

# OVPD und Anwendung optischer Spektroskopiemethoden zur Wachstumskontrolle

*OVPD and Applications of Optical Spectroscopic Methods to Growth Control*

D.R.T. Zahn, C. Himcinschi, M. Friedrich, A. Paraian, M. Heuken

## Zusammenfassung

Organische Gasphasendeposition (OVPD) ist eine neue Wachstumstechnik, die für das Aufwachsen von dünnen Schichten auf großen Substratoberflächen bestens geeignet ist. Die polarisationsempfindlichen Messmethoden Ellipsometrie und Reflektionsanisotropie-Spektroskopie (RAS), haben ein großes Potenzial zur Wachstumskontrolle im OVPD-Prozess. Die Ellipsometrie ist sehr leistungsfähig, um die Dicke und die optischen Konstanten für OVPD-Schichten zu bestimmen. Dies wurde für eine  $\text{Alq}_3$ -Schicht gezeigt. RAS ist eine ausgezeichnete Methode für die Detektion von sehr dünnen organischen Schichten, wie anhand einer PTCDA-Schicht erläutert wird.

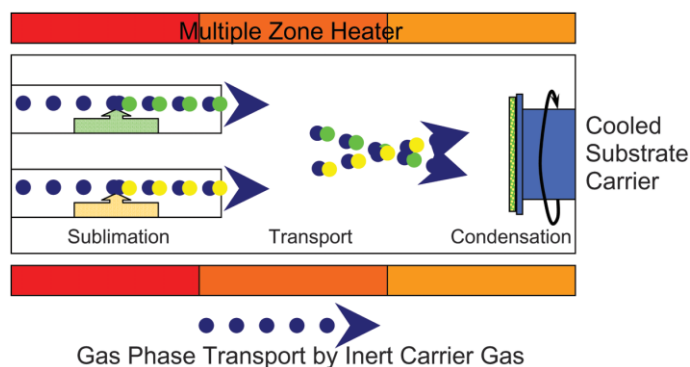
## Summary

Organic Vapor Phase Deposition (OVPD) is a new thin film growth technique which is very suitable for deposition of uniform thin films on larger substrate areas. The polarization sensitive methods, ellipsometry and Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS), have huge potential for the control of the growth in the OVPD process. The capability of ellipsometry to determine the thickness and the optical constants of OVPD deposited films was demonstrated using as example an  $\text{Alq}_3$  film. RAS showed high potential for the detection of very thin organic anisotropic films, as exemplified for an PTCDA film.

## 1 Organische Gasphasendeposition OVPD

Verschiedenste Techniken wie z. B. organische Molekularstrahldeposition (OMBD), Langmuir-Blodgett-Deposition, *spin coating* oder Selbstassemblierung werden angewandt, um dünne organische Schichten abzuscheiden. Organische Gasphasendeposition (Organic Vapor Phase Deposition: OVPD) ist eine weitere, sehr viel versprechende neue Methode, mit der Moleküle niedrigen Molekulargewichts abgeschieden werden können. Sie wurde in der Gruppe von Stephen Forrest in Princeton entwickelt [1] und die erste Realisierung ist schematisch in Abb.1 dargestellt.

Gasphasenepitaxie ist eine weit verbreitete Methode zur Herstellung von anorganischen Halbleiterschichten, die OVPD stellt die analoge Entwicklung für organische Halbleiter dar. Um ein organisches Material mittels OVPD abzuscheiden, wird es zunächst verdampft, anschließend in einem inerten Trägergas wie Stickstoff verdünnt und damit zu einem gekühlten Substrat transportiert. Die Wände des Reaktors werden geheizt, so dass dort kein organisches Material kondensieren kann. Die Abscheidung findet anders als bei thermischen Verdampfungsprozessen wie der OMBD hier nur auf der gekühlten Substratoberfläche statt. Das Wachstum ist



**Abb. 1: Schematische Darstellung des OVPD-Prozesses (Entwicklung in der Forrest-Gruppe an der Universität Princeton); verschiedene Materialien (gelb bzw. grün), z. B. Dotant- und Wirtsmaterial können gleichzeitig abgeschieden werden**

**Tab. 1: Vergleich der OVPD- und OMBD-Prozesse**

	OVPD	Vacuum (OMBD)
Pressure	~1 mbar	< 10 <sup>-6</sup> mbar
Scalability (uniformity)	> 30 cm (~1 %)	< 30 cm (~3 %)
Doping Control	< 0.5 %	> 2 %
Thickness Control	~ 5-10 Å	~ 5-10 Å
Deposition Efficiency	> 50 %	< 5 %
System Downtime in Production	Infrequent for cleaning	Every 10-20 depositions
Organic Material Temperature	200-600 °C	~ 250 °C

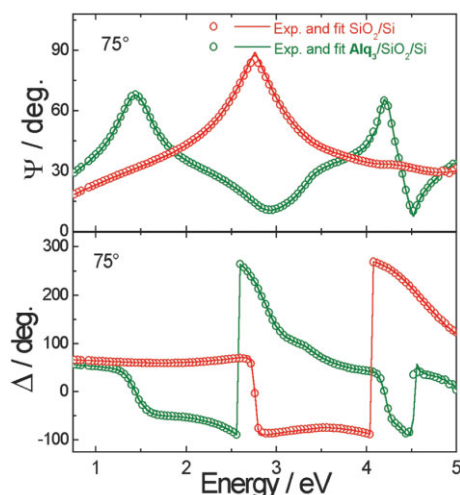
entweder durch den Massentransport kontrolliert, bei dem die Wachstumsrate durch die am Substrat ankommende Menge des Quellenmaterials bestimmt wird, oder kinetisch, wenn sich durch viskosen Fluss eine Grenzschicht am Substrat ausbildet. In letzterem Fall müssen die Moleküle durch die Grenzschicht diffundieren und die Wachstumsrate hängt von der Konzentration der Moleküle sowie der Ausdehnung und Form der Grenzschicht ab.

Neben den offensichtlichen Vorteilen von OVPD bezüglich Materialverbrauch und technologischer Kompatibilität zeichnet sich diese Methode auch durch eine bessere Kontrollierbarkeit aus, da die Wachstumsrate über den Massentransport gesteuert werden kann im Gegensatz zur Temperaturkontrolle bei einer thermischen Verdampferquelle. Bei dieser können kleine Temperaturänderungen drastische Auswirkungen auf die Aufdampfrate haben, da der Dampfdruck des Materials in der Nähe der Sublimationstemperatur stark variiert. In Tabelle 1 werden die OVPD- und OMBD-Prozesse verglichen.

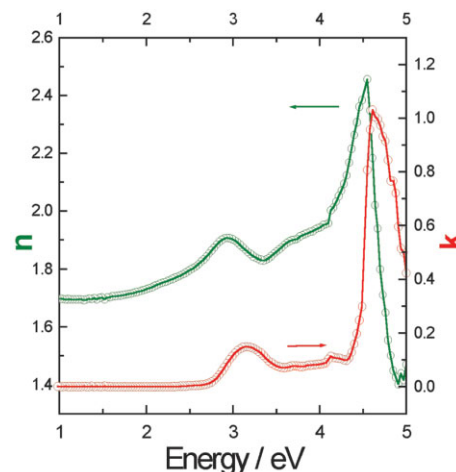
## 2 Optische Spektroskopiemethoden

Optische Spektroskopiemethoden, insbesondere spektroskopische Ellipsometrie (SE) und Reflektionsanisotropie-Spektroskopie (RAS), sind seit in den letzten beiden Dekaden derart in ihrer Sensitivität hinsichtlich dünnster Schichten bzw. Oberflächen weiterentwickelt worden, dass sie vielfach standardmäßig als Methode zur Kontrolle des Wachstums ultra-dünner anorganischer Halbleiterschichten eingesetzt werden [2, 3]. Sie sind speziell gegenüber Methoden, die auf Elektronen als

Sonde basieren, im Vorteil, da sie nicht auf Ultrahochvakuum-Bedingungen angewiesen sind. Damit sind sie für Gasphasendepositionsverfahren prädestiniert. Im Hinblick auf organische Schichten gibt es allerdings neue Herausforderungen. Die typischen anorganischen Halbleiter wie Si oder GaAs besitzen nämlich eine kubische Symmetrie. Damit ergibt sich die Oberflächensensitivität im Falle von RAS, bei der die Unterschiede im Reflektionskoeffizienten für zwei orthogonale Kristallrichtungen in der Oberfläche gemessen werden, sofort aus dem verschwindenden Volumenbeitrag. Das Messsignal stammt daher nur aus dem oberflächennahen Bereich der meist rekonstruierten Oberflächen. So lassen sich z. B. rekonstruierte III-V-Halbleiteroberflä-



**Abb. 2: Die ellipsometrischen Größen  $\Psi$  and  $\Delta$  (Symbole) gemessen bei einem Einfallswinkel von 75° für eine Alq<sub>3</sub>-Schicht, die auf Si/SiO<sub>2</sub> aufgedampft wurde, sowie für das entsprechende unbeschichtete Substrat. Die Fitkurven sind als Linien dargestellt**



**Abb. 3: Optische Konstanten einer Alq<sub>3</sub>-Schicht, die mittels OVPD abgeschieden wurde**

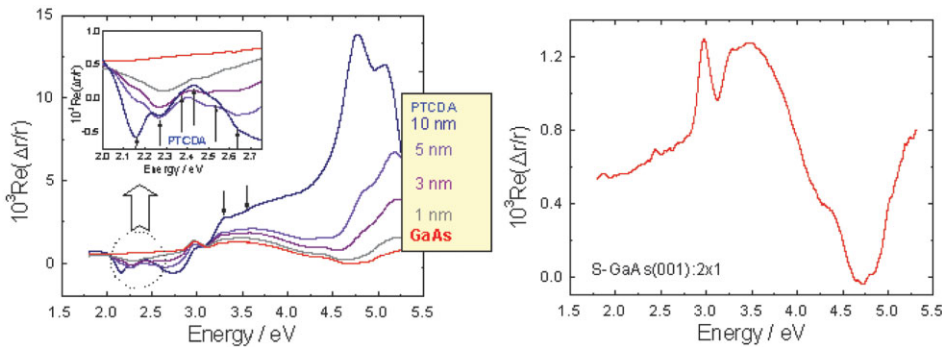
chen mittels RAS identifizieren und man kann während des Wachstums Monolagen zählen. Neben der Wachstumsrate lassen sich darüber hinaus technologisch wichtige Parameter wie Zusammensetzung, Dotierung und bei ortsaufgelösten Messungen Homogenität der Schichten aus den Spektren ableiten. Organische Moleküle sind aufgrund ihrer geometrischen Struktur selbst schon optisch anisotrop und bilden zudem entweder amorphe Schichten bzw. Kristalle mit niedriger Symmetrie. Die folgenden Beispiele für SE- und RA-Spektren organischer Schichten belegen die Anwendbarkeit der Methoden, jedoch müssen noch neue Auswertestrategien entwickelt werden, um einen vergleichbaren Informationsgehalt wie bei anorganischen Materialien zu extrahieren.

### 2.1 Spektroskopische Ellipsometrie

Ellipsometrische Messungen bestimmen die Änderung im Polarisationszustand nach Reflektion einfallenden, linear polarisierten Lichtes von einer Probenoberfläche. Der Einfallswinkel ist üblicherweise in der Nähe des Brewsterwinkels. Die Parameter, die direkt in der Messung bestimmt werden, heißen ellipsometrische Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  und hängen wie folgt mit den komplexen Fresnel-Reflektionskoeffizienten zusammen:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta),$$

wobei  $r_p$  und  $r_s$  die Reflektionskoeffizienten für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht sind.



**Abb. 4:** RA-Spektren in Abhängigkeit der Schichtdicke für PTCDA auf Schwefel-passiviertem GaAs (links) und RA-Spektrum der GaAs-Oberfläche vor Deposition (rechts)

In Abb. 2 sind die ellipsometrischen Messgrößen  $\Psi$  und  $\Delta$  für eine  $\text{Alq}_3$ -Schicht, die mittels OVPD auf ein  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Substrat aufgedampft wurden, gemeinsam mit den Spektren des unbeschichteten Substrates dargestellt. Aus der Abb. ist klar ersichtlich, dass das Aufdampfen der  $\text{Alq}_3$ -Schicht zu deutlichen Veränderungen in den ellipsometrischen Spektren führt. Die ellipsometrischen Spektren wurden gefittet, um die optischen Konstanten und die Dicke der  $\text{Alq}_3$ -Schicht zu erhalten. Zunächst wurden die Spektren im transparenten Bereich (0,75-2,5 eV) unter Verwendung der Cauchy-Dispersionsrelation ( $n = a_n + b_n/\lambda^2 + c_n/\lambda^4$ ) für den Brechungsindex gefittet. Aus den Messungen, die an 12 unterschiedlichen Punkten eines 8"-Wafers durchgeführt wurden, wurde eine mittlere Schichtdicke von ~ 62 nm und eine Schichtdickeninhomogenität von ~ 1.4% bestimmt. Danach wurde die mit dem Cauchy-Modell bestimmte Dicke festgehalten und ein Punkt-für-Punkt-Fit im gesamten Spektralbereich durchgeführt, um den Brechungsindex ( $n$ ) und den Absorptionsindex ( $k$ ) der  $\text{Alq}_3$ -Schicht zu bestimmen. Die optischen Konstanten sind in Abb. 3 dargestellt.

## 2.2 Reflektionsanisotropie-Spektroskopie (RAS)

Die RAS ist der SE vom experimentellen Aufbau her sehr ähnlich, arbeitet jedoch bei

nahezu senkrechtem Einfall und misst den Unterschied

$$\frac{\Delta r}{r} = 2 \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta}$$

für zwei orthogonale Richtungen in der Probenoberfläche. Abbildung 4 zeigt RA-Spektren für dünnste PTCDA-Schichten auf Schwefel-passiviertem GaAs. Das RA-Spektrum der Substratoberfläche ist ebenfalls dargestellt. Bemerkenswert ist die Stärke der Signale der organischen Schicht im Vergleich zu denen der GaAs-Oberfläche. Ferner erkennt man im Bereich zwischen 2 und ca. 3 eV, in dem der GaAs-Beitrag nahezu strukturlos ist, deutliche RA-Signale bereits bei 1 nm PTCDA. Mit zunehmender Schichtdicke weisen diese eine Feinstruktur auf und energetische Positionen lassen sich mit den aus SE bekannten optischen Übergängen vergleichen. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Signale immer stärker und dominieren schließlich insbesondere im hochenergetischen Bereich, wo die Größe der Signale die des GaAs um mehr als eine Größenordnung übertrifft.

Sowohl die SE- als auch die RA-Spektren bestätigen die Anwendbarkeit auf organische Schichten. Die deutliche Schichtdickenabhängigkeit lässt eine Schichtdickenbestimmung für organische Materialien zu. Andere Parameter wie z. B. Zusammensetzung sollten sich aus der Änderungen energetischen Lage der Strukturen

bestimmen lassen. Weitere Arbeiten sind erforderlich, um die Einflüsse dieser und weiterer Parameter wie z. B. Dotierung auf die Spektren zu evaluieren.

## Literatur

- [1] Baldo, M.A.; Deutsch, M.; Burrows, P.E.; Goszenberger, H.; Gerstenberg, M.; Ban, V.; and Forrest, S.R.: Organic Vapor Phase Deposition Adv. Mat. 10, 1505 - 1514 (1998)
- [2] Zahn, D.R.T.: Optical Spectroscopy Methods Applied During Semiconductor Layer Growth Advances in Solid State Physics 39, 571 - 582 (1999)
- [3] Paraian, A.M.; Rossow, U.; Park, S.; Salvan, G.; Friedrich, M.; Kampen, T.U.; Zahn, D.R.T.: Optical Anisotropy of Organic Layers on GaAs(001) J. Vac. Sci. Technol. B19 (4), 1658 - 1661 (2001)

## Autoren

Prof. Dr. *D.R.T. Zahn*, Jahrgang 1958. Physikstudium an der RWTH Aachen, Promotion an University of Wales, Cardiff, 1988. 1988-1993 wiss. Assistent an der TU Berlin, seit 1993 Professor an der TU Chemnitz, Leiter der Professur Halbleiterphysik. Arbeitsgebiet: Halbleitergrenzfläche, insbesondere organisch/anorganische Grenzfläche.

Dr. *Cameliu Himcinschi*, Jahrgang 1974. Physikstudium an der Babes-Bolyai Universität Cluj-Napoca, Rumänien. Promotion an der TU Chemnitz 2003.

Dr. *Marion Friedrich*, Jahrgang 1949. Physikstudium an der TH Karl-Marx-Stadt, Promotion an der TH Karl-Marx-Stadt 1976, derzeit wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Chemnitz.

*Andrea Paraian*, Physikstudium an der Babes-Bolyai Universität Cluj-Napoca, Rumänien. Doktorandin an der TU Chemnitz, Nov. 1999 - Okt. 2002.

Prof. Dr. *Michael Heuken*, Jahrgang 1961, Studium der RWTH Aachen, Promotion zum Dr. Ing. an der RWTH Aachen 1989, Habilitation 1994. Seit 1997 bei Aixtron AG Aachen, zuständig für Forschung und Entwicklung, seit 1999 Professor an der RWTH Aachen.