überlagerte TIC-Messung

- [5] B. Schey, F. Schwarz, M. Kuhn, C. Hammerl, B. Stritzker; "Pulsed Laser Deposition – a Unique Tool for Material Screenings of Complex Compounds"; 5<sup>th</sup> Asian European Conference on Plasma and Surface Engineering 2003, Korea
- [6] R. Danz, P. Gretscher: Photonik 35, No. 4, 2003
- [7] H. Beyer: *Theorie und Praxis der Interferenzmikroskopie*, Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G. Leipzig 1974
- [8] www.zeiss.de/Axiovision
- [9] www.zeiss.de/AxioCAM
- [10] www.axyntec.de
- [11] www.zeiss.de

#### Ansprechpartner:

Dr. Bernd Schey  
AxynTeC Dünnschicht-  
technik GmbH  
Geschäftsführer  
Am Mittleren Moos 48  
D-86167 Augsburg  
Tel. 0821/74999142  
Fax 0821/74999144  
eMail: schey@axyntec.de  
Internet: www.axyntec.de



Rainer Danz  
Carl Zeiss  
Werk Göttingen  
Lichtmikroskopie  
Königsallee 9-21  
D-37081 Göttingen  
Tel. 0551/5060-368  
Fax 0551/5060-464  
eMail: danz@zeiss.de  
mikro@zeiss.de  
Internet: www.zeiss.de



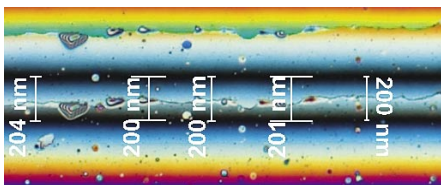
Prof. Dr. Vito Smolej  
Carl Zeiss Vision GmbH  
Geschäftsbereich  
Mikroskopie  
Produktmanager  
Zeppelinstr. 4  
D-85399 Hallbergmoos  
Tel. 0811/9597-306  
Fax 0811/9597-100  
eMail: smolej@zeiss.de  
Internet: www.zeiss.de/mikro



**Optatec: Stand 3.0 G29 (Carl Zeiss)**

Auswertung der entstandenen Objekte. Die Methode ist folglich robuster und auch genauer als eine einfache interaktive Abstandsmessung.

Die Auswertung kann selbstverständlich mehrfach unternommen werden, um statistisch relevante Resultate zu bekommen. Dabei kann man leicht die Orientierung der Probe ändern, z.B. von schräg (Bild 7) auf parallel (Bild 8), ohne dabei die Probe bewegen zu müssen.



**Bild 8:** Mehrfache Auswertung einer Ir-Ir-Stufe

Die Richtigkeit der Methode, d.h. die Annäherung zwischen dem Mittelwert einer großen Anzahl von Ergebnissen und dem wahren Wert, ist durch ihre optischen Grundlagen garantiert. So beinhaltet z.B. jede Messung den absoluten Maßstab, d.h. die Schwerpunktwellenlänge der eingesetzten Beleuchtung  $\lambda = 550 \text{ nm}$ : der Abstand zwischen dem Nullstreifen (A in Bild 7) und seinem Nachbarn entspricht hier einem Höhenunterschied von  $\lambda/2 = 275 \text{ nm}$ .

Die Streuung der Ergebnisse wurde in einem Testversuch mit mehreren Messungen und Versuchspersonen auf 2% geschätzt. Mit höheren Auflösungen der eingesetzten AxioCam Kamera [9], z.B. 3900x3090 statt der Standardauflösung von 1300x1030, kann sie noch verbessert werden.

## 5 Zusammenfassung

Durch die Kombination des flexiblen Beschichtungsverfahrens PLD [10] mit der schnellen Schichtdicken- und Oberflächenanalyse TIC-Mikroskopie [11] stehen nun effiziente, intelligente, zeitsparende und kostengünstige Methoden der Schicht- und Materialentwicklung in Forschung und Industrie zur Verfügung. Insbesondere für die Herstellung von Multischichtsystemen ist eine in-situ TIC-Messung denkbar, die sogar während der Deposition von Einzelschichten eine exakte Prozesskontrolle ermöglicht.

## Literaturhinweise:

- [1] B. Schey, W. Biegel, M. Kuhn, R. Klarmann, B. Stritzker; *Pulsed Laser Deposition of YBCO on 7 x 20 cm<sup>2</sup>*; 3<sup>rd</sup> European Conference on Applied Superconductivity 1997, 30 June - 3 July, Enschede, NL, Inst. Phys. Conf. Ser. No 158 (1997) 225
- [2] B. Schey, T. Bollmeier, M. Kuhn, W. Biegel, G. Östreicher, B. Stritzker; *Large area deposition of YBCO-films by pulsed laser deposition*, Rev. Sci. Instr. 69 (2) (1998) 474
- [3] B. Schey, W. Biegel, M. Kuhn, B. Stritzker; *Large area Pulsed Laser Deposition of YBCO Thin Films: Homogeneity and Surface*, Appl. Phys. A 69 (1999) 419-422
- [4] R. Klarmann, B. Schey, M. Kuhn, W. Biegel, B. Stritzker; *Pulsed Laser Deposition of Ceramic Thin Films on Various Substrates*, Surface Engineering, EUROMAT Vol. 11 (2000) 479