
Archiv-Ex.

FZR-184
Juli 1997

*Petra Nitzsche, Klaus Lange, Bernd Schmidt, Stephan Grigull,
Ulrich Kreissig, Herbert Huber, Walter Assmann,
Berthold Thomas, Karin Herzog*

**Ionendriftprozesse in Borosilikatgläsern
während des anodischen Bondens**

Archiv-Ex.

Herausgeber:
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon (0351) 26 00
Telefax (0351) 2 69 04 61

Als Manuscript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

Ionendriftprozesse in Borosilikatgläsern während des anodischen Bondens

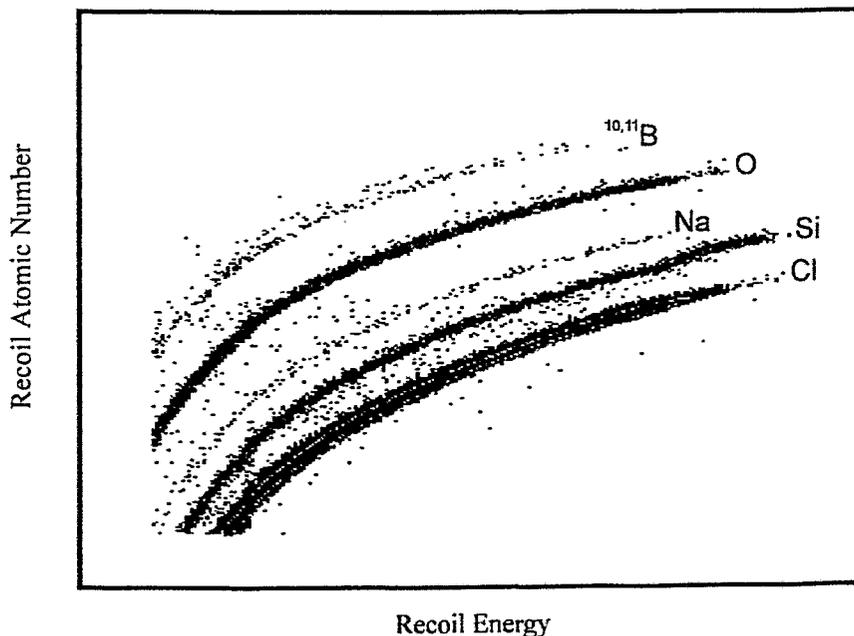
Petra Nitzsche, Klaus Lange^{a)}, Bernd Schmidt, Stephan Grigull, Ulrich Kreissig
Herbert Huber^{b)}, Walter Assmann^{b)}, Berthold Thomas^{c)}, Karin Herzog^{c)}

^{a)} Jetzige Adresse:

Universität Bern, Physikalisches Institut,
Sidlerstraße 5, CH-3012 Bern, Switzerland

^{b)} Universität München, Sektion Physik, Beschleunigerlabor
D-85748 Garching, Germany

^{c)} Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Analytische Chemie,
D-09596 Freiberg, Germany



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	2
2. EXPERIMENTBESCHREIBUNG	4
3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	9
3.1. Natriumdrift in TEMPAX-Glas	9
3.2. Lithiumdrift im Testglas der TU Ilmenau	14
3.3. Drift weiterer Alkalien und Erdalkalien in TEMPAX	16
3.4. Aluminiumdrift in TEMPAX	17
3.5. Protonendrift in TEMPAX	17
3.6. Ladungsbilanzierung bei Driftprozessen in TEMPAX	20
3.7. Sauerstoffdrift in TEMPAX	23
4. ZUSAMMENFASSUNG	28
5. LITERATURVERZEICHNIS	29

Ionendriftprozesse in Borosilikatgläsern während des anodischen Bondens

1. EINLEITUNG

Das anodische Glas-Silizium-Bonden kann als wichtigstes mikromechanisches Waferfügeverfahren angesehen werden. Im Vergleich zum Silizium-Silizium-Direkt- oder Fusionsbonden zeichnet sich das anodische Bonden insbesondere durch eine hohe Zuverlässigkeit bei relativ geringen Prozeßtemperaturen aus [1]. Die typische Temperatur beim anodischen Bonden der am häufigsten verwendeten Gläser TEMPAX (Schott 8330) oder PYREX (Corning #7740) im Bereich um 450°C führt jedoch wegen der unterschiedlichen thermischen Dehnung dieser Borosilikatgläser im Vergleich zum Silizium zu unerwünschten gekrümmten, mechanisch verspannten Glas-Silizium-Waferverbunden (siehe Abschnitt zu thermomechanischen Effekten in diesem Bericht). Neben einer thermischen Nachbehandlung der Verbunde, die ebenfalls in diesem Bericht beschrieben wird, wurden zwei Möglichkeiten einer Problemlösung im Rahmen des vorliegenden Projektes bearbeitet. Dies ist zum einen die Entwicklung neuer bondfähiger Gläser mit geeigneten thermomechanischen Eigenschaften und zum anderen die Optimierung des Bondprozesses selbst. Eine Prozeßoptimierung muß sich dabei nicht allein auf eine Minimierung der Verbundverspannungen durch eine Reduktion der Prozeßtemperatur beschränken, sondern kann beispielsweise auch eine Optimierung elektrischer Parameter (Bondspannung, Elektrodengeometrie) oder der Umgebungsbedingungen enthalten. Die im folgenden beschriebenen Grundlagenuntersuchungen zu den elementaren Bondmechanismen wurden sowohl mit dem Ziel eines besseren Verständnisses des anodischen Bondens als auch hinsichtlich einer Prozeßoptimierung durchgeführt.

Die Mechanismen des anodischen Bondens von Borosilikatgläsern mit Silizium (oder Metallen) sind bisher trotz einer Reihe wissenschaftlicher Arbeiten und einer bereits breiten Anwendung in der Mikromechanik noch nicht im Detail geklärt. Allgemein akzeptiert ist jedoch die Vorstellung, daß die Drift thermisch aktivierter Alkaliionen im extern angelegten elektrischen Feld der ratenbestimmende Schritt ist [2,3,4]. Im Fall von TEMPAX (bzw. dem nahezu identischen PYREX #7740) sind dies Natriumionen, die am schwächsten (ionisch) im Glas gebunden sind. Die Alkalidrift führt zu einer polarisierten Verarmungsschicht, über die der wesentliche Anteil der beim Bonden angelegten äußeren Spannung abfällt und für die dementsprechend hohe elektrische Feldstärken charakteristisch sind. Die resultierende elektrostatische Anziehung der Verbundpartner ist einer der Gründe für die Zuverlässigkeit des Bondverfahrens auch für stark gewölbte oder wellige Wafer. Sie ist jedoch nicht für die eigentliche chemische Verbindungsbildung am Verbundinterface verantwortlich [5]. Für die Bildung der chemischen Verbindung wurden in früheren Arbeiten verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen [3,4]. Jedoch wird in neuester Zeit die anodische Oxidation favorisiert, für die erstmalig durch *Baumann und Mitarbeiter* auch ein direkter experimenteller Nachweis geführt werden konnte [1]. Dieser Reaktionspfad setzt die Möglichkeit einer thermischen und/oder feldunterstützten Aktivierung und Driftbewegung von Sauerstoffionen in der Hochfeld-Verarmungzone voraus

[2,3,6]. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß der im SiO_2 -Netzwerk am schwächsten gebundene Sauerstoff (sogenannter Trennstellensauerstoff (non-bridging oxygen) mit nur einer einfachen Bindung zum Glasnetzwerk) relativ zu Alkalien bei gleicher Temperatur vernachlässigbar thermisch aktiviert wird. Für die Aktivierungsenergie von Trennstellensauerstoff wurde von *Carlson* ein Wert von etwa 1,8 eV abgeschätzt [6]; für die Aktivierungsenergien von Alkalien können Werte kleiner 1 eV angenommen werden (s.u.). Da jedoch zu vermuten ist, daß im vorliegenden Fall von TEMPAX mit relativ geringer Alkalikonzentration im Vergleich zu vielen anderen Glasarten nicht mit Trennstellensauerstoff in größerer Konzentration zu rechnen ist [7,8], muß geklärt werden, welche Sauerstoffquellen im Glas für eine O⁻-Drift zum Glas-Silizium-Interface in Frage kommen. Zu diesem Zwecke ist eine Untersuchung der Struktur- und Bindungsverhältnisse im Glas notwendig. Ein dafür geeignetes Meßverfahren ist die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [9]).

Insgesamt zeigt sich eine zentrale Bedeutung von Ionendriftprozessen beim anodischen Bonden. Eine Diagnostik mobiler Spezies und ihrer Konzentrationen im Bereich der Alkali-verarmungszone sollte daher ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis des anodischen Bondens sein. Mit dieser Zielsetzung wurden bisher Untersuchungen mit einer Reihe unterschiedlicher Methoden durchgeführt. Die eingesetzten oberflächensensitiven Analyseverfahren an Probenquerschnitten (Elektronen-Mikrosonden [2,6,10,11] und X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) [12]) verzeichneten jedoch den Nachteil sehr geringer Tiefenauflösung. Im Fall von Elektronen-Mikrosonden ist außerdem noch speziell die lokale Aufheizung für die störungsfreie Messung von Alkalikonzentrationen problematisch. Die Isolatoreigenschaft von Gläsern (Probenaufladung) ist darüber hinaus ein grundsätzliches Problem bei XPS-Analysen sowie für das SIMS-Verfahren (Secondary Ion Mass Spectrometry [13]). Die SIMS-Analysen, so auch die weiterhin verwendete SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry [14]) und ISS (Ion Scattering Spectroscopy [6,10]), sind ebenfalls nur oberflächenempfindlich. Tiefenprofile wurden hierbei durch graduelles Ionenstrahlzerstäuben der Probenoberflächen ermittelt, was zu inkorrekten Resultaten aufgrund gestörter Profile führen kann. Zusammenfassend muß die quantitative Messung von Tiefenprofilen in (isolierenden) alkalihaltigen Gläsern als schwierig und noch weitgehend ungelöstes Problem angesehen werden. Aus diesem Grunde basieren die vorangegangenen systematischen Studien zur Bildung und Struktur der Verarmungsschicht auch hauptsächlich auf der Interpretation des extern gemessenen Bondstroms [2,6,4,15,16], anstatt auf einer direkten Analytik der Verarmungsschicht.

Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Hochenergie-Ionenstrahltechnik eingesetzt, die Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) [17]. Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Methoden erlaubt dieses Verfahren eine simultane quantitative Tiefenprofilanalyse verschiedener Verunreinigungsatome und stöchiometrischer atomarer Komponenten niedriger Ordnungszahl. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurden die Elemente mit Ordnungszahlen im Bereich von $Z = 1$ bis $Z = 19$ erfaßt, d.h. der gesamte für die untersuchten Borosilikatgläser relevante Elementbereich. Die Analyse von Isolatoren stellt dabei kein prinzipielles Problem dar. Darüber hinaus ist ERDA quasizerstörungsfrei (s.u.) und daher auch als In-situ-Diagnostik geeignet. Obwohl die im Rahmen der Projektarbeit in-situ

durchgeführten Untersuchungen wegen der notwendigen apparativen und methodischen Entwicklungen chronologisch im Anschluß an die Ex-situ-Experimente erfolgten, sollen die entsprechenden Ergebnisse in diesem Bericht aus inhaltlichen Gründen in umgekehrter Reihenfolge diskutiert werden. Die alternativ zur ERDA geplanten SIMS-Analysen und die Messung von Natrium-Tiefenprofilen mittels einer $(p,\alpha\gamma)$ -Reaktion (NRA: Nuclear Reaction Analysis) erwiesen sich im ersten Fall aus prinzipiellen Gründen und im Fall der Kernreaktion speziell für Natrium-Borosilikatgläser als ungeeignet. Die Ausnutzung verschiedener naß-chemischer Ätzzraten der Oberflächen unbehandelte bzw. einem Driftprozeß unterworfenen, oberflächlich modifizierter Gläser [10,15] zur Ermittlung von Verarmungsschichtdicken wurde nicht weiter verfolgt, da dieses Verfahren mit unakzeptabel großen Meßunsicherheiten verbunden ist und sich der durch ERDA zugängliche Tiefenbereich durch apparative Entwicklungen und an einem externen Beschleunigerlaboratorium durchgeführte Messungen als ausreichend groß erwies. Festigkeitsuntersuchungen an gebondeten Waferverbundproben schließlich, die hinsichtlich einer Korrelation mit den ERDA-Resultaten wünschenswert wären, wurden nicht in systematischer Weise weitergeführt und werden in diesem Bericht nur am Rande in die Diskussion eingebunden. Der aus apparativen und präparativen Gründen große Unsicherheitsbereich und die schlechte Reproduzierbarkeit der Festigkeitswerte erwies sich als unzureichend für weiterreichende detaillierte Aussagen.

2. EXPERIMENTBESCHREIBUNG

Beim ERDA-Verfahren werden schwere Projektilionen mit Energien im Bereich von 1 MeV pro atomarer Masseneinheit unter flachen Winkeln (typischerweise 15° zur Probenoberfläche) eingestrahlt und die in Vorwärtsrichtung (Laborstreuwinkel typischerweise um 30°) gestreuten Targetatome (recoils) detektiert. Dabei wird durch geeignete Detektorsysteme nach Energie sowie Ordnungszahl (bzw. Masse) der Rückstoßteilchen diskriminiert. Im Gegensatz zur weiter verbreiteten, verwandten RBS-Analytik (Rutherford Backscattering Spectrometry), bei der nur die gestreuten Projektile nachgewiesen werden, hat ERDA daher den entscheidenden Vorteil einer direkten Identifikation der Art der nachgewiesenen Targetatome. Die maximalen Analysertiefen werden physikalisch (unabhängig vom Detektor) durch die Austrittstiefe der Rückstoßteilchen begrenzt und hängen daher zum einen von der Primärionenenergie und -masse sowie von der Stoßgeometrie ab (Kinematik) und zum anderen von der spezifischen Bremsung der jeweiligen Teilchen im Targetmaterial. Das spezifische Bremsvermögen erlaubt auch die Berechnung von Tiefenprofilen anhand der gemessenen Energieverteilungen der Rückstoßteilchen. Einige ergänzende Ex-situ-Analysen wurden mit dem Ziel eines erweiterten Bereichs der Analysiertiefen mit 210 MeV ^{127}J -Projektilen am 14 MV-Tandembeschleuniger der Universität München durchgeführt¹.

¹mit freundlicher Unterstützung durch H.Huber und W.Assmann, Sektion Physik, Universität München, Beschleunigerlabor, D-85748 Garching

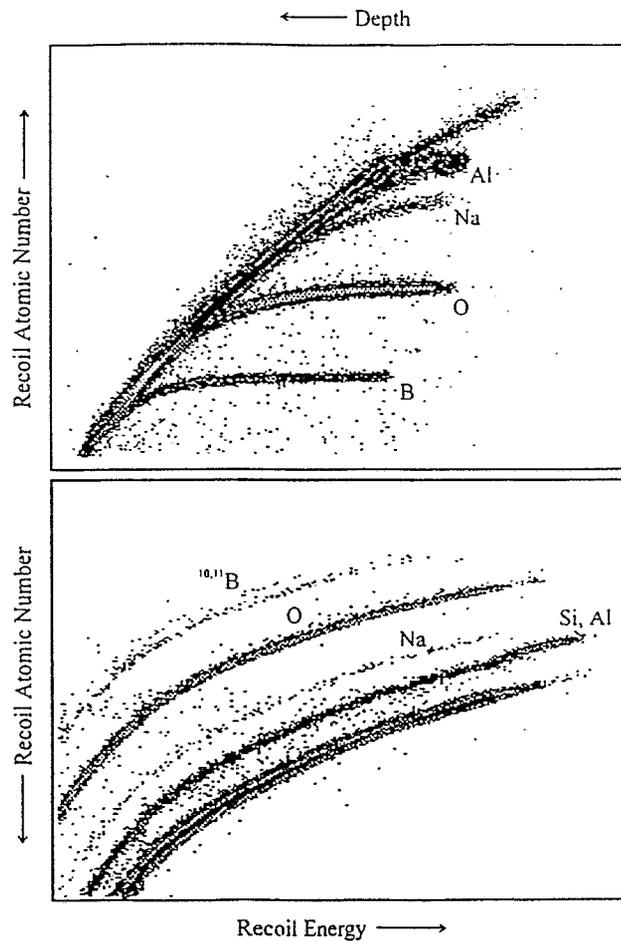


Bild 1: 2-dimensionale ERDA-Spektren aluminiumbeschichteter unbehandelte TEMPAX-Glasproben, die mit einer Bragg-Ionisationskammer (oben) bzw. einem Flugzeitspektrometer (unten) gemessen wurden.

Die In-situ- sowie der Großteil der Ex-situ-ERDA-Untersuchungen wurden dagegen am Rossendorfer 5 MV-Tandembeschleuniger unter der Verwendung von 35 MeV ^{35}Cl -Primärionen vorgenommen (für weitere Informationen zur ERDA siehe z.B. [17]). Zu Beginn der Projektlaufzeit standen in Rossendorf eine Bragg-Ionisationskammer für den Elementbereich mit $Z \geq 3$ und ein Halbleiterteleskop für leichtere Elemente zur Verfügung. Dabei nimmt typisch für eine Bragg-Ionisationskammer die Analysiertiefe mit steigender Ordnungszahl des detektierten Elements ab. Für 35 MeV ^{35}Cl -Ionen konnte beispielsweise Lithium bis zu einer Tiefe von etwa 1000 nm, Natrium jedoch nur bis zu etwa 350 nm nachgewiesen werden [17]. Mit dem Ziel eines erweiterten Tiefenbereichs auch für schwere Rückstoßatome (insbesondere für die In-situ-Messungen) wurde ein Flugzeitspektrometer entwickelt, mit dem auch Natriumtiefenprofile bis zu einer Tiefe von etwa 1000 nm bestimmt werden können. Mit Hilfe der Münchener Messungen konnte die Natriumverarmung in TEMPAX-Glas bis zu einer Tiefe von über 2 μm verfolgt werden. Darüber hinaus erlauben diese Messungen Aussagen zu den Aluminiumkonzentrationen

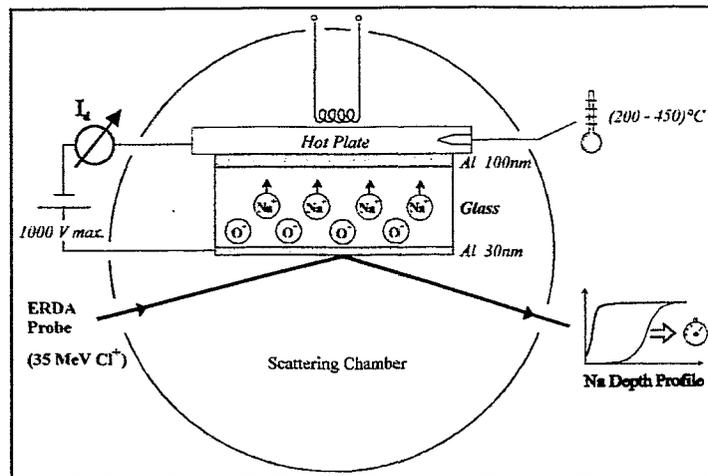


Bild 2: In-situ-ERDA von Ionendriftprozessen beim anodischen Bonden am Modellsystem aluminiumbeschichteten Natrium-Borosilikatglases.

der TEMPAX-Proben in einem nicht nur oberflächennahen Bereich (Tiefen größer etwa 50..100 nm) wie im Fall der Rossendorfer Messungen, bei denen die Trennung von Silizium und Aluminium mit keinem der eingesetzten Detektorsysteme ausreichend ist. Beispiele 2-dimensionaler ERDA-Spektren un behandelter TEMPAX-Glasproben unter Verwendung von 35 MeV $^{35}\text{Cl}^+$ -Projektilen zeigt Bild 1. Ein Vorteil der Bragg-Ionisationskammer gegenüber dem eingesetzten Flugzeitspektrometer ist eine bessere Energie- und damit Tiefenauflösung. Die Auswahl des Detektors richtete sich also letztlich nach der jeweiligen Problemstellung einer Einzelmessung. Ein gemeinsamer Einsatz der Bragg-Ionisationskammer (zusammen mit dem Halbleiterteleskop) und des Flugzeitspektrometers ist zur Zeit an der vorhandenen Streukammer aus Geometriegründen nicht möglich.

Aufgrund der maximalen ERDA-Analysiertiefe im Bereich weniger μm können keine Untersuchungen an realen Verbunden von Gläsern mit Si-Wafern durchgeführt werden. Statt dessen wurden die Experimente an einem Modellsystem vorgenommen, bei dem das Anodenmaterial des Verbundes (Silizium oder Metalle) durch eine geeignete Dünnschicht ersetzt wurde. Typischerweise wurden dabei Glasproben mit dünnen Al-Schichten verwendet (siehe Bild 2). Eine leitfähige Beschichtung der Probenrückseite sorgt darüber hinaus für definierte laterale Verteilungen des externen elektrischen Feldes für die angestrebten Grundlagenuntersuchungen. Gerechtfertigt wird das Modellsystem durch die Tatsache, daß das anodische Bonden grundsätzlich (unabhängig von der speziellen Interfacechemie) einen sogenannten blockierenden Charakter [2] des Anodenmaterials voraussetzt. Blockierende Anoden zeichnen sich dadurch aus, daß Beiträge von Ionen aus dem Anodenmaterial selbst oder Ionen, die durch das Anodenmaterial hindurch transportiert werden, nicht signifikant zu den Driftprozessen im Glas beitragen. Silizium und Aluminium werden in diesem Sinne als blockierend bezeichnet. Kupferionen beispielsweise sind dagegen im hohen Maße in Gläsern beweglich, so daß keine für das anodische Bonden notwendige Polarisationszone an einem Kupfer-Glas-Interface entstehen

kann [14]. Zum Studium der Ionendriftprozesse beim anodischen Bonden ist also das spezielle Anodenmaterial - unter der Voraussetzung ihres blockierenden Charakters - nur von untergeordneter Bedeutung. Insbesondere können entsprechende Ergebnisse für aluminiumbeschichtete Glasproben weitgehend auf reale Glas-Silizium- oder Glas-Metall-Verbunde übertragen werden. Auf die unter Umständen nur eingeschränkte Gültigkeit eines vollständigen blockierenden Charakters spezieller Anodenmaterialien (so auch im Fall des Aluminiums) wird an geeigneter Stelle eingegangen.

Die Glasproben hatten in allen Fällen eine Fläche von etwa 2 cm^2 und eine Dicke von etwa 0,8 mm. Systematische Meßreihen wurden vor allem mit TEMPAX-Glas und einem lithiumhaltigen Borosilikatglas der TU Ilmenau (Testglas A) durchgeführt. Im Fall der In-situ-Experimente (Bild 2) wurden die Proben auf eine polierte Kupferheizplatte (Kathode) mit einem Durchmesser von etwa 2,5 cm montiert und mit Andruckfedern kontaktiert (Anode). Die Heizung erfolgte konvektiv mittels eines Bornitridheizelements (Advanced Ceramics). Die Temperatur wurde in der Heizplatte mit Hilfe eines in eine etwa 12 mm tiefe Bohrung eingepreßten Mantelthermoelements gemessen. Um einen optimalen thermischen Probenkontakt im Hochvakuum zu gewährleisten, wurden die Proben dabei mit Hilfe eines leitfähigen Graphitfilms auf die Heizplatte aufgeklebt. Die Annahme ausreichend geringer Temperaturgradienten zur Oberfläche der Glasproben sind wegen der fehlenden (konvektiven) Leistungsverluste im Hochvakuum gerechtfertigt.

Ein möglicher Einfluß des Streukammerdrucks auf den Driftprozeß wurde durch eine Reihe von Testmessungen überprüft. Gründe für eine vielfach beobachtete Reduktion der Bondgeschwindigkeit mit abnehmendem Gasdruck werden zur Zeit in der Literatur und in Fachkreisen kontrovers diskutiert (siehe z.B. [18]). Tatsächlich zeigten sich bei ersten Testmessungen trotz polierter Proben, die allein mit Federn auf eine ebenfalls polierte, gut plane Heizplatte montiert wurden, drastische Auswirkungen auf den externen Driftstrom bei einer Druckreduktion von Atmosphärendruck auf den Streukammerbasisdruck unterhalb von 10^{-1} Pa . Im Gegensatz dazu ergaben sich keinerlei Abhängigkeiten von Druck oder Gasart für aufgeklebte Proben. Ein Beispiel einer entsprechender Testmessung ist in Bild 3 dargestellt. Wie bei allen hier durchgeführten In-situ-Experimenten wurden die wichtigsten Prozeß- und Regelparameter mit Hilfe eines PC-gestützten Meßwerteschreibers (Fluke Hydra 2620A) als Funktion der Zeit protokolliert. Die Temperatur wurde bei diesem Experiment über eine adaptive Heizstromregelung (Eurotherm Programmregler 902P) auf 210°C konstant gehalten. Der Driftstrom fällt bei angelegter Spannung von 250 V in einer typischen Weise monoton von einem Anfangswert von etwa $12 \mu\text{A}$ (für 2 cm^2 Probenfläche) ab. Zu den in der Abbildung angegebenen Zeitpunkten wurde der Kammerdruck mit Hilfe eines Lecks gegen die Umgebung vom Basisdruckwert auf einen Wert im Bereich um etwa 10^2 Pa und dann durch Fluten der Kammer mit Stickstoff und schließlich Luft auf Atmosphärendruck erhöht. Anschließend wurde der Kammerdruck schrittweise auf einen Wert von etwa 10^2 Pa und dann auf den Basiskammerdruck reduziert. Die druckabhängigen Wärmeleistungsverluste an das Kammergas machen sich hierbei deutlich am zur Temperaturkonstanz notwendigen Heizstrom bemerkbar, jedoch nur geringfügig am Driftstrom selbst. Die geringen Stromschwankungen in Bild 3 sind durch Temperaturgradienten über die

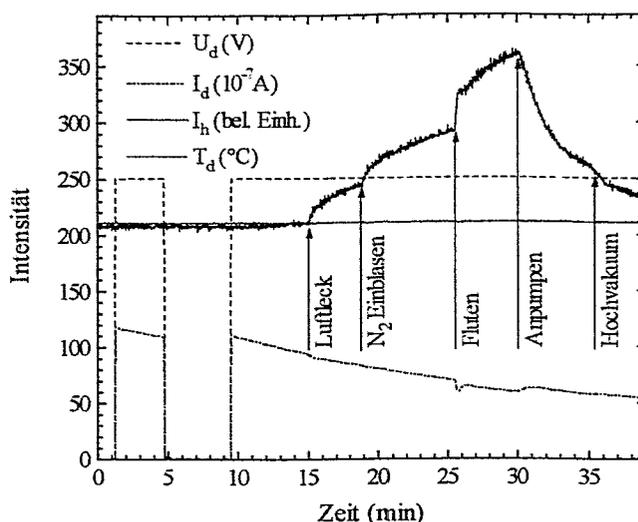


Bild 3: Nachweis des vernachlässigbaren Einflusses des Kammerdruckes auf den externen Driftstrom bei optimaler thermischer Ankopplung von Glasprobe und Heizplatte (U_d : Driftspannung, I_d : Driftstrom, T_d : Drifttemperatur und I_h : Heizstrom)

Glasprobe bei den Drucksprüngen erklärbar. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es keinen Hinweis auf Driftstromeffekte gab, die nicht auf die thermische Ankopplung zurückzuführen waren. In Hinsicht auf das anodische Vakuumbonden kompletter Wafer, insbesondere auch stark gebogener prozessierter Wafer, kann also nur empfohlen werden, die Erwärmung unabhängig von konvektiven Kopplungen zu gestalten. Ein Ausweg wäre beispielsweise eine beidseitige Strahlungsheizung.

Neben der Sicherstellung eines guten thermischen Kontakts von Probe und Probenheizer mußten im Vorfeld auch mögliche Ionenstrahleffekte auf die Meßresultate ausgeschlossen werden. Dazu wurden Vergleiche zwischen In-situ- und Ex-situ-Driftexperimenten sowie Untersuchungen mit variablen Strahlstromdichten herangezogen. Dabei zeigten sich zum Teil deutliche Ionenstrahleffekte, die jedoch im wesentlichen auf lokale Probenaufheizungen zurückgeführt werden konnten. Sie können daher durch eine geeignete Wahl der Strahlstromdichte sowie Unterbrechungen zwischen Drift- und Analysierperioden kontrolliert werden. Der Ablauf einer entsprechenden In-situ-Driftsequenz wird in Bild 4 gezeigt. Eine Ausnahme bildet der Nachweis von Wasserstoff durch Schwerionenbestrahlung, der einer besonderen Kontrolle in jeder Einzelmessung bedarf. Dynamische In-situ-Experimente mit kontinuierlicher ERDA-Datenaufnahme können aus den genannten Gründen nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden, bei denen die Zeiträume für signifikante Änderungen von Tiefenprofilen trotz geringer Strahlstromdichten kleiner sind als die Zeiten zur Akkumulierung ausreichend vieler Zählereignisse. Die Diskussion möglicher indirekter Relaxationseffekte in den Analysierperioden aufgrund des Ausschaltens der Driftspannung wird bis zur Behandlung entsprechender Einzelergebnisse zurückgestellt.

Für die Ex-situ-Messungen wurden Glasproben mit Hilfe eines kommerziellen Bonders

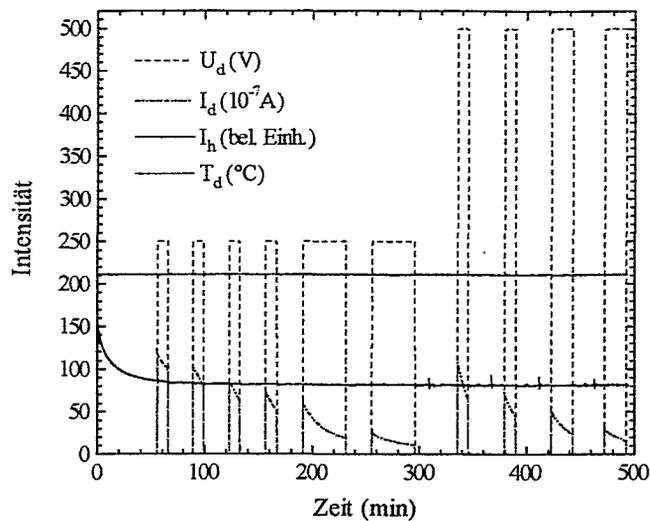


Bild 4: Meßwerteprotokoll einer typischen In-situ-Driftsequenz. Die Analysierperioden mit anschließender Pause folgen direkt auf die Driftperioden mit angelegter Driftspannung.

(AB-400, ATV Technologie GmbH) einem Driftprozeß unterworfen und anschließend analysiert. Ein guter thermischer Kontakt wurde dabei durch ein Andrücken der Proben auf die polierte Heizplatte (Kathode) gewährleistet und durch Testmessungen mit einem Oberflächenthermoelement kalibriert und kontrolliert. Für die Absoluttemperaturangaben wurde eine Genauigkeit von besser als 10°C abgeschätzt.

3. EXPERIMENTELLE RESULTATE UND DISKUSSION

3.1. Natriumdrift in TEMPAX-Glas

Die ERDA-Messungen ergaben eine atomare Volumendichte von Natrium in TEMPAX von $(1,41 \pm 0,15) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und eine Volumenkonzentration von $(2,2 \pm 0,3) \text{ at}\%$, die innerhalb der Meßfehler mit der Herstellerangabe ($2,4 \text{ at}\%$) übereinstimmt. Eine entsprechende Übereinstimmung wurde auch für die weiteren Hauptkomponenten in TEMPAX gefunden. Die noch keinem Driftprozeß unterzogenen, jedoch mit 30 nm Aluminium beschichteten Proben zeigten grundsätzlich bereits eine leichte Na-Verarmung in einem Tiefenbereich bis etwa 70 nm, die wahrscheinlich auf den verwendeten Beschichtungsprozeß (Magnetron-Zerstäubung) zurückzuführen ist. Nur mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ gereinigte, unbeschichtete Proben zeigten noch keine signifikante Oberflächenverarmung.

Die zeitliche Entwicklung einer Natriumverarmungsschicht wird anhand des Beispiels einer In-situ-Driftsequenz in Bild 5 gezeigt. Aufgrund der Verarmung der unbehandelten Proben und des kontinuierlichen Übergangs der Natriumdichte am Rand der Verarmungsschicht in den Volumenbereich soll im folgenden unter dem Begriff der Verarmungsschichtdicke die Differenz der Tiefen verstanden werden, bei denen die lokale Na-Konzentration die Hälfte der Volumen-

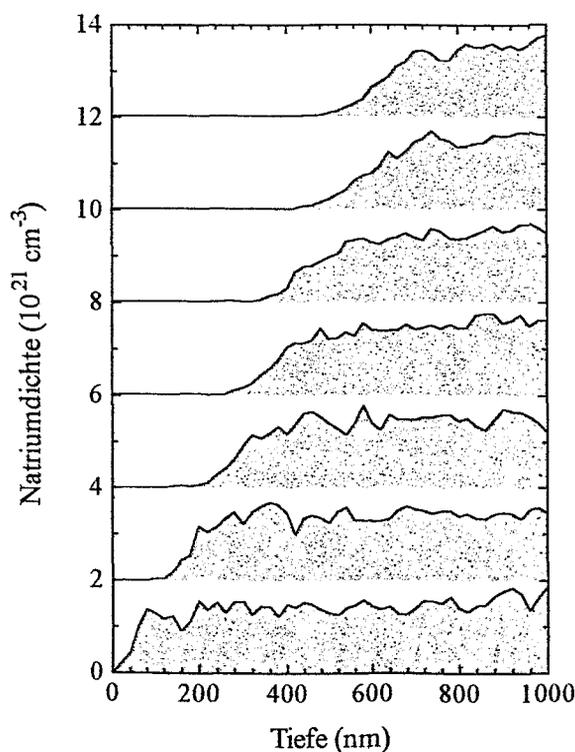


Bild 5: Entwicklung der Natriumverarmungsschicht in einer mit 30 nm Aluminium beschichteten TEMPAX-Glasprobe während einer Driftsequenz (siehe Bild 4: $U_d=250\text{V}$, $T_d=210^\circ\text{C}$, $t_d=0..300\text{min}$). Das unterste Tiefenprofil zeigt die Na-Verteilung der unbehandelten Probe.

konzentration erreicht. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß auch abgeflachte Verarmungskanten konsistent charakterisiert werden können. Die Steilheit der Verarmungskanten kann dabei sowohl eine Probeneigenschaft als auch ein Effekt der mit der Tiefe abnehmenden ERDA-Tiefenauflösung sein (s.u.). Eine alternative Charakterisierung der Verarmungsschichtdicken (mit etwa identischen Fehlern) ist die Angabe von Flächendichten verschobenen Natriums, die aus der Differenz der Integrale der jeweiligen Tiefenprofile zum Integral des Referenzprofils der unbehandelten Probe berechnet werden kann. Die in-situ bestimmte zeitabhängige Entwicklung von Verarmungsschichtdicken für verschiedene Drifttemperaturen aber konstanter Spannung von 250 V wird in Bild 6 gezeigt. Der vernachlässigbare Einfluß des Meßvorgangs mit einer Sequenz von Drift- und Analyserperioden auf die ermittelten Schichtdicken (Relaxation der Na-Profile) wurde durch zwei Experimente bestätigt. Eine rein diffusive Verschmierung der Natriumprofile bei erhöhter Temperatur wurde anhand von ERDA-Messungen an Glasproben überprüft, die im Anschluß an einen Driftprozeß für längere Zeit (30 min) bei erhöhter Temperatur (größer 400°C) ohne Driftspannung getempert wurden. Dabei zeigte sich im Rahmen der ERDA-Tiefenauflösung keine Veränderung der Verarmungskanten. Zum zweiten wurde die vernachlässigbare Rückdrift von Natrium nach dem Ausschalten der Driftspannung (bei konstanter Temperatur) mit Hilfe von In-situ-Driftexperimenten mit langen Driftperioden im

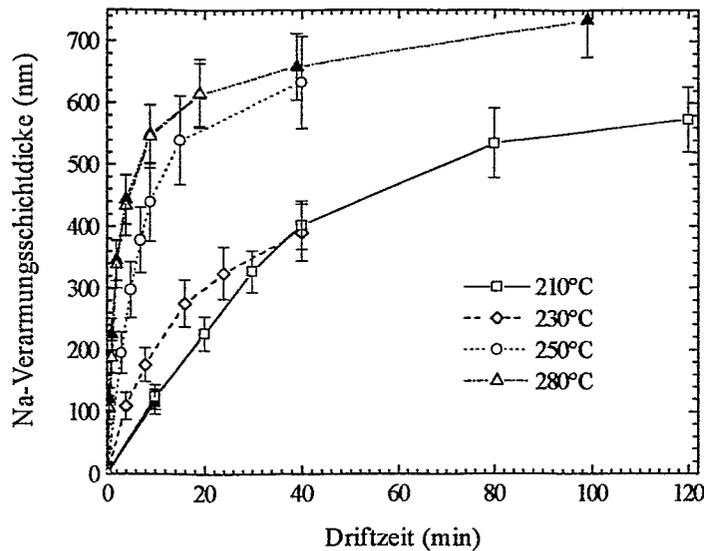


Bild 6: Natrium-Verarmungsschichtdicken in TEMPAX-Glas. Die Driftspannung betrug in allen Fällen 250 V. Ergebnisse zusätzlicher Meßreihen bei gleicher Temperatur wurden mit geschlossenen Symbolen gleicher Art dargestellt.

Vergleich zu denen in Bild 6 gezeigt. Insbesondere ergab sich für die höchste in Bild 6 berücksichtigte Temperatur von 280°C, für die die stärksten Na-Relaxationseffekte zu erwarten wären, nach einem Einzeldriftschritt von 4 min Dauer die gleiche Verarmungsschichtdicke von etwa 450 nm wie nach den in der Bild 6 dargestellten Driftsequenzen bei dieser Temperatur. Darüber hinaus erwiesen sich die in-situ und ex-situ ermittelten Verarmungsschichtdicken als konsistent.

Das in der Bild 6 deutlich werdende Sättigungsverhalten der Na⁺-Drift für wachsende Verarmungsschichtdicken wird aufgrund der abnehmenden elektrischen Feldstärke in der Verarmungsschicht erwartet. Für den Idealfall, daß allein Natrium als Ladungsträger aktiviert wird und ein endlicher Energieschwellenwert für die stabile Verlagerung aktivierter Natriumionen existiert, sollte die Sättigungsdicke der Verarmungszone ausschließlich von der Driftspannung abhängen. Der bei größeren Schichtdicken von der allgemeinen Tendenz abweichende Kurvenverlauf für 230°C ist ungeklärt, jedoch innerhalb der angegebenen *absoluten* Fehler (die auch mögliche systematische Fehler der Tiefenprofilrechnungen einschließen) verträglich mit den weiteren Meßkurven. Die Aktivierungsenergie für die Natriumdrift in TEMPAX läßt sich auf der Basis von Driftraten ermitteln, die aus den für feste Verarmungstiefen notwendigen Driftzeiten folgen. Ein entsprechender Arrhenius-Plot für den Grenzfall verschwindender Verarmungsschichtdicken ist in Bild 7 dargestellt. Die Driftrate ist in erster Ordnung proportional einem Boltzmann-Faktor. Die thermische Aktivierungsenergie der Natriumdrift in TEMPAX ergibt sich daher aus einer linearen Anpassung des natürlichen Logarithmus der Driftrate an die inverse Drifttemperatur. Aus der Anpassung in Bild 7 folgt ein Wert von 0,97 eV mit einer Standardabweichung von 0,03 eV. Die maximale Abweichung im Rahmen der Einzelfehler beträgt 0,16 eV.

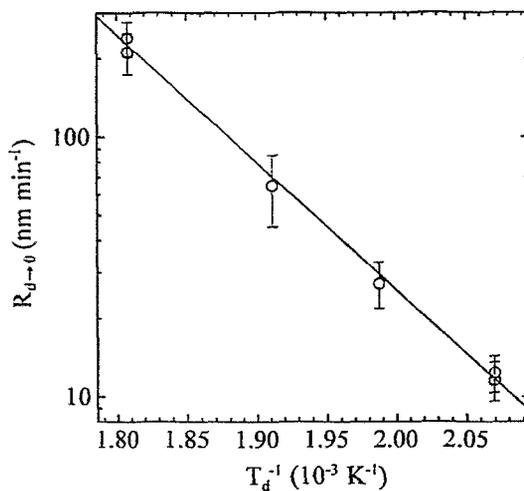


Bild 7: Arrhenius-Plot zur Na-Driftaktivierung ($U_d=250\text{V}$, $T_d=210..280^\circ\text{C}$, $R_{d,0}$: Driftrate)

Eine genauere Betrachtung der Meßkurven in Bild 6 zeigt, daß die Driftraten auch bereits bei Verarmungsschichtdicken oberhalb von 100 nm zwischen den Datenpunkten abnehmen. Wird die Aktivierungsenergie alternativ aus mittleren Driftraten für eine lineare Extrapolation der Schichtdicken zwischen 0 nm und 400 nm bestimmt, d.h. für eine reduzierte mittlere Feldstärke, so folgt ein Wert von etwa 0,85 eV. Diese Abhängigkeit ist ein möglicher Grund für die Abweichung der aus den In-situ-Resultaten ermittelten Aktivierungsenergie von derjenigen, die anhand der ex-situ durchgeführten Analysen ermittelt wurde. Anhand der Ex-situ-Messungen gewonnene Arrhenius-Plots (für Li in Glas A und Na in TEMPAX) werden in Bild 8 gezeigt. Anders als bei den In-situ-Messungen wurden hier Alkalitiefenprofile zugrundegelegt, die sich bei festgehaltener Driftdauer und -spannung, aber variabler Temperatur ergeben. Anstatt einer Driftrate wurde die Anzahl von Alkaliatomen eingetragen, die pro Flächeneinheit beim Driftprozess verschoben wird. Das Sättigungsverhalten der Alkalidrift bei höheren Temperaturen zeigt sich deutlich am nichtlinearen Verlauf der Daten bei hohen Temperaturen. Die anhand dieser Arrhenius-Plots ermittelten Aktivierungsenergien für die Natriumdrift von 0,82 eV und 0,77 eV (Standardabweichung jeweils 0,04 eV) für die beiden unabhängigen, in Bild 8 mit offenen Symbolen gekennzeichneten Meßreihen, sollten die tatsächliche Aktivierungsenergie also grundsätzlich unterschätzen. Die gilt auch für die ermittelte Aktivierungsenergie der Li-Drift im Glas A von $(0,91 \pm 0,02)$ eV. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß die Na-Flächendichte für die höchste in Bild 8 berücksichtigte Temperatur von 400°C einer Verarmungsschichtdicke von etwa $1,5 \mu\text{m}$ entspricht. Die entsprechende TEMPAX-Probe wurde für eine Dauer von 10 min bei einer Spannung von 400 V präpariert. Die durch Kreuze gekennzeichneten, am Münchener Beschleunigerlabor ermittelten Daten wurden dabei außerdem durch eine zweite unabhängige Meßreihe bestätigt (in Bild 8 wegen der sehr guten Übereinstimmung nicht dargestellt).

Die effektive Aktivierungsenergie für eine Bewegung von Ionen in einem Glas hängt zum einen von der Bindungsenergie dieser Ionen ab und zum anderen von der potentiellen Energie, die für eine stabile Verlagerung notwendig ist (Gitteraufweitung etc.). Beide Anteile hängen in

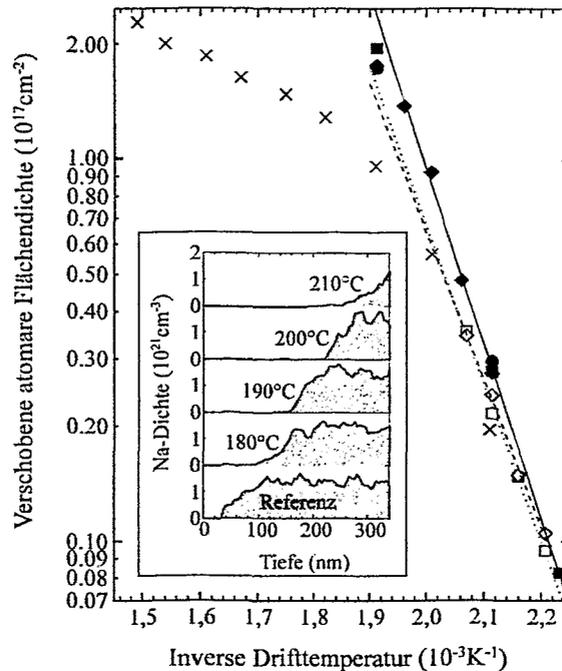


Bild 8: Arrhenius-Plots der während eines festen Zeitraums pro Flächeneinheit verschobenen Anzahl von Natrium- bzw. Lithiumatomen anhand von ex-situ-Untersuchungen. (Li-Drift: Glas A, geschlossene Symbole; Na-Drift: TEMPAX, offene Symbole; Tiefenprofile: TEMPAX, $U_d=250 \text{V}$, $t_d=20 \text{min}$) Die Proben des Glases A sowie die am Münchener Beschleuniger analysierten TEMPAX-Proben (Kreuze) wurden bei höherer Spannung (400 V) und reduzierter Driftzeit (10 min) präpariert. Die Daten von TEMPAX und Glas A sind nicht direkt vergleichbar, da sie bei verschiedenen Driftparametern präpariert wurden.

starkem Maße von der Zusammensetzung und der Struktur eines Glases ab. Es wird in der allgemeinen Glasliteratur davon ausgegangen, daß der zweite Anteil für die Bewegung von Alkalien mit kleinen Ionenradien, d.h. Lithium und Natrium, im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung ist. Darüber hinaus gab es im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Hinweise auf einen stärkeren Einfluß der elektrischen Feldstärke auf die thermische Aktivierung von Natrium in TEMPAX. Für die mittels ERDA gemessenen Natriumdriftströme und somit auch für die Driftraten wurde im wesentlichen ein ohmsches Verhalten gefunden. Aus diesen Gründen sollten Aktivierungsenergien, die für diffusive Prozesse gemessen wurden, auch mit den Ergebnissen für feldinduzierte Driftbewegungen vergleichbar sein. So wurde beispielsweise von *Wilson* und *Carter* [19] für die Na-Selbstdiffusion in PYREX #7740 eine Aktivierungsenergie von 0,80 eV im für diesen Bericht relevanten Temperaturbereich angegeben. Die Meßfehler der verwendeten Tracermethode unter der Verwendung radioaktiven ^{22}Na werden jedoch nicht diskutiert. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit für Na-Aktivierungsenergien ergibt sich aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei muß angenommen werden, daß die integrale Leitfähigkeitsmessung durch Natriumionen als Ladungsträger dominiert wird. Ein Vergleich der Resultate dieser Arbeit mit der sich im interessierenden Temperaturbereich aus der Leitfähigkeit von PYREX #7740 [20] ableitbaren Aktivierungsenergie von 0,88 eV scheint diese

Annahme zu bestätigen. Für PYREX-ähnliche ternäre Natrium-Borosilikatgläser erreichen gemessene Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit für kleine Natriumkonzentrationen Werte von etwa 1 eV [21], jedoch sollte Natrium in Borosilikatgläsern mit und ohne Aluminiumanteilen zumindestens zum Teil unterschiedlich gebunden sein [22,23]. Unklar bleibt, ob die verbleibenden Diskrepanzen der verschiedenen gemessenen Aktivierungsenergien letztlich auf Meßfehler oder auf physikalische Effekte zurückzuführen sind. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich auch TEMPAX und PYREX #7740 in der Zusammensetzung und Struktur leicht unterscheiden. Beispielsweise wird vom Hersteller für PYREX #7740 eine um etwa 20 % höhere Natriumkonzentration bei einem etwas niedrigeren Aluminiumgehalt als für TEMPAX angegeben.

Die Kenntnis von Verarmungsschichtdicken ist von entscheidender Bedeutung für die Modellvorstellungen zu den beim anodischen Bonden ablaufenden Polarisationsprozessen [2,6,15]. Insbesondere läßt sie Rückschlüsse auf die elektrischen Feldstärken innerhalb der Verarmungsschicht zu. Aussagen anhand der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Verarmungsschichtdicken erweisen sich dabei grundsätzlich als konsistent mit denen, die in den zuvor zitierten Arbeiten getroffen werden. Eine wesentliche Schlußfolgerung ist die der Quasineutralität der Verarmungsschicht. In diesem Fall ergeben sich typische Feldstärken im Bereich von 10^6 V/cm für Sättigungsschichtdicken um 1 μm . Unabhängig von der tatsächlichen Größe der Dielektrizitätskonstante im Bereich der Verarmungsschicht [15] führt die Annahme ortsfester negativer Partialladungen in der Verarmungsschicht zu unrealistisch hohen Feldstärken im Bereich oder oberhalb der Durchbruchfeldstärken. Bei nur ungenauer Kenntnis der Verarmungsschichtdicken ist dieses Argument jedoch eher als Plausibilitätsargument innerhalb einer selbstkonsistenten Beschreibung anzusehen.

Die weitergehende Schlußfolgerung, daß die Quasineutralität durch eine Drift negativer Sauerstoffionen in der Hochfeldzone erreicht wird, muß unabhängig überprüft werden. Insbesondere muß dabei beachtet werden, daß Aussagen zu derartigen Prozessen in TEMPAX oder PYREX #7740 nicht zwangsläufig mit Hilfe der Übertragung von Ergebnissen für andere Glasarten möglich sind. Die Untersuchungen von *Carlson* beispielsweise [2,6] wurden nicht an Borosilikatgläsern durchgeführt. Aufgrund der hohen Alkaligehalte und geringen (oder keinen) Aluminiumzusätzen sollten in jenen Gläsern im Gegensatz zu TEMPAX oder PYREX hohe Konzentrationen von Trennstellensauerstoffatomen vorhanden sein, die an die als Netzwerkwandler wirkenden Alkaliionen gebunden sind [22,23]. Eine abschließende Diskussion dieser Zusammenhänge soll jedoch erst später erfolgen.

3.2. Lithiumdrift im Testglas A der TU Ilmenau

Ex-situ bestimmte Tiefenprofile für Lithium im Testglas A nach Driftprozessen bei unterschiedlichen Temperaturen aber fester Driftspannung und -zeit (400 V, 10 min) sind in Bild 9 dargestellt. Die oberflächliche Dichteüberhöhung im Tiefenprofil der unbehandelten Referenzprobe ist ein Artefakt des zu niedrigen Gasdruckes in der verwendeten Bragg-Ionisa-

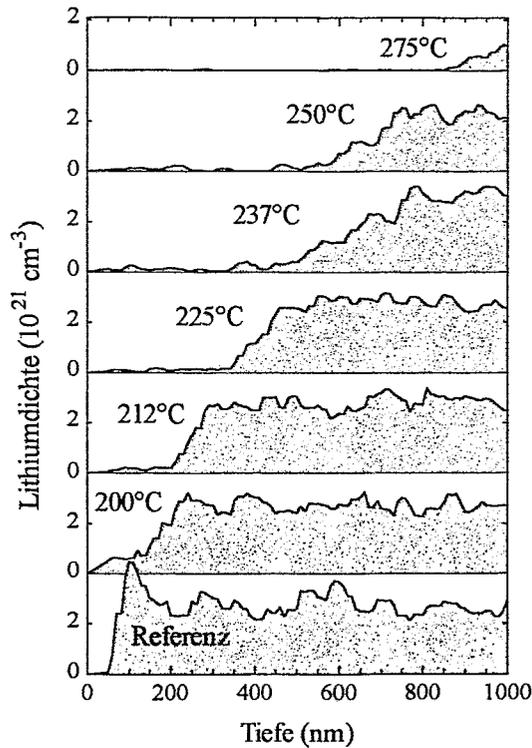


Bild 9: Ex-situ bestimmte Li-Tiefenprofile im Testglas A nach Driftprozessen bei verschiedenen Temperaturen aber fester Driftspannung von 400 V, Driftzeit 10 min.

tionskammer. Dies führt dazu, daß oberflächennah aus der Probe gestreute Teilchen nicht mehr im aktiven Detektorvolumen gestoppt werden und mit einer entsprechend reduzierten Gesamtenergie nachgewiesen werden. Diese Zählereignisse ergeben in der Tiefenprofilberechnung Beiträge bei größeren Tiefen als der tatsächlichen. Das Integral des Profils bleibt durch diesen Effekt jedoch unbeeinflusst. Arrhenius-Plots für die Li-Driftaktivierung wurden bereits zusammen mit den ex-situ für die Natriumdrift ermittelten Arrhenius-Plots gezeigt (Bild 8). Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von 0,91 eV ermittelt. Die ähnlichen Aktivierungsenergien für Lithium und Natrium (in TEMPAX) bestätigen die Vorstellung, daß beide Alkalien in ähnlicher Weise ionisch in den jeweiligen Gläsern gebunden sind. Es ist jedoch zu beachten, daß sich beide Gläser strukturell wesentlich unterscheiden. Das Testglas A weist im Gegensatz zum sehr homogenen TEMPAX deutliche Entmischungen vom Durchdringungstyp auf. Eher unerwartet ist daher die Beobachtung, daß die bei gleichen Bedingungen in derselben Zeit verschobenen Flächendichten von Lithium bzw. Natrium (siehe Bild 8) sich etwa um denselben Faktor unterscheiden wie die entsprechenden Alkalivolumendichten. Für die Lithiumvolumendichte im Testglas A wurde ein Wert von etwa $2,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Sie ist demnach etwa doppelt so groß wie die Dichte von Natrium in TEMPAX. Die bei gleichen Temperaturen erreichten Verarmungsschichtdicken (Präparation bei fester Driftzeit) und die Sättigungsschichtdicken sind dementsprechend für die Drift in beiden betrachteten Gläsern vergleichbar

groß. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß sich die durch ERDA ermittelte Lithiumkonzentration im Testglas A als signifikant geringer erwies als diejenige Konzentration, die sich aus dem Oxidmischungsverhältnis beim Erschmelzen des Glases ergibt. Im Fall des Testglases EMG2 der TU Ilmenau wurde die Mischungszusammensetzung in den mittels ERDA untersuchten Proben wiedergefunden. An diesem Glas wurden jedoch keine systematischen Driftuntersuchungen durchgeführt.

3.3. Drift weiterer Alkalien und Erdalkalien in TEMPAX

TEMPAX-Glas enthält nach Herstellerangaben geringe Konzentrationen von Kalium und Calcium. Mit Hilfe des Flugzeitspektrometers konnte die Drift auch dieser Elemente beobachtet werden, jedoch nur in einem begrenzten Tiefenbereich von wenigen 100 nm (Überlagerung mit gestreuten Cl-Projektilen) und wegen der zu geringen Massenauflösung nicht untereinander trennbar. Dabei konnten keine oberflächennahen Restkonzentrationen nach hinreichend langen Driftperioden gefunden werden, d.h. daß das Glas anodenseitig an beiden Elementen verarmt. Außerdem deutete sich an, daß diese Elemente im Bereich der Natriumverarmungskante mit relativ zum Volumen überhöhten Dichten (pile-up) angelagert werden. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen und des geringen Detektornachweisvermögens ist jedoch der Meßfehler für lokale Konzentrationen dieser Elemente sehr hoch. Ein derartiges Verhalten wurde bereits in der Literatur beschrieben [10] und weist darauf hin, daß die Drift dieser Elemente an die kinetisch bevorzugte Natriumdrift gekoppelt ist. Insgesamt ist der maximal mögliche Beitrag dieser Elemente zum Driftstrom aber relativ zu dem des Natriums konzentrationsbedingt nur gering (im Bereich von 10 %).

3.4. Aluminiumdrift in TEMPAX

Bei Verwendung von 35 MeV ^{35}Cl -Primärionen ist die ERDA-Analysiertiefe für Aluminium sowohl im Fall der Bragg-Ionisationskammer als auch des Flugzeitspektrometers auf einen Bereich etwa 100 nm eingeschränkt. Daher konnten bei den Messungen in Rossendorf im wesentlichen nur Änderungen der Aluminiumbeschichtung der Glasproben nachgewiesen werden. Der Volumenbereich der TEMPAX-Proben war dagegen bei den Messungen am Münchener Beschleuniger zugänglich. Das typische Al-Driftverhalten soll dabei am Beispiel der Tiefenverteilungen in Bild 10 illustriert werden. Änderungen der Al-Volumenkonzentration, die etwa 1 at% beträgt (in Übereinstimmung mit der Herstellerangabe), konnten auch im Bereich der Natriumverarmungskante nicht beobachtet werden. Es gab insgesamt keine experimentelle Evidenz für eine Drift des Volumenaluminiums. Bei hinreichend hohen Temperaturen und Driftspannungen wurde dagegen immer eine Drift von Aluminium aus der jeweils 30 nm dicken Deckschicht in die Glasoberfläche hinein festgestellt. Die pro Flächeneinheit verschobene Anzahl von Aluminiumatomen erwies sich jedoch in allen Fällen als gering relativ zu der von Natrium-

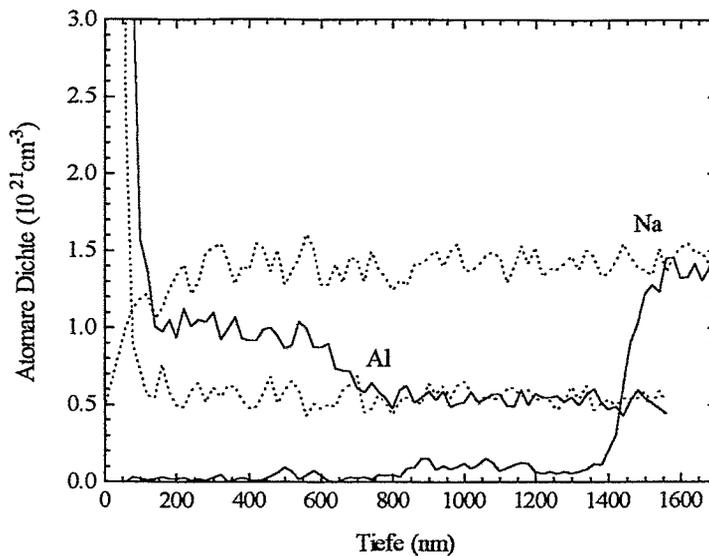


Bild 10: Tiefenprofile von Aluminium und Natrium einer unbehandelten TEMPAX-Probe (punktierte Linien) und eine Probe, die mit einer Driftsequenz präpariert und danach ex-situ analysiert wurde (durchgezogene Kurve). Driftsequenz: 210°C / 250 V / 10min, 210°C / 500 V / 10min und schließlich 400°C / 500 V / 10min.

atomen (vgl. Bild 10). Diffusive Aluminiumverlagerungen (ohne externe Driftspannung) wurden nicht beobachtet. Insgesamt läßt sich aus den ERDA-Untersuchungen die Vorstellung ableiten, daß Aluminiumionen unter den hier vorliegenden Prozeßbedingungen nur lokal im Bereich der Na-Verarmungszone, d.h. in der strukturell modifizierten Hochfeldzone, beweglich ist. Aluminium ist jedoch kein ideal blockierendes Anodenmaterial. Ein entsprechendes Verhalten von Aluminiumionen in PYREX #7740 im Bereich hoher elektrischer Feldstärken wurde schon in der frühen Arbeit von *Wallis* beschrieben [15].

3.5. Protonendrift in TEMPAX

Zum Teil erhebliche Wasserstoffkonzentrationen wurden in allen untersuchten Gläsern nachgewiesen. In Aufdampfglasschichten (Schott 8329) der TU Berlin zeigten sich auch im Volumen Wasserstoffdichten im Bereich oberhalb von 10^{22} cm^{-3} , die jedoch nach Temperprozessen stark reduziert waren [24]. Speziell in TEMPAX und PYREX #7740 war Wasserstoff nur oberflächennah bis in Tiefen von einigen 100 nm in detektierbaren Mengen vorhanden. Im Maximum dieser Verteilungen ergaben sich jedoch Wasserstoffdichten im Bereich von etwa $2 \dots 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (Bild 11), die also signifikant höher als die Natriumvolumendichten sind. Im Gegensatz zu allen weiteren hier betrachteten Elementen wurden für Wasserstoff auch diffusive Effekte wie z.B. die Verbreiterung von Profilen bei hohen Temperaturen beobachtet. Die Untersuchung der eigentlichen feldinduzierten Driftprozesse wird durch die Überlagerung mit der Diffusion erschwert. Folgende qualitative Schlußfolgerungen lassen sich zusammenfassend treffen: Die Wasserstofftiefenprofile unbehandelter TEMPAX-Proben (Referenzprofil in Bild 11) waren nach

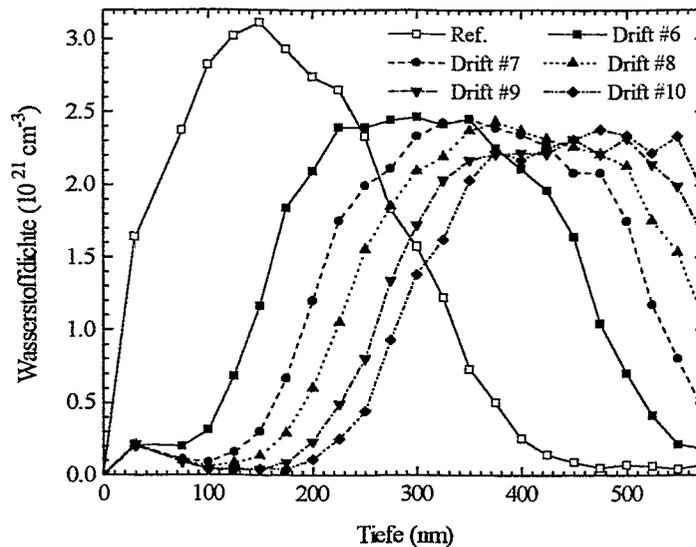


Bild 11: Wasserstofftiefenverteilungen für eine Driftsequenz bei konstanter Temperatur $T_d=210^\circ\text{C}$ (Driftparameter siehe Bild 4, Driftschritte #6..10)

dem Aufheizen der Proben vor den eigentlichen Driftperioden, also ohne äußere Driftspannung, in die Tiefe hinein verbreitert. Die verbreiterten Profile hatten dabei einen Plateaubereich mit einer Dichte im Bereich um etwa $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, deren genauer Wert von der Temperatur (und möglicherweise auch von der Aufheiz- und Haltezeit) abhängt. Die Entstehung eines Plateaus könnte auf die Existenz (temperaturabhängiger) Sättigungskonzentrationen hinweisen. Durch Driftprozesse bei niedrigen Temperaturen wurden die anfänglich verbreiterten Profile ohne größere Formänderung in die Tiefe verschoben. Ein entsprechendes Beispiel bei einer Temperatur von 210°C ist in Bild 11 zu sehen. Die Gesamtmenge an Wasserstoff ändert sich für die Profile in Bild 11 nicht. Bei hohen Temperaturen wurden die Profile zusätzlich zur Verschiebung auch noch weiter verschmiert. Die Drift von Protonen ist, wie Bild 12 zeigt, an die Entstehung der natriumverarmten Polarisationszone gekoppelt. Insbesondere erfolgt die H^+ -Drift nur im Natriumverarmungsbereich (Hochfeldzone). Diese Schlußfolgerung aus den korrelierten ERDA-Profilen erscheint logisch, da aus den durchgeführten NMR-Untersuchungen² unter Berücksichtigung der Glaszusammensetzung folgt, daß das gesamte Aluminium $[\text{AlO}_4]^-$ und ein Teil des Bors $[\text{BO}_4]^-$ vierfach koordiniert vorliegen und daß das Natrium in Form von Na^+ -Ionen ausschließlich der Ladungskompensation der $[\text{AlO}_4]^-$ - und $[\text{BO}_4]^-$ - Baugruppen dient. Dabei ist davon auszugehen, daß aufgrund der höheren Elektronegativität des Al gegenüber B zuerst vollständig die $[\text{AlO}_4]^-$ - Tetraeder ($3,31 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) durch Na^+ (und die restlichen Alkali- und Erdalkalielemente K, Ca) abgesättigt werden. Mit einer Bor-Gesamtkonzentration von $2,1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und dem mittels NMR gemessenen Verhältnis von $[\text{BO}_4]^- : [\text{BO}_3] = 1 : 3$ werden weitere

²Mit freundlicher Unterstützung durch B.Thomas und K.Herzog, Institut für Analytische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, D-09596 Freiberg

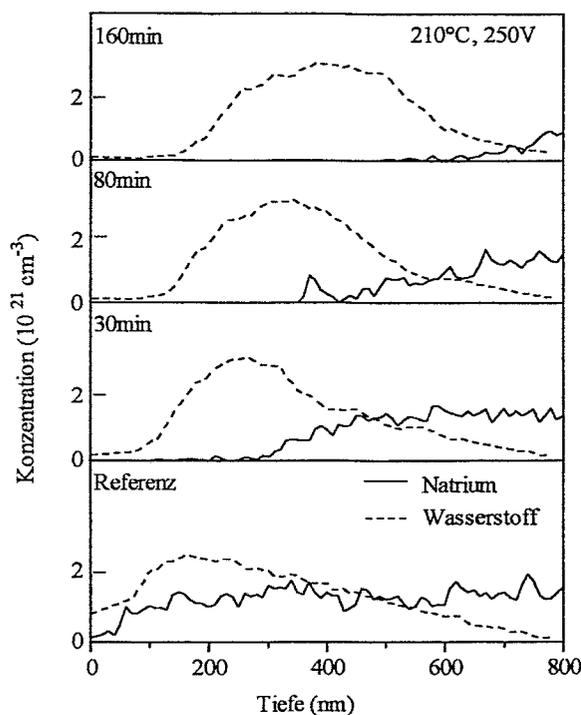
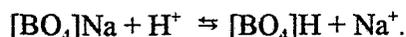
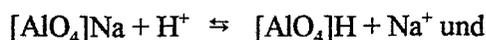


Bild 12: Korrelation der Natrium- und Wasserstofftiefenprofile bei der Drift in TEMPAX-Glas

$[\text{BO}_4]^-$ -Tetraeder mit einer Konzentration von $5,28 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ durch Na^+ abgesättigt. Die Summe beider Konzentrationswerte von $[\text{AlO}_4]^-$ und $[\text{BO}_4]^-$ ergibt exakt die Gesamtalkalikonzentration von $8,59 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Somit ist während des Driftprozesses mit einem praktisch vollständigen Ionenaustausch von Na^+ und H^+ an den $[\text{AlO}_4]^-$ - und $[\text{BO}_4]^-$ - Baugruppen in der Hochfeldzone entsprechend folgender Gleichgewichtsreaktionen zu rechnen:



Tatsächlich steht in Bild 12 die nach 160 min gemessene verschobene Na-Ladungsmenge von $0,95 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ einer H-Flächendichte von ca. $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ gegenüber.

Bei hoher Temperatur (280°C) konnte in Einzelfällen sogar eine Überhöhung der Wasserstoffdichte an der Natriumverarmungskante über die Dichte im Plateaubereich hinaus beobachtet werden. Hier deutet sich also ein ähnliches Verhalten wie bei der Drift von Kalium an und weist auf eine relativ hohe Aktivierungsrate und Beweglichkeit von Protonen im Bereich der Natriumverarmungszone hin. Ein systematisches Studium des Einflusses von Protonen auf Polarisationseffekte in Gläsern wurde ebenfalls von *Carlson* durchgeführt [25]. Eine Übertragung der dort getroffenen Schlußfolgerungen auf die vorliegende Arbeit ist jedoch problematisch, da *Carlson* im wesentlichen ein Natronkalk-Silikatglas untersucht hat, das in der Zusammensetzung und Struktur sehr stark von TEMPAX verschieden ist. Die grundsätzlichen

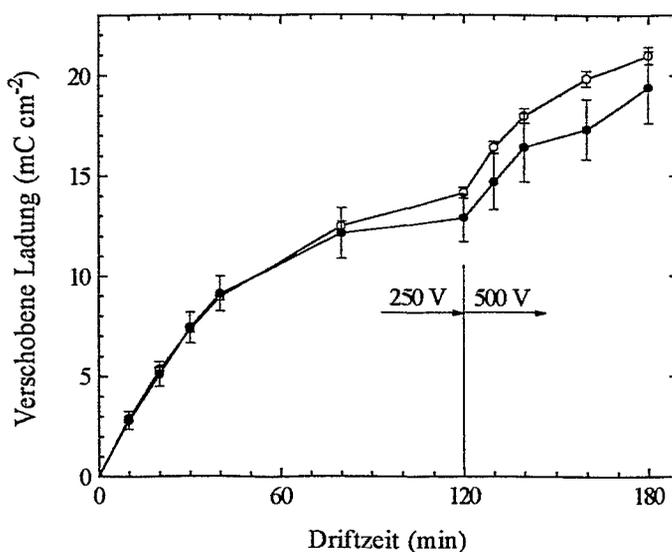


Bild 13: Im externen Stromkreis pro Flächeneinheit verschobene Ladungsmenge (offene Symbole) als Funktion der Driftzeit im Vergleich mit der Ladungsmenge, die in Form von Natriumionen verlagert wurde (geschlossene Symbole). (Driftsequenz bei konstanter Temperatur $T_d=210^\circ\text{C}$ siehe Bild 4)

Vorstellungen, die zuvor beschrieben wurden, werden jedoch unterstützt.

3.6. Ladungsbilanzierung bei Driftprozessen in TEMPAX

Das Driftverhalten der Kationen in TEMPAX, die prinzipiell zum Gesamtdriftstrom beitragen können, wurde in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben. Ein Vergleich der bei den In-situ-Experimenten im externen Stromkreis verschobenen Ladungsmenge mit den Beiträgen der einzelnen Kationen sollte darüber hinaus Rückschlüsse auf Driftprozesse negativer Ladungsträger ermöglichen. Dies können Sauerstoffionen, aber möglicherweise auch Elektronen sein. Direkte ERDA-Resultate zur Sauerstoffdrift werden dabei erst im folgenden Abschnitt diskutiert. Daneben ist die Betrachtung des externen Gesamtdriftstroms von Interesse, da er häufig als Monitor für den Ablauf eines anodischen Bondprozesses dient oder zur Charakterisierung spezieller Bondprozesse (z.B. mit verschiedenen Gläsern) herangezogen wird.

Ein Beispiel für den Verlauf der im externen Stromkreis geflossenen Ladungsmenge als Funktion der Driftzeit ist in Bild 13 dargestellt. Ebenfalls eingetragen ist die Ladungsmenge, die in Form von Natriumionen verschoben wird. Die dazugehörige Driftsequenz bei konstanter Temperatur von 210°C und zwei unterschiedlichen Driftspannungen (250 V und 500 V) wurde bereits mit Hilfe des Meßwertprotokolls in Bild 4 beschrieben. Im diesem Fall kann, wie in Bild 13 gezeigt wird, der externe Driftstrom nahezu vollständig durch die Drift von Natriumionen erklärt werden. Die für höhere Driftspannungen zunehmende Sättigungsdicke der Polarisationszone wird am Kurvenverlauf in Bild 13 deutlich. Das sehr geringe Ladungsdefizit, das sich am Ende des gesamten Driftprozesses ergibt, muß zumindestens teilweise auf die Drift

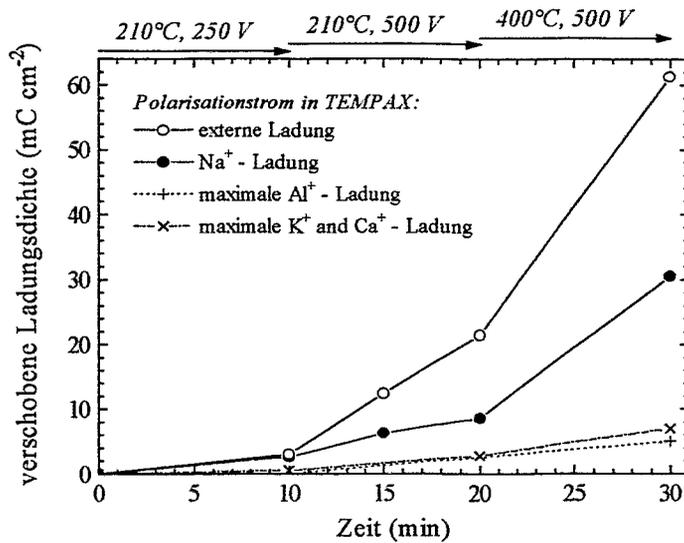


Bild 14: Vergleich des externen Driftstroms mit dem Beitrag einzelner Kationen. Der Beitrag durch Aluminiumionen wurde anhand einer Ex-situ-ERDA-Messung der TEMPAX-Glasprobe im Endzustand ermittelt (siehe Bild 10) und bezieht sich allein auf Ionen aus der Deckschicht der Probe. Die Daten für Kalium und Calcium wurden teilweise gemessen und zum Teil anhand der bekannten Volumendichten und der Dicke der Polarisationschicht abgeschätzt (Maximalbeitrag).

von Kalium und Calcium zurückgeführt werden. An diesem Beispiel wird aber vor allem der Beitrag einer nur lokalen Protonendrift (siehe Bild 11) zum externen Driftstrom deutlich. Die Verlagerung des Wasserstoffs nach den Driftschritten bei hoher Spannung (500 V) in Bild 11 entspricht einer Ladungsmenge von etwa $5,4 \text{ mCcm}^{-2}$. Im externen Stromkreis führt die Protonendrift, die lokal auf die Natriumverarmungsschicht beschränkt ist, jedoch nicht zu einem entsprechend großen Beitrag. Ein ähnlich geringer Einfluß auf den externen Driftstrom ist auch für die ebenfalls auf die oberflächennahe Polarisationszone eingeschränkte Aluminiumdrift bei höheren Temperaturen und Driftspannungen zu erwarten. Experimentelle Hinweise auf eine Drift des Volumenaluminiums (etwa 1 at%), die zu einem entsprechend großen Driftstrombeitrag führen würde, gab es wie bereits angesprochen nicht.

Im Falle von Driftsequenzen mit großen Ladungsdefiziten, d.h. großen Differenzen zwischen der insgesamt im externen Stromkreis und in Form von Natriumionen verschobenen Ladung, kann auch ein wesentlicher Beitrag zum Gesamtdriftstrom durch die Drift von Aluminiumionen aus der Deckschicht der Glasproben in die Natriumverarmungszone hinein weitgehend anhand der experimentellen Befunde ausgeschlossen werden. Aluminium- und Natriumprofile für das Beispiel einer entsprechenden Ladungsbilanz in Bild 14 wurden bereits in Bild 10 vorgestellt. Hier wurde mit Hilfe von In-situ- und nachträglichen Ex-situ-Messungen am Münchener Beschleuniger ein Ladungsdefizit nach der kompletten Driftsequenz von etwa 30 mCcm^{-2} bestimmt, das einer lokal verschobenen Al-Ladungsmenge (vgl. Bild 10) von nur etwa 5 mCcm^{-2} gegenübersteht. Der maximale Beitrag von K und Ca kann hier auf etwa 7 mCcm^{-2} abgeschätzt werden. Aufgrund des insgesamt nur geringen, zumeist vernachlässigbaren

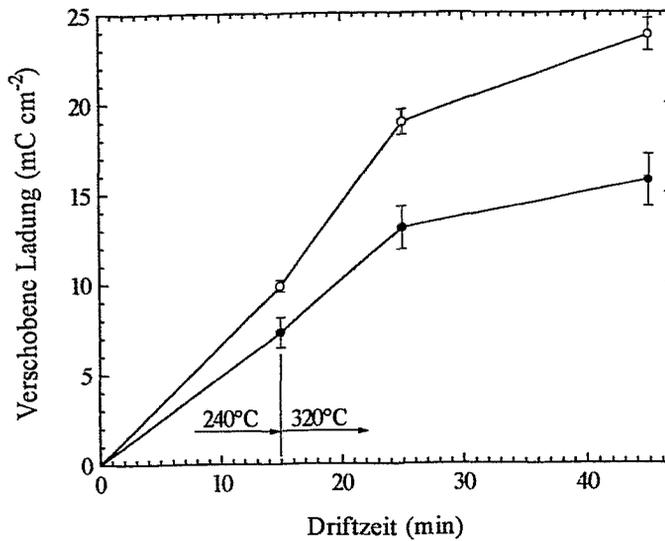


Bild 15: Vergleich des externen Driftstroms (offene Symbole) mit dem Anteil, der durch Natriumionen getragen wird (geschlossene Symbole). ($U_d=250V$, $T_d=240^\circ C..320^\circ C$)

Einflußes der Drift von Protonen, Aluminium-, Kalium- und Calciumionen auf die Ladungsbilanzen der durchgeführten In-situ-Driftexperimente, werden diese Driftprozesse im weiteren nicht mehr explizit mitberücksichtigt.

Die bestehende Diskrepanz zwischen dem externen Driftstrom und dem durch Kationen getragenen Strom konnten für das Beispiel in Bild 14 nicht endgültig anhand der vorhandenen Meßdaten geklärt werden. Insbesondere ließen die unzureichende ERDA-Tiefenauflösung und die Zählstatistik in diesem Fall keine verlässlichen Schlüsse hinsichtlich einer Sauerstoffdrift zu. Die Meßergebnisse weisen jedoch zumindestens für den letzten Driftschritt bei hoher Spannung und hoher Temperatur auf eine derartige Drift im Bereich des anodischen Aluminium-Glas-Interfaces hin. Unklar ist darüber hinaus das Driftverhalten, das sich in Bild 14 bei Erhöhung der Driftspannung aber konstanter Temperatur ergibt. Die Natriumdrift ist nach dem ersten Driftschritt bei niedriger Driftspannung noch weit vom Sättigungszustand entfernt (vgl. Bild 13). Bei Erhöhung der Spannung zeigt sich in guter Näherung ein ohmsches Verhalten des Natriumdriftstroms. Das hierbei beobachtete Anwachsen des externen Driftstroms kann dagegen zwanglos nur mit einem zusätzlichen Beitrag weiterer Ladungsträger, insbesondere Sauerstoffionen, erklärt werden. Ein derartiges Verhalten konnte generell in einer Reihe von Driftexperimenten (beschränkt auf Temperaturen kleiner gleich $230^\circ C$) bei Spannungserhöhungen deutlich vor dem Erreichen von Sättigungszuständen reproduziert werden (vgl. andererseits das Verhalten in Bild 13). In Kontrollmessungen, bei denen die Antwort des externen Driftstroms auf derartige Spannungssprünge vollständig ohne ERDA-Untersuchungen überprüft wurde, waren Abweichungen des Verlaufs des externen Stroms vom ohmschen Verhalten dagegen nicht in der gleichen Größe beobachtbar. Bei Experimenten diesen Typs scheint es demnach Ionenstrahleffekte oder Effekte aufgrund des Ablaufs der Driftsequenzen zu geben, die eine

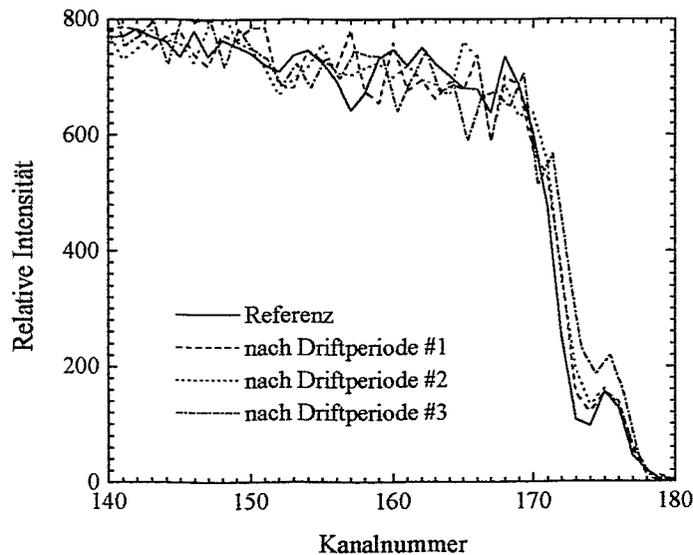


Bild 16: Sauerstoffdrift am Interface zur Al-Deckschicht einer TEMPAX-Probe nach drei Driftperioden (vgl. Bild 15). In der Abbildung werden die normierten Rohenergiespektren gezeigt. Der Peak bei Kanalnummer 175 im Spektrum der unbehandelten Referenz ist auf die Oxidschicht an der Oberfläche der Al-Deckschicht zurückzuführen. Die Detektorauflösung beträgt hier etwa drei Kanäle.

Übertragung der Resultate auf von Ionenstrahlanalysen ungestörte Bond- oder Driftprozesse nicht ohne weiteres ermöglichen. Die tatsächlichen Ursachen, denkbar ist z.B. eine Modifikation oberflächennaher Glasbereiche durch den Energieeintrag aufgrund der elektronischen Projektilbremsverluste, sind jedoch nicht bekannt. Gegen einen reinen Ionenstrahleffekt spricht, daß das Verhältnis der Querschnittsfläche des Ionenstrahls auf der Probe einerseits und der gesamten Probenfläche andererseits im Bereich von nur 1 bis 2 % liegt.

Ein letzter Typ von In-situ-Driftexperimenten wurde speziell mit dem Ziel des Nachweises einer Sauerstoffdrift durchgeführt. Ein Beispiel für die Ladungsbilanz eines derartigen Experimentes, bei dem bei konstanter Driftspannung eine Temperaturerhöhung erfolgte, ist in Bild 15 dargestellt. Zuvor beschriebene Effekte für den externen Driftstrom wurden hierbei nicht beobachtet. Außerdem wurden hier zeitlich ausgedehnte Driftperioden verwendet, um mögliche Relaxationseffekte während der Driftpausen weitgehend ausschließen zu können. Tatsächlich kann das Ladungsdefizit am Ende dieser Driftsequenz durch die verlagerte Menge an Sauerstoff erklärt werden. Die weitere Diskussion soll jedoch aus Gliederungsgründen im nächsten Abschnitt erfolgen.

3.7. Sauerstoffdrift in TEMPAX

Eine generelle Erfahrung ist, daß TEMPAX (oder PYREX #7740) und Silizium bei Temperaturen unterhalb von etwa 300°C bei typischerweise verwendeten Spannungen nicht mehr anodisch zu bonden sind [1,18,26]. Wie schon zu Beginn dieses Berichts angesprochen, konnte

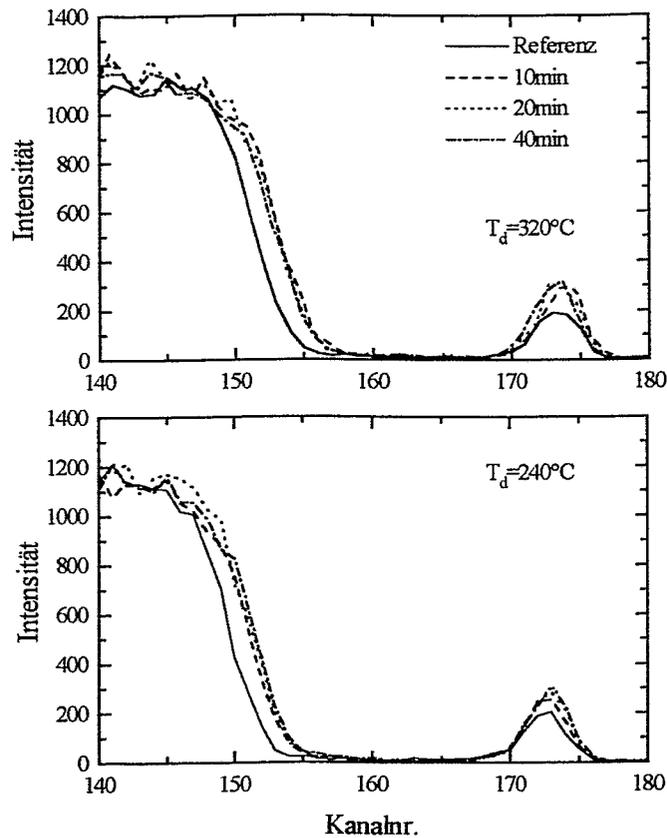


Bild 17: Sauerstoffdrift am Interface zur 100nm Al-Deckelektrode von TEMPAX-Proben ($U_d=250\text{V}$). In der Abbildung werden normierte Rohspektren gezeigt. Der Peak bei Kanal 173 ist auf die Oxidschicht an der Oberfläche der Al-Deckschicht zurückzuführen.

der Übergang Bonden-Nichtbonden realer TEMPAX-Silizium-Verbunde anhand eigener Festigkeitsuntersuchungen nicht reproduzierbar studiert werden. Bei der Verwendung aufgedampfter, vollflächiger Bondelektroden und einer Bondspannung von 250 V konnten jedoch reproduzierbar hohe Endfestigkeiten (Bruch im Glas bei mechanischer Beanspruchung) bereits bei einer Temperatur von etwa 325°C erreicht werden. Unter der Annahme, daß die chemische Verbindungsbildung am Verbundinterface über eine anodische Oxidation abläuft und somit die Drift von Sauerstoffionen voraussetzt, ist die Untersuchung von Ionendriftprozessen im Temperaturbereich um etwa 300°C also von besonderem Interesse. Ein Beispiel eines entsprechenden Driftexperiments wurde bereits am Ende des letzten Abschnitts (Bild 15) gegeben. Eine ausreichende ERDA-Tiefenauflösung wurde hier durch den Einsatz der Bragg-Ionisationskammer zusätzlich zum Flugzeitspektrometer erreicht. Sauerstoffspektren, die im Rahmen dieses Experiments gemessen wurden, sind in Bild 16 dargestellt. Dabei wurden normierte Rohspektren anstatt von Tiefenprofilen für die Darstellung ausgewählt, da die Berech-

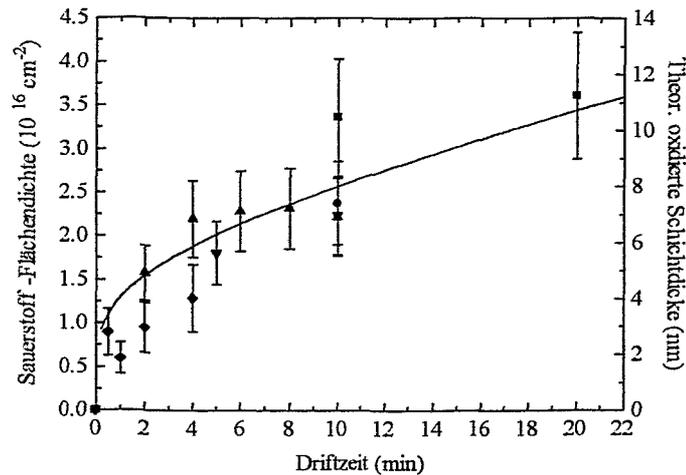


Bild 18: Anzahl der pro Flächeneinheit verschobenen Sauerstoffionen ($U_d=250\text{V}$)

nung von Tiefenprofilen mit zusätzlichen Fehlern und unter Umständen mit einer Verschmierung der Profile verbunden ist. Die Oberfläche liegt bei diesen Energiespektren etwa bei Kanalnummer 175. Der Peak bei dieser Kanalnummer kann im Falle des Referenzspektrums der unbehandelten Probe dem natürlichen Aluminiumoxid auf der Probenoberfläche zugeordnet werden. Die schrittweise Oxidation der Al-Deckschicht nach den einzelnen Driftperioden durch eine Drift von Sauerstoff aus dem Glas in das Schichtinterface kann in der Abbildung qualitativ verfolgt werden. Die Überlagerung der Verschiebung der Sauerstoffkante und des Oberflächenpeaks vom natürlichen Al_2O_3 erschweren jedoch eine quantitative Auswertung. Aus diesem Grunde wurde in weiteren Experimenten die Dicke der Al-Deckelektrode auf 100 nm erhöht und Driftexperimente mit maximaler Tiefenauflösung (Projektileinfallswinkel 7° anstatt 15°) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die Sauerstoffdrift eindeutig zu verifizieren. Die entsprechenden Sauerstoffspektren sind in Bild 17 dargestellt. Anhand der hieraus berechneten Tiefenprofile wurden die Flächendichten von Sauerstoffatomen ermittelt, die über das Interface hinweg in die Al-Deckschicht verschoben wurden (siehe Bild 18). Die Flächendichten bei 10 min Driftdauer entsprechen transferierten Ladungsflächendichten von etwa $3,2 \text{ mCcm}^{-2}$ bei 240°C bzw. $7,2 \text{ mCcm}^{-2}$ bei 320°C . Das in Bild 15 auftretende Ladungsdefizit kann also im Falle dieses Experimentes durch die Drift von Sauerstoff erklärt werden. Unter der Annahme einer stöchiometrischen Al_2O_3 -Bildung wären bei einer Drifttemperatur von 320°C etwa 8 nm der Al-Deckschicht aufoxidiert. Um einen Bezug zum Realsystem Glas-Si herzustellen, wurden vergleichbare Driftsequenzen mit einer Driftspannung von 500 V an Proben mit einer 100 nm dicken gesputterten a-Si-Deckelektrode durchgeführt. Die Sauerstoffkante wurde in diesem Fall bis zu 4 nm in die a-Si-Schicht verschoben (Bild 19), so daß auch hier eine Oxidation des Si angenommen werden darf. Mit einem unabhängigen Experiment, in dem die Proben nur mit einem entsprechende Temperatur-Zeit-Regime (280°C und 350°C jeweils 40 min) beaufschlagt wurden, konnten keine Verschiebungen der Al- und O-Kanten festgestellt werden. Aus diesem

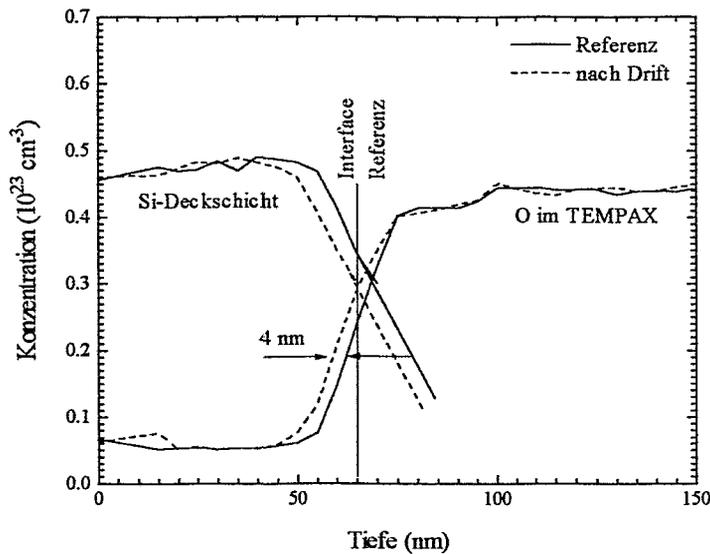


Bild 19: Verschiebung der Sauerstoffkante am Interface zur aufgesputterten a-Si-Deckschicht (in-situ-ERDA, $U_d=500\text{V}$, $T_d=350^\circ\text{C}$)

Grunde, muß davon ausgegangen werden, daß es sich beim anodischen Bondprozeß um keine thermisch stimulierte Oxidation, sondern um eine reine feldgestützte anodische Oxidation handelt. Die Resultate der Experimente (Driftspannung 250 V, Driftdauern 10 min) zeigen, daß eine signifikante Sauerstoffdrift bereits im Temperaturbereich zwischen 240°C und 320°C stattfindet.

Für die Beobachtung geringer Änderungen von Elementtiefenverteilungen wie im zuvor diskutierten Beispiel bieten in-situ durchgeführte ERDA-Messungen zwei entscheidende Vorteile, die zu verlässlicheren Resultaten führen. Zum einen kann die zeitliche Entwicklung eines Profils verfolgt werden, zum anderen können Referenzmessung und Messungen nach Driftbehandlungen an derselben Probe durchgeführt werden. Aufgrund der höheren Meßunsicherheit konnten dagegen an ex-situ untersuchten Proben reproduzierbare Aussagen nur für ausreichend lange Driftprozesse bei hohen Temperaturen und Spannungen getroffen werden. Tiefenprofile für Aluminium und Sauerstoff nach einer Präparation bei einer Temperatur von 450°C und einer Spannung von 500 V für eine Dauer von 30 min sind in Bild 20 dargestellt. Die weitgehende Oxidation der Aluminiumschicht dieser Probe zeigte sich auch durch die, für ein isolierendes Oxid typische transparente und nicht mehr metallisch spiegelnde Oberfläche.

In der Literatur basieren Modellrechnungen zum anodischen Bonden von Silizium und PYREX #7740 bzw. TEMPAX häufig auf der Annahme, daß der externe Driftstrom je zu einer Hälfte durch Natrium- und Sauerstoffionen getragen wird [1,26]. Die Übertragung entsprechender Ergebnisse, die für andere Gläser abgeleitet wurden (z.B. Natronkalkglas [2]), auf Driftprozesse in diesen speziellen Borosilikatgläsern wird in der Regel wegen der stark unterschiedlichen Glasstrukturen nicht möglich sein. An dieser Stelle sei wiederholt, daß die Frage nach der Dichte hinreichend schwach gebundenen Trennstellensauerstoffs in der Polarisierungsschicht bisher als ungeklärt galt. Aus diesem Grunde wurde mittels NMR-Messun-

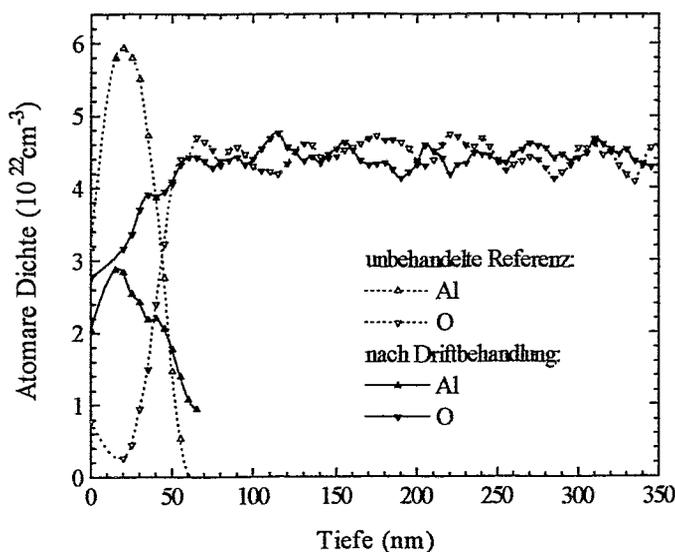
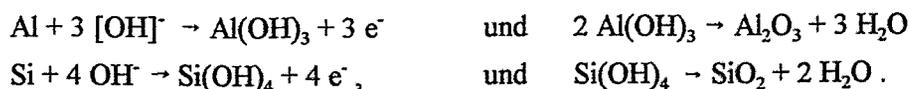


Bild 20: Oxidation der Al-Deckschicht einer TEMPAX-Probe durch die Drift von Sauerstoff. (Driftparameter ex.situ: $U_d=500V$, $T_d=450^\circ C$, $t_d=30min$) Die Nachweisgrenze für Al betrug etwa 70nm.

gen versucht, speziell diese Frage zu klären. Die durchgeführten Messungen ergaben eindeutig, daß in den untersuchten TEMPAX-Proben kein Trennstellensauerstoff im Volumenmaterial nachzuweisen ist. Somit ist auch die obengenannte Annahme der Korrelation von Na^+ - und O^- -Drift nicht gerechtfertigt. Vielmehr ist der mögliche und bisher zumeist unberücksichtigte Einfluß des oberflächennahen Wasserstoffs in diesem Zusammenhang zu diskutieren. Das in allen untersuchten Glasproben nachgewiesene H-Profil steht offenbar mit einer im oberflächennahen Bereich durch Eindiffusion von Wassermolekülen modifizierten Dünnschicht in Zusammenhang, die in der Literatur mit Auflösungs- bzw. Auslaugungseffekten beschrieben wird [27]. Setzt man voraus, daß sich die Wassermoleküle in H^+ - und $[OH]^-$ -Ionen aufspalten, so sollten die Hydroxylgruppen zum Glas-Deckelektroden-Interface und die Protonen in die Na-Verarmungszone wandern. Am Interface ist danach die anodische Oxidation von Al bzw. Si über folgende Reaktionsmechanismen vorstellbar:



Die Drift der $[OH]^-$ -Gruppen zur Al-Deckelektrode wurde in dem Wasserstoffprofilen durch eine Verschiebung der H-Kante zur Al-Deckelektrode identifiziert. Die aus den Sauerstoffprofilen bestimmte Menge an verschobenem Sauerstoff stimmt mit der zur Deckelektrode verschobenen Menge an Wasserstoff überein. Diese Korrelation konnte nur bei kurzen Driftzeiten (1 min bei $240^\circ C$, 30 sec bei $280^\circ C$) nachgewiesen werden, da offensichtlich die Zeit für die Oxidation und somit die Aufspaltung der OH^- -Gruppen zur Freisetzung von H^+ und dessen Abdrift in die entgegengesetzte Richtung sehr klein ist.

Betrachtet man die in Bild 18 dargestellte verschobene Sauerstoffmenge als Oxidationsrate, so läßt sich die Oxiddicke als Funktion der Zeit qualitativ durch ein reziprok-logarithmisches

Oxidationsgesetz $d(t) = 1/(A-B \cdot \ln(t))$ beschreiben. Dieses Gesetz basiert nach der Theorie von CABRERA und MOTT [28] auf einem rein feldgestützten Oxidwachstum und beschreibt den Oxidationsmechanismus bei geringen Temperaturen (bzw. Raumtemperatur) sowie die anodische Oxidation von Metallen (z.B. von Al) in wässrigen Elektrolyten [29] bei konstantem äußeren Potential. Die sich einstellende konstante Oxidschichtdicke ist dabei durch den exponentiell abfallenden Anodisationsstrom (O^- -Ionenstrom) durch das Oxid und die OH^- -Driftrate aus der oberflächennahen Glasschicht (Sauerstoffquelle) limitiert.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe in-situ und ex-situ durchgeführter ERDA-Untersuchungen konnte die thermisch aktivierte Alkaliionendrift, die als ratenbestimmender Mechanismus beim anodischen Bonden der untersuchten Borosilikatgläser gelten darf, weitgehend quantitativ charakterisiert werden. Hierzu wurden Aktivierungsenergien, Driftraten und Verarmungsschichtdicken bestimmt. Die Aktivierungsenergien für die Natrium- bzw. Lithiumdrift im Bereich unterhalb von 1 eV entsprechen der Vorstellung, daß diese Alkalien ionisch im Glasnetzwerk gebunden sind und nur geringe Energien für die Bewegung zwischen möglichen Bindungsplätzen notwendig sind. Für die Abhängigkeit des Natriumdriftstroms in TEMPAX-Glas von der Driftspannung zeigte sich in guter Näherung ein ohmsches Verhalten bei kleinen Verarmungsschichtdicken. Das beobachtete Sättigungsverhalten des Natriumdriftstroms bei wachsenden Verarmungsschichtdicken wird aufgrund der dabei abnehmenden elektrischen Feldstärke in Bereich der Verarmungsschicht erwartet. Die Sättigungsschichtdicken liegen im Bereich weniger μm .

Die Bedeutung der Protonendrift blieb bisher in der Literatur zum anodischen Bonden unberücksichtigt. Bei den Analysen im Rahmen des vorliegenden Berichts wurden jedoch relativ hohe Wasserstoffkonzentrationen im oberflächennahen Bereich sowohl in TEMPAX als auch PYREX #7740 nachgewiesen. Für TEMPAX wurden lokal innerhalb der Natriumverarmungsschicht (Hochfeldzone) erhebliche Wasserstoffdriftbewegungen beobachtet, die mit der Natriumdrift korrelieren. Diese Korrelation wurde mit den Ergebnissen von NMR-Messungen dahingehend erklärt, daß das schwach gebundene Na^+ während der Drift von den $[AlO_4]^-$ - und $[BO_4]^-$ -Baugruppen entfernt und zumindest zeitweise durch H^+ ersetzt wird. Als Quelle für den Wasserstoff dient die Oberflächenrandschicht, in der das dehydrierte Wasser in Form von H^+ - und OH^- -Ionen vorliegen kann.

Die Annahme, daß die anodische Oxidation als favorisierter Mechanismus für die chemische Verbindungsbildung beim anodischen Bonden die Aktivierung und Drift von Sauerstoffionen aus dem Glasnetzwerk (Trennstellensauerstoff) aufgrund hoher elektrischer Felder in der Verarmungsschicht voraussetzt, muß nach den vorliegenden Ergebnissen als unwahrscheinlich angesehen werden. Vielmehr ist mit einer Drift von Hydroxylgruppen aus einer durch Wassereindiffusion modifizierten Oberflächenrandschicht, die bei allen untersuchten TEMPAX-Proben nachgewiesen wurde, zu rechnen. Derartige Driftprozesse konnten für das untersuchte Modellsystem, d.h. Aluminium- bzw. Silizium-beschichtete Glasproben, bereits bei

Temperaturen im Bereich um 300°C bei einer Driftspannung von 250 V bzw. 500 V nachgewiesen werden. Systematische Untersuchungen mit dem Ziel der Bestimmung von Sauerstoffdriftraten und Aktivierungsenergien zeigten, daß im Temperaturbereich um 300 °C, bei Driftspannungen von 250 V und Driftzeiten bis 10 min bereits eine Sauerstoffmenge von $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ an die Glas-Al-Grenzfläche verschoben wird, was einer Sauerstoffäquivalenten Ladungsmenge von $7,2 \text{ mCcm}^{-2}$ entspricht. Ein derartig schneller Sauerstofftransport läßt sich nach dem jetzigen Erkenntnisstand nur mit der Drift von schwach bzw. ungebunden Hydroxylgruppen erklären. Das driftzeitabhängige Oxidwachstum folgt näherungsweise einem reziprok-logarithmisches Oxidationsgesetz, das die Oxidation bei niedrigen Temperaturen sowie die elektrolytische, anodische Oxidation von Metallen für Schichtdicken im nm-Bereich hinreichend gut beschreibt. Weiterhin konnte anhand der Ergebnisse ein ausschließlich feldgestütztes Oxidwachstum nachgewiesen werden, was die Annahme eines anodischen Oxidationsprozesses beim Silizium-Glas-Bonden nachhaltig stützt.

Zusammen mit den Resultaten von Festigkeitsuntersuchungen an realen Silizium-TEMPAX-Verbunden erscheint eine deutlich reduzierte Prozeßtemperatur im Vergleich zu den heute üblichen Temperaturen im Bereich von 450°C als günstige technologische Alternative, falls geeignete vollflächige Elektrodensysteme zum Ausgleich der reduzierten Driftraten eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang ist auch noch auf die Notwendigkeit einer zuverlässigen Heizung der zu bondenden Waferpaare hinzuweisen. Insbesondere wurde gezeigt, daß die Ionendriftprozesse bei hinreichender thermischer Ankopplung nicht vom Umgebungsdruck abhängen („Vakuumbonden“).

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Baumann, S. Mack, and H. Münzel in: Proceedings of the “3rd International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding”, edited by C.E. Hunt, H. Baumgart, S.S. Iyer, T. Abe, and U. Gösele, Proceedings Volume 95-7 (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, 1995) p. 471.
- [2] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 337.
- [3] K.B. Albaugh and D.H. Rasmussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2644.
- [4] Y. Kanda, K. Matsuda, C. Murayama, and J. Sugaya, *Sensors and Actuators A21-23* (1990) 939.
- [5] K.B. Albaugh, *Mater. Letters*, **4** (1986) 465.
- [6] D.E. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 291.
- [7] A. Dietzel, *Glastech. Ber.* **22** (1948) 41, 81, 212.
- [8] Y.H. Yun and P.J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **27** (1978) 363.
- [9] A. Abraham: *The Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [10] D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 295.
- [11] M.P. Borom, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 254.
- [12] D.S. Hurd, R. Caretta, and W.W. Gerberich, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 387.

- [13] R.G. Gossnik, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 539.
- [14] J. Goschnick, D. Maas, J. Schuricht, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 323.
- [15] G. Wallis, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 563.
- [16] K.B. Albaugh, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3089.
- [17] S. Grigull, R. Behrisch, U. Kreissig, and M. Harz, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995) 578.
- [18] A. Cozma and B. Puers, *J. Micromech. Microeng.* **5** (1995) 98.
- [19] C.G. Wilson and A.C. Carter, *Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) 111.
- [20] Datenblatt Schröder Spezialglas, Hamburg.
- [21] W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels, *Verres Réfract.* **30** (1976) 519.
- [22] M.E. Milberg, J.G. O'Keefe, R.A. Verhelst, and H.O. Hooper, *Phys. Chem. Glasses* **13** (1972) 79.
- [23] W.L. Konijnendijk, PhD. thesis (Eindhoven University of Technology, 1975).
- [24] P. Krause, M. Sporys, E. Obermeier, K. Lange, and S. Grigull in: Proceedings of „The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, and Eurosensors IX“, Stockholm, Sweden, June 25-29, 1995, paper 50-A6, p. 228.
- [25] D.E. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 461.
- [26] T. Rogers and J. Kowal, *Sensors and Actuators* **A46-47** (1995) 113.
- [27] H. Scholz: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1988, S. 305 ff.
- [28] K. Hauffe: *Oxidation von Metallen und Metallegierungen*, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, 1956, S. 110 ff.
- [29] A. Günterschulze and H. Betz, *Z. Phys.* **92** (1934) 367.