

# Laser-Photochemie an Oberflächen – laser-induzierte Gasphasenabscheidung und verwandte Phänomene

Von Karl L. Kompa\*

*Professor Hans Bock zum sechzigsten Geburtstag gewidmet*

Die strukturelle Charakterisierung von Materialien und das Maßschneiden ihrer Eigenschaften ist ein wichtiges aktuelles Thema der chemischen Forschung. Hierbei werden in den letzten Jahren vermehrt und mit vielfältigen Zielsetzungen Laser verwendet, wobei man sich den Umstand zunutze macht, daß mit Lasern die präziseste (bezüglich Energieschärfe, räumlicher und zeitlicher Auflösung etc.) Einwirkung von Energie auf Materie möglich ist. Photochemische Synthesen und Materialumwandlungen können „kalt“ und damit schonend verlaufen. Die Laserchemie eignet sich zur Abscheidung dünner Filme und Schichten auf Oberflächen ebenso wie zum strukturierenden Abtragen und Ätzen und schließlich auch zur Einleitung oder Verstärkung von Reaktionen an Oberflächen. In diesem Beitrag wird zunächst eine Einführung in diese neuen Möglichkeiten gegeben, wobei auch allgemein auf Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen eingegangen wird und die für diese Zwecke geeigneten Laser kurz charakterisiert werden. Danach werden Beispiele betrachtet: Gasphasenabscheidung aus metallorganischen gasförmigen Verbindungen mit photoelektrischer Aktivierung der Oberfläche oder photochemischer Gasphasenaktivierung, z. B. unter Benutzung von Molekularstrahlen. Auf diese Weise können (Edel)Metallkontakte auf sehr unterschiedlichen Substraten abgeschieden werden. Statt der Abscheidung auf Oberflächen kann auch eine Nucleation in der Gasphase erfolgen, wodurch sich hochdisperse Pulver, z. B. von Siliciumcarbid, gewinnen lassen. Schließlich wird eine Ätzreaktion diskutiert; dabei dient der Laser nicht als Energiequelle sondern als analytisches Instrument zur Aufklärung eines Reaktionsmechanismus.

## 1. Einführung

Ein gasförmiges Teilchen mit einem bestimmten Betrag an kinetischer Energie wie auch Energie in inneren Freiheitsgraden nähert sich einer Festkörperoberfläche, wobei eine attraktive Wechselwirkung durch das Oberflächenpotential auftritt. Nun stellt sich die Frage, ob und in welchem Maße Energie zwischen Molekül und Oberfläche ausgetauscht wird. Abbildung 1 veranschaulicht das Problem und unterscheidet drei Fälle, die experimentell untersucht werden können.

In allen drei Fällen wird davon ausgegangen, daß Energie, wenn überhaupt, vom Molekül auf die Oberfläche übertragen wird. Der umgekehrte Fall, bei dem Energie von der Oberfläche in das Molekül fließt, wird später an einem speziellen Beispiel betrachtet (Abschnitt 6.1). Abbildung 1 zeigt oben den Fall der elastischen Streuung, der ohne Molekülrelaxation verläuft. Dies könnte seinen Grund darin haben, daß die Wechselwirkung sehr schwach ist, aber auch darin, daß die Wechselwirkungszeit für eine Energieadaptation nicht ausreicht (z. B. bei hoher kinetischer Energie des Streuteilchens). In der Mitte und unten in Abbildung 1 sind Fälle zunehmenden Energieaustauschs gezeigt. Von Adsorption schließlich ist zu sprechen, wenn das Teilchen energetisch den Boden des Oberflächenpotentials erreicht und dort lange genug bleibt, um experimentell beobachtbar zu sein.

Die wichtige Frage nach dem detaillierten Mechanismus der Energieübertragung, d. h. nach den im Festkörper und im Molekül beteiligten Freiheitsgraden, sei hier ausgespart. Gleichfalls ignoriert wird das damit zusammenhängende Problem, ob Anregung in bestimmten Freiheitsgraden eine Adsorption begünstigt oder behindert. Dies ist Gegenstand mehr physikalischer Arbeiten<sup>[2]</sup>. Stattdessen sei hier auf das weitere Schicksal des adsorbierten Teil-

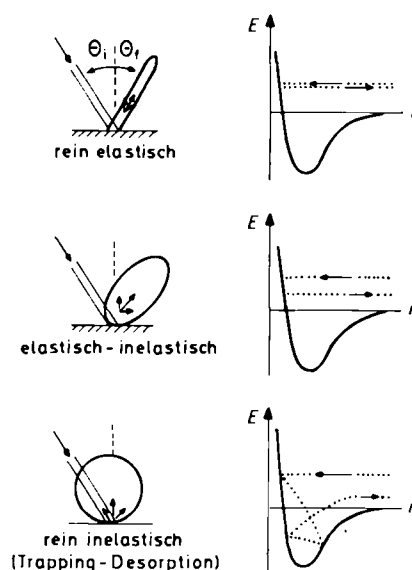


Abb. 1. Unterschiedlicher Energieaustausch beim Stoß eines Atoms oder Moleküls mit einer Festkörperoberfläche: Drei Fälle mit zunehmender Wechselwirkung [1].

[\*] Prof. Dr. K. L. Kompa  
Max-Planck-Institut für Quantenoptik  
Ludwig-Prandtl-Straße 10, D-8046 Garching

chens eingegangen. Dabei ist zunächst die Beweglichkeit des Adsorbates auf der Oberfläche von Interesse.

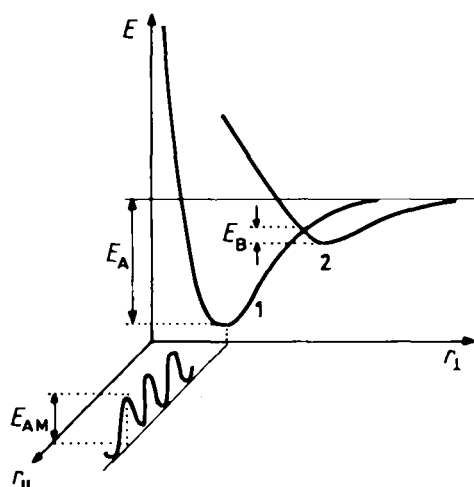


Abb. 2. Potentialverlauf (vereinfacht) parallel und senkrecht zur Oberfläche [3].  $r_{||}$  und  $r_{\perp}$ : Komponenten des Abstands parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche.

Abbildung 2 zeigt, daß es zwei unterschiedliche Barrieren gibt, die zu überwinden sind, wenn es zu Platzwechseln auf der Oberfläche kommen soll. Für die bei der Gasphasenabscheidung relevanten Fälle sind solche Umorientierungen die Regel. Es ist zu erwarten, daß das Adsorbat durch Energiezufuhr (Strahlung, weitere auftreffende Streuteilchen) bei Fortsetzung der Beschichtung zu lateraler Diffusion und sogar zu Desorption (Sublimation, Verdampfung, Photoablation) veranlaßt werden kann. Daraus folgt, daß Desorption und Adsorption beim Studium eines solchen Prozesses immer gemeinsam betrachtet werden müssen. Für den Anwender der laser-induzierten chemischen Gasphasenabscheidung (Laser chemical vapor deposition, Laser-CVD) ist dies ein sehr hinderlicher Nebeneffekt, insbesondere dann, wenn hohe lokale Auflösung der Deposition angestrebt wird. Die Möglichkeit, durch Laseranregung eines Adsorbates eine laterale Wanderung ohne überwiegende Desorption in Gang zu setzen, kann aber auch, in Form der sogenannten Photodisplacement-Spektroskopie, zur Analyse von Bindungsverhältnissen in Adsorbatsystemen genutzt werden<sup>[4]</sup> (vgl. auch Abb. 4).

Ohne Berücksichtigung mikroskopischer Mechanismen läßt sich die Haftwahrscheinlichkeit  $r_a$  („rate of adsorption“) über einen Haftkoeffizienten  $s$  [Gl. (a1)] definieren. Dieser Koeffizient gibt den Anteil der haftenden im Vergleich zur Gesamtzahl der auftreffenden Teilchen [Gl. (a3)] an. Gleichung (a2) macht eine Aussage über die Desorptionswahrscheinlichkeit  $r_d$  in Abhängigkeit von der aufgenommenen Energie. Der Stern gibt die Reaktionsordnung an.

$$\text{Adsorption} \quad r_a = s(dn/dt) \quad (\text{a1})$$

$$\text{Desorption} \quad r_d = n_s^* \exp(-E_d/RT) \quad (\text{a2})$$

$$\text{Zahl der auftreffenden Teilchen pro Zeit} \quad dn/dt = p(2mRT)^{-1/2} \quad (\text{a3})$$

Die Beweglichkeit des adsorbierten Teilchens wird allerdings bei weiterer Belegung der Oberfläche zunehmend geringer; es bilden sich größere Aggregate, die immer schwerfälliger werden. Dabei ist es wichtig, ob die Bildung der Schicht an bestimmten Gitterplätzen beginnt oder ungeordnet erfolgt. Im letztgenannten Fall ist eine Inselbildung möglich. Besonders interessant werden die Verhältnisse, wenn mehrere Komponenten gleichzeitig deponiert werden, wobei dann Konkurrenz zwischen kompetitivem und kooperativem Verhalten beobachtet werden kann (Abb. 3 links bzw. rechts). Die Wachstumsgesetze einer dünnen Schicht mit fortlaufendem Zustrom aus der Gasphase sind also bestimmt durch die Wechselwirkung der auf der Oberfläche auftreffenden Teilchen mit dem Gitter des Festkörpers und mit den Nachbarn in der wachsenden Schicht („Adsorbatwechselwirkung“). Ist die Teilchen-Gitter-Wechselwirkung dominierend, entsteht eine kommensurable Phase, im anderen Fall bilden sich Inseln. Wenn die Adsorbatwechselwirkung überwiegt, tritt auch vertikales Wachstum auf, d. h. es entstehen Cluster, Whisker, Nadeln oder Säulen auf der Oberfläche. Eine homogene oder gar epitaktische Schichtbildung ist dann ausgeschlossen.

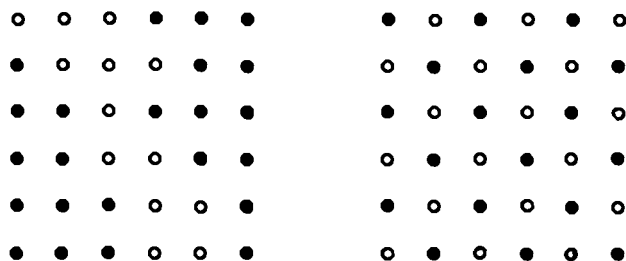


Abb. 3. Kompetitives (links) und kooperatives/kommensurables (rechts) Verhalten bei der Coadsorption zweier Spezies, die durch gefüllte bzw. leere Kreise gekennzeichnet sind.

Inselbildung und Mobilität einer Spezies auf der Oberfläche können kontrollierende Faktoren der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Adsorbate sein. Modellstudien zeigen diese Abhängigkeit. Ben-Shaul et al.<sup>[5]</sup> haben mit Monte-Carlo-Simulationsmethoden Aggregation und Reaktion modelliert (Abb. 4). Es wurde angenommen, daß eine der reagierenden Spezies auf der Oberfläche anwesend ist, wobei durch laterale Wechselwirkung Inselbildung erfolgt. Diese Inseln wachsen mit der Zeit und ändern ihre Form. Die zweite reaktive Komponente kann nun die Inseln nur von der Peripherie her angreifen (obgleich dies nicht ganz unbestritten ist). Damit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit einerseits sowie Inselbildung und -größe andererseits, d. h. die Reaktion hängt von der Vorgeschichte der einmal gewachsenen Inseln ab.

Zusätzlich zu den geschilderten Faktoren, die eine Gleichgewichtseinstellung voraussetzen, können jedoch in realen Systemen kinetische Einflüsse andere Ergebnisse zur Folge haben (z. B. Stabilisierung thermodynamisch nicht begünstigter amorpher Schichten)<sup>[6]</sup>. Weiterhin ist der Einfluß von Verunreinigungen und nicht perfekten Oberflächen zu berücksichtigen. Welche Morphologie unter welchen Bedingungen entsteht, ist also trotz prinzipiellen Verständnisses dieser Einflüsse schwer vorherzusagen.

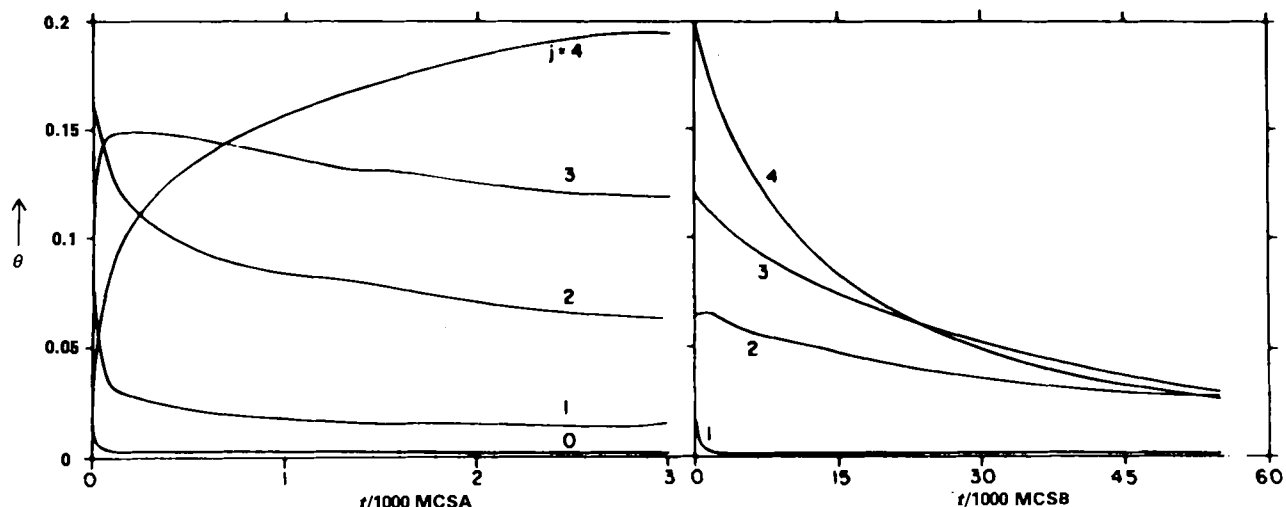


Abb. 4. Monte-Carlo-Simulation (MCS) des Einflusses der Adsorbat-Aggregation auf die Kinetik von Oberflächenreaktionen [5].  $t$  ist angegeben in Simulationsschritten für Spezies A (MCSA) und für Reaktionen mit Spezies B (MCSB).  $j=0-4$  gibt die Zahl der Nachbarn eines Atoms/Moleküls A oder B an.  $\Theta$  ist die spezifische Bedeckung der Oberflächen für die Zeit der Aggregation (links) und Reaktion (rechts), beschreibt also, wie schnell eine Reaktion bei gegebenem Inselwachstum ist.

Erst Experimente, wie sie in den folgenden Abschnitten beschrieben werden, geben im konkreten Fall Auskunft.

Was die Desorption einer einmal aufgetragenen Spezies angeht, so mag ein einfaches Modell von Levine und Zare [siehe (b)] die prinzipiellen Einflüsse beleuchten<sup>[7]</sup>. Diese

Kriterium für „kalte“ Desorption:  $\tau \nu \exp(-\xi) < 1$  (b)

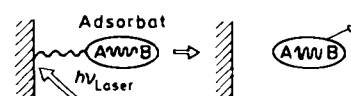
$\tau$  = Dauer der Einwirkung;  $\nu$  = charakteristische Frequenz der Physisorptionsbindung;  $\xi = 2(T/T') =$  Adiabazitätsparameter, abhängig von der charakteristischen Zeit der Physisorptionsmode,  $T$ , und der Zeit der internen Mode im freien Molekül,  $T'$

Autoren haben gezeigt, daß die relativen Kopplungskonstanten, die den Energiefluß vom Molekül zur Oberfläche und umgekehrt bestimmen, die Dauer der Einwirkung und nicht zuletzt die Lokalisierung der primären Energieaufnahme im Adsorbat oder im Substrat für den Verlauf der Desorption entscheidend sind. Die Ankopplung einer molekularen Spezies an die Oberfläche durch eine Physisorptionsbindung ist dabei nicht unähnlich der Situation eines van-der-Waals-Komplexes in der Gasphase, ein Fall, für den bindungsselektive Laserchemie in Betracht gezogen wurde<sup>[8]</sup>. Wichtig ist hier, daß die Physisorptionsbindung der Engpaß für die „Kommunikation“ zwischen Oberfläche und Molekül ist. Dies wurde quantifiziert durch einen Adiabazitätsparameter  $\xi$  (Gesetz einer exponentiellen Abhängigkeit von der Energiefehlpassung), der – wie in (b) gezeigt – die Zeit bestimmt, die notwendig ist, damit Energie in die Physisorptionsbindung übertragen werden kann und diese soweit aufheizt, daß Bindungsbruch und Desorption erfolgen.

Für die Kinetik der Energieübertragung läßt sich eine Bilanzgleichung (ausgehend von (b) und Abb. 5) angeben, die den Energiefluß vom Substrat zur van-der-Waals-Bindung und von dort ins Molekül beschreibt mit  $E(t) = E_0(t) - kt f(D)$ , wobei  $D$  die Energie der Bindung zwischen Molekül und Oberfläche bezeichnet<sup>[7]</sup>. Dies bedeutet, daß die relevanten Geschwindigkeiten und Zeiten

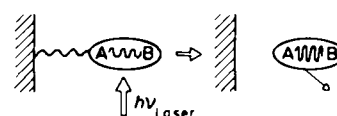
(d.h. die für das Aufheizen der Oberfläche, die Energieübertragung Oberfläche → Adsorbatbindung und die Energieverteilung auf die inneren Freiheitsgrade des Adsorbats) darüber entscheiden, ob ein Molekül „intern kalt“ desorbiert wird, oder ob ein energiereiches Molekül vor der oder in Konkurrenz zur Desorption chemische Veränderungen (z.B. Fragmentierungen) erfährt. Es gibt die Möglichkeit, die Energie der desorbierenden Teilchen spektroskopisch zu bestimmen und die Gültigkeit dieses einfachen Modells zu prüfen<sup>[9,10]</sup>. Im Falle einer Energieabsorption im Adsorbat statt im Substrat sollten aufgrund der dann gleichfalls gehemmten Übertragung zum Festkörper besonders „heiße“ Teilchen desorbiert werden. Dies wird – zumindest für einige untersuchte Fälle – experimentell bestätigt<sup>[11]</sup>.

#### Desorption nach Oberflächen-Aktivierung



- Rasche Energie = Übertragung zur Adsorbatbindung
- Langsame Übertragung in das Adsorbat
- Bedingung für kalte Desorption:  $\tau \nu \exp(-\xi) < 1$

#### Desorption nach Adsorbat-Aktivierung



Energie verbleibt weitgehend im Adsorbat  
Desorbierendes Material ist „heiß“

Abb. 5. Veranschaulichung von laser-induzierter Desorption ohne (oben) und mit (unten) Energieaufnahme im desorbierenden Teilchen [7].

Damit bietet die Laserblitz-Desorption die Möglichkeit, in einer Art „Schnappschuß“ die chemische Natur und Zusammensetzung von Spezies auf einer Oberfläche festzustellen; auch instabile Zwischenprodukte (z. B. bei Katalysereaktionen) können so charakterisiert werden. Insbesondere dieser Aspekt hat Beachtung gefunden<sup>[12]</sup>. Dabei wurde darauf hingewiesen (Abb. 6), daß das Verhältnis von Arrhenius-Faktor  $A$  zur Aufheizgeschwindigkeit  $v$  und zur Aktivierungsenergie  $E_a$  das konkurrierende Verhalten von Reaktion und Desorption bestimmt. Die generelle Schlußfolgerung ist, daß schnell desorbierende Moleküle „lauwarm“ und chemisch intakt in die Gasphase gelangen können (Beispiele: Methanol- und Ethylen-Desorption von Metalloberflächen<sup>[12]</sup>).

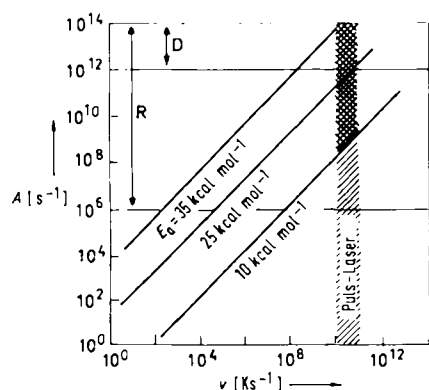


Abb. 6. Anforderungen an die Größe des präexponentiellen Faktors  $A$  für eine Minimalausbeute von 1% Desorption als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit  $v$  bei drei unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren. Der schraffierte Bereich gibt an, unter welchen Bedingungen Desorption  $D$  schneller als Zersetzung/Reaktion  $R$  sein kann [12].

## 2. Laser-induzierte photochemische Reaktionen an Gas-Festkörper-Grenzflächen

Eine Abscheidungsreaktion kann auf unterschiedliche Weise aktiviert werden (Abb. 7):

- ① Durch lokale thermische Aktivierung der Oberfläche und Energieübertragung auf gasförmige Spezies in der Nähe der Oberfläche
- ② Durch Photolyse in der Gasphase und Deposition der Produkte
- ③ Durch photoelektrische Festkörperanregung und dissoziativen Elektroneneinfang von Gasphasen-Spezies

Allgemein unterscheiden wir mithin Prozesse in der Gasphase von Prozessen, die im Festkörper beginnen. Gasphasenabscheidung auf Oberflächen kann eingeleitet werden durch Zerstäuben, (Elektro- oder Ionen-)Plattieren, chemische oder Plasmareduktion und Anodisieren, wobei die Erzeugung von aktiven Spezies oder Nucleationskeimen eine Rolle spielt. Doch wenden wir uns einem konkreten Beispiel zu, der Edelmetallabscheidung auf unterschiedlichen Substraten. Ausgangsverbindungen sind flüchtige metallorganische<sup>[13]</sup> Verbindungen, z. B. Tetraakis(trifluorophosphan)platin(0). Dieses Molekül photodissoziiert in der Gasphase reversibel (Schema 1 oben).

### Aktivierung

### Reaktiver Komplex

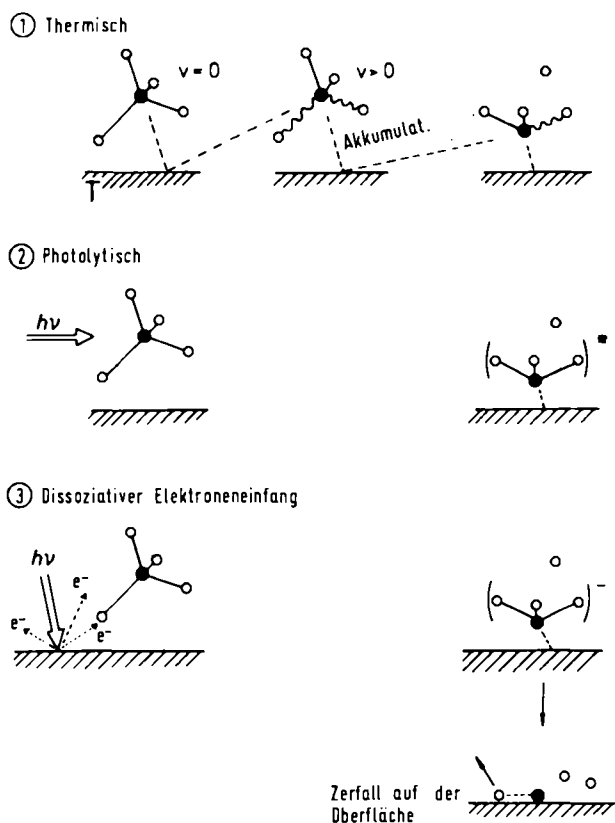
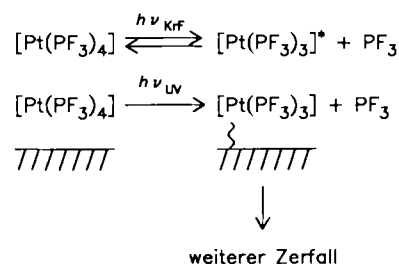


Abb. 7. Einleitung einer Abscheidungsreaktion durch Aktivierung in der Gasphase (②) oder an der Oberfläche (① und ③).

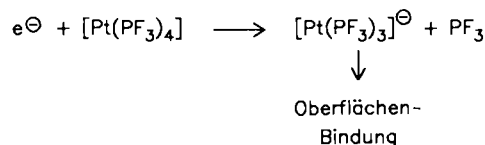
In der Nähe einer Oberfläche kann diese jedoch offenbar an die Stelle des Liganden  $\text{PF}_3$  treten und diesen verdrängen (Schema 1 unten). Dies geht dann besonders gut,



Schema 1. Photolyse der relativ flüchtigen Platinverbindung  $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$ : sie ist in der Gasphase reversibel (oben), an Oberflächen irreversibel (unten).

wenn das  $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_3]$ -Fragment durch photoelektrische Beeinflussung negativ aufgeladen worden ist (siehe Schema 2).

Konzept:  $h\nu + \text{Oberfläche} \longrightarrow e^\ominus$   
(Defekte, Verunreinigung)



Schema 2.

Wir erwarten zunächst eine Deposition von  $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_3]$ , die jedoch vermutlich durch dissoziative Chemisorption in eine reine Platin-Abscheidung umgewandelt wird. Die Gassäule, aus der die Abscheidung gespeist wird, hat eine Ausdehnung von einigen  $\mu\text{m}$ . Durch eine Variation der Parameter läßt sich ein quantitatives Bild des Prozesses erhalten. Es sind allerdings direkte Messungen des Photoeffektes durch UV-Laserbestrahlung notwendig (siehe Abschnitte 4 und 6.4).

### 3. Laser für die Chemie

Aus dem großen Arsenal der in der Physik verwendeten Laser<sup>[14]</sup> sind es vor allem die in Abbildung 8 hervorgehobenen, die als Energiequellen und Meßlichtquellen für die Laserchemie<sup>[15]</sup> Bedeutung erlangt haben.

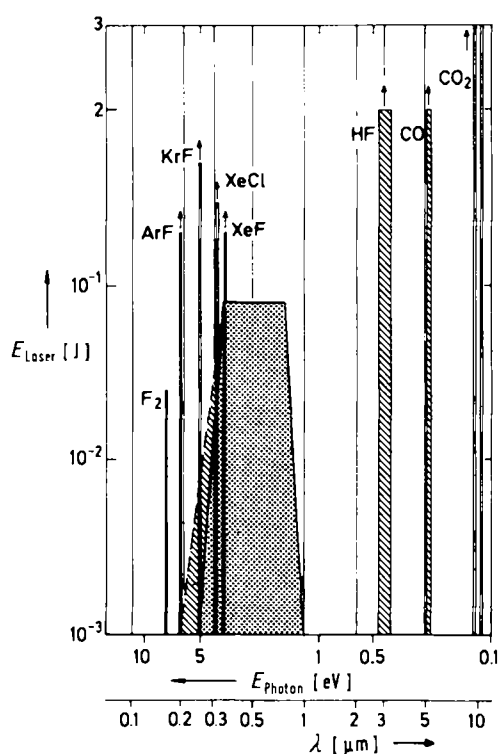


Abb. 8. Überblick über die wichtigsten Lasertypen für die Laserchemie in Abhängigkeit von Wellenlänge  $\lambda$  und Photonenenergie  $E_{\text{photon}}$ . Die gerasterte Fläche steht für Farbstoff-Laser, die gestrichelte für UV-verschobene (z. B. durch Frequenzverdopplung oder Anti-Stokes-Streuung) Farbstoff-Laser.

Die Betriebsweise eines Lasers kann die eines Oszillators oder Verstärkers sein. Dabei reicht die abgegebene Strahlungsleistung (für gepulsten Betrieb) von  $<10^{-6}$  W bis  $>10^{12}$  W. Die Länge von Lasern kann mm bis viele m betragen. Sowohl Puls- als auch Dauerbetrieb ist möglich, bei einigen Lasern gibt es beide Varianten. Der Wirkungsgrad, d. h. das Verhältnis von abgegebener zu aufgenommener (z. B. elektrischer) Leistung ist meist gering, typisch  $\leq 0.1\%$ . Es gibt jedoch Ausnahmen, z. B. den  $\text{CO}_2$ -Laser, der einen Wirkungsgrad  $>10\%$  haben kann.

Die Photonenflüsse sind in Abhängigkeit vom Lasertyp sehr unterschiedlich. Die in Abbildung 8 aufgeführten Laser, die im Leistungsbereich von 100 Watt und darüber erhältlich sind, liefern ungefähr  $10^{19}$  bis  $10^{21}$  Photonen pro

Sekunde (etwa  $1\text{--}100 \text{ mEinstein s}^{-1}$ ). Entsprechende Quantenausbeuten vorausgesetzt, sind damit Stoffumsätze im mol/min-Bereich durchaus denkbar. Für den oft wichtigeren analytischen Lasereinsatz spielt Leistung keine so große Rolle. Demzufolge ist hier die Auswahl an nutzbaren Lasertypen weit größer als in der präparativen Chemie.

Die räumliche Kohärenz des Laserlichtes führt zu einer idealen Strahlenbündelung – begrenzt nur durch Beugungseffekte – und ermöglicht damit einen verlustfreien Strahltransport über große Entfernungen. Dabei ist nicht nur an die Strahlführung mit Spiegeln zu denken, sondern auch an Wellenleiter und optische Fasern. Eine Einwirkung auf ein chemisches Reaktionssystem ist also aus großer Entfernung berührungsfrei möglich, unabhängig davon ob es um eine Messung von Systemparametern geht oder um die Initiierung und Steuerung einer Reaktion. Denkt man an die Verwendung eines (vorzugsweise IR-) Lasers als Heizquelle, um eine Umsetzung thermisch herbeizuführen, so ist hier besonders bemerkenswert, daß die Energie als Strahlung direkt in das Medium eingebracht werden kann, ohne daß ein Energieübergang durch eine Gefäßwand erforderlich ist. So lassen sich Wandeffekte vermeiden und Reaktionsgefäße schonen.

Laserstrahlung ist unter bestimmten Umständen äußerst monochromatisch. Im sichtbaren Bereich arbeitende Laser mit Frequenzen von etwa  $4\text{--}7 \times 10^{14}$  Hz haben meist Frequenzbandbreiten von MHz bis GHz entsprechend relativen Bandbreiten von bis zu  $10^{-9}$ . Mit besonderen Stabilisierungsmaßnahmen wurden aber auch schon Bandbreiten kleiner 1 Hz erzielt. Dies ergibt eine spektrale Reinheit von  $10^{-15}$ . Damit eignen sich Laser als Frequenz- und Zeitnormale.

Auf die extreme Monochromasie, auf die erzielbaren hohen Energiedichten im Strahlfokus und auf die Möglichkeit der Erzeugung extrem kurzer Pulse wurde schon hingewiesen. Hier noch eine kurze Veranschaulichung: Kohärentes Licht läßt sich auf Fleckgrößen von der Ausdehnung einer Wellenlänge fokussieren. Mit einem 100W-Laser im sichtbaren Spektralbereich erhält man so bis zu  $1 \text{ GW/cm}^2$ . Ausgehend von einem 100MW-Laser sind dies bereits  $10^{19} \text{ W/cm}^2$  (für kurze Zeit). Die elektrischen Feldstärken liegen im  $\text{MV/m}^2$ - bis  $\text{GV/m}^2$ -Bereich. Bei den hohen Photonendichten setzen Mehrphotonenprozesse ein – ein Molekül nimmt mehr als ein Photon (manchmal sogar sehr viel mehr) aus dem Laserpuls auf. Damit eröffnen sich neue Möglichkeiten für eine *nichtlineare Spektroskopie* und auch für eine *nichtlineare Photochemie*<sup>[16]</sup>.

Abhängig von der Frequenzbandbreite des Verstärkungsprofils<sup>[17]</sup> lassen sich sehr kurze Laserpulse erzeugen. Der Rekord liegt hier bei ca. 10 fs. Die Länge eines solchen Pulses im Raum beträgt nur noch 3  $\mu\text{m}$ , die Ausbreitung ist also nicht mehr im Bild eines Strahls vorstellbar, sondern als ein dünner Film elektromagnetischer Energie, der sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt. Ein so kurzer Puls verliert naturgemäß seine Monochromasie, er weist ein recht breitbandiges Frequenzspektrum auf.

Im ultravioletten Spektralbereich sind in den letzten zehn Jahren die Excimer-Laser entwickelt worden<sup>[18]</sup>. Sie bringen eine neue Dimension in das Arbeitsgebiet, da mit ihren Photonenenergien nicht nur eine thermische, sondern auch eine elektronische Substrataktivierung möglich

ist (siehe Abschnitt 4). Sie sind derzeit nur als Puls-Laser erhältlich (typische Pulsdauern:  $10^{-8}$  s, Puls wiederholraten:  $\geq 100$  Hz, Durchschnittsleistungen:  $\geq 100$  W). Gängige Excimer-Laser sind ebenfalls in Abbildung 8 angegeben<sup>[19]</sup>. Es gibt drei Gruppen von Excimer-Lasermaterialien: Edelgasdimere, Edelgashalogenide und Halogene<sup>[20]</sup>. Allen ist gemeinsam, daß es sich um Moleküle handelt, die einen stabilen angeregten (laserfähigen) Zustand aufweisen und nach der Abstrahlung und Rückkehr in den energieärmeren Zustand sofort zerfallen. In allen technisch wichtigen Bauformen erfolgt die Anregung in gepulsten elektrischen Entladungen. Das Potential dieses Lasertyps ist noch längst nicht ausgeschöpft<sup>[21]</sup>.

Da eine Lichtquelle nicht auf Fleckgrößen unterhalb ihrer Wellenlänge fokussiert werden kann, beträgt die maximale räumliche Auflösung  $0.2 \mu\text{m}$ . Dies wurde auch erreicht, wenngleich die möglichen Bildfeldgrößen ebenso wie Kontrast und Homogenität der Ausleuchtung noch Gegenstand intensiver Entwicklung sind. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, sind jedoch nachträgliche Veränderungen der Schicht oft stärker beschränkend für eine gezielte räumliche Strukturierung als die optischen Abbildungsparameter des Lasers.

#### 4. Photoelektrisch induzierte Abscheidung aus der Gasphase

In Abbildung 7 wurde bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, Laser-CVD durch Mobilisierung von Ladungen an Festkörperoberflächen zu initiieren. Von besonderem Interesse ist hier die photoelektrische Reaktionseinleitung. Elektronenemission kann durch Temperaturerhöhung, durch Photonenbeschuß und durch ein elektrisches Feld hervorgerufen werden. Im ersten Fall werden durch Steigerung der Substrattemperatur immer mehr Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus besetzt. Die Anzahl der austretenden Elektronen ist mithin proportional zur Fläche unter dem hochenergetischen Ende des Boltzmann-„Schwanzes“, der über  $E_{\text{Vakuum}}$  hinausreicht. Im zweiten Fall dagegen kommt die Emission durch folgende Schritte zustande: 1) Energieaufnahme durch Photonenabsorption eines Elektrons, 2) Diffusion dieses Elektrons zur Oberfläche und 3) Transmission durch die Oberfläche. Dafür gilt nach der klassischen Formel von Einstein

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \Phi \quad (\text{c})$$

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Austrittsarbeiten  $\phi$  für Metalle im Bereich von 5 eV liegen, also mit den Photonenenergien von Excimer-Lasern zugänglich sind. Messungen haben weiterhin ergeben, daß die Austrittsarbeiten sehr stark von der Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten abhängen und daß schließlich durch Bestrahlung mit Excimer-Lasern Photoströme entstehen, die so hoch sein können, daß sie bereits durch Raumladungseffekte begrenzt sind. Es ist einsichtig, daß der Effekt noch durch äußere Felder verstärkt werden kann, ja daß man im Grenzfall eine laser-vorionisierte Plasmaentladung erhält. Dies bedeutet (Abb. 9), daß die Entladung lokalisiert werden kann, was der räumlichen Auflösung der Abscheidung zugute kommt. Zum Vergleich: Würden die abzu-

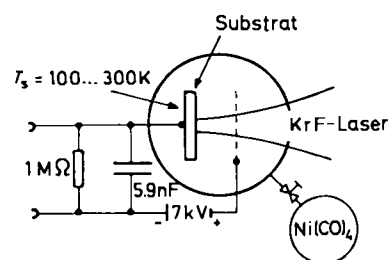


Abb. 9. Experimentelles Schema der photoelektrischen Gasphasenabscheidung, hier gezeigt für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Die Schaltung der „Diode“ entspricht einem besonderen Parametersatz, der in [30] diskutiert wird.

scheidenden Teilchen durch Photolyse in größerem Abstand von der Oberfläche erzeugt (Abb. 7 ②), müßten diese erst noch zur Oberfläche diffundieren und dort haften bleiben; eine räumlich gezielte, randscharfe Niederschlagsbildung ist dabei kaum möglich.

Metallorganische Verbindungen sind aus mehreren Gründen für solche Experimente gut geeignet: Sie sind in der Regel empfindlich gegen dissoziativen Elektroneneinfang, wobei sich der Bereich wirksamer Elektronenenergie von mV bis V erstreckt. Erwünscht ist weiterhin, daß die Gasphasenphotolyse reversibel ist, so daß bei Anregung im Gasraum fern von der Oberfläche keine bleibende chemische Umwandlung stattfindet (siehe Schema 1) und erst die Mitwirkung der Oberfläche zu einer Abscheidung führt. Neben Platin lassen sich auch viele andere Elemente abscheiden (siehe Abschnitt 6.4).

#### 5. Photochemische Abscheidung aus Molekularstrahlen

Zahlreiche neuere Arbeiten zur Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung haben sich der Technik der Molekularstrahlen bedient. Damit rückt dieses Konzept in die Nähe der Molekularstrahlepitaxie zur orts aufgelösten Synthese von Materialien<sup>[22]</sup>. Eine schematische Einführung in die Experimentiertechnik findet sich in Abbildung 10. Diese garantiert stoßfreie Bedingungen im Gasraum und stellt damit sicher, daß einmal angeregte oder anderweitig prä-

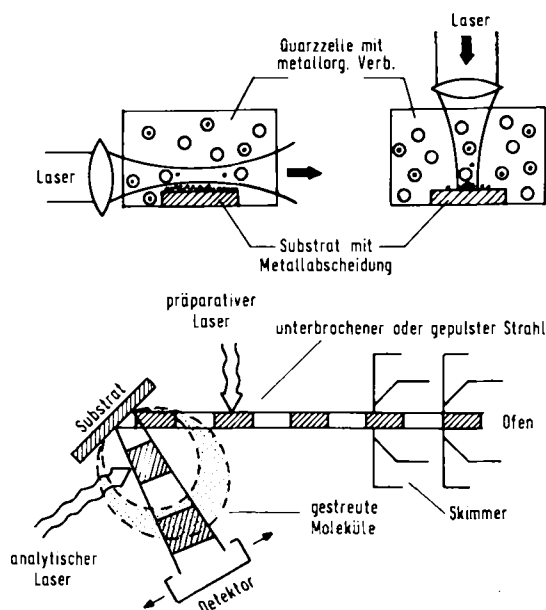


Abb. 10. Experimentelle Anordnungen für die photochemische Abscheidung aus einem stehenden Gas (oben) und aus Molekularstrahlen (unten).

parierte Spezies nicht mehr durch bimolekulare Prozesse verändert oder durch Diffusion aus dem gewünschten Wechselwirkungsbereich der Oberfläche herausgetragen werden. Eine Besonderheit gegenüber statischen Bedingungen im Gasraum besteht in der hohen kinetischen Energie der stoßenden Teilchen, was unter Umständen eine extrem kurze Zeit für die Wechselwirkung mit der Oberfläche zur Folge hat. Oft ist der Molekularstrahl gepulst, was besondere Randbedingungen für die Reaktionskinetik mit sich bringt (z. B. hohe Stoßhäufigkeit innerhalb kurzer Zeit).

## 6. Beispiele

Die im folgenden beschriebenen vier Beispiele sind nur eine kleine Auswahl aus einem stark wachsenden und vielfältig verzweigten Arbeitsgebiet<sup>[23]</sup>. Die Diskussion erstreckt sich in den nachfolgenden Abschnitten auf a) die Wechselwirkung von elektronisch angeregten Carbonylnickel-Verbindungen mit Oberflächen, b) die reaktive Streuung von Fluor (atomar, molekular) an Kupferoberflächen, c) die Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid-Pulvern und d) die Gewinnung von Edelmetallfilmen für Kontaktierungen und insbesondere für die Metallisierung nichtmetallischer Substrate. In einigen Fällen sind auch industrielle Anwendungen in Sicht, auf die im einzelnen Bezug genommen wird.

### 6.1. Wechselwirkung flüchtiger Metallverbindungen mit Oberflächen

In Abschnitt 2 war unter Punkt 2) die Möglichkeit der Metallabscheidung durch Photolyse geeigneter Ausgangsverbindungen in der Gasphase mit nachfolgendem Transport zur Oberfläche angesprochen worden. Als ein erstes Beispiel hierfür sei die Nickelabscheidung aus Tetracarbonylnickel herangezogen. Die Untersuchungen wurden unter Molekularstrahlbedingungen durchgeführt (vgl. Abb. 10), so daß davon auszugehen ist, daß die Moleküle im Strahl im wesentlichen nur einen Stoß mit der Oberfläche ausführen. Unter diesen Bedingungen ist eine thermische Abscheidung bis zu Temperaturen der Oberfläche von über 470 K nicht zu beobachten, erst bei UV-Laseranregung des Molekularstrahls tritt Zerfall und Abscheidung von Nickel in Erscheinung. Für das photochemische Verhalten des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Moleküls wird nach Rösch et al.<sup>[24]</sup> das in Abbildung 11 wiedergegebene Modell zugrunde gelegt. Danach zerfällt das Molekül nach Anregung durch einen XeCl-Laser ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ) in weniger als  $10^{-10} \text{ s}$ , wobei ein Ligand abdissoziiert. Die überschüssige Anregungsenergie führt nicht zu weiterem Bindungsbruch, sondern verbleibt als elektronische Anregung im  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragment. Dieses gibt sich durch sein Eigenleuchten zu erkennen, welches mit einer Zeitkonstante von ca.  $15 \mu\text{s}$  abklingt. Bei den in Molekularstrahlexperimenten üblichen Flugzeiten ( $700 \text{ m s}^{-1}$  im vorliegenden Fall) und einem Abstand zwischen Anregungsort und Substrat von  $2.5 \text{ cm}$  haben die  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragmente beim Auftreffen auf die Oberfläche ihre elektronische Anregung bereits weitgehend verloren. Die Fragmente im Grundzustand ergeben dann auf einer in den Strahl gebrachten Goldoberfläche einen auch in technischer Hinsicht hochwertigen und reinen Nickelfilm (Abb. 12)<sup>[25]</sup>.

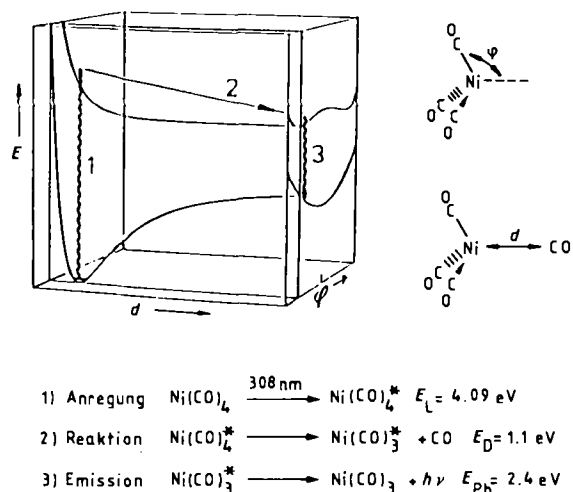


Abb. 11. Mechanismus der Anregung und Photodissoziation von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit den wichtigsten Reaktionsgleichungen [24].

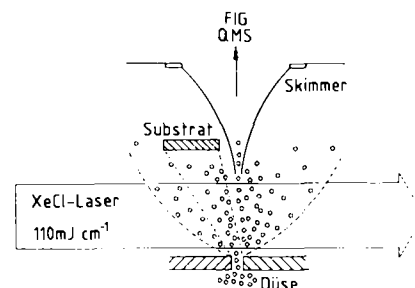


Abb. 12. Oben: Schemaskizze einer Apparatur zur Abscheidung von hochreinen Nickelfilmen: Ein gepulster  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekularstrahl wird nach Austritt aus der Düse mit einem XeCl-Laser angeregt. Nach (mehrstufigem)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zerfall scheiden sich die Nickelatome auf dem Substrat ab. Der Skimmer oder Abschäler blendet den Kern des Molekularstrahls aus, wodurch dieser kollimiert wird (FIG: Fast Ionization Gauge = Schnellionisationsmanometer, QMS: Quadrupol-Massenspektrometer). Unten: Bild des Experiments: Nach Austritt des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekularstrahls aus der Düse (oben) erweitert er sich kegelförmig. Die Wechselwirkung mit dem Laserpuls führt zur Bildung von angeregtem  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ , dessen Lumineszenz man erkennt. Schwach ist im Zentrum noch der Skimmer zu erkennen.

Abbildung 13 zeigt Absorptions- und Emissionsspektrum von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ . Die Abscheidung beruht damit auf einer reaktiven Oberflächenwechselwirkung. Die Entfernung eines Liganden eröffnet die Möglichkeit der Nickelbindung an die Oberfläche. Die dabei freigesetzte Sublimationsenergie führt zur Dissoziation der restlichen Liganden, so daß man insgesamt von einer oberflächenkatalysierten Deposition sprechen kann. Nach dem glei-

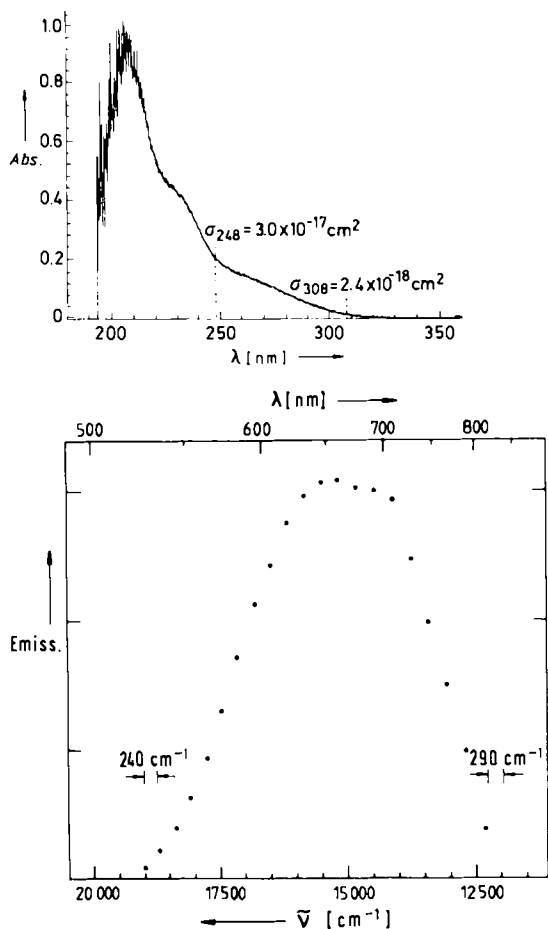


Abb. 13. Oben: Absorptionsspektrum von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei ca. 50  $\mu\text{bar}$ ; unten: Emissionsspektrum von  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  nach  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Anregung mit einem XeCl-Laser.

chen Schema scheinen auch andere aus tetraedrischen und oktaedrischen Molekülen stammende Photolyseprodukte an Oberflächen zu zerfallen<sup>[26]</sup>. Eine generelle Aussage über die mögliche Abhängigkeit von der chemischen

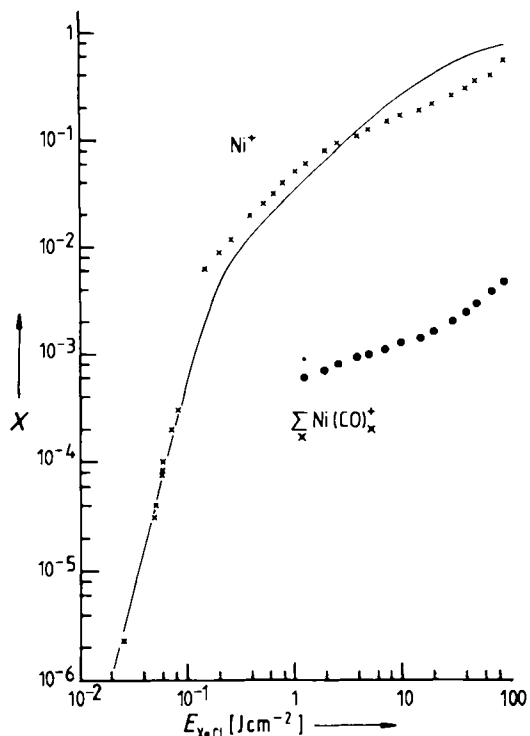
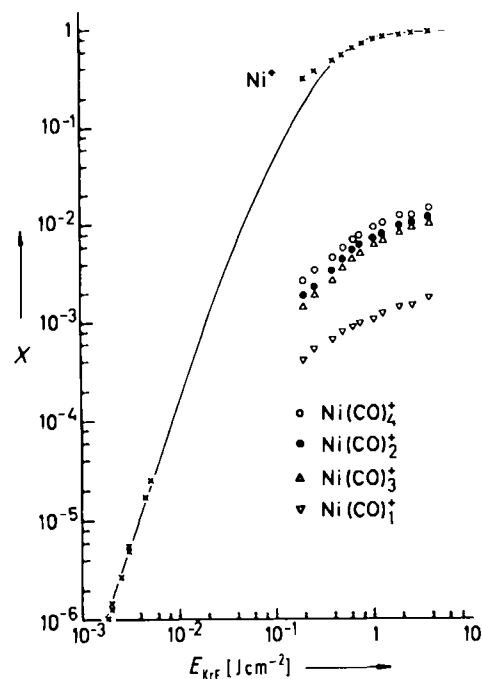
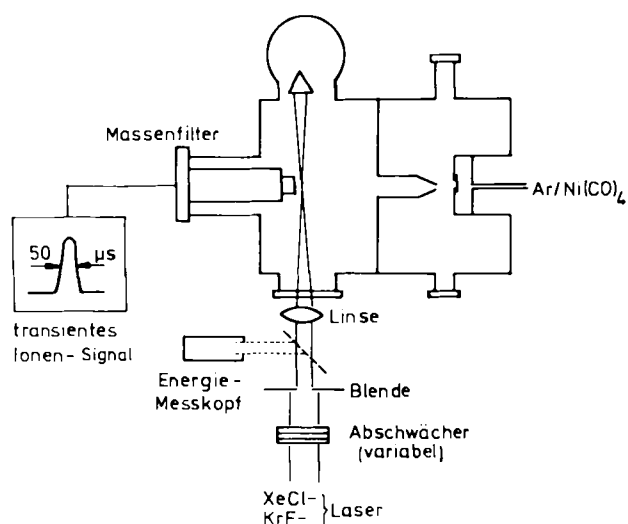


Abb. 14. Oben rechts: Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der resonanzunterstützten Mehrphotonenionisation von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Unten: Vergleich der berechneten (durchgezogene Linien) und massenspektrometrisch bestimmten Ionenausbeuten  $X$  bei Verwendung eines KrF- (links) bzw. XeCl-Lasers (rechts). (siehe dazu auch Schema 3).  $E$  = Energiefluß des KrF- bzw. XeCl-Lasers.

Natur und der Vorbehandlung des Substrates erscheint jedoch nach dem bisherigen Kenntnisstand noch nicht möglich.

Es ist wohlbekannt, daß die Einwirkung von UV-Lasern auf polyatomare Moleküle bei erhöhter Leistungsdichte sehr bald zu Multiphotonenanregung und Ionisation führt<sup>[27]</sup>. Diese Möglichkeit muß auch bei der UV-Laser-Photolyse metallorganischer Verbindungen berücksichtigt werden. Um die Frage zu klären, in welchem Ausmaß und bei welchen Energiedichten bei der Anregung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit Excimer-Lasern ionische Fragmente entstehen, wurde an einem  $\text{Ar}/\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekularstrahl die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Laserenergie massenspektrometrisch bestimmt. Die Meßanordnung und einige Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt.

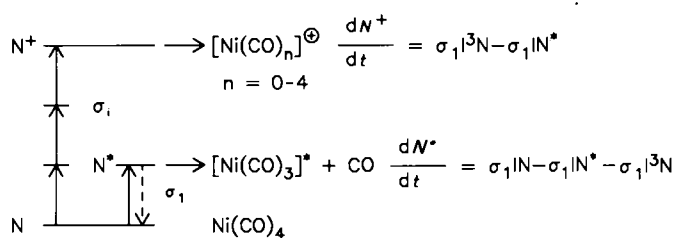
Durch Messungen in einer statischen Gaszelle bei niedrigem Druck ließ sich die Absolutkonzentration der  $\text{Ni}^+$ -Ionen bestimmen. Das vollständige Muster an Fragment-Ionen kann so zwischen Molekularstrahl und Gaszelle ver-





glichen werden, wobei im letztgenannten Fall durch kontrollierte Einstellung des Drucks auch der Elektroneneinfangquerschnitt von neutralen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Molekülen bestimmt werden kann. Dabei ergeben sich Werte von  $4.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  (XeCl) und  $2.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  (KrF). Aus dem in ihrem wesentlichen Teil linearen Anstieg der Kurven in Abbildung 14 ergibt sich, daß die Ionen durch den KrF-Laser in einem Prozeß 3. Ordnung und durch den XeCl-Laser in einem Prozeß 4. Ordnung gebildet werden. Auch können die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für diese Prozesse aus den Meßkurven ermittelt werden.

Alle diese Einzelinformationen lassen sich schließlich in einem kinetischen Modell auf der Basis von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen zusammenfassen. Ohne Detaildiskussion sind die Elemente dieses Modells in Schema 3 skizziert.



Schema 3.

Ein schlüssiges Bild ergibt sich, wenn man voraussetzt, daß die gesamte Anregung und Ionisation im Muttermolekül stattfindet und daraus alle ionischen Fragmente gebildet werden. Die  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^+$ -Ionen entstehen also in einem direkten Drei-Photonen-Prozeß und zerfallen statistisch hauptsächlich in  $\text{Ni}^+$  und CO. Der einzig wichtige Konkurrenzkanal ist der oben schon besprochene Prozeß der Anregung zu  $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^+$ . Dies gibt die Verhältnisse für die KrF-Laser-Photolyse wieder. Die Interpretation der entsprechenden XeCl-Laser-Ionisation ist etwas komplizierter, da man drei konkurrierende Kanäle berücksichtigen muß. Auf die Diskussion wird an dieser Stelle jedoch verzichtet. Bei numerischer Ausführung dieses Modells ergeben sich die in Abbildung 14 unten gezeigten Kurven in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Welche Besonderheiten mit einer Abscheidung aus Gasen oder Molekularstrahlen mit einem hohen Ionisationsgrad verbunden sein können, ist noch Gegenstand der Diskussion. Dabei können Vorstellungen aus der Plasmachemie und plasma-induzierten Gasphasenabscheidung herangezogen werden. Auf einen weiteren Aspekt der Abscheidung aus gepulsten Molekularstrahlen sei jedoch an dieser Stelle noch hingewiesen, da er sowohl in wissenschaftlicher wie auch in anwendungstechnischer Hinsicht Beachtung verdient. Dabei geht es um die Rolle von Molekülclustern, die – abhängig von den experimentellen Parametern – in Molekularstrahlen auftreten<sup>[28, 29]</sup>.

Bei den im folgenden erwähnten Untersuchungen war die Oberfläche Frontfläche eines pyroelektrischen Kalorimeters, d.h. die Polyvinylidendifluorid(PVDF)-Folie wurde mit Metallen, z. B. Aluminium, bedampft<sup>[28, 29]</sup>. So läßt sich direkt aus der Erwärmung oder Abkühlung des Detektors die beim Streuprozess ausgetauschte Energie bestimmen. An der Polymerfolie wird eine Spannung abge-

griffen, welche proportional zum Energieinhalt der Folie ist. Wird der Detektorfolie Energie zugeführt (Licht, Molekularstrahl etc.), so wird diese Spannung negativer. Umgekehrt gilt, wenn dem Detektor Energie entzogen wird. An dieser metallbedeckten Folie werden Edelgasatomstrahlen und in Edelgasen eingemischte („seeded“) Molekularstrahlen aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  gestreut (vgl. Abb. 10).

Messungen, bei denen mit diesem Prinzip Energieübertragungen auf Oberflächen untersucht wurden<sup>[30]</sup>, gingen davon aus, daß stets der Gesamtbetrag der im Molekül enthaltenen Energie abgegeben wird. Dies ließ sich für die hier betrachteten Systeme nicht bestätigen. Da die Moleküle an der Detektoroberfläche gestreut werden, behalten sie zumindest einen Teil ihrer kinetischen Energie. Darüber hinaus zeigte sich, daß Moleküle vielfach mit einem gewissen Maß an innerer Energie – bei  $\text{SO}_2$  sogar mit einem Rest elektronischer Anregung – „überleben“, und mehr noch, daß insgesamt nicht nur Energie vom Molekül zur Oberfläche, sondern auch in umgekehrter Richtung fließen kann: Es kommt je nach Bedingung zur Erwärmung oder Abkühlung des Substrates. Charakteristische Unterschiede bestehen hier vor allem zwischen den einzelnen Edelgasen als Träger, aber auch andere Parameter wie Druck und Mischungsverhältnis spielen eine Rolle. Das Kalorimeter reagiert also sehr empfindlich (Energieauflösung besser als 1 nJ) auf veränderte Strahlbedingungen. Bei unseren Molekularstrahlbedingungen gelangen typischerweise  $5 \times 10^{13}$  Moleküle oder Atome zur Detektoroberfläche und werden an ihr gestreut. Die mittlere Energieauflösung ist kleiner als 1 meV. Den zeitlichen Verlauf der Energieübertragung erhält man durch Differenzieren des Meßsignals nach der Zeit. Die einfachste Annahme wäre nun die, daß bei allen Teilchen die mittlere Energieübertragung gleich ist. Dies ist jedoch, wie Abbildung 15

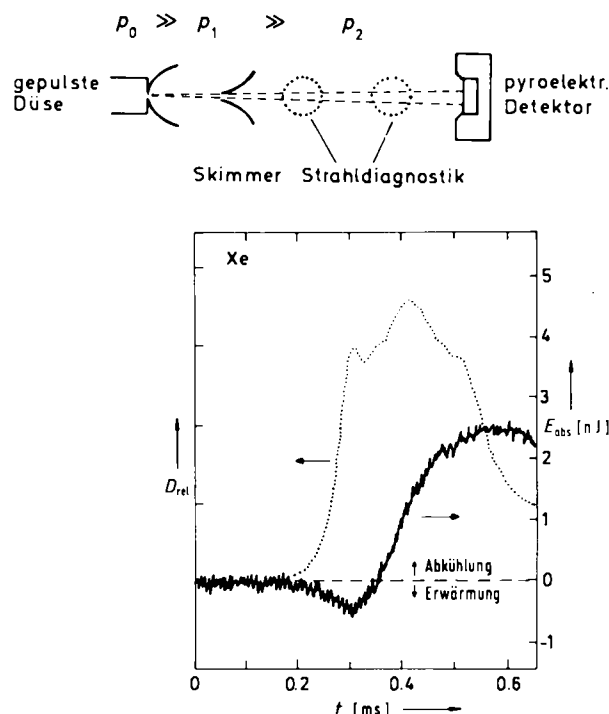


Abb. 15. Untersuchung der Abkühlung einer Oberfläche bei der Wechselwirkung mit gepulsten Molekularstrahlen. Oben: Skizze der Meßanordnung mit Angabe der Detektorpositionen. Unten: Die frühen und späten Strahlanteile tragen zur Erwärmung bzw. Abkühlung bei.  $D_{\text{rel}}$  = relative Strahldichte;  $E_{\text{abs}}$  = absoluter Energietransfer.

für Xenon zeigt, nicht zutreffend; die schnellen (früh ankommenden) Teilchen heizen die Oberfläche auf, während die langsameren sie abkühlen.

Die Vermutung, daß im Falle der Oberflächenabkühlung die betreffenden Teilchen nach dem Stoß eine höhere kinetische Energie haben könnten, ließ sich widerlegen. Reine Edelgas-Pulse oder Edelgas/ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Pulse kühlen die Oberfläche um so stärker ab, je schwerer die verwendeten Edelgase sind. Dieser Trend folgt qualitativ der Neigung zur Clusterbildung im gepulsten Molekularstrahl, wenn man annimmt, daß der langsamere Strahlanteil Teilchen größerer Masse, also Cluster, enthält. Für eine genauere Diskussion der Abscheidung von Oberflächenschichten aus Clusterstrahlen sei auf die Literatur verwiesen<sup>[31]</sup>.

## 6.2. Wechselwirkung von Fluor-Atom- und -Molekülstrahlen mit Kupferoberflächen

Der Laser ist ein ideales Werkzeug zu einer quantenspezifischen Untersuchung molekularer Systeme. In der Physikalischen Chemie wurde hiervon zunächst beim Studium der Dynamik und Kinetik in der Gasphase Gebrauch gemacht<sup>[32]</sup>. Die Entwicklung greift nun jedoch auch auf chemische Reaktionen an Oberflächen über. Hier gibt es erst wenige Beispiele, wobei in erster Linie zustandsspezifische Untersuchungen von Molekülen, die an katalytischen Oberflächenprozessen beteiligt sind, im Vordergrund standen<sup>[33]</sup>. Dabei wurde beobachtet, daß die Verteilung der in diesen Reaktionen freigesetzten Energie im wesentlichen durch ein Gleichgewicht, das von der Oberflächentemperatur bestimmt wird, beschrieben werden kann. Ausgeprägte Nicht-Gleichgewichte, wie sie bei einer Vielzahl chemischer Elementarreaktionen in der Gasphase vorherrschen, wurden bislang kaum gefunden. Die Suche nach nichtstatistischen Effekten in (vorzugsweise sehr exothermen) Oberflächenreaktionen ist deshalb besonders interessant. Als ein Beispiel bietet sich die Umsetzung von Fluor mit Metalloberflächen an. Die in diesen „Ätzreaktionen“ gebildeten Produkte sind bei den gewählten Temperaturen flüchtig und können in der Gasphase mit Methoden der Laserspektroskopie untersucht werden. Daß die Desorption eines Teilchens von einer Oberfläche ein sehr schneller Prozeß sein kann und in diesem Sinne keine nachträgliche Begrenzung für die Aufdeckung von Nicht-Gleichgewichtseffekten ist, wurde im Prinzip schon aus Gleichung (a2) deutlich<sup>[3]</sup>. Trocken-Ätzreaktionen von Metallen und Halbleitern werden bei der Produktion elektronischer Bauelemente eingesetzt.

Um einen Zugang zum Verständnis der Dynamik dieser Reaktionen zu finden, wurde eine Experimentieranordnung aufgebaut, deren Grundkonzept sich aus Abbildung 10 ergibt. In einer Hochvakuum-Apparatur wird ein Strahl aus molekularem oder atomarem Fluor erzeugt. Dieser trifft auf eine einkristalline Kupferoberfläche, deren Temperatur über einen weiten Bereich variiert werden kann. Mit einem kontinuierlich abstimmbaren Farbstoff-Laser, dessen Strahl im Abstand von einigen mm parallel zur Oberfläche geführt wird, können die Reaktionsprodukte, im vorliegenden Fall  $\text{CuF}$ , durch laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) – relevante Übergänge  $X(^1\Sigma^+) \leftarrow B(^1\Sigma^+)$  und

$X(^1\Sigma^+) \leftarrow C(^1\Pi)$  – hinsichtlich ihrer chemischen Identität und ihres Anregungszustandes analysiert werden<sup>[34]</sup>.

Der wesentliche Teil des  $\text{CuF}$ -Anregungsspektrums ist in Abbildung 16 wiedergegeben. Die Fluoreszenzintensität hängt linear vom Fluorgasstrom ab, Sättigungseffekte treten nicht auf, d. h. die Fluorkonzentration auf der Oberfläche ist im Submonolagen-Bereich. Das LIF-Spektrum von  $\text{CuF}$  zeigt ein charakteristisches Schwellverhalten. Eine vorläufige Analyse der Verteilung der internen Produktenergie für drei Temperaturen der Oberfläche zwischen 800 und 900 K ergibt eine Schwingungszustandsbesetzung, die sich mit einer Boltzmann-Verteilung erfassen läßt, die einer Temperatur entspricht, die die Oberflächentemperatur wesentlich übersteigt. Demgegenüber ist die Rotationsenergieverteilung annähernd im Gleichgewicht mit der Oberflächentemperatur.

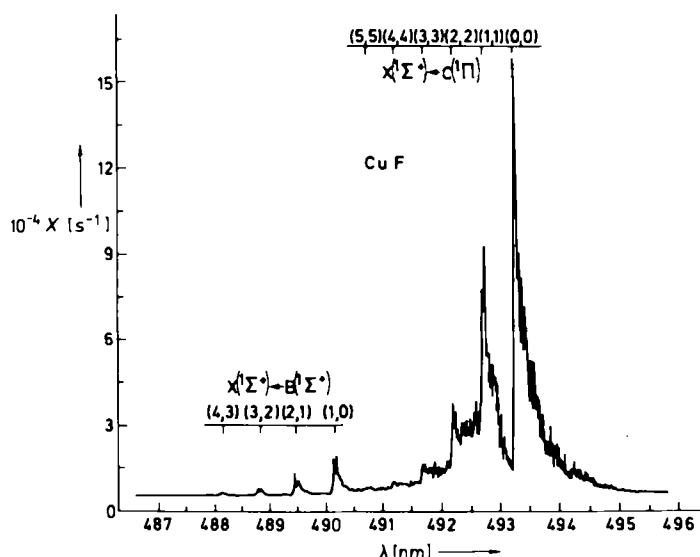


Abb. 16. Anregungsspektrum von gasförmigem  $\text{CuF}$ , das in einer Ätzreaktion von  $\text{F}_2$  mit einer Kupferoberfläche bei 820 K gebildet wird [34].  $X$  = Zählrate.

Die gemessene Energieverteilung führt zu der Frage, wie weit die desorbierten Moleküle die „Erinnerung“ an die Details ihrer Bildung verloren haben, was gleichbedeutend mit einem längeren Aufenthalt auf der Oberfläche wäre. Eine schlüssige Antwort ist hier noch nicht möglich. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie beträgt für die Desorption von  $\text{CuF}$  im Bereich 750–900 K  $135 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Eine gesicherte mechanistische Aussage steht noch aus, sollte aber nach weiterführenden Messungen (Geschwindigkeitsanalyse der desorbierenden Teilchen, Einsatz eines hochauflösenden Ring-Lasers) möglich sein.

## 6.3. Laser-induzierte Pulversynthese am Beispiel von Siliciumcarbid

Ein wohlbekannter Nachteil keramischer Materialien ist ihre Sprödigkeit, die durch Gefügefehler wie Poren oder Mikrorisse entsteht. Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen, wo Risse durch plastisches Fließen abbaubar sind, erweitern sich in Keramiken Risse bis zum Bruch. Daraus folgt die Notwendigkeit, für Hochleistungskeramiken Gefügefehler möglichst zu vermeiden. Für dieses Ziel werden sinterfähige Pulver gebraucht, die sehr rein und homogen

sind sowie geringe Teilchengröße und enge Teilchengrößenverteilung haben und sich möglichst ohne Hilfsmittel sintern lassen.

Pulver hoher Reinheit lassen sich am besten durch Reaktionen in der Gasphase erzeugen, da hier Wandreaktionen auszuschließen sind und die Reaktionsgase vorgereinigt werden können. Daß eine Pulversynthese durch laserinduzierte Gasphasenabscheidung prinzipiell möglich ist, wurde schon vor längerer Zeit demonstriert. Im folgenden soll eine besondere Ausführungsform geschildert werden, bei der die Gasphasenreaktion in einem Plasma stattfindet, das durch einen Gasdurchbruch im Fokus eines gepulsten Querentladungs-CO<sub>2</sub>-Lasers erzeugt wird<sup>[35]</sup>. Die Vorteile dieser Technik sind eine hohe Aufheizgeschwindigkeit, die Erzielung hoher Temperaturen und eine definierte Reaktionszone. Anders als bei der Reaktionsauslösung durch einen CW-Laser<sup>[36]</sup> (CW = continuous wave) können Reaktionen nahe dem NaCl-Eintrittsfenster ohne Einsatz von Schutzgas unterdrückt werden, indem eine Wellenlänge der Laserstrahlung gewählt wird, die von den kalten Reaktionsgasen wenig oder nicht absorbiert wird.

Als erstes Pulver wurde Siliciumcarbid auf diese Weise hergestellt; als Ausgangsverbindungen wurden Methylsilan CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>, Tetramethylsilan Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Hexamethyldisilan (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> untersucht. Die Reaktanten wurden in einer Umlaufapparatur mit Membranpumpe und Membranfilter umgesetzt. Nach der Reaktion fanden sich als Hauptprodukte in der Gasphase Methan, Ethin, Ethen und Propin. Die Pulver-Ausbeuten betrugen 100 bis 300 mg Produkt pro Stunde. Abhängig von der Laserpulsrate (1–4 Hz) entspricht dies 3600 bis 14 000 Laserschüssen mit einer Einzelpulsenergie von 2 J. In den Pulvern ist noch freier Kohlenstoff vorhanden. Nach IR-Spektren sind auch noch SiCH<sub>3</sub>- und SiCH<sub>2</sub>Si-Gruppen sowie je nach Probe wenig SiO-Gruppen präsent. Die SiCH<sub>3</sub>-Gruppen ließen sich durch Erhitzen der Proben auf 800–1000°C im Vakuum unter Bildung von Methan entfernen, während die SiCH<sub>2</sub>Si-Gruppen erhalten blieben. Dies deutet darauf hin, daß nach der eigentlichen Reaktion bei hoher Temperatur in der Abkühlphase eine weitere (unvollständige) Zersetzung stattfindet. Es bilden sich Polymere, die Temperaturen von 1000°C überstehen. Ob diese Polymere für einen späteren Sintervorgang günstig oder nachteilig sind, ist offen. Abbildung 17 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines laser-erzeugten SiC-Pulvers.

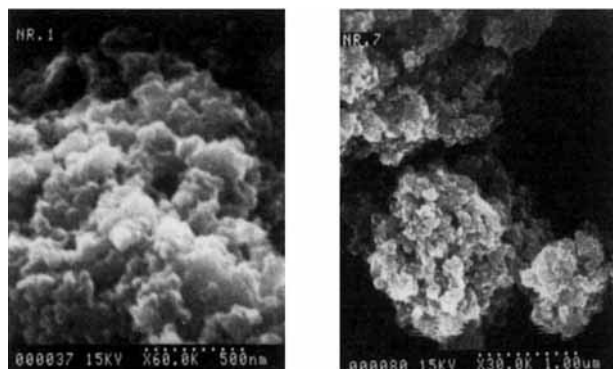


Abb. 17. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von SiC-Pulver, das aus Hexamethyldisilan durch Laserbestrahlung erzeugt wurde; Teilchengröße: 40–120 nm.

Um den Anteil an freiem Kohlenstoff, der bei der späteren Verwendung der Pulver stört, zu reduzieren, wurde ein 0.5nm-Molekularsieb eingesetzt. Dies erfüllte seinen Zweck, führte jedoch zu pyrophoren Produkten. Da in der Gasphase nun auch Produkte mit Si–H-Bindungen nachgewiesen wurden, scheint das Auftreten von Polymeren mit Si–H-Bindungen, die unter Luftzutritt exotherm zu Si–O-Bindungen reagieren, die Ursache für dieses Verhalten zu sein.

Das Sinterverhalten der laser-erzeugten Pulver und die Übertragbarkeit der Reaktion in einen größeren Maßstab müssen noch untersucht werden.

#### 6.4. Edelmetallkontakte durch Laser-CVD

Die photoelektrische Einleitung von Abscheidungsprozessen ist bereits in Abschnitt 4 eingeführt worden. Die folgende Diskussion soll dieses Konzept konkreter darstellen und Beziehungen zu praktischen Anwendungen herstellen. Hervorgehoben werden hier Abscheidungen von Edelmetallen (Gold, Palladium) auf metallischen und nichtmetallischen Substraten. Es wurde jedoch auch die Abscheidung anderer Elemente untersucht, z. B. die von Al, Cd, Cr, Fe, Mo, Ni, Si, W<sup>[23]</sup>. Darüber hinaus wurden auch Verbindungen wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrMoW, CrO<sub>x</sub>, GaAs, HgTe, HgCdTe, InP, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC (vgl. Abschnitt 6.3), SiO<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>, ZnO und ZnSe sowie Materialien für Hochtemperatursupraleiter abgeschieden<sup>[23]</sup>. Trotzdem ist dieses Forschungsgebiet noch in einem sehr frühen Stadium. Insbesondere fehlen gesicherte Informationen über den Einfluß von Oberflächendefekten und Verunreinigungen (Haftvermittler) sowie über den Zusammenhang von Temperatur, Abscheideraten und Schichtmorphologie<sup>[37]</sup>.

Eine Auswahl von Verbindungen, die erfolgreich für Edelmetallabscheidungen mit UV-Laser-Aktivierung der Oberfläche eingesetzt wurden, gibt Abbildung 18 wie

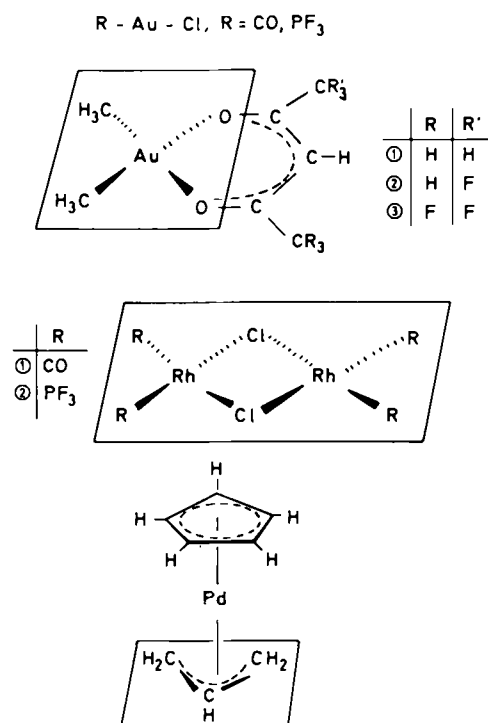


Abb. 18. Einige Edelmetallverbindungen für die Herstellung dünner, strukturierter Filme und Schichten durch Laser-CVD [40].

der<sup>[38-40]</sup>. Daß eine abbildende, strukturierte Abscheidung möglich ist, wurde an ausgewählten Beispielen demonstriert. Dazu sind bereits Apparaturen im halbertechnischen Maßstab bekannt, die einen raschen Probenzugriff und -wechsel ebenso wie eine Kontrolle des (strömenden) Prozeßgases ermöglichen. Eine Gasspülung der Kammerfenster trägt dazu bei, Niederschläge auf den Fensterflächen zu vermeiden. Bisher unbefriedigend blieben Morphologie und Reinheit der so hergestellten Schichten. Dadurch sind bei technischen Anwendungen immer dann Schwierigkeiten zu erwarten, wenn dickere Schichten (einige  $\mu\text{m}$ ) hergestellt werden sollen. Abscheideraten, Prozeßführung und Strukturschärfe entsprechen jedoch grundsätzlich den Anforderungen für eine Anwendung. Bemerkenswert ist die Möglichkeit der Beschichtung oder Kontaktierung von Keramiken und Kunststoffen, die so durchgeführt werden kann, daß mit Laser-CVD eine Bekeimung entsteht, die dann galvanisch verstärkt wird.

Wie schon in Abschnitt 4 dargelegt, wird für diese Art der Gasphasenabscheidung ein photoelektrischer Mechanismus vorgeschlagen. Diese Hypothese ließ sich durch Messungen der Elektronenausbeute untermauern (Abb. 19). Ohne daß hier auf Details eingegangen werden kann, sind drei Effekte der UV-Laserbestrahlung von (z. B. Aluminium-)Oberflächen zu nennen: 1) Die Quantenausbeute der Photoelektronenemission korreliert nicht linear mit der Energiedichte des Lasers. 2) Die Quantenausbeute kann durch Adsorbate, z. B.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , erhöht werden. 3) Bei höherer Laser-Energiedichte werden Ionen aus dem Adsorbat erzeugt.

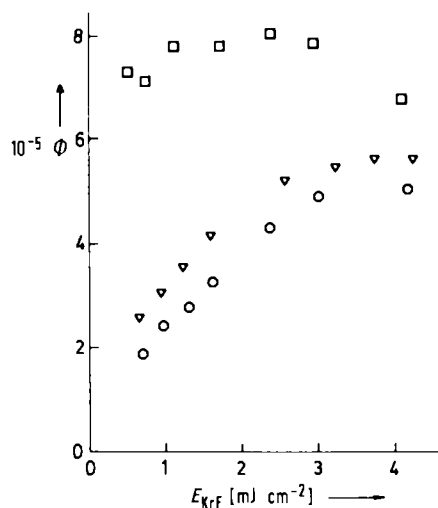


Abb. 19. Laser-induzierte Aufladung und Photoionisation von Aluminium mit und ohne Adsorbatbedeckung.  $\Phi$  = Quantenausbeute;  $E_{\text{Krf}}$  = Energiedichte des KrF-Lasers. ○ saubere Oberfläche; ▽  $10^{-2}$  mbar  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ; □ 1 mbar  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Photo- und Thermoionisation als allgemeines Phänomen der Laser-Oberflächen-Wechselwirkung ist über den hier geschilderten Anwendungsfall hinaus von Interesse. Deshalb wurden nicht nur makroskopische Oberflächen, sondern auch mikroskopisch fein verteilte Oberflächen von Aerosolen untersucht, die sowohl rein als auch mit Adsorbatbeschichtung vorlagen. Um eine gezielte Abscheidung

aus einem Aerosol zu erhalten, ist eine effektive Aufladung der Partikel nötig. Dies gelang erstmals mit gepulster Laserstrahlung im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich<sup>[41]</sup>. Dabei standen Kohlenstoff-Aerosole (auch mit Coronen-Adsorbaten) im Vordergrund des Interesses, es wurden aber auch Nitride, Carbide und Oxide betrachtet. Modellrechnungen, die die Aufheizung durch die absorbierte Laserstrahlung sowie mehrere Kühlterme berücksichtigen, ermöglichen Aussagen über thermische Emission und Aufladung, die experimentell überprüft werden können. So wird z. B. der energiedichteabhängige Beginn einer Aufladung für unterschiedliche Teilchengrößen richtig wiedergegeben. Auch eine im Modell angenommene Verdampfung der Partikel aufgrund der hohen Temperaturen konnte experimentell als Abnahme des Partikeldurchmessers nachgewiesen werden.

Untersuchungen dieser Art öffnen den Weg für weitere Laserexperimente an Gas-Festkörper-Grenzflächen. Ihre Ergebnisse sind auch wichtig im Zusammenhang mit den Abscheideversuchen für die Gewinnung sinterfähiger Pulver (siehe Abschnitt 6.3). Hier könnten Aufladungseffekte die Teilchengröße und -größenverteilung mitbestimmen.

## 7. Schlußbemerkung

Elektronische Anregung, Photodissoziation und Photoionisation in der Gasphase und an Oberflächen durch gepulste UV-Laser eröffnen neue Wege zur Beeinflussung und Analytik von Gas-Festkörper-Reaktionen. Die in diesem Beitrag geschilderten Beispiele sind erste Schritte in diese Richtung und zeigen, daß Laser eine räumlich und zeitlich sehr begrenzte, berührungsfreie Einwirkung auf Materialien ermöglichen. M. von Allmen<sup>[6b]</sup> hat dies so ausgedrückt: „Laser beams, in a way, might appear to be a materials scientist's dream: They can deliver concentrated 'pure' energy to almost any material, and they do so exactly where, when, and in the quantity desired.“ Beim laser-chemischen Bearbeiten (Laser-chemical processing) von Materialien können materialspezifische Faktoren (Austrittsarbeiten, Absorption) ausgenutzt werden, und Prozesse können unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (photochemisch, photoelektrisch) ablaufen. An Grenzen stoßen die Verfahren gegenwärtig vor allem aufgrund mangelnder Verfügbarkeit geeigneter Abbildungs- und Strahlführungsmethoden.

Eingegangen am 27. Mai 1988 [A 693]

- [1] Allgemeine Einführung: M. C. Lin, G. Ertl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986) 587.
- [2] J. Häger, Y. R. Shen, H. Walther, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1962; J. Häger, H. Walther, *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985) 1490.
- [3] Vgl. G. Ertl: „Kinetics of Chemical Processes on well-defined Surfaces“ in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis, Vol. 4*. Springer, Berlin 1983, S. 209.
- [4] C. Karner, A. Mandel, F. Träger, *Appl. Phys.* A 38 (1985) 19.
- [5] M. Silverberg, A. Ben-Shaul, F. Rebertus, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6501.
- [6] a) J. Fröhlingdorf, B. Stritzker in D. Bäuerle, K. L. Kompa, L. Laude (Hrsg.): *Laser Processing and Diagnostics II (Proc. E-MRS, Straßburg 1986)*, Edition Physique, Paris 1986; b) für eine allgemeine Einführung siehe auch M. von Allmen: *Laser Beam Interaction with Materials*, Springer, Berlin 1987.
- [7] R. N. Zare, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* 136 (1987) 593.
- [8] J. Jortner, R. D. Levine, *Adv. Chem. Phys.* 47 (1981) 1.

- [9] J. A. Barker, D. J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* **4** (1985) 1.
- [10] Siehe [1] und P. A. Psaras, H. D. Langford (Hrsg.): *Advancing Materials Research*. National Academy Press, Washington D.C. 1987.
- [11] F. Engelke, J. H. Hahn, W. Henke, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **59** (1987) 909; J. H. Hahn, R. Zenobi, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; G. Arjavalingam, T. F. Heinz, J. H. Glowina in G. R. Fleming, A. E. Siegman (Hrsg.): *Ultrafast Phenomena V*. Springer, Berlin 1986, S. 370.
- [12] R. B. Hall, S. J. Bares: „Pulsed-Laser-Induced Desorption Studies of the Kinetics of Surface Reactions“ in R. B. Hall, A. B. Ellis (Hrsg.): *Chemistry and Structure at Interfaces*. VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986.
- [13] H. Schröder, K. L. Kompa, D. Masci, I. Gianninoni, *Appl. Phys. A38* (1985) 227; D. Bäuerle (Hrsg.): *Laser Processing and Diagnostics*. Springer, Berlin 1984.
- [14] Vgl. beispielsweise F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist: *Laser*. Teubner, Stuttgart 1988; F. P. Schäfer, *Appl. Phys. B46* (1988) 199.
- [15] Übersicht über Laser in der Chemie: K. Kleinermanns, J. Wolfrum, *Angew. Chem.* **99** (1987) 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 38.
- [16] V. S. Letokhov: *Nonlinear Laser Chemistry*. Springer, Berlin 1983.
- [17] S. Szatmari, B. Rasz, F. P. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **131** (1986) 528.
- [18] C. K. Rhodes: *Excimer Lasers*. Springer, Berlin 1983.
- [19] M. H. R. Hutchinson in L. F. Mollenauer, J. C. White (Hrsg.): *Tunable Lasers*. Springer, Berlin 1987.
- [20] M. Diegelmann, K. Hohla, F. Rebrost, K. L. Kompa, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1233.
- [21] D. L. Huestes, G. Marowski, F. K. Tittel in [18], Kap. 6, sowie zit. Lit.
- [22] Für einen allgemeinen Überblick vgl. K. Ploog, *Angew. Chem.* **100** (1988) 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 593.
- [23] D. Bäuerle: *Chemical Processing with Lasers*. Springer, Berlin 1986, insbesondere Tabelle 5.1, S. 70 ff.
- [24] N. Rösch, M. Kotzian, H. Jörg, H. Schröder, B. Rager, S. Metev, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4238.
- [25] B. Rager, *Dissertation*. Universität München 1987.
- [26] J. Krasinski, S. H. Bauer, K. L. Kompa, *Opt. Commun.* **35** (1980) 363.
- [27] Vgl. z. B. [16] sowie F. Rebrost, K. L. Kompa, A. Ben-Shaul, *Chem. Phys. Lett.* **77** (1981) 394; F. Rebrost, A. Ben-Shaul, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 3255.
- [28] A. W. Castleman, Jr., R. G. Keesee, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 413.
- [29] A. C. Tam, H. Coufal, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 33; H. Coufal, *ibid.* **44** (1984) 59.
- [30] a) W. Radloff, V. Stert, H. H. Ritze, *Appl. Phys. A38* (1985) 179; V. J. Trava-Airoldi, M. E. Sbampato, A. M. dos Santos, C. C. Ghizoni, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2674; b) W. Robers, *Dissertation*. Universität München 1987, zit. Lit.
- [31] Siehe beispielsweise T. Tagaki, *J. Vac. Sci. Technol. A2* (1984) 382.
- [32] Vgl. beispielsweise A. Ben-Shaul, Y. Haas, K. L. Kompa, R. D. Levine: *Lasers and Chemical Change: An Introduction to Chemical Lasers and Laser-Induced Chemistry*. Springer, Berlin 1981, zit. Lit.
- [33] D. S. Y. Hsu, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 432; F. Budde, A. Mödl, A. V. Hamza, P. M. Ferm, G. Ertl, *Surf. Sci.* **192** (1987) 507; G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 6397; M. Ascher, W. L. Guthrie, T. H. Lin, G. Samorjai, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 3233.
- [34] X. R. Chen, K. Wagemann, J. Wanner, unveröffentlicht.
- [35] M. Scholz, W. Fuß, K. L. Kompa, unveröffentlicht.
- [36] J. S. Haggerty, W. R. Cannon: „Sinterable Powders from Laser-driven Reactions“ in J. Steinfeld (Hrsg.): *Laser-Induced Chemical Processes*. Plenum, New York 1981.
- [37] T. J. Chuang, *Surf. Sci. Rep.* **3** (1983) 1.
- [38] T. Kruck, *Angew. Chem.* **79** (1967) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 53.
- [39] V. Rühle, *Diplomarbeit*. Universität München 1988.
- [40] J. Ganz, H. Schröder, unveröffentlicht; Fa. Kammerer-DODUCO, Pforzheim, persönliche Mitteilung.
- [41] W. Robers, H. Schröder, K. L. Kompa, R. Niessner, *Z. Phys. Chem. (München)*, im Druck.