

**Plasmapolymerisation von Hexamethyldi-
siloxan zur Abscheidung von quarzähnlichen
Schichten bei gepulster Leistungszufuhr**

Vom Fachbereich Elektrotechnik
der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

genehmigte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

von Dipl.-Phys. Christian Soll

aus Düsseldorf

Wuppertal, im September 2000

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis	1
II.	Symbolverzeichnis.....	4
1.	Einleitung	8
2.	Grundlagen	10
2.1.	Plasmaphysik	10
	Begriffe	10
	Einteilung der Plasmen	12
	Glimmentladung	14
	Plasmaerzeugung	18
2.2.	Plasmapolymerisation	19
	Prinzip	19
	Parameter	21
	Anwendungsbereiche	23
	Plasmapolymerisation von Siloxanen	25
	Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	26
	Direkte und „remote“ Plasmapolymerisation	26
	Modellansätze in der Plasmapolymerisation	27
2.3.	Zeitmodulierte Leistungszufuhr (PICVD)	31
	Einsatzmöglichkeiten	31
	Prinzip der zeitmodulierten Leistungszufuhr	34
	Beispiel: Selektives Ätzen von Siliziumoxid	35
	Modellansätze	36
3.	Instrumentierung	38
3.1.	Beschichtungsanlage	38
	Vakuumkammer	38
	Plasmagenerierung	40
	Prozeßsteuerung	41

3.2.	In-situ Messungen	43
	Optische Schichtdickenmessung (MPM-16)	43
	Schwingquarzmessung	45
	Temperaturmessungen	46
	Massenspektroskopie	47
	Bias-Messungen	51
3.3.	Ex-situ Charakterisierung	51
	Optische Schichtdickenmessung	51
	Mechanische Schichtdickenmessung	52
	Mechanische Schichtcharakterisierung	53
	Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie	53
	Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	55
	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	57
4.	Experimentelle Ergebnisse	58
4.1.	Parameterbereich	58
4.2.	Abscheideverhalten	62
	Depositionsrates und Schichtqualität	63
	Temperaturmessungen	67
4.3.	Gasphasenzusammensetzung	69
	Massenspektrum	69
	Messungen bei variablem Sauerstofffluß	71
	Messungen bei variabler Frequenz	74
4.4.	Mikroskopische Homogenität	77
4.5.	Schichtzusammensetzung	80
5.	Modellierung des Abscheideverhaltens	83
5.1.	Mikroskopisches Modell	83
	Korrelationen in der Gasphase	83
	Startprozeß im Argonplasma	86
	Startprozeß im Sauerstoffplasma	87
	Weiteres Wachstum in der Gasphase	89
5.2.	Empirisches Modell	91
	Annahmen	91
	Modellierung	97
	Vergleich mit anderen Modellen	102

	Zusammenfassung	105
6.	Gepulste Leistungszufuhr	106
6.1.	Gasphasenzusammensetzung	106
	Messungen ohne Monomer	106
	Messungen mit Monomer	108
6.2.	Schichtabscheidung	113
	Makroskopische Homogenität	113
	Mikroskopische Oberflächenrauigkeit	114
	Vor- und Nachteile der gepulsten Leistungszufuhr	116
7.	Zusammenfassung und Ausblick	117
8.	Danksagung	120
9.	Literaturverzeichnis	122
10.	Anhang	132
10.1.	Statistische Begriffe	132
10.2.	Meßparameter	133
	Massenspektren (PPM)	133
	FTIR-Spektrometer	134
	Oberflächenuntersuchungen (REM)	134
	Schichtdickenmessungen	135
10.3.	Kalibrierung	135
	Monomerfluß	135
	Massenspektren (Sauerstoff)	136
10.4.	Bibliotheken	137
	Massenlinien	137
	Infrarotspektrum	138

II. Symbolverzeichnis

Griechische Symbole

α	Tastverhältnis (der Leistungsmodulation)	[%]
α_T	1. Townsend-Koeffizient für die gasartabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit	[cm ⁻¹]
β	Einfallswinkel	[°]
Δ	Abstand zwischen Monomergaszuführung und Substrat bzw. dem Punkt auf den Substrat	[cm]
$\Delta\gamma$	Auflösung eines FTIR-Spektrometers	[cm ⁻¹]
Δ_Q	Abstand zwischen dem Zentrum der Plasmaquelle und dem Substrat	[cm]
Δx	Abstand der Meßpunkte voneinander	[cm]
γ	Emissionskoeffizienten für Sekundärelektronen	[]
κ	Verhältnis des Sauerstoffflusses F_{O_2} zum Monomerfluß F_{HMDSO}	[]
κ^*	kritisches Sauerstoff zu Monomer Verhältnis	[]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_D	Debye-Länge bzw. Debyesche Abschirmlänge	[cm]
ν	Frequenz (der Leistungsmodulation)	[Hz]
ν_{AB}	Stoßfrequenz der Teilchensorten A und B	[Hz]
ν_r	Resonanzfrequenz	[Hz]
ϕ_{Ex}	Gangunterschied zwischen zwei Extrema	[nm]
ρ	Massendichte	[g / cm ³]
σ_{AB}	effektiver Stoßquerschnitt der Teilchensorten A und B	[cm ²]
ω_p	Plasmafrequenz	[Hz]

Lateinische Symbole

a	Elektrodenabstand	[cm]
A_r	Fläche (z.B. der Beschichtungsanlage senkrecht zur Flußrichtung)	[cm ²]
C	Komposit-Parameter nach Yasuda und Hirotsu	[Ws / kg]
C*	kritischer Komposit-Parameter nach Yasuda und Hirotsu	[Ws / kg]
C_R	remote Komposit-Parameter nach Ch. Bayer	[]
C_R^*	kritischer remote Komposit-Parameter nach Ch. Bayer	[]
d	Schichtdicke	[nm]
D	Depositionsrate	[nm / min]
D_m	Massendepositionsrate	[g / min]
D_{max}	maximale Depositionsrate	[nm / min]
D_{mit}	mittlere Depositionsrate	[nm / min]
F	Gasfluß bzw. Volumenflußrate	[sccm]
F_m	Massenflußrate	[g / min]
F_M	Monomerfluß	[sccm]
F_{Ar}	Argonmassenfluß	[sccm]
F_{O_2}	Sauerstoffmassenfluß (molekular)	[sccm]
$F_{O_2_MS}$	Aus den massenspektroskopischen Daten berechneter molekularer Sauerstofffluß im Rezipienten, der nicht durch die Reaktionen verbraucht wird	[sccm]
F_G	Gesamtfluß	[sccm]
F_{HMDSO}	HMDSO-Fluß	[sccm]
FM	Monomerfluß	[mol / s]
F(v)	Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeit	[cm ² / s ²]
I_X^*	Intensität der Massenlinie bei X amu vor Kalibrierung auf das Argonsignal I_{40}^*	[nA]
I_X	Intensität der Massenlinie bei X amu nach Kalibrierung auf das Argonsignal I_{40}^*	[]

I_{cw}	Intensität der entsprechenden Masselinie bei kontinuierlicher (cw) Leistungszufuhr nach Kalibrierung auf das Argonsignal I_{40}^*	[]
k	Konversionsfaktor pro Flächeneinheit	[cm ⁻²]
L	Charakteristische Abmessung im Plasma	[cm]
m_{Mol}	Molgewicht	[g]
M / M^*	Verhältnis der Monomeranteile der Masselinie bei 133 und 147 amu	[]
n	Brechungsindex	[]
n_X	Teilchendichten, z.B. X = e für Elektronen	[cm ⁻³]
n_i	Ionendichte	[cm ⁻³]
n_O	Dichte an atomarem Sauerstoff	[cm ⁻³]
N	Anzahl der Meßpunkte	[]
p	Druck	[Pa]
P	mittlere Leistung (des eingestrahnten elektromagnetischen Feldes)	[kW]
P_{eff}	mittlere eingekoppelte Leistung	[kW]
P_{max}	maximale Leistung (-samplitude des eingekoppelten elektromagn. Feldes)	[kW]
P_{min}	minimale Leistung (-samplitude des eingekoppelten elektromagn. Feldes)	[kW]
P_{ref}	mittlere reflektierte Leistung	[kW]
q_i	Ladungszustand der Ionensorte i	[]
r	Korrelationskoeffizient	[]
r_0	Atom- bzw. Moleküldurchmesser	[pm]
S_R	mittlere Anzahl an Stößen (z.B. bis zum Erreichen des Substrates)	[]
S_R^*	für einen bestimmten Prozeß optimale Anzahl an Stößen	[]
T	Temperatur (ohne Index auf oder in der Nähe der Substratoberfläche)	[°K]
kT_e	mittlere Energie der Elektronen	[eV]
U_{HMDSO}	Monomerumsatz	[]

U_B	Bias-Spannung am Substrat	[V]
U_{FP}	Floatingpotential	[V]
U_Z	Zündspannung	[V]
v_m	mittlere Geschwindigkeit	[cm / s]
v_R	Strömungsgeschwindigkeit der Radikale	[cm / s]
v_w	wahrscheinlichste Geschwindigkeit	[cm / s]
V	Volumen	[cm ³]
V_{Mol}	Molvolumen	[cm ³]
Z_{AB}	Stoßrate	[Hz / cm ³]

Physikalische Konstanten

e	elektrische Elementarladung	(= $1,602 \cdot 10^{-19}$ As)
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	(= $8,854 \cdot 10^{-12}$ Vs / Am)
k	Boltzmannkonstante	(= $1,38 \cdot 10^{-23}$ J / K)
m_e	Ruhemasse des Elektrons	(= $9,109 \cdot 10^{-28}$ g)
R, R_m	allgemeine bzw. molare Gaskonstante	(= $8,3145$ J / (mol K))

1. Einleitung

Der Kontakt eines Werkstückes mit der Umwelt erfolgt in aller Regel über Wechselwirkungen mit der Oberfläche. Deshalb reicht in vielen Fällen eine Oberflächenmodifikation des Werkstückes aus, um dessen Wechselwirkungen mit der Umwelt signifikant zu verändern. Es gibt vielfältige Möglichkeiten dies zu tun; man kann z.B. die Oberfläche aktivieren, polieren, aufrauen oder beschichten, um u.a. die Oberflächenenergie zu ändern (Hydrophil- oder Hydrophobierung) oder sie gegen Rost zu schützen (Korrosionsschutz). Beim Beschichten reicht das Spektrum vom Lackieren mit Schichtdicken im mm-Bereich bis zu Abscheidungen aus der Gasphase (CVD und PVD) mit Schichtdicken von einigen Monolagen. Bei dem letzteren Verfahren werden auch zunehmend Plasmen eingesetzt, um die für die Schichtbildung notwendige Energie mit Hilfe eines Plasmas zuzuführen. Die plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase (PECVD) gewinnt insbesondere in der Dünnschichttechnologie, die sich zu einer Schlüsseltechnologie in der Mikroelektronik entwickelt hat, an Bedeutung. Kommt es bei der Schichtabscheidung zur Kettenbildung der Monomere, spricht man auch von einer Plasmapolymerisation. Der Vorteil der plasmaunterstützten gegenüber den klassischen, naßchemischen Verfahren beruht u.a. auf der Möglichkeit, herkömmlich nicht polymerisierbare Monomere, wie z.B. Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zu vernetzen. Die so abgeschiedenen transparenten, quarzähnlichen Schichten haben viele Einsatzgebiete, z.B. als Passivierungsschichten, Dielektrika oder Isolatorschichten.

Diese plasmabasierten Verfahren erfuhren in den sechziger und siebziger Jahren eine schnelle Entwicklung. Obwohl die Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema ständig steigt, hat man bislang nur wenige Prozesse so weit verstanden, daß man die Reaktionen in der Gasphase und die anschließende Schichtbildung auf der Oberfläche modellieren kann. Dieses mangelnde Verständnis u.a. der chemischen Abläufe im Plasma erschwert sowohl eine gezielte Steuerung der Schichtbildung, um die Schichtzusammensetzung bzw. -eigenschaften zu verändern, als auch eine Hochskalierung des Abscheideprozesses, so daß sich diese Verfahren bislang nicht auf breiter Ebene durchgesetzt haben. Dies gilt vor allem für die Plasmapolymerisation von Siloxanen, die wegen der hohen thermischen, mechanischen und chemischen Inertheit der abgeschiedenen quarzähnlichen Schichten bereits industriell eingesetzt wird. Mittels dieses Verfahrens werden z.B. Antikorrosionsschichten für Scheinwerfer oder Kratzschutzschichten für Kunststoffbrillengläser erzeugt. Bislang stützen sich die Modelle für die Plasmapolymerisation in Sauerstoffplasmen

hauptsächlich auf ex-situ Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten nach Beendigung der Schichtbildung, so daß hier noch ein großer Wissensbedarf über die Abläufe im Plasma besteht.

Ferner stellt die inhomogene Beschichtung von dreidimensionalen Objekten ein weiteres Problem dar. Seit den achtziger Jahren versucht man, die Homogenität der abgeschiedenen Schichten durch eine gepulste Leistungszufuhr zu verbessern. So hat man z.B. bei der Herstellung von Lichtleitern die Schwankungen der Schichtdicke reduziert oder die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht beeinflußt.

Erste Messungen im Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik (*fmt*) zeigen, daß dies auch bei der Plasmapolymersation von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in Sauerstoffplasmen möglich ist. Ziel dieser Arbeit ist es daher, in diesem industriell relevanten System das Abscheideverhalten bei kontinuierlicher und gepulster Leistungszufuhr besser zu verstehen, um eine gezielte Prozeßsteuerung zu ermöglichen. Dafür werden in-situ Untersuchungen des Plasmas mit ex-situ Untersuchung der abgeschieden quarzähnlichen Schichten kombiniert. Dadurch ist es möglich, die vorhandenen Modelle zu erweitern und die Möglichkeiten einer Steuerung des Abscheideprozesses zu untersuchen. Ferner werden die Möglichkeiten mittels der gepulsten Leistungszufuhr die Schichtqualität und -homogenität zu verbessern, um so den Parameterbereich für die Schichtabscheidung von schlierenfreien Filmen zu vergrößern, untersucht.

2. Grundlagen

2.1. Plasmaphysik

In diesem Unterkapitel werden zunächst einige Begriffe der Plasmaphysik erklärt und eine Einteilung der Plasmen vorgenommen. Danach wird exemplarisch die Plasmaerzeugung anhand einer dc-Glimmentladung vorgestellt. Anschließend wird speziell auf die Erzeugung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenplasmas eingegangen.

2.1.1. Begriffe

Ein Plasma ist ein Gas oder eine Flüssigkeit, in der die freien Ladungsträger die physikalischen Eigenschaften des Mediums wesentlich bestimmen. Dafür müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- a) Das Plasma ist quasineutral, d.h., die Summe der positiven Ladungsträger im Plasma, jeweils mit ihrer Ladung q_i gewichtet, ist gleich der Summe aller negativen Ladungsträger.

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot q_i = \sum_{i=-1}^{-\infty} n_i \cdot q_i + n_e \cdot e \quad (2-1)$$

mit

n_i : Dichte der Ionensorte i ($i > 0$: Kation, $i < 0$: Anion) mit

q_i : zugehöriger Betrag der Ladung,

n_e : Elektronendichte und

e : Elementarladung ($= 1,602 \cdot 10^{-19}$ As).

- b) Die charakteristischen Abmessungen L des Plasmas sind deutlich größer als die Debye-Länge [Sei 92].

$$L \gg \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2 n_e}} \quad (2-2)$$

mit

- ϵ_0 : Dielektrizitätszahl im Vakuum bzw. elektrische Feldkonstante, ($= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Vs/Am}$)
 k : Boltzmann-Konstante und ($= 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Ws/K}$)
 T : Temperatur.

- c) Innerhalb des Plasmas kommt es zwischen Ladungsträgern, deren Abstand kleiner als die Debye-Länge ist, zu elektromagnetischen und elektrostatischen Wechselwirkungen.

Die Debye-Länge bzw. Debye'sche Abschirmlänge gibt die größtmögliche Länge an, über die sich Raumladungen ausbilden können. Ist der mittlere Abstand zweier Teilchen im Plasma größer als λ_D , so kommt es untereinander zu keinen elektromagnetischen und elektrostatischen Wechselwirkungen.

Existiert ein Konzentrationsgefälle im Plasma, dann folgen die Elektronen aufgrund ihrer geringeren Masse diesem Konzentrationsgradienten deutlich schneller als die schwereren Ionen. Im Falle hoher Elektronendichten ($> 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) kommt es so zur Ausbildung eines elektrischen Feldes zwischen den schnellen Elektronen und den langsamen Ionenrümpfen. Dies führt über eine Beschleunigung der Ionenrümpfe und eine Abbremsung der Elektronen zu einer kollektiven Diffusion von Elektronen und Ionen, der sogenannten ambipolaren Diffusion.

Wird diese Quasineutralität eines Plasmas durch äußere Felder gestört, dann führen die Ladungsträger im Plasma, insbesondere die ungebundenen Elektronen, Oszillationen aus, um die Quasineutralität zu erhalten. Geht man in erster Näherung von „stehenden“ Ionen aus, dann kann man nach Seidel und Wendel[Sei 92] die zugehörige Plasmafrequenz ω_p berechnen.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2-3)$$

mit

- m_e : Ruhemasse des Elektrons ($= 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ g}$)

Damit ergibt sich für die Debye-Länge:

$$\lambda_D \omega_p = \frac{1}{\sqrt{2}} v = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2-4)$$

mit

- m : Masse der Teilchen

v : quadratische Mittelwert der Teilchengeschwindigkeit.

Die Temperatur der Teilchen berechnet sich aus der mittleren kinetischen Energie [Sei 92].

$$E_{\text{kin}} = \frac{3kT}{2} = \frac{mv^2}{2} \quad (2-5)$$

Für die mittlere Stoßfrequenz ν_{AB} eines Teilchens A mit einem Teilchen der Atomsorte B im Plasma gilt [Sei 92]:

$$\nu_{AB} = n_B \cdot \overline{v_{AB}} \cdot \langle \sigma_{AB} \rangle \quad (2-6)$$

mit

n_B : Teilchendichte der Atomsorte B

σ_{AB} : effektiver Stoßquerschnitt (bei ungeladenen Teilchen = $\pi (r_A + r_B)^2$, wobei r der jeweilige Teilchenradius ist) und

v_{AB} : Relativgeschwindigkeit zueinander.

Zur Bestimmung der zugehörigen Stoßrate Z_{AB} muß die Stoßfrequenz ν_{AB} noch mit der Teilchendichte n_A multipliziert werden. Bei Stößen zwischen Atomen und Molekülen, deren Dichte proportional zum Druck ist, gilt [Sei 92]:

$$Z_{AB} \sim p^2 \quad (2-7)$$

2.1.2. Einteilung der Plasmen

Eine Einteilung der Plasmen gemäß Abb. 2-1 erfolgt nach Seidel und Wende anhand der Elektronendichte n_e und der Plasmatemperatur T [Sei 92]. Von idealen Plasmen spricht man, wenn sich das Plasma als ideales Gas beschreiben läßt, d.h. wenn sich in einer Kugel mit dem Radius λ_D im Mittel mehr als ein Elektron befindet ($\lambda_D > n_e^{-1/3}$). Nimmt die Debye-Länge durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration oder durch eine Verringerung der Temperatur so weit ab, daß sie kleiner als der mittlere Elektronenabstand wird ($\lambda_D < n_e^{-1/3}$), dann spricht man von nicht idealen Plasmen. In diesem Fall liegt die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung im Bereich der kinetischen Teilchenenergien oder darüber. Steigt die Elektronendichte sogar so weit an, daß nicht nur die Debye-Länge, sondern auch die thermische De-Broglie Wellenlänge der Elektronen größer als ihr mittlerer Abstand wird, dann handelt es sich um entartete Plasmen.

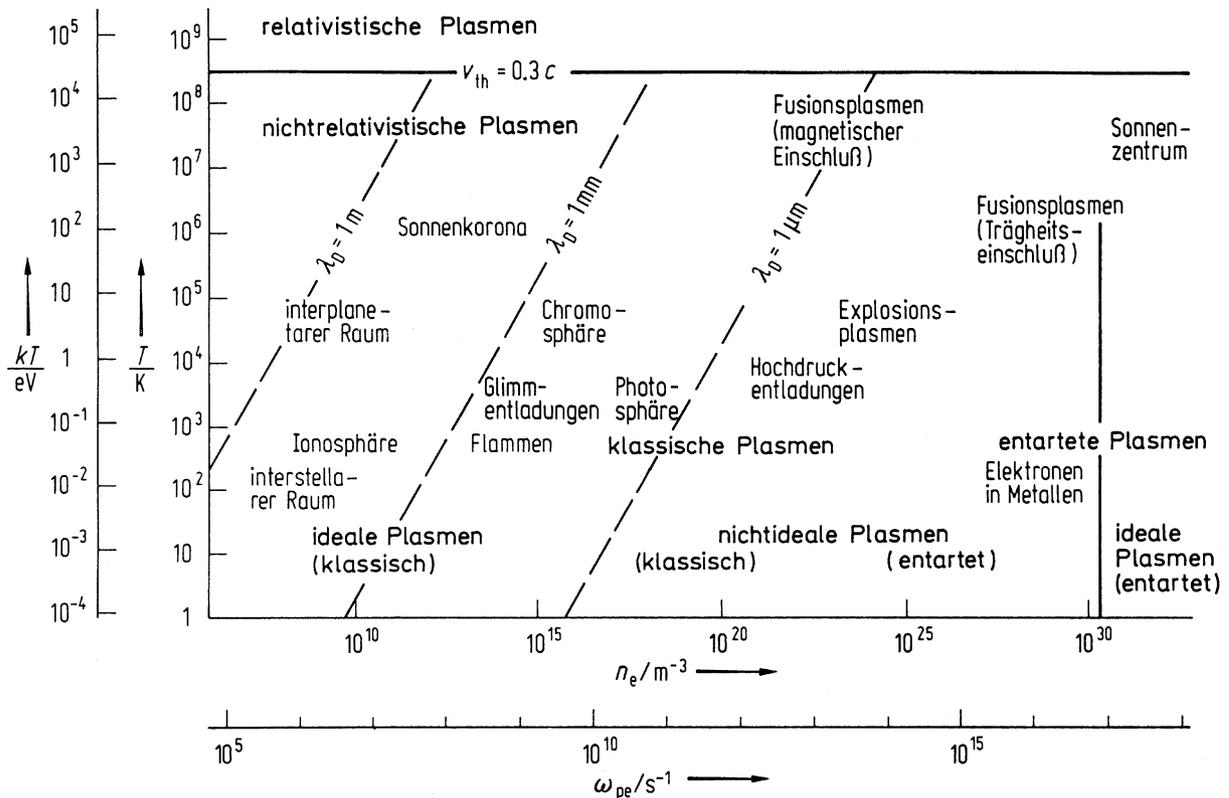


Abb. 2-1 Klassifizierung von natürlichen und Laborplasmen anhand der Parameter Elektronendichte n_e und -temperatur T_e [Sei 92]

Des weiteren unterteilen Seidel und Wende die Plasmen anhand der Energieverteilung der Teilchen im Plasma in „heiße“, thermische und in „kalte“, nicht thermische Plasmen. Bei den ersteren findet der Energieaustausch zwischen allen Teilchen im Plasma statt, die Energieverteilung entspricht einer Maxwell-Boltzmann Verteilung.

$$F(v) = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (2-8)$$

Es liegt ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht (VTG) vor, jede Reaktion weist die gleiche Reaktionswahrscheinlichkeit wie die entsprechende Rückreaktion auf. Die zugehörigen mittleren Teilchenenergien liegen im eV-Bereich, dies entspricht Gastemperaturen von einigen 10000 °C (1 eV entspricht ca. 11600 K).

Damit ergibt sich für die mittlere Geschwindigkeit $v_m = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 0,92 v$ (2-9)

und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ($dF(v) / dv = 0$) $v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 0,82 v$. (2-10)

Typische Anwendungsbereiche thermischer Plasmen liegen in der Plasmaspritztechnik zur Herstellung von anorganischen Beschichtungen und von Pulvern definierter Körnigkeit aus hochschmelzenden Metalloxiden oder -nitriden [Aka 85].

Bei nicht thermischen, kalten Plasmen kommt es aufgrund eines geringen Energieaustausches zwischen den einzelnen Spezies zur Ausbildung unterschiedlicher Energieverteilungen. Dies ist z.B. bei Niederdruckplasmen der Fall, wo es aufgrund der größeren freien Weglänge zu weniger Stößen kommt, die elektromagnetische Energie äußerer Felder wird hauptsächlich von den geladenen Teilchen aufgenommen und kaum über Stöße an die ungeladenen Teilchen übertragen. Wegen ihrer geringeren Masse führt dies zum „Aufheizen“ der Elektronen, die typischen Elektronenenergien liegen bei einigen eV. Bei Ionisationsgraden δ , dem Verhältnis der Ionendichte zur Gesamteilchendichte, von 0,01% bis zu einigen Prozent liegt die mittlere Gastemperatur typischerweise zwischen der Raumtemperatur und einigen 100°C, dies entspricht einer Teilchenenergie von einigen zehn meV. Es liegt kein VTG vor.

Befinden sich die einzelnen Teilchensorten aber noch untereinander im Gleichgewicht (Maxwell-Boltzmann-Verteilung), so kann man jeder Spezies eine eigene Temperatur und mittlere Geschwindigkeit gemäß ihrer Energieverteilung zuordnen.

2.1.3. Glimmentladung

Die zur Plasmaerzeugung notwendige Energie kann auf unterschiedliche Weise zugeführt werden, u.a. durch:

- chemische Reaktionen (z.B. durch Verbrennung),
- Kompression durch Stoßwellen (z.B. magnetische Kompression),
- Gleich- und Wechselfeld (Glimm - oder Bogenentladung) und
- elektromagnetische Wellen (z.B. Strahlung, Hochfrequenz- oder Mikrowellenfelder)

Die physikalischen Eigenschaften von Niederdruckplasmen können beispielhaft anhand einer

Glimmentladung, deren Zustand durch die Wechselwirkung der Teilchen in ihrem Inneren bestimmt ist, beschrieben werden. Wird eine Spannung U an zwei Elektroden innerhalb einer gasgefüllten Kammer ($p = 10 - 1000 \text{ Pa}$) gemäß Abb. 2-2 angelegt, dann erhält man den in Abb. 2-3 dargestellten Spannungsverlauf.

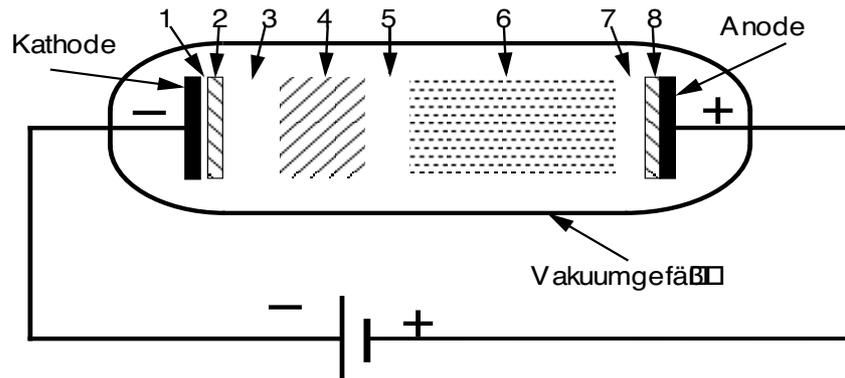


Abb. 2-2 Prinzipieller Aufbau einer Gleichspannungsentladung mit schematischer Darstellung der Plasmasäule: 1) Aston'scher Dunkelraum, 2) Kathodenrandschicht, 3) Crooke'scher Dunkelraum, 4) negativer Dunkelraum, 5) Faraday'scher Dunkelraum, 6) positive Säule, 7) Anoden-Dunkelraum und 8) Anoden-Glimmlicht [Löb 82].

Bei niedrigen Spannungen fließt nur ein geringer Strom, der linear mit der Spannung ansteigt (Abb. 2-3 a, Anfang der gestrichelte Linie). Die durch den Stromfluß entstehenden Ladungsträger werden abgesaugt, es handelt sich um eine unselbständige Entladung. Beim Erreichen der Zündspannung U_Z entstehen durch Stoß- und Strahlungsprozesse mehr Ladungsträger als durch den Stromfluß zwischen Anode und Kathode abgesogen werden, der Stromfluß steigt lawinenartig an, eine selbständige Glimmentladung (auch Townsend- oder Dunkelentladung) wird gezündet (Abb. 2-3 Plateau zwischen a und b).

Bei weiterer Stromerhöhung entstehen zunächst gemäß Abb. 2-2 Raumladungszonen (Abb. 2-3 b). Vom negativen Glimmlicht (2) bis zur Kathode kommt es zu einem starken Abfall der Spannung, dem sogenannten Kathodenfall mit einem Spannungsabfall von bis zu 1000 V. Innerhalb dieser positiven Raumladung erfolgt der Stromtransport hauptsächlich durch Ionen. Danach steigt die Spannung fast linear bis kurz vor die Anode an. Dabei kommt es wegen Diffusionsverlusten von Elektronen an den Wänden zur Ausbildung der positiven Säule (6). Im Anoden-Glimmlicht bzw. Anodenfall nimmt der Spannungsanstieg noch einmal deutlich zu, es kommt zur Verarmung an Anionen.

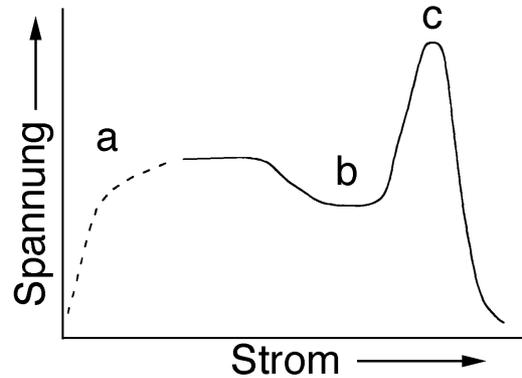


Abb. 2-3 Skizzierter Strom-Spannungsverlauf einer Gleichspannungsgasentladung: a) unselbständige Entladung, b) normaler und c) anormaler Kathodenfall

Bei einem weiteren Strom- und Spannungsanstieg zieht sich die Entladung an der Kathode zusammen, es bilden sich Brennflecken auf der Kathode. Diese lokale Erwärmung führt zur thermischen Emission von Elektronen, was zu einem Zusammenbruch des Spannungsabfalls führt, es kommt zum anomalen Kathodenfall (Abb. 2-3c) mit typischen Spannungsabfällen von 20 V. Bei einem weiteren Stromanstieg geht die Entladung in eine Bogenentladung mit Lichtbogen über.

Für eine Anordnung mit dem Elektrodenabstand a zwischen Anode und Kathode gilt nach Townsend [Tow 15] folgende Zündbedingung:

$$\gamma(e^{\alpha_T a} - 1) \geq 1 \quad (2-11)$$

mit

γ Emissionskoeffizient für Sekundärelektronen und

α_T 1. Townsend-Koeffizient für die gasartabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit

Für die Zündspannung U_Z ergibt sich aus dem Vergleich von Systemen bei verschiedenen Drücken p und Elektrodenabständen a nach Paschen [Pas 16]:

$$U_Z = \frac{C_1 p d a}{C_2 + \ln(p d a)} \quad (2-12)$$

mit C_1, C_2 als vom Füllgas und Elektrodenmaterial abhängige Konstanten.

Der prinzipielle Verlauf der Zündspannung ist für einige Gase in Abb. 2-4 skizziert. Im linken Teil

der Paschenkurve steigt die Zündspannung mit fallendem Druck an, weil mit fallendem Abstand bzw. Druck immer weniger Stöße stattfinden (Nahdurchschlag). Im rechten Teil der Kurve nehmen mit steigendem Druck bzw. Abstand die Anzahl der Stöße zu. Dadurch ist eine immer größere Zündspannung notwendig, damit die zwischen zwei Stößen aufgenommene Energie für eine Stoßionisation ausreicht (Weitdurchschlag).

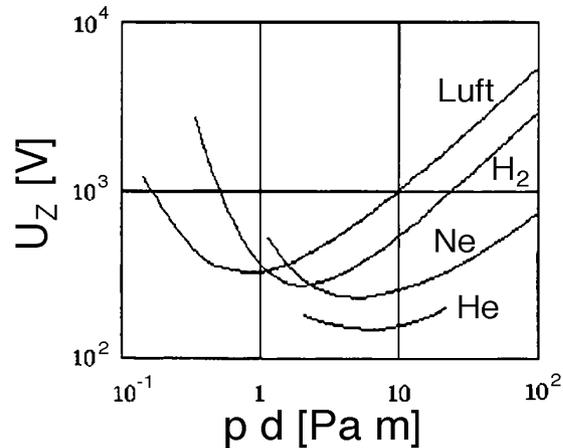


Abb. 2-4 Zündkurve nach Paschen für verschiedene Gase [Jan 92]

Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen müßten sie eigentlich mehr Stöße mit sich im Plasma befindlichen Objekten ausführen als die Ionen. Da aber die Quasineutralität des Plasmas erhalten bleiben muß, laden sich Objekte im Plasma negativ gegenüber dem Plasma auf, so daß sich die Ladungsträgertransporte an positiv und negativ geladenen Teilchen zum jeweiligen Objekt gegenseitig kompensieren. Unter Berücksichtigung des Potentialabfalls über der Vorschicht (Bohm-Kriterium) ergibt sich das Floatingpotential zu:

$$U_{FP} = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \left[1 + \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \right] \quad (2-13)$$

In einem Argonplasma stellt sich z.B. bei einer Elektronentemperatur von 2 eV ein Potentialdifferenz von 10,4 V ein.

2.1.4. Plasmaerzeugung

Beim Einsatz von elektromagnetischen Wechselfeldern zur Plasmaerzeugung erfolgt die Leistungseinkopplung meist resistiv, induktiv oder kapazitiv bei Frequenzen bis in den Hoch- bzw. Radiofrequenzbereich (HF) bei 13,56 MHz. Da die Anregungsfrequenz unterhalb der mittleren Stoßfrequenz für Elektronen-Ionen-Neutralteilchenstöße von typischerweise 100 MHz liegt, gehorcht die Energieverteilung der Elektronen nicht der Maxwell-Boltzmann- sondern der Druyvesteyn-Verteilung [Wer 84].

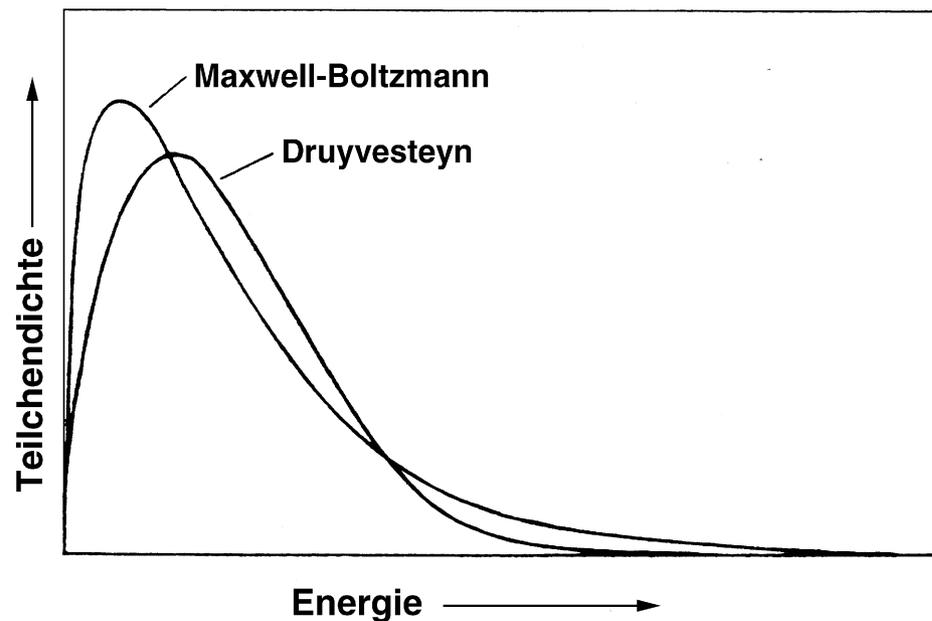


Abb. 2-5 Vergleich der Druyvesteyn- und Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion

Bei der Druyvesteyn-Verteilung liegt das Maximum der Energiedichte und die mittlere Teilchenenergie zwar bei höheren Energien, aber die Teilchendichte nimmt zu höheren Energien deutlich schneller ab als bei der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, der hochenergetische „Schwanz“ der Druyvesteyn-Verteilung liegt unterhalb der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Diese hochenergetischen Elektronen spielen aber gerade bei vielen chemischen Reaktionen eine große Rolle, weil sie nahezu jede chemische Bindung aufbrechen können. Deshalb werden u.a. Mikrowellenplasmen mit deutlich höherer Anregungsfrequenz von z.B. 2,45 GHz, der Resonanzfrequenz von Wasser, verwendet. Die im Vergleich zu HF-angeregten Plasmen größere Anzahl an hochenergetischen Teilchen (Teilchenenergien deutlich oberhalb der mittleren Teilchenenergie) im „Maxwell-

schwanz“ führt bei vielen Polymerisationsprozessen zu einer höheren Abscheiderate [Wer 84]. Ein weiterer Vorteil der höheren Anregungsfrequenz liegt darin, daß eine Einkopplung noch bei Elektronendichten von über 10^{11} cm^{-3} möglich ist.

Eine induktive oder kapazitive Kopplung von Mikrowellenfeldern ist praktisch nicht möglich, [Ple 88]. Prinzipiell unterscheidet man zwischen der Einkopplung mittels „slow wave structures“ und der resonanten Einkopplung. Bei der ersteren wird das Mikrowellenfeld direkt über einen Rechteckhohlleiter ins Vakuum eingekoppelt. Bei der resonanten Einkopplung hingegen wird die Plasmaanlage als Resonator konzipiert, so daß sich das Maximum des elektrischen Mikrowellenfelds im Inneren der Plasmaanlage befindet. Typischerweise erfolgt in beiden Fällen die Trennung zwischen Vakuum und Mikrowellenzuleitung über Quarzfenster.

Eine Kombination beider Verfahren stellt die Einkopplung nach dem SLAN- (slotted antenna) Prinzip dar (vgl. Kapitel 3.1.2.). Das Mikrowellenfeld wird mittels Abstimmeelementen in eine ringförmige Resonatorstruktur eingekoppelt. An den Stellen des maximalen Wandstroms befinden sich Schlitze, die das Mikrowellenfeld in das Innere der Plasmaquelle abstrahlen (vgl. Kapitel 3.1.2.).

2.2. Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation bzw. die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition) ist eine weit verbreitete Methode zur Abscheidung dünner Schichten bei Unterdruck ($p < 1000 \text{ hPa}$). Im ersten Unterkapitel werden kurz die Reaktionsabläufe bei der Plasmapolymerisation und die wichtigsten Abscheideparameter vorgestellt. Anschließend werden die Vor- und Nachteile gegenüber der klassischen Polymerisation erläutert und auf den Einsatz von Siloxanen zur Abscheidung dünner quarzähnlicher Schichten eingegangen. Zum Schluß werden verschiedene Modelle vorgestellt, mit denen die Abläufe im Plasma beschrieben werden können.

2.2.1. Prinzip

Die klassische, naßchemische Polymerisation beruht auf der Verknüpfung einzelner Monomere zu langen Polymerketten mit molaren Massen von über 10^5 amu , wobei diese Ketten untereinander keine kovalenten Bindungen ausbilden (zweidimensionale Vernetzung). Das Kettenwachstum er-

folgt über die Aktivierung von funktionalen Gruppen (COOH, NH₂ etc.) oder über die Bildung von Radikalen durch die (teilweise) Aufspaltung von Doppelbindungen. Bei der letzteren kommt es aufgrund des radikalischen Charakters der Reaktionen häufig nur zu einem Kettenwachstum an den Polymerenden, man spricht von einer Polyaddition (z.B. bei Polyethylen aus Ethen) [Mor 87]. Bei der Polymerisation funktionaler Gruppen hingegen kommt es häufig zur Abspaltung kleiner Gruppen (z.B. von Wasser bei der Stärkebildung), man spricht dann von einer Polykondensation [Mor 87].

Die Polymerisation wird meist über Startreaktionen, Radikale bzw. Radikalbildner oder photochemisch gestartet und läuft danach praktisch selbständig weiter. Bei der Plasmapolymerisation hingegen erfolgt eine ständige Energiezufuhr in Form von Strahlung, angeregten Teilchen, Radikalen, Ionen bzw. Elektronen. So können auch herkömmlich nicht polymerisierbare Monomere wie gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Benzole vernetzt werden. Bei geeigneter Beimischung können auch „Fremdatome“ in die Schicht eingebaut werden.

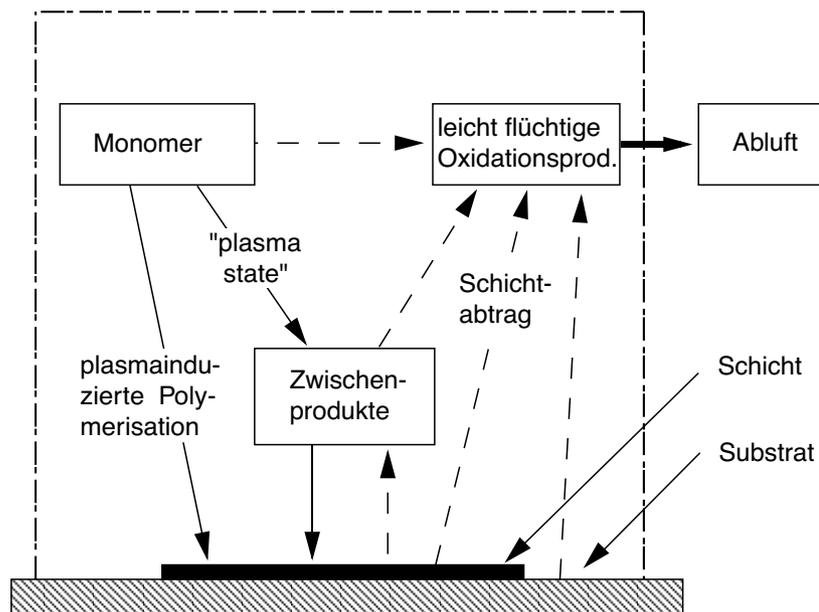


Abb. 2-6 Schematische Reaktionsabläufe bei der Polymerisation im Plasma

Nach Morosoff [Mor 90] unterteilt man die Plasmapolymerisation in zwei Gruppen (siehe Abb. 2-6). Die plasmainduzierte Polymerisation ähnelt der klassischen, naßchemischen Polymerisation, bei der funktionale Gruppen oder ungesättigte Bindungen vorhanden sind und die Polymerisation durch das Plasma gestartet bzw. beschleunigt wird. Bei der eigentlichen Polymerisation („plasma

state“) dagegen findet der Polymerisationsprozeß nur solange statt wie das Plasma brennt. In diesem Plasma bzw. durch dieses Plasma werden erst die Teilchen und Zwischenprodukte erzeugt, die eine Polymerisation möglich machen. Deshalb müssen die zu polymerisierenden Monomere keine funktionalen Gruppen aufweisen. Die entstehenden Zwischenprodukte bzw. die Monomere selber werden anschließend auf der Oberflächen adsorbiert. Dort kommt es analog zur klassischen Polymerisation entweder zum direkten Einbau der Teilchen (Polyaddition) oder vorher noch zur Abspaltung von kleinen flüchtigen Gruppen (Polykondensation). Die desorbierten bzw. abgespaltenen Teilchen werden zusammen mit den anderen nicht polymerisierten Gasen abgepumpt.

Bei der Schichtbildung beobachtet man typischerweise, daß in der Gasphase ein oder mehrere „precursor“s (Vorprodukte) gebildet werden, die nach der Adsorption auf der Oberfläche weiterreagiert und in die Schicht integriert werden (heterogenes Schichtwachstum). Homogene Schichtbildung hingegen, d.h. daß die in der Gasphase gebildeten Teilchen nicht mehr auf der Oberfläche weiterreagieren oder daß das Wachstum ausschließlich auf der Oberfläche stattfindet, stellt die Ausnahme dar [Lam 77].

Die Polymerisationsmechanismen beruhen aufgrund der relativ hohen Ionisationsenergie im Vergleich zu den Dissoziationsenergien zum weitaus größeren Teil auf radikalischen Reaktionen [Kob 74, Mor 71, Mor 76, Bra 71]. Z.B. ist die Ionisationsenergie einer Methylgruppe (CH_3 : 10 eV) fast drei mal so hoch wie die entsprechende Dissoziationsenergie der CH-Bindung (3,5 eV). Dennoch beruhen auch einige Polymerisationsprozesse auf ionische Mechanismen [Wes 71, Wro 83].

Die im Plasma vorhandenen reaktiven Teilchen und der Ionenbeschuß können nicht nur eine Aktivierung der Oberfläche, sondern auch einen Schichtabtrag verursachen. Inwieweit diese abtragenden Prozesse eine Rolle spielen, hängt stark von den Plasmaparametern und der Gaszusammensetzung ab. Z.B. kann CHF_3 sowohl zum Ätzen von Silizium als auch zum Aufbau einer Passivierungsschicht eingesetzt werden (siehe Beispiel in Kapitel 2.3.3.).

2.2.2. Parameter

Zu den wichtigsten Parametern neben den verwendeten Gasen und der Anregungsart zählt die Teilchendichte n bzw. der Druck p , die bei konstanter Temperatur T und Volumen V zueinander proportional sind.

$$p = n \cdot \frac{RT}{V} \quad (2-14)$$

mit

R: allgemeine bzw. molare Gaskonstante (auch R_m) (=8,3145 J / (mol K))

Vom Druck lassen sich mehrere Größen ableiten. Bei konstanten Gasflüssen bzw. Volumenflußraten F ist der Druck reziprok zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_R der Radikale bzw. Monomerteilchen.

$$v_R = \frac{F}{A_r p} \quad (2-15)$$

mit

A_r : Reaktorquerschnitt

Ist zusätzlich noch der Abstand Δ zwischen der Monomerzuführung und dem Substrat konstant, dann sind die mittlere Verweildauer t_R der Radikale im Plasma bis zum Erreichen des Substrates und die Anzahl der Stöße S_R , die sie bis dahin durchführen, proportional zum Druck.

$$S_R \sim t_R = \frac{\Delta}{v_R} = \frac{\Delta A_r p}{F} \quad (2-16)$$

Je nach Prozeß gibt es einen optimalen Wert S_R^* für die Anzahl der Stöße bis zum Erreichen des Substrates. Bei zuwenig Stößen ($S_R < S_R^*$) finden nur wenige Reaktionen in der Gasphase, die Depositionsrates nimmt ab. Führen die Teilchen bzw. Radikale zu vielen Stößen bzw. Reaktionen bis zum Erreichen des Substrates aus ($S_R > S_R^*$), dann kann es zur Volumenpolymerisation kommen. Die dabei entstehenden Partikel oder Kluster können nicht mehr so gut in die Schicht eingebaut werden, die Schichtrauigkeit nimmt zu, und die Schichtzusammensetzung kann sich aufgrund des veränderten Schichtwachstums ändern. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verhältnis von Gasphasen- zu Oberflächenreaktionen über den Arbeitsdruck beeinflusst.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die elektrische Leistung P , die pro Teilchen bzw. pro Monomermolekül zur Verfügung steht. Sie steht im direkten Zusammenhang mit der Depositionsrates D bzw. der Massendepositionsrates D_m . Bei der ersteren wird die zeitliche Änderung der Schichtdicke und bei der letzteren die Massenzunahme der Schicht bei konstanter Fläche A gemessen. Bei konstanter (Massen-) Dichte ρ gilt:

$$D_m = D \cdot A \cdot \rho \quad (2-17)$$

Um unterschiedliche Abscheideprozesse mit verschiedenen Monomeren und Plasmaanregungsarten miteinander vergleichen zu können, untersucht Yasuda den Monomerumsatz bzw. die Schichtbildung auf dem Substrat in Abhängigkeit der Leistung pro Massenflußrate (P/F_m). Dafür führt er den Konversionsfaktor pro Flächeneinheit k ein, der sich aus dem Verhältnis der gebildeten Schicht pro Flächeneinheit zum eingesetzten Massenfluß F_m zusammensetzt [Yas 73].

$$\frac{D_m}{A} \cdot \frac{1}{F_m} = \frac{D\rho}{F_m} = k = f\left(\frac{P}{F_m}\right) \quad (2-18)$$

Der zugehörige Massenfluß F_m läßt sich direkt aus dem Volumenfluß F ableiten.

$$F_m = \frac{m_{\text{Mol}}}{V_{\text{Mol}}} F \quad (2-19)$$

mit

m_{Mol} Molgewicht und

V_{Mol} Molvolumen des Arbeitsgases.

Damit ergibt sich der Konversionsfaktor pro Fläche zu:

$$k = \frac{D\rho}{F_m} = \frac{D\rho V_{\text{Mol}}}{m_{\text{Mol}} F} \quad (2-20)$$

Das auf Basis der Leistung pro Massenflußrate (P/F_m) beruhende Modell von Yasuda wird in Kapitel 2.2.7. diskutiert.

2.2.3. Anwendungsbereiche

Durch die Verwendung von Nichtgleichgewichtsplasmen kann die für die chemischen Reaktionen notwendige Energie gezielt auf die Elektronen übertragen werden, die Energie der Ionen und Neutralteilchen ist deutlich geringer (vgl. Kapitel 2.1.2.). So kommt es fast nur durch die bei dem Polymerisationsprozeß selber entstehende Reaktionswärme zu einer thermischen Belastung des Substrates, die Gastemperatur kann in der Regel vernachlässigt werden. Diese gezielte Energiezu-

fuhr ermöglicht es ferner, herkömmlich nicht polymerisierbare Monomere ohne Doppelbindungen oder funktionelle Gruppen (Silan SiH_4 , cyclo-Octafluorbutan C_4F_8 , Methan CH_4 , Ethan C_2H_6 usw.) zu polymerisieren [How 94]. Je instabiler ein Monomer ist, desto weniger funktionelle Gruppen des Monomers können in die Schicht eingebaut werden, um die Funktionalität der Schicht zu beeinflussen. Dies führt sogar so weit, daß die molekulare Struktur des verwendeten Monomers in der abgeschiedenen Schicht kaum mehr zu erkennen ist [Beh 99]. Diese Zerstörung der Monomerstruktur bietet aber auch die Möglichkeit eines vielgliedrigen Neuaufbaus, es kann zu einer dreidimensionalen porenfreien Vernetzung kommen [Mor 82, 90]. In diesem Fall liegt die Dichte der plasmapolymersierten Schichten oberhalb der Dichte von „klassisch“ hergestellter Schichten [Men 88]. Durch das Aufbrechen von Bindungen und die anschließende neue Ausbildung von kovalenten Bindungen weisen die Schichten in der Regel eine höhere chemische, thermische und mechanische Stabilität auf [Kry 78, Men 88]. Auch besitzen die plasmapolymersierten Schichten häufig eine glattere Schichtoberfläche als herkömmlich polymerisierte Schichten [Men 88] und zeigen eine gute Adhäsion auf vielen verschiedenen Materialien [Men 88, Mor 90, Sap 89]. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer neuen Materialklasse [Fav 98, Wro 90]. Der Neuaufbau der Schichtstruktur ermöglicht es, die Schichteigenschaften wie Härte, Oberflächenenergie, Brechungsindex [Roc 93, Cat 85] etc. zu beeinflussen und an die jeweilige Anwendung anzupassen [Fav 92, Fav 94, Fra 92, Mor 90, Pol 93, Sah 94, Sel 89, Tie 72].

Dennoch hat sich dieses Verfahren (PECVD) bislang nicht auf breiter Ebene durchgesetzt, wobei die geringe Akzeptanz auf mehrere Faktoren zurückzuführen ist. Zum einen ist ein höherer apparative Aufwand aufgrund der Plasmaquelle und der für den erforderlichen Unterdruck notwendigen Pumpen und ggf. der Einsatz von Schleusensystemen notwendig, bzw. es kommt durch das Abpumpen zu einem Zeitverlust. Es gibt zwar Versuche, die Abscheidungen bei Atmosphärendruck durchzuführen, indem man z.B. mit Hilfe von Inertgasen die Reaktionsgase so weit verdünnt (ca. 100:1), daß die störende Volumenpolymerisation unterdrückt wird. Dies führt aber zu einer deutlich geringeren Depositionsrate als bei vergleichbaren Abscheidungen im hPa-Bereich [Saw 95]. Deshalb wird die Plasmapolymersation hauptsächlich in Bereichen eingesetzt, in denen auch andere Arbeitsschritte bei Unterdruck durchgeführt werden, u.a. bei Halbleiterprozessen, im Korrosionsschutz oder beim Abscheiden von optischen Schichten. Ferner erschwert das unzureichende Verständnis der Vorgänge im Plasma eine gezielte Prozeßsteuerung und ein hochskalieren von Anlagen.

Dennoch steigt das Interesse an der Plasmapolymerisation aufgrund ökologischer Aspekte an. Aufgrund zunehmender umwelttechnischer Auflagen müssen viele herkömmliche naßchemische Beschichtungen durch „sauberere“ Verfahren mit einer geringeren Umweltbelastung ersetzt werden, so daß die Aussichten für plasmabasierende Schichtabscheidungen besser werden.

2.2.4. Plasmapolymerisation von Siloxanen

Eine häufig verwendete Klasse von Monomeren stellen die Siloxane dar. Sie bestehen in der Regel aus einem Skelett aus Silizium- und Sauerstoffatomen mit mehreren Kohlenwasserstoffresten. In Abhängigkeit vom verwendeten Monomer und den anderen Plasmametern können so quarz-ähnliche Schichten mit einem variablen Kohlenwasserstoffanteil abgeschieden werden ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, $x+y > 2$). Die vielfältigen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ermöglichen ein breites Einsatzgebiet:

- Aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätszahl können sie als Passivierungsschichten z.B. in der Mikroelektronik eingesetzt werden [Akt 80, Ing 65, Ino 96, Seg 78, The 94].
- Wegen ihrer hohen Transparenz im sichtbarem Bereich ($\lambda > 400 \text{ nm}$) eignen sie sich für Anwendungen im optischen Bereich [Ebi 93, Pol 93, Tie 72, 74].
- Ihre hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität prädestiniert sie als Schutzschichten, z.B. als Korrosionsschutz von Reflektoren aus Aluminium [Men 88, Scr 80, Tuz 70, Wro 74], als mechanische Schutzschichten für Kunststoffgläser [Hay 82, Ino 96, Men 88, Sap 89, Woh 95, Wyd 77] oder als Ätzstoppschichten in der Lithographie.
- Das Fehlen von „pinholes“ ermöglicht das Abdichten von Poren z.B. bei Papier [Sap 89].
- Die Kombination aus polarem Siliziumoxid und unpolaren Kohlenwasserstoffen ermöglicht eine variable Oberflächenenergie durch entsprechende Gewichtung beider Anteile [Ing 65, Sch 80, Wer 80, Wyd 77], was z.B. für die Biokompatibilität von Prothesen [Cha 79, Fav 98, Mic 93, Sak 88, Sap 89] oder die gasartabhängige Durchlässigkeit von Membranen verwendet wird [Jan 98, Sap 89, Wei 92].

Ein weiterer Vorteil der Siloxane liegt in ihrer einfachen Handhabung im Vergleich zu anderen siliziumhaltigen Monomeren, wie z.B. Silan. Sie sind mindergiftig, flüssig und nicht explosiv, sondern lediglich leicht entflammbar.

2.2.5. Hexamethyldisiloxan (HMDSO)

Für die Schichtabscheidung im Rahmen dieser Arbeit wird Hexamethyldisiloxan (HMDSO, $C_6H_{18}Si_2O$, Molekülmasse 162 amu) als Monomer eingesetzt. Es besteht aus einem Silizium-Sauerstoff-Silizium-Skelett mit jeweils drei Methylgruppen an den beiden Siliziumatomen, siehe Abb. 2-7. Die spektroskopischen Daten für Absorptionsmessungen im Infraroten können dem Anhang Kapitel 10.4.2. entnommen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien und der sterischen Abschottung der Si-O-Bindungen weist HMDSO im Vergleich zu anderen Siloxanen einen relativ hohen Dampfdruck von 100 hPa bei 30°C auf [Saw 95]. Ferner kommt es im Plasma zuerst zur Abspaltung von Wasserstoff oder ganzen Methylgruppen, die in der Gegenwart von Sauerstoff zu Wasser, Kohlenmonoxid sowie -dioxid reagieren (vgl. Kapitel 4.3.1.). Das Si-O-Si-Gerüst bleibt meistens als Baustein für die quarzartige Polymerschicht bestehen [Bou 90, Nge 85, Rad 85].

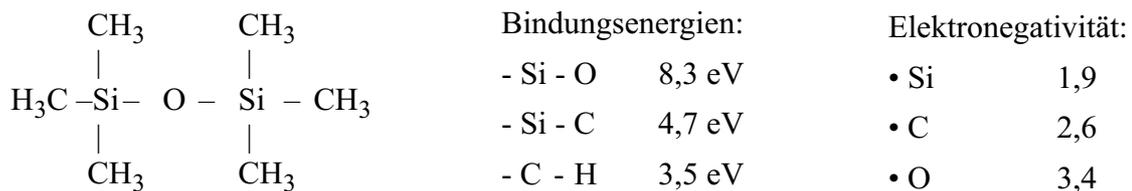


Abb. 2-7 Struktur, Bindungsenergien und Elektronegativität von HMDSO [Mor 87, Nin98]

2.2.6. Direkte und „remote“ Plasmapolymersation

Im Plasma ist ein Werkstück einem ständigem Ionenbeschuss ausgesetzt, der wie bereits beschrieben, auch zu abtragenden bzw. oberflächenverändernden Prozessen führen kann. Ferner kann es durch eine teilweise Einkopplung des zur Plasmaerzeugung verwendeten elektromagnetischen Feldes in das Werkstück zu einer Erwärmung und ggf. zu einer Schädigung des Werkstückes kommen. Außerdem ist es innerhalb des Plasmas unmöglich, UV-empfindliche Substrate zu verwenden.

den oder UV-empfindliche Schichten aufzuwachsen. Deshalb ist es bei einigen Prozessen erforderlich, den Beschichtungsbereich und ggf. die Monomergaszuführung vom Plasmabereich zu trennen. In der Literatur wird in der Regel von „remote“ im Gegensatz zu direkten Beschichtungen gesprochen, wenn sich das Werkstück außerhalb der Plasmaszone befindet [Luc 87, Rau 94]. Dazu ist zumindestens eine räumliche Trennung des Plasmabereiches vom Beschichtungsbe- reich notwendig. So erreichen bevorzugt langlebige Teilchen das Substrat. Um zusätzlich elektro- magnetische Felder und Ionenbeschuß zu unterdrücken, werden häufig geerdete Gitter zur elektrostatische Abschirmung des Beschichtungsbereiches verwendet. Je nach Gitter führt dies zu einer Reduzierung der Elektronendichte um mehr als eine Größenordnung [The 96]. Um das Werkstück noch zusätzlich vor UV-Strahlung zu schützen, muß die „Sichtlinie“ unterbrochen wer- den, z.B. durch einen Knick in einer rohrartigen Anordnung.

Der Vorteil der „remote“ Anordnung liegt nicht nur in der geringeren Belastung des Substrates, sondern sie ermöglicht auch im Vergleich mit direkten Beschichtungen Rückschlüsse auf die Be- deutung der einzelnen Teilchen oder der UV-Strahlung auf den Abscheideprozess zu ziehen [Nin 98]. So kann z.B. die Bedeutung von Radikalen oder angeregten Teilchen besser untersucht wer- den, da ionische Prozesse eine geringere Rolle spielen; es liegt ein vereinfachtes System vor. Die „remote“ Anordnung hat aber auch Nachteile. Eine Zuführung von Träger- bzw. Arbeitsgasen im Plasmabereich zur Aufrechterhaltung des Plasmas ist zwingend erforderlich. Infolge der reduzier- ten Plasmaaktivität im Beschichtungsbereich nehmen häufig die Depositionsrate [Nin 98] und die chemische, thermische und mechanische Stabilität der Schicht ab. Können diese Nachteile aber in Kauf genommen werden, ist eine „remote“ Anordnung aufgrund der gezielteren Prozeßführung und der Möglichkeit, nahezu beliebige Substratmaterialien zu verwenden, der direkten Prozeß- führung vorzuziehen.

2.2.7. Modellansätze in der Plasmapolymerisation

Die Modelle für die Plasmapolymerisation oder PECVD beruhen entweder auf einer Beschreibung der mikroskopischen Abläufe im Plasma auf atomarer bzw. molekularer Ebene (mikroskopische Modelle), auf einer empirischen Beschreibung der makroskopischen Abläufe mittels mathemati- scher Funktionen (empirische Modelle) oder auf einer vereinfachten Kombination beider Be- schreibungen (semiempirische Modelle).

Es gibt z.B. ein mikroskopisches Modell von Kushner für die Gasphasenprozesse bei der Abschei-

derung von Siliziumnitridschichten. Er hat dabei drei Atomsorten (Si, N und H), 78 Gasphasenreaktionen und die Bildung von 47 siliziumhaltigen Spezies berücksichtigt [Kus 92]. Layeillon et al. publizierten 1994 ein zweidimensionales Modell für die Abscheidung von a-Si:H Schichten, mit dem sie die Konzentrationsprofile der verschiedenen Gasspezies berechnen konnten [Lay 94].

Bei der Plasmapolymerisation von Siloxanen hingegen verhindert die komplexe Molekülstruktur das Aufstellen vollständiger Reaktionsschemata, weil „das Verhältnis zwischen den einzelnen Typen von Molekülen ... zur Zeit noch unbekannt ist“ [Ino 96]. Bisher wurden nur Teilprozesse mittels mikroskopischer Modelle beschrieben. Verschiedene Autoren gehen z.B. davon aus, daß es bei der Plasmapolymerisation von Siloxanen mit Methoxygruppen (-O-CH₃) in Sauerstoffplasmen zur Ausbildung von Sinolgruppen (Si-OH) kommt. Je zwei „precursor“-s (Vorprodukte für die Schichtbildung) bilden anschließenden unter Abspaltung von Wasser ein Dimer auf der Oberfläche ($2 \text{ Si-OH} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$, Dehydrierung) [Niw 94, Sel 89, Wic 94]. Dieser Ansatz ist noch von Y. Inoue und O. Takai auf die Plasmapolymerisation von TEOS (Tetraethoxysilan ((CH₃-CH₂-O)₄-Si) in einem HF betriebenen Sauerstoffplasma erweitert worden [Ino 96]. Im Argonplasma wurde von Wróbel et al. ein Ansatz für die chemischen Reaktionen bei der Plasmapolymerisation von HMDSO aufgrund von Gasphasenchromatographie und Massenspektroskopie an abgeschiedenen Schichten aufgestellt. Er beruht auf einer Art nukleophilen Angriff eines HMDSO Moleküls an ein zweites bereits ionisiertes Molekül in der Gasphase [Wro 83]. Es wird dabei aber betont, daß es sich um einen Plausibilitätsansatz handelt, der nicht mit Modellrechnungen untermauert werden konnte. Dieser Modelansatz wird in Kapitel 5. genauer erläutert.

Aufgrund der Komplexität der untersuchten Systeme werden hauptsächlich empirische und semiempirische Ratenansätze basierend auf Konzentrationsveränderungen im Plasma und der damit verbundenen Veränderung des Abscheideverhaltens aufgestellt. Bereits 1954 benutzte McCarthy einen kombinierten Parameter aus Leistung, Druck und Verweilzeit zur Beschreibung der Radikaldichte in einem Mikrowellenplasma [McC 54].

Der bekannteste semiempirische Modellansatz für die Plasmapolymerisation stammt von Yasuda und Hirotsu. Sie haben ähnlich wie McCarthy den Monomerumsatz in verschiedenen Systemen in Abhängigkeit des Komposit-Parameters C untersucht, der ein Maß für die eingekoppelte Leistung pro Monomer (-masse) ist. Er setzt sich aus der Leistung P, dem Monomerfluß F_M und der Monomermolmasse m_{Mol} zusammensetzt [Yas 78].

$$C = \frac{P}{m_{\text{mol}} \cdot F_M} \quad (2-21)$$

Dabei ergibt sich in Abhängigkeit von C eine Einteilung in zwei Bereiche. Im energielimitierten Bereich unterhalb des kritischen Komposit-Parameters C^* ($C < C^*$) hängt der Umsatz hauptsächlich von der Leistung P ab und kann durch eine Erhöhung des Monomerflusses F_M nur geringfügig gesteigert werden. Beim Überschreiten des kritischen Komposit-Parameters C^* dreht sich das Verhältnis um ($C > C^*$). Der Umsatz ist nun durch die zur Verfügung stehende Monomermenge F_M limitiert und ist fast unabhängig von der Leistung P , es liegt ein Monomerdefizit vor. In der Nähe des kritischen Komposit-Parameters C^* ($C \approx C^*$) wird der Umsatz sowohl durch die Leistung P als auch durch den Monomerfluß F_M limitiert. [Yas 78].

Dieser Modellansatz gilt streng genommen nur für Prozesse, bei denen sich das Substrat und die Monomergaszuführung im Plasma befinden, so daß die für den Polymerisationsprozeß notwendige Energie dem System direkt zugeführt wird. Bei remote-Prozessen hingegen ist der Bereich der Plasmaerzeugung von dem Beschichtungsbereich getrennt, und die notwendige Energie muß über Teilchen- und Strahlungstransport vom Plasmabereich zum Beschichtungsbereich gelangen. Um die Abscheidebedingungen bei der remote Plasmapolymerisation von HMDSO in einem Sauerstoffplasma mit einer SLAN 1 Plasmaquelle zu adaptieren, hat Ch. Bayer den Komposit-Parameter C durch den nicht-idealen „remote Komposit-Parameter“ C_R ersetzt [Bay 98]. Da seine Abscheidebedingungen sehr ähnlich zu den Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit sind, wird an dieser Stelle genauer auf seine Adaption der remote-Bedingungen eingegangen. In Kapitel 5. wird sein Ansatz noch genauer mit der Modellierung im Rahmen dieser Arbeit verglichen.

Bei seinem Ansatz geht Ch. Bayer von folgenden Annahmen aus [Bay 98]:

- i) Der Energietransport erfolgt hauptsächlich über angeregte Sauerstoffspezies und wird durch die Zugabe des Monomer nur unwesentlich beeinflusst.
- ii) Der relative Anteil an atomarem bzw. angeregtem Sauerstoff ist im untersuchten Bereich unabhängig von Gesamtfluß.
- iii) Da er nur ein Monomer verwendet, setzt er zur Vereinfachung die Molmasse des Monomers zu eins.
- iv) Der Energietransport zum Substrat ist reziprok zum Abstand zur Plasmaquelle Δ_Q .

$$C_R = \frac{P \cdot F_{O_2}}{F_M \cdot \Delta Q} \quad (2-22)$$

Zur Unterteilung zwischen dem energielimitierten und dem monomerlimitierten Bereich führt er analog zu Yasuda den kritischen remote Komposit-Parameter C_R^* ein und erhält so einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem flächenspezifischen Umsatz U_s und dem remote Komposit-Parameter C_R . Dabei geht er davon aus, daß der Umsatz proportional zur Massendepositionsrate ($U_{SB} \sim D_m$) bzw. zur Abnahme des massenspektroskopischen Signals nach Einschalten des Plasmas ist.

$$U_{SB} \sim 1 - \exp \frac{-C_R}{C_R^*} \quad (2-23)$$

Mit dieser Formel kann das beobachtete Abscheideverhalten gut beschrieben werden. Allerdings gibt es bei den Annahmen zwei kritische Punkte.

Die Annahmen über den Anteil an atomarem bzw. angeregtem Sauerstoff stützen sich auf Messungen von Brockhaus et al. an einer ähnlichen Anlage mit der gleichen Plasmaquelle [Bro 96]. Sie zeigen, daß die Konzentration an atomarem Sauerstoff nur geringfügig mit steigendem Gasdurchsatz bzw. Gasfluß abnimmt. Allerdings wurden keine Messungen in einem O_2 -HMDSO-Plasma durchgeführt.

Die Umsatzüberlegungen stützen sich unter anderem auf die Massendepositionsrate D_m . Dabei geht Ch. Bayer davon aus [Bay 98], daß a) das Verhältnis zwischen der Schichtbildung auf dem Substrat und der Schichtabscheidung an anderen Stellen im Beschichtungsbereich immer konstant ist. Ferner wird postuliert, daß es b) zu keinen Reaktionen der Monomermoleküle kommt, so daß die entstehenden Reaktionsprodukte nicht mehr zur Schichtbildung beitragen können, bzw. daß der Prozentsatz der Monomermoleküle, die zur Schichtbildung beitragen, konstant ist. Insbesondere der Punkt b) ist kritisch und paßt nicht zu Messungen der Depositionsrate (in nm/min) bei variablem Sauerstofffluß, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden (vgl. Abb. 4-7). Dabei zeigt sich, daß die Depositionsrate trotz eines signifikanten Monomerverbrauches erst ab einem gewissen Mindestfluß linear mit dem Sauerstofffluß ansteigt.

Ferner beobachtet Ch. Bayer ab einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ von 6 bis 10, daß die Depositionsrate D_m mit steigendem Sauerstofffluß nur noch geringfügig ansteigt, bzw. unabhängig vom Sauerstofffluß ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte praktisch kein Sättigungsverhalten

beobachtet werden. Die Depositionsrate D kann bis zu einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ von bis zu 15 durch Erhöhung des Sauerstoffflusses F_{O_2} , der nach Gl. 2-22 proportional zum remote Komposit-Parameter C_R ist, gesteigert werden.

Ein anderes semiempirisches Modell zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse bei der Abscheidung von Siliziumdioxid- und Aluminiumoxidfilmen wurde von Bourreau et al. aufgestellt. Sie verwendeten ein kinetisches Modell, das nur die Wechselwirkungen von ungeladenen Spezies mit der Oberfläche (Adsorption und Filmbildung) berücksichtigt [Bou 90].

Eine Übersicht über weitere Modellansätze kann dem Artikel von Morosoff entnommen werden [Mor 90].

2.3. Zeitmodulierte Leistungszufuhr (PICVD)

2.3.1. Einsatzmöglichkeiten

Typischerweise werden die Plasmaquellen im Dauerbetrieb (continuous wave: cw) eingesetzt, aber das Interesse an gepulster Plasmaerzeugung wird zunehmend größer. Schon Yasuda et al. beobachteten, daß es Systeme gibt, bei denen die Depositionsrate durch eine gepulste Leistungszufuhr gesteigert werden kann [Yas 77].

Aber erst in den achtziger Jahren wurde die gepulste Leistungszufuhr eingesetzt, um das Abscheideverhalten zu steuern, z.B. um die Schichthomogenität zu erhöhen. Bei der Schichtabscheidung führt die kontinuierliche Plasmaanregung zu einem diffusions- und strömungsbedingten Abfall der Konzentration von reaktiven Spezies mit steigendem Abstand zur Plasmaquelle. Dies führt insbesondere bei dreidimensionalen Objekten zu einer ungleichmäßigen Beschichtung. Deshalb wurde z.B. bei der plasmaunterstützten Abscheidung von Titan- und Siliziumoxidschichten zur Herstellung von Lichtleitern und optischen Filtern die Leistung gepulst zugeführt (Plasma Impulse Chemical Vapor Deposition - PICVD), um die Schwankungen der Schichtdicke zu reduzieren [Dol 95]. Parallel wurde die gepulste Plasmaanregung 1985 von Boswell et al. zur Erhöhung der Ätzselektivität SF_6 in Si-SiO₂-Systemen [Bos 85, 87] und später von Samukawa et al. zum selektiven Ätzen von Siliziumoxid auf Silizium mit CHF₃ eingesetzt [Sam 93, Sam 94] (vgl. Beispiel in Kapitel 2.3.3.).

Ein Vorteil der gepulsten gegenüber der kontinuierlichen Leistungszufuhr ist, daß bei gleicher mittlerer Leistung in der Puls-an-Phase mehr Energie in das Plasma eingekoppelt werden kann. So kann u.a. die Ionen- und Elektronenenergie-Verteilungsfunktion (EEDF) gezielt beeinflusst werden, was sich auch auf die anderen Spezies im Plasma auswirkt. Insbesondere kann man so die Konzentrationen der einzelnen Spezies zueinander beeinflussen (vgl. Kapitel 2.3.2.) und so je nach Prozeß die Abläufe im Plasma kontrollieren. So wird z.B. die Funktionalität einer abgeschiedenen Schicht verändert [Beh 99], die Depositionsrate erhöht [Ove 86] oder die Pulverbildung in der Gasphase unterdrückt, was zu einer besseren Schichtqualität führt [How 93, 94, Wat 88]. Die Gasphasenzusammensetzung und die Menge des detektierten Staubes („powder signal“) für den letzteren Fall ist in Abb. 2-8 dargestellt.

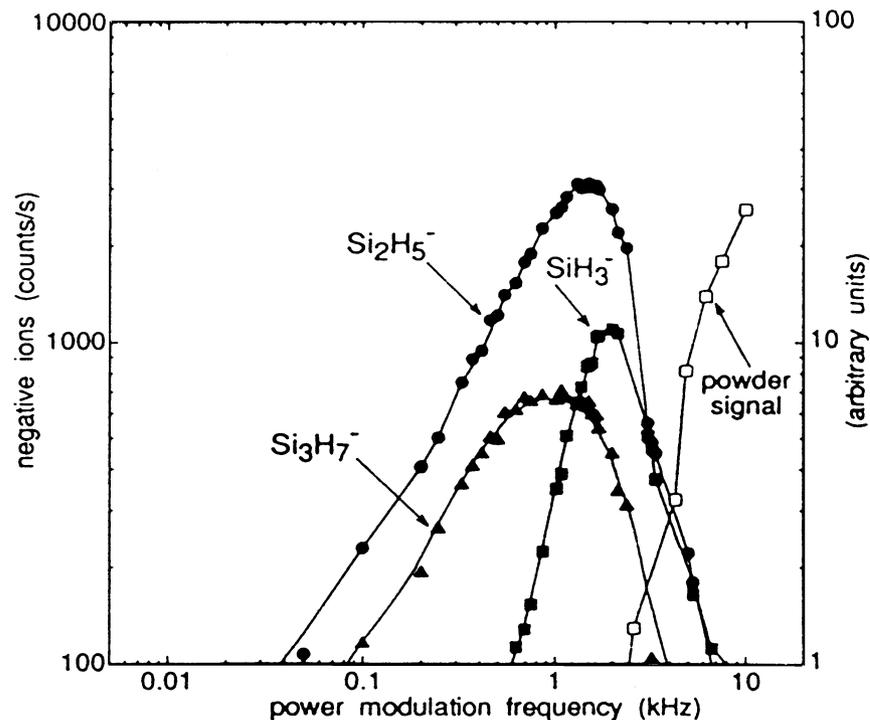


Abb. 2-8 Kluster- und Pulverbildung in Abhängigkeit von der Frequenz bei der Abscheidung von Silizium in einem HF-Silan Plasma ($P = 3,5 \text{ W}$, $\nu = 30 - 10000 \text{ Hz}$, $p = 10 \text{ Pa}$) [How 93].

Die gepulste Leistungszufuhr führt auch zu einer höheren Elektronentemperatur, je nach System nur in der Puls-an-Phase oder auch im zeitlichen Mittel (vgl. Kapitel 6.), und so zu einem höheren Plasmapotential (vgl. Gl. 2-13). Der dadurch erhöhte Ionenbeschuss des Substrates kann dann zu einer Veränderung der Schichtqualität führen.

Außerdem gibt es Prozesse, bei denen die einzelnen Reaktionen nur angestoßen werden müssen und dann eine gewisse Zeit von alleine ablaufen. In diesem Fall ist nur eine zyklische Energiezufuhr mit einer im Vergleich zum Dauerbetrieb niedrigeren mittleren Leistung notwendig. Ferner können sich bei bestimmten Prozessen durch Zeitenräume ohne Energieeinkopplung die Monomere gleichmäßiger im Beschichtungsbereich verteilen, ohne daß sie chemisch umgesetzt werden [Ker 91, Hem 92]. Beides führt im Vergleich zur ungepulsten Leistungszufuhr nicht nur zu einem geringeren Energieverbrauch und so zu einer geringeren thermischen Belastung der Probe, sondern auch zu einer höheren Homogenität der abgeschiedenen Schichten [Ker 91, Hem 92].

Allgemein kann man sagen, daß es Prozesse gibt, bei denen die Reaktionen bzw. die Bildung von Fragmenten durch die gepulste Leistungszufuhr beeinflusst werden können. Man hat sozusagen einen „zusätzlichen Knopf, an dem man drehen kann“. Aber nicht jeder Prozeß läßt sich durch das Pulsen der Leistungszufuhr verbessern. Oft gibt es nur ein kleines Parameterfenster, in dem der Prozeß verbessert werden kann [How 93, Sam 94, Wat 88]. Ein weiteres Problem ist, daß sich das Plasmaverhalten von der Zündphase zur Brennphase hin ändert. Da eine ausreichend schnelle Anpassung häufig nicht möglich ist, ist in der Regel keine optimale elektrische Abstimmung der Plasmaquelle möglich. Dies führt im Vergleich zum cw-Betrieb zu einer höheren mittleren reflektierten Leistung P_{ref} . Ferner ist die gepulste Leistungszufuhr aufgrund der höheren Spitzenleistung P_{Max} mit einem höheren apparative Aufwand verbunden. Bei rechteckförmiger Pulsform gilt:

$$P_{\text{Max}} = \frac{P - P_{\text{Min}} (1 - \alpha)}{\alpha} = \frac{P - P_{\text{Min}}}{\alpha} + P_{\text{Min}} \quad (2-24)$$

mit

α	Tastverhältnis (Verhältnis von Puls-an-Phase zur gesamten Pulsdauer)	[%]
P_{Min}	Minimalleistung in der Puls-aus Phase	[W]
P_{Max}	Maximalleistung in der Puls-an-Phase	[W]
P	mittlerer Leistung bzw. Leistung bei kontinuierlicher Leistungszufuhr	[W]

Bei einem Tastverhältnis α von 50% und einer Minimalleistung P_{Min} von 0 W muß die Maximalleistung P_{Max} im gepulsten Betrieb doppelt so hoch wie die Leistung P bei kontinuierlicher Leistungszufuhr sein. Bei kleineren Tastverhältnissen muß die Maximalleistung entsprechend höher

sein.

Auch wenn die Lebensdauern der einzelner Spezies bekannt sind, ist nur bei sehr wenigen Prozessen der Einfluß jeder einzelnen Spezies auf den Abscheideprozeß bekannt. Daher ist es in der Regel notwendig, jeden Prozeß einzeln zu untersuchen, um Aussagen darüber machen zu können, inwieweit sich das Abscheideverhalten durch die gepulste Leistungszufuhr verbessern läßt.

2.3.2. Prinzip der zeitmodulierten Leistungszufuhr

In Abb. 2-9 sind schematisch die Konzentrationenverläufe zweier Spezies mit unterschiedlichen Lebensdauer und die Leistung bei gepulster und un gepulster Leistungszufuhr über der Zeit skizziert. Bei kontinuierlicher Leistungszufuhr stellt sich zwischen den beiden Spezies ein Gleichgewichtszustand ein (linkes Diagramm). Moduliert man die Leistung z.B. rechteckförmig, dann wird bei gleichen Ausgangskonzentrationen in der Puls-an-Phase verstärkt die Spezies mit der niedrigeren Aktivierungsenergie gebildet (C_2). Bei ausreichender Pulslänge gehen dann beide Spezies in einen Sättigungsbereich über. Beim Abschalten (Puls-aus Phase) wird verstärkt die Spezies mit der kürzeren Lebensdauer (C_1) abgebaut. Insgesamt führt dies zu einer Erhöhung der zeitlich gemittelten Konzentration der Spezies C_2 mit der niedrigeren Aktivierungsenergie und der längeren Lebensdauer gegenüber der Spezies C_1 . So ist in diesem Beispiel durch die gepulste Leistungszufuhr eine Verschiebung von Reaktionsgleichgewichten möglich.

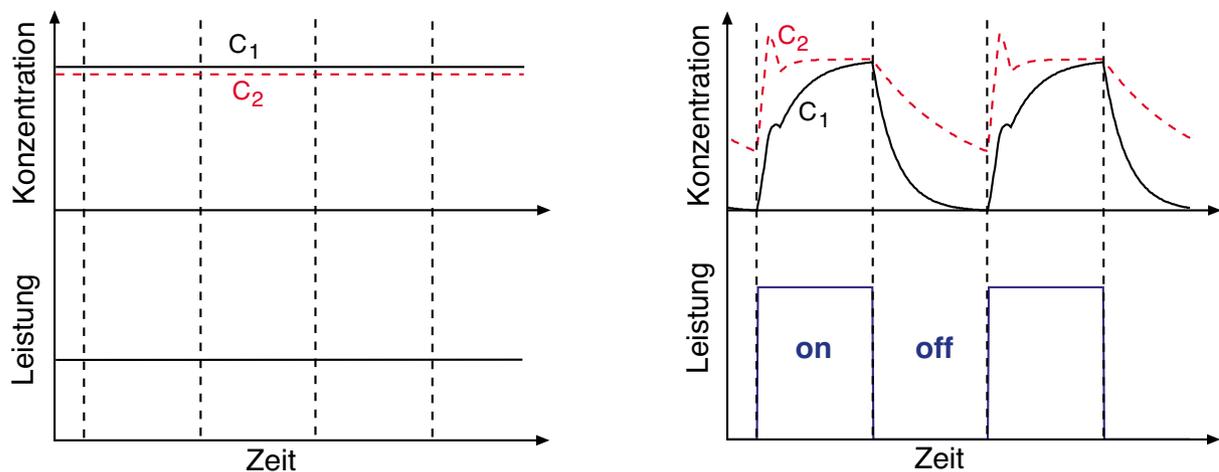


Abb. 2-9 Konzentration zweier Teilchenarten im Plasma bei kontinuierlicher und gepulster Leistungszufuhr: C_1 mit großer Aktivierungsenergie und geringer Lebensdauer und C_2 (gestrichelt) mit kleiner Aktivierungsenergie und hoher Lebensdauer.

Deshalb bietet sich die gepulste Leistungszufuhr insbesondere in Systemen mit langlebigen Spezies wie z.B. in Ar-O₂-Plasmen (vgl. Tabelle 2.1) an.

Element	Grundzustand	metastab. Zustand	Energie [eV]	Lebensdauer [s]
Argon	3_1S_0	$4s[3/2]_2^0 ({}^3P_2^0)$	11,55	60
		$4s[1/2]_0^0 ({}^3P_0^0)$	11,72	50
Sauerstoff (atomar)	2^3P_2	2^1D_1	2,25	> 100
		2^1D_2	1,96	150
		2^1S_0	4,19	0,7

Tab. 2.1 Typische Lebensdauern und Energien von metastabilen Zuständen bei Argon- und Sauerstoffatomen [Rad 85, Wie 66]

2.3.3. Beispiel: Selektives Ätzen von Siliziumoxid

Das Verschieben von Reaktionsgleichgewichten wurde von Samukawa et al. und Takahashi et al. zur Erhöhung der Selektivität beim Ätzen von Siliziumoxid auf Silizium mit CHF₃ eingesetzt (siehe Abb. 2-10) [Sam 93, Sam 94, Tak 93].

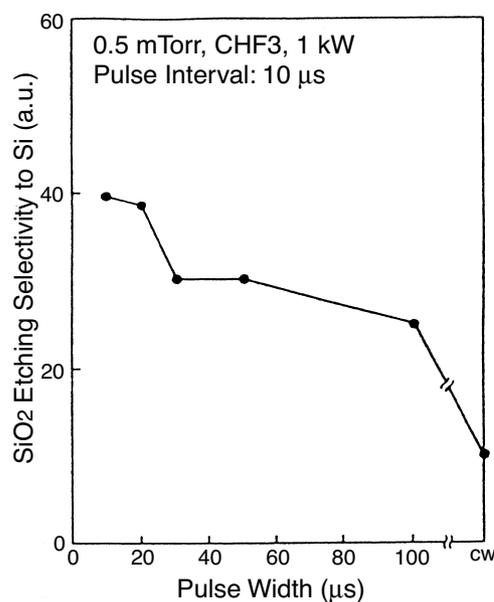


Abb. 2-10 Ätzselektivität von CHF₃ auf Silizium und Siliziumoxid in Abhängigkeit von der Pulslänge in einem ECR-Mikrowellenplasma ($P = 1 \text{ kW}$, $\nu = 9 - 50 \text{ kHz}$, $\alpha = 50 - 91\%$, $p = 66 \text{ Pa}$) [Sam 94]

Im CHF₃-Plasma entstehen sowohl CF₂-Radikale, die eine Passivierungsschicht bilden [Ago 87], als auch atomares Fluor, das für das Ätzen der Oberfläche verantwortlich ist, wobei die Aufwachsrate der Fluorkohlenstoffschicht auf dem Silizium höher ist als auf dem Siliziumoxid. Das Verhältnis der beiden Spezies zueinander ist idealerweise so, daß die Ätzrate auf dem Siliziumoxid größer als die Aufwachsrate der Kohlenwasserstoffschicht ist, so daß Siliziumoxid abgetragen wird. Gleichzeitig sollte die Aufwachsrate auf dem Silizium so groß wie möglich sein, damit durch das Fluor nur die Kohlenwasserstoffschicht und nicht das Silizium abgetragen wird. Aufgrund der höheren Lebensdauer von atomarem Fluor im Vergleich zu CF₂ im Plasma, kann durch Puls-aus-Phasen von mehr als 10 µs in einem ECR-Plasma („electron cyclotron“ Resonanz) das Verhältnis von F zu CF₂ erhöht werden. Ferner führt die Erhöhung der Elektronentemperatur zu einer verstärkten Abspaltung von Fluoratomen [Sam 93]. Bei kürzeren Puls-aus-Phasen kommt es entsprechend zu einer verstärkten Bildung von CF₂ [Tak 93]. Insgesamt nimmt so das Verhältnis von F zu CF₂ deutlich ab [Sam 93]. In Abb. 2-10 sieht man, daß durch eine passender Einstellung der Pulslänge die Ätzselektivität deutlich erhöht werden kann.

2.3.4. Modellansätze

Um Aussagen über die zeitlichen Veränderungen der einzelnen Teilchensorten im Plasma machen zu können, hat Lieberman ein „Globales Plasma Modell“ aufgestellt [Lie 94], das er 1997 zusammen mit Lee auf den Fall der gepulsten Leistungszufuhr erweitert hat [Lie 97]. Unter der Annahme einer isotropen Verteilung aller relevanten Spezies im Plasma macht er eine räumliche Mittelung aller relevanten Teilchensorten über das Plasmavolumen. Unter Berücksichtigung der wichtigsten Entstehungs- und Verlustprozesse (Kontinuitätsgleichungen), der Energieerhaltung und der von außen zugeführten Leistung erhält er einen Satz von gekoppelten Differentialgleichungen, deren Lösung der zeitliche Verlauf der räumlich gemittelten Teilchendichten liefert. So können insbesondere die unterschiedlichen Zeitskalen der relevanten Plasmaparameter (z.B. Elektronentemperatur T_e und -dichte n_e) verdeutlicht werden.

Alternativ haben Dollet et al. zur Modellierung der Plasmapolymersation von Ammoniak (NH₃) und Silan (SiH₄) zur Abscheidung von SiN-Schichten ein vereinfachtes Plasmamodell unter Berücksichtigung der wichtigsten plasmachemischen Reaktionen (ein zweidimensionales Modell für den Massetransport und die Hydrodynamik und ein eindimensionales elektrisches Modell [Dol 95]) verwendeten. Da schon viele Reaktionskoeffizienten bekannt waren, konnte durch das Ab-

schätzen der anderen Koeffizienten und eine Vereinfachung der Oberflächenreaktionen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden. Ein ähnliches Modell aufgrund von Transferfunktionen konnten Kiss und Sawin für die Plasmapolymerisation von CF_4 aufstellen [Kis 92]. Die fehlenden Ratenkoeffizienten konnten mittels in-situ Messungen (Aktinometrie) bei gepulster Leistungszufuhr ($\nu = 10 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$) bestimmt werden. In beiden Fällen war eine Modellierung möglich, weil nur Reaktionen berücksichtigt werden brauchten, deren Reaktionskoeffizienten bekannt sind bzw. auf Basis anderer Koeffizienten abgeschätzt werden können. Sind diese Koeffizienten wie z.B. bei der Plasmapolymerisation von HMDSO in einem Sauerstoffplasma nicht bekannt, besteht nur die Möglichkeit, ein mikroskopisches Modell aufgrund von Plausibilitätsüberlegungen aufzustellen.

3. Instrumentierung

3.1. Beschichtungsanlage

Die von K.-P. Ningel aufgebaute Plasmapolymersationsanlage zur Abscheidung quarzähnlicher Schichten (Abb. 3-1) ist im Rahmen dieser Arbeit erweitert worden. Dafür wurden mehrere in-situ-Diagnostiken zur Prozeßüberwachung implementiert und die vorhandene Prozeßsteuerung angepaßt. Ferner wurde die Leistung des Pumpsystem und der Mikrowellenquelle vergrößert.

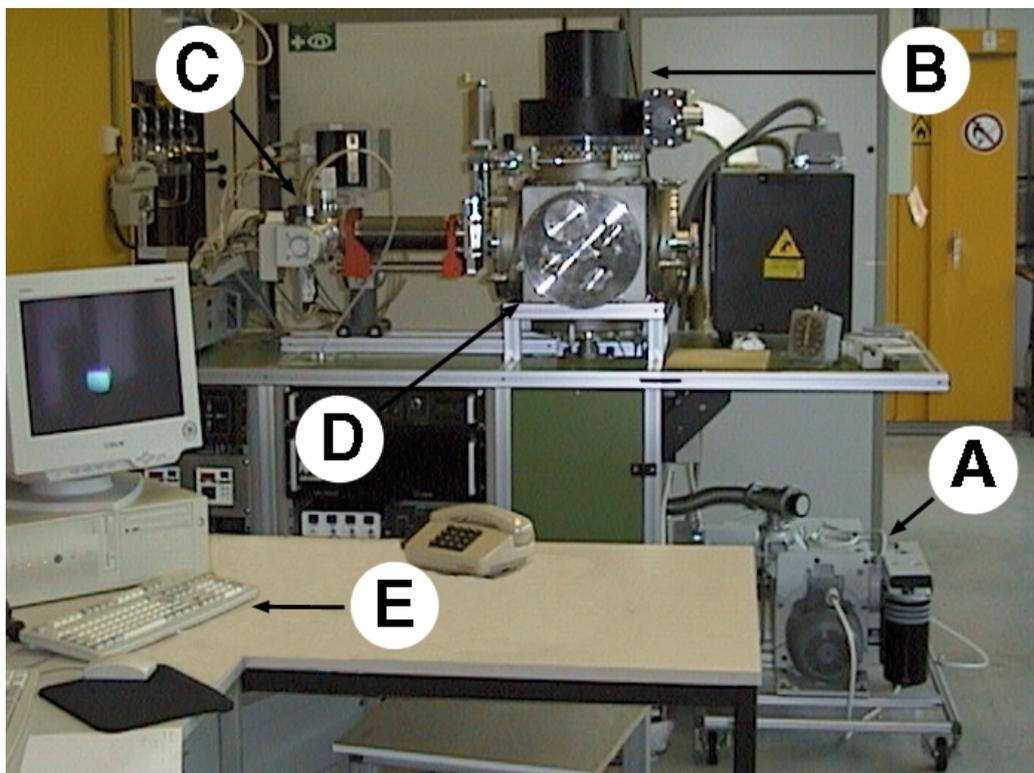


Abb. 3-1 Foto der Plasmapolymersationsanlage mit Pumpsystem (A), Mikrowellenquelle (B), Plasmaprozessmonitor (C), Rezipient (D) und Steuerrechner (E)

3.1.1. Vakuumkammer

Das Kernstück der Vakuumkammer, ein Doppelkreuzstück mit sechs Flanschen der Nennweite 250 ISO-K und Flanschabständen von jeweils 400 mm, ist in Abb. 3-2 dargestellt. Das Gesamtvolumen samt Zuleitungen beträgt etwa $0,1 \text{ m}^3$. Auf diesem Kreuzstück ist die Plasmaquelle SLAN1

[Wer 96] oberhalb eines Gitters mit 33% Transparenz angeflanscht.

Über die seitlichen Flanschen können die verschiedenen in-situ Plasmadiagnostiken wie Gasanalytik, Schichtdicken- und Temperaturmessungen (vgl. Kap. 3.2.) etc. angeflanscht werden.

Durch eine Bohrung im unteren Flansch wird der Rezipient mittels eines zweistufigen Pumpsystems, bestehend aus einer 65 m³/h Drehschieberpumpe und einem 500 m³/h Roots-Gebläse, evakuiert. Die Steuerung der Massenflüsse der Trägergase Sauerstoff und Argon (F_{O_2} und F_{Ar}) erfolgt über Masseflußregler der Fa. MKS (Multi Gas Controller 147) [MKS 90]. Die Regelung des Druckes bzw. der Saugleistung erfolgt mittels eines regelbaren Ventils vor der Hauptpumpe.

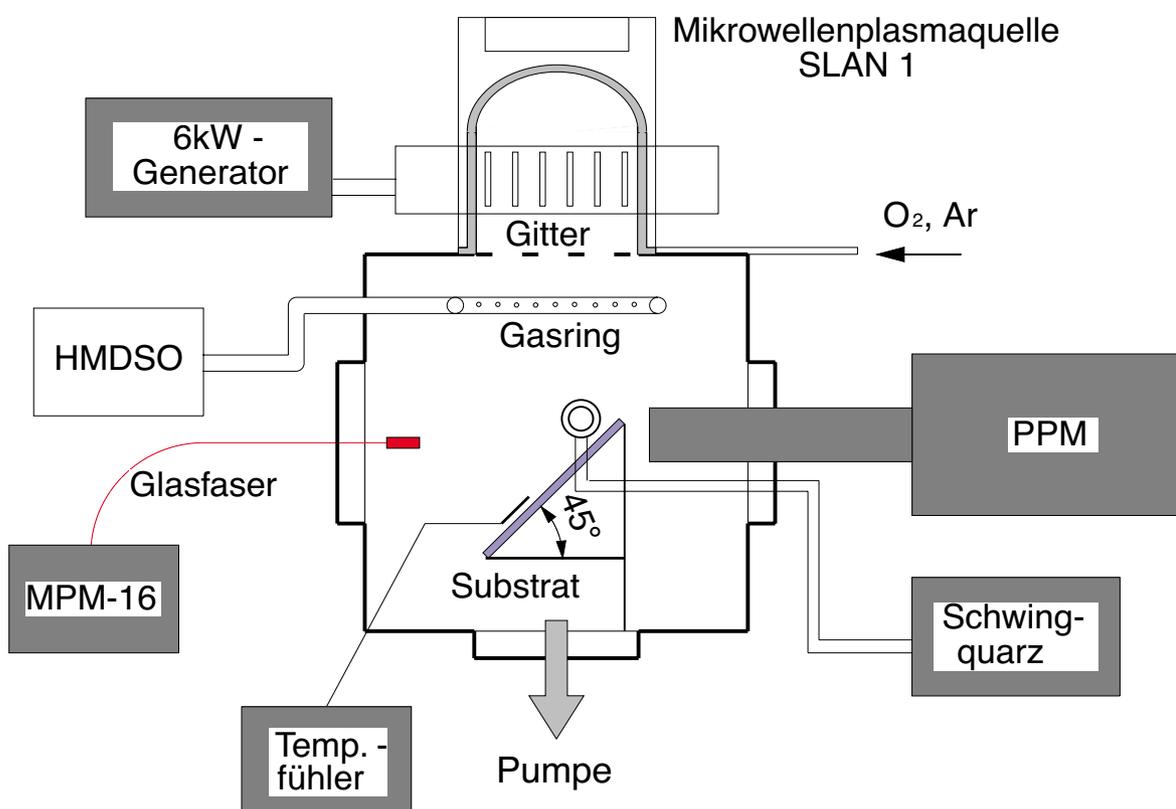


Abb. 3-2 Schematischer Aufbau der Plasmapolymersationsanlage mit Mikrowellenquelle (links oben und mitte oben), Rezipient (mitte), Plasmaprozessmonitor (PPM: rechts) und weiteren in-situ Diagnostiken (MPM-16, Temp.-Fühler und Schwingquarz: unten)

Der Bereich der Plasmaerzeugung wird durch ein Gitter vom eigentlichen Beschichtungsbereich getrennt („remote“-Anordnung, vgl. Kapitel 2.2.6.). Das Monomer Hexamethyldisiloxan (HMD-SO) wird unterhalb dieses Gitters durch einen Gasring eingelassen. Die Monomerflußregelung er-

folgt mittels eines präzisen Nadelventils per Hand. Durch Heizen des Vorratsbehälter auf 30 °C entsteht ein Dampfdruck von 100 hPa, der bei Monomerflüssen unterhalb von 50 sccm konstant bleibt. Des weiteren wird die gesamte Zuleitung außerhalb der Kammer geheizt, um eine Kondensation des Monomers zu verhindern.

3.1.2. Plasmagenerierung

Zur Erzeugung des Plasmas wird die Plasmaquelle SLAN1 (slotted antenna radiator), eine Eigenentwicklung des *fmt*, in der Downstream-Version verwendet. Das Mikrowellenfeld wird im Magnetron eines pulsabaren ($\nu = 1 \text{ Hz bis } 100 \text{ kHz}$) Mikrowellengenerators der Fa. Sairem mit einer Ausgangsleistung von 0,6 bis 6 kW erzeugt [Sai 95] und über R26-Rechteckhohlleiter zur Plasmaquelle geleitet. Die Einkopplung in bzw. Impedanzanpassung an die SLAN1 erfolgt über eine Antenne und einen Kurzschlußschieber, indem auf minimale reflektierte Leistung abgestimmt wird (siehe Abb. 3-3). Die von der Quelle reflektierte Leistung wird von einem im Magnetron integrierten wassergekühlten Zirkulator absorbiert, in dem die reflektierten Leistung über eine Diode gemessen wird.

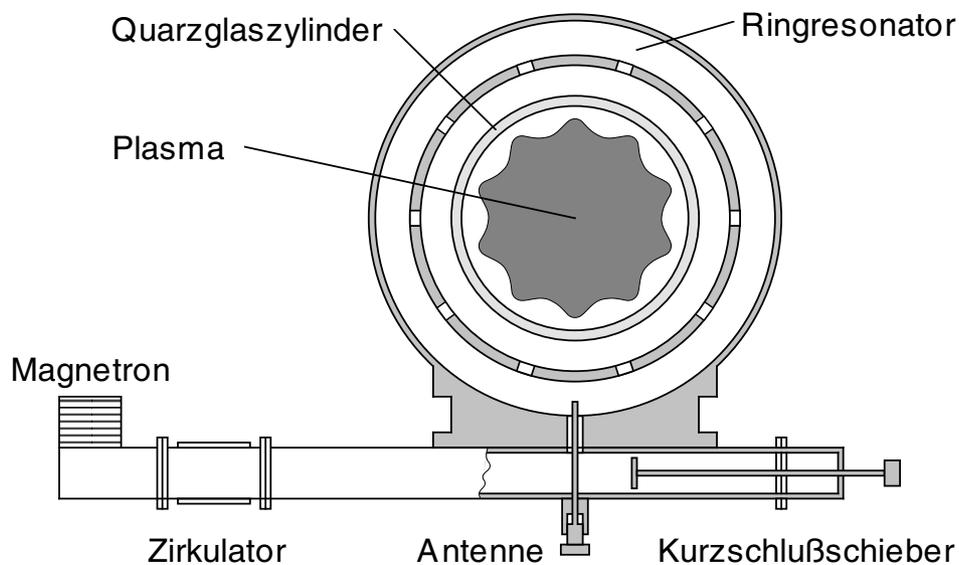


Abb. 3-3 Querschnitt durch die Mikrowellenplasmaquelle SLAN1

Die Plasmaquelle SLAN1 arbeitet nach dem Prinzip der Schlitzantenne [Wer 96]. Sie besteht aus einem kreisförmig gebogenen R26-Rechteckhohlleiter als Ringresonator, dessen mittlerer Umfang fünf Wellenzüge lang ist. Durch das Unterbrechen der maximalen Wandströme mit zehn

äquidistanten Schlitzen auf der Innenseite des Resonators wird das Mikrowellenfeld in das Innere des Ringresonators in eine Quarzglocke abgestrahlt. Das entstehende Plasma zeichnet sich durch seine azimuthal homogene Verteilung und hohe Plasmadichte von über 10^{12} cm^{-3} aus; der Ionisationsgrad liegt bei bis zu einigen Prozent [Wer 94]. Der Arbeitsbereich der Plasmaquelle erstreckt sich über einen Druckbereich von 1 Pa bis über 10 hPa.

Die Plasmaquelle samt Quarzglocke befindet sich auf einem ISO-K-DN 250 Vakuumflansch mit integrierter Trägergaszuführung. Das Gas wird über 10 Düsen unter einem Winkel von 45° gegenüber der Achse der Plasmaquelle ringförmig in die Quarzglocke eingelassen. Oberhalb des Ringresonators befindet sich der Lüftungsring zur Kühlung.

3.1.3. Prozeßsteuerung

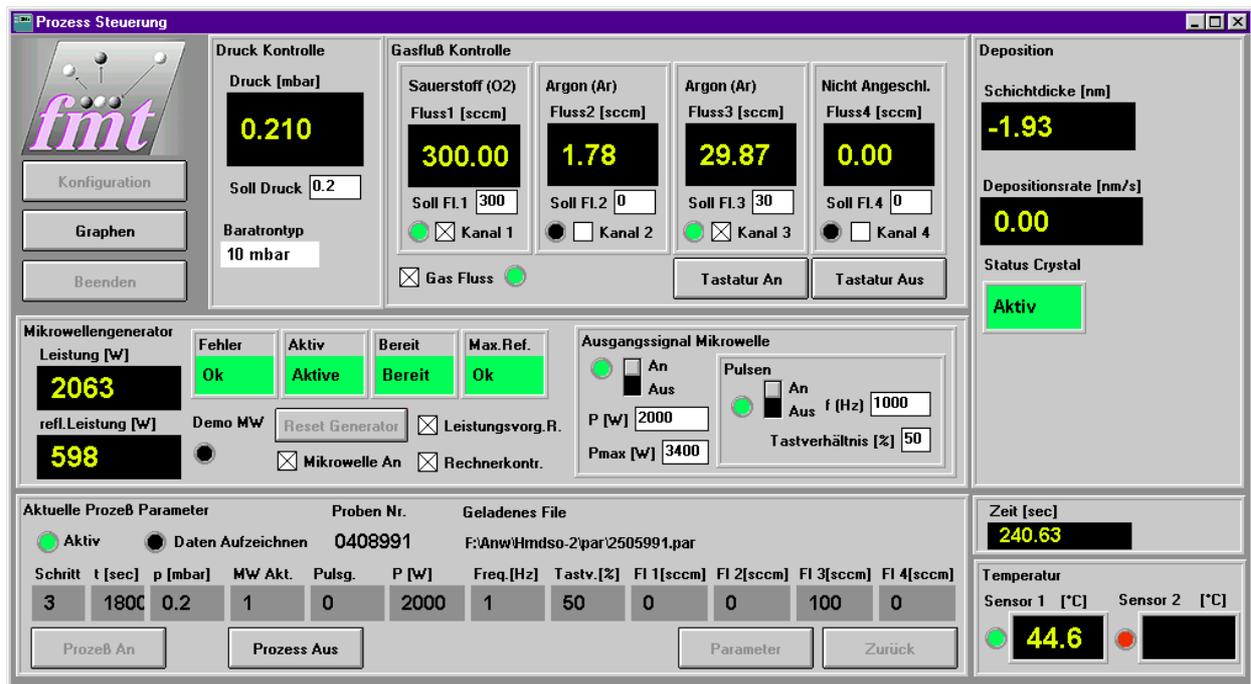


Abb. 3-4 Screenshot von der Benutzeroberfläche mit Soll- und Ist-Werten des Druckes, der Gasflüsse (oben) und der Mikrowellenleistung (mitte) und der Angabe der aktuellen Prozeßparameter (unten), Schichtdicke (oben rechts) und der Temperatur (unten rechts)

Zur Automatisierung und zur Überwachung der Beschichtungsprozesse erfolgt die Druck- und Gasflußregelung der Trägergase Argon und Sauerstoff und die Steuerung des Mikrowellengene-

rators computerunterstützt [Emm 97]. Dabei kann der Benutzer die Parameter sowohl online über eine graphische Benutzeroberfläche (vgl. Abb. 3-4) als auch über einen vorher definierten Ablaufplan, in dem die Parameter der einzelnen Prozeßschritte und ihre zeitliche Abfolge vorgegeben werden, einstellen. Während des Ablaufs ist es jederzeit möglich, die einzelnen Parameter auch online zu ändern, nur die zeitliche Abfolge der einzelnen Prozeßschritte muß erhalten bleiben.

Die Programmierung des Steuerprogrammes samt Benutzeroberfläche erfolgte in der Programmiersprache Testpoint. Das „Herzstück“ ist das Modul „Timer MKS“, das alle 2,5 Sekunden durchlaufen wird. Dabei erfolgt die Ausgabe und Kontrolle der Ist-Werte und die Aufnahme und Abspeicherung der Meßwerte auf Festplatte, um den Datenverlust bei einem möglichem Absturz des Rechners zu minimieren. Die Dateneingabe und -ausgabe erfolgt über den COM-Port und eine DAS 1801A0 PC-Einsteckkarte (ISA-Bus) der Fa. Keithley [Kei 94], auf der das Signal für die gepulste Leistungszufuhr mit einer Samplingrate von über 100 kHz erzeugt wird. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit weiterer digitaler und analoger Ein- und Ausgänge.

Für den Betrieb müssen folgende Parameter vorgegeben werden:

- die Trägergasflüsse F_{O_2} und F_{Ar} (Argon und Sauerstoff),
- der Druck p oberhalb des Drosselventils,
- die mittlere eingestrahlte Mikrowellenleistung P ,
- die Frequenz ν und das Tastverhältnis α ,

deren Ist-Werte während des Betriebes abgespeichert werden¹. Zusätzlich werden weitere Meßwerte (Schwingquarz D_m und Temperatur T) und die zeitaufgelösten Scans ($\Delta t < 100 \mu s$) der eingestrahnten und reflektierten Mikrowellenleistung P und P_{ref} abgespeichert. Die Daten der massenspektroskopischen und der optischen in-situ Messung werden jeweils separat abgespeichert.

Weitere Details zur Hard- und Software können den Studienarbeiten von Michael Emme und Ralf Slaby entnommen werden [Emm 97, Sla 99].

1. Bis auf die Frequenz ν und das Tastverhältnis α , bei dem nur die Soll-Werte abgespeichert werden.

3.2. In-situ Messungen

Zur Modellierung der Abläufe im Plasma ist es notwendig, die Prozesse zu beobachten, die zur Schichtbildung führen. Dafür wurden im Verlauf der Arbeit mehrere in-situ Diagnostiken implementiert, die eine Messung der Depositionsrates (D bzw. D_m), der Temperatur T und der Gasphasenzusammensetzung in Substratnähe ermöglichen. Die letztgenannte Untersuchung ist vor allem für das Verständnis der mikroskopischen Abläufe wichtig, wohingegen sich die anderen Verfahren vor allem auf makroskopische Größen beziehen. Da diese mit einem relativ geringeren apparativem Aufwand verbunden sind, eignen sie sich eher für eine mögliche Prozeßüberwachung als ein Massenspektrometer.

Für die Temperaturmessung wird ein Thermopaarmessfühler auf dem oder in der Nähe des Substrates befestigt, dessen Meßdaten von dem Steuerprogramm für die Beschichtungsanlage aufgezeichnet werden. Zur in-situ Bestimmung der Depositionsrates wird ein mechanisches (Schwingquarzsystem Inficon, Fa. Leybold) und ein optisches Meßsystem (MPM-16, Fa. PAS) eingesetzt, um eine kontinuierliche Bestimmung der Schichtdickenänderung während des Abscheidungsprozesses zu ermöglichen. Im Gegensatz zu Versuchsreihen mit anschließender ex-situ Bestimmung der Depositionsrates und der Möglichkeit zu weiteren ex-situ Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten können so „in-situ Versuchsreihen“ durchgeführt werden, ohne das Substrat zu wechseln. Dadurch entfällt das Belüften des Rezipienten und das Aus- und erneute Einschalten des Plasmas, was zu einer Reduzierung der Meßfehler bei Parameterstudien führt. Ferner können bei unterschiedlichen Parametern Schichten mit gleicher Dicke hergestellt werden, was die Vergleichbarkeit der abgeschiedenen Schichten bei den anschließenden ex-situ Untersuchungen (FTIR, REM, Schichtqualität, u.a.) erhöht. Außerdem werden so Veränderungen in der Depositionsrates oder der Temperatur aufgrund von Fehlern in der Prozeßführung online detektiert, so daß ein schnelles Eingreifen möglich ist. Dies ist insbesondere für eine mögliche Prozeßüberwachung im industriellen Einsatz wichtig.

3.2.1. Optische Schichtdickenmessung (MPM-16)

Bei diesem optischen Meßsystem zur Bestimmung der in-situ Schichtdickenänderung wird das Licht der Plasmaquelle, das an den Grenzflächen Schicht-Vakuum und Schicht-Substrat reflektiert wird, mittels einer Lochblende auf eine Glasfaser abgebildet. Mit den verwendeten Blenden mit

0,8 bis 2,0 mm Durchmesser und einem Abbildungsverhältnis von 1 : 20 wird ein 0,9 bis 3,1 cm² großer Ausschnitt der Substratoberfläche, dessen Mittelpunkt sich etwa 7 cm unterhalb des Gasrings befindet, auf die Glasfaser abgebildet (Abb. 3-2). Mit einem Photomultiplier mit Interferenzfilter wird das Licht bei einer festen Wellenlänge (310 bzw. 410 nm) detektiert.

In Abhängigkeit von der Schichtdicke d kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Für den Gangunterschied ϕ_{Ex} zwischen zwei Extrema gilt in erster Näherung:

$$\phi_{Ex} = 2d \cdot \sqrt{n^2 - (\sin\beta)^2} \quad (3-1)$$

mit

n Realteil des Brechungsindex der aufwachsenden Schicht und

β Einfallswinkel.

Bei einem Gangunterschied von einer halben Wellenlänge, d.h. dem Abstand zweier benachbarter Extrema, gilt für die Schichtdickenänderung d_{Ex} :

$$d_{Ex} = \frac{0,25 \lambda}{\sqrt{n^2 - (\sin\alpha)^2}} \quad (3-2)$$

Für typische Werte (z.B. $\lambda = 305$ nm, $n = 1,42$ und $\beta = 46^\circ$) ergibt sich d_{Ex} zu 62,3 nm. Unter Berücksichtigung der Fehler der Wellenlänge, der halben Breite der Interferenzfilter von 2,5 nm, des Brechungsindex von 0,03 aus Vergleich mit anderen Messungen z.B. von Benissad et al. [Ben 99] und dem geschätzten Fehler für den Einfallswinkel von 5° ergibt sich ein systematischer Fehler von 4,4%.

Die Auswertung des Interferenzmusters bedingt eine minimal zu bestimmende Schichtdickenänderung von 62,3 nm (eine Halbschwingung). Kommt es vor dem Durchlaufen zweier Extrema zu einer Änderung der Depositionsrate, z.B. aufgrund einer Veränderung der äußeren Parameter, so muß die Depositionsrate entweder aus der Veränderung der 1. Ableitung des Interferenzsignals oder durch Extrapolation des bisherigen Signals bestimmt wird. Dies führt in beiden Fällen zu einem deutlich höherem Meßfehler.

Die maximal auflösbare Schichtdicke wird zum einen durch die endliche Länge der Interferenzzüge begrenzt. Ferner nehmen mit zunehmender Schichtdicke die Unterschiede in der Phasendifferenz von Randbereichen des abgebildeten Bereichs zu, was den Anteil der interferierenden Wellenzüge am Gesamtsignal reduziert. Die Signalmodulation nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab. Bei einer Halbwertsbreite der Linien bei $\lambda = 310$ und $\lambda = 410$ nm von jeweils 5 nm ergibt sich eine maximal auflösbare Schichtdicke von etwa 7,5 bzw. 10 μm . Dies ist für die Anwendungen im Rahmen dieser Arbeit ausreichend, da die typischen Schichtdicken mit 0,1 bis 3 μm deutlich darunter liegen.

3.2.2. Schwingquarzmessung

Zusätzlich zur optischen in-situ Schichtdickenmessung wird das Schichtwachstum mit einem mechanischem Inficon-Schwingquarzsystem (Fa. Leybold) gemessen. Es mißt die Änderung der Resonanzfrequenz ν_r eines Schwingquarzes, einer piezoelektrischen Quarzscheibe, im Beschichtungsraum. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\nu_r$ ist dabei proportional zur Massenzunahme Δm der Quarzscheibe [Sla 99].

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta \nu_r}{\nu_r} \quad (3-3)$$

Bei konstanter Dichte ρ und konstanter Fläche A des abgeschiedenen Filmes gilt:

$$\Delta \nu_r = \frac{\Delta m \cdot \nu_r}{m} = \frac{d \cdot \rho \cdot A \cdot \nu_r}{m} \quad (3-4)$$

mit

$$\Delta m = d \cdot \rho \cdot A \quad (3-5)$$

In erster Näherung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Veränderung der Resonanzfrequenz $\Delta\nu$ und der Schichtdicke d mit $(\rho \cdot A \cdot \nu)/m$ als Proportionalitätsfaktor. Bei einer Resonanzfrequenz von 6 MHz verringert sich z.B. beim Aufwachsen einer 0,1 nm dicken Aluminiumschicht die Resonanzfrequenz um 2,27 Hz. Dies bewirkt einen sehr kleinen systematischen Meßfehler unterhalb von 0,5%, der sich auf die Bestimmung der Frequenzänderung beschränkt.

Erste Messungen mit einem waagrecht installierten Sensor führten zu vielen Ausfällen des Meß-

systems, wahrscheinlich durch vom Gitter herunterfallende Partikel. Daher wird das System in senkrechter Anordnung neben dem Substrat betrieben. Die Kalibrierung erfolgte über einen Vergleich mit Schichtdickenmessungen des MPM-16-Systems und optischen ex-situ Schichtdickenbestimmungen. Dabei zeigten sich in Abhängigkeit vom Druck und den Gasflüssen unterschiedliche Kalibrierungsfaktoren, so daß das Schwingquarzsystm nur für relative Schichtdickenmessungen eingesetzt wird. Dabei zeigte sich, daß der systematische Fehler deutlich unter den statistischen Schwankungen der einzelnen Meßpunkte liegt und daher im folgenden vernachlässigt werden kann.

3.2.3. Temperaturmessungen

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und Silizium ist wie die Kondensation von gasförmigen Teilchen auf der Oberfläche ein exothermer Prozeß, der zur Erwärmung der Substratoberfläche führt. Aufgrund der gleichzeitig auftretenden Wärmeverluste (Wärmestrahlung, -leitung und -konvektion) nähert sich die Temperatur exponentiell der Gleichgewichts- bzw. Endtemperatur an, die umso höher ist je mehr Stoff umgesetzt wird. Da diese Endtemperatur erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird, wird in der Praxis die Endtemperatur aus dem Temperaturverlauf extrapoliert. Dafür ist es notwendig, daß der Temperaturanstieg sich über den beobachteten Zeitraum um mindestens den Faktor 3 ($> e$) abschwächt.

Die Temperaturänderungen auf bzw. in der Nähe der Substratoberfläche wird mit einem stahlummantelten NiCr-Ni Thermopaar mit einem Vorverstärker (Eladigit 96*96 Regler) gemessen und zusammen mit den Prozeßparametern aufgezeichnet. Zur Kalibrierung wurden die Temperaturen in fast kochendem (96°C) und in kaltem Wasser (6°C) mit einem kalibrierten Temperaturmesser und einem Thermometer abgeglichen. Bei einer Ablesegenauigkeit des Thermometers von $0,5^{\circ}\text{C}$ und der des Vorverstärkers von $0,1^{\circ}\text{C}$ ergibt sich ein systematischer Meßfehler von $0,5^{\circ}\text{C}$ bzw. K.

Bei der Variation der Parameter während einer Schichtabscheidung ist mitunter eine relativ schnelle Veränderung der Parameter im Minutentakt erforderlich, um z.B. eine thermische Verformung des Substrates zu vermeiden. Verändert sich in einem solchen Fall der Temperaturverlauf nicht mehr ausreichend (siehe oben), dann kann die jeweilige Gleichgewichtstemperatur nicht mehr aus dem Temperaturverlauf extrapoliert werden. Dann können nur die jeweiligen Temperaturen kurz vor der Parameteränderung miteinander verglichen werden, was zu einem deutlich höheren Meßfehler führt.

3.2.4. Massenspektroskopie

Für die in-situ Messungen der Gasphasenzusammensetzung wird ein Plasmaprozeßmonitor PPM 421 der Fa. Balzers eingesetzt. Es handelt sich um ein differentiell gepumptes Massenspektrometer mit einem Energiefilter zwischen „cross beam“ Ionenquelle und Massenfilter (siehe Abb. 3-4). Es können so wahlweise Ionen oder nachionisierte Neutralteilchen massen- und energiewahlweise mit Energien von bis zu 500 eV und Atommassen bis zu 500 amu pro Elementarladung detektiert werden.

Die Messungen selbst erfolgen im Trend-Modus, in dem bei einer festen Ionenenergie die Intensitäten einzelner Massenlinien aufgezeichnet werden, oder im Scan-Modus, bei dem bei fester Energie ein Massebereich oder umgekehrt bei fester Masse ein Energiebereich abgerastert wird. Da nur im Trend-Modus die Meßdaten aufgezeichnet werden, wurden hauptsächlich Messungen in diesem Modus durchgeführt.

Der bewegliche Plasmamonitor befindet sich in einem Balg, der über ein Plattenventil mit dem Beschichtungsbereich verbunden ist. So kann der Plasmamonitor für Untersuchungen der Gasphase in den Beschichtungsbereich hineingefahren werden. Vor der Messung wird der Plasmaprozeßmonitor ausgeheizt und bei festem Argonfluß auf das maximale Energiesignal bei 40 amu eingestellt (vgl. Kapitel 10.2.1.). Für die anschließenden massenselektiven Messungen wird der Energiefilter auf den maximalen Energiewert eingestellt. Während der Messung kommt es unter anderem durch die Beschichtung der Ionenoptik zu einer Verschiebung des Maximums des Energiesignals, die einzelnen Intensitäten verändern sich bei konstanten Gasflüssen F . Dies begrenzt die Meßzeit bei $p = 50 \text{ Pa}$, $P = 2 \text{ kW}$, 100 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO auf wenige Minuten ($< 10 \text{ min.}$) und macht eine regelmäßige Reinigung der Ionenoptik notwendig (siehe Seite 50).

Zur Kompensation dieser Intensitätsschwankungen werden alle Messungen bei einem Mindestfluß von $10 \text{ sccm (cm}^3 \text{ Fluß / min. unter Standardbedingungen)}$ Argon durchgeführt. Das Argonsignal eignet sich gut zum Kalibrieren, da es praktisch zu keinen Reaktionen von Argonatomen mit anderen Teilchen in der Gasphase kommt. Die Ionisation von Argonatomen oder die Anlagerung von Wasserstoffatomen an Argonatome spielen nur eine untergeordnete Rolle. Weil das massenspektroskopische Argonsignal bei konstantem Druck proportional zum Argonpartialdruck ist, erhält man nach Division des unmodifizierten Signals bei 40 amu (I_{Ar}^*) durch den Argonfluß (F_{Ar}) das massenspektroskopische Signal, das einem sccm Argon entspricht ($I_{(1\text{sccm Ar})}$).

$$I_{(1\text{sccmAr})} = \frac{I_{\text{Ar}}^*}{F_{\text{Ar}}} \quad (3-6)$$

Analog hierzu kann man die anderen massenspektroskopischen Signale I_X^* kalibrieren und erhält ein Signal I_X , das ebenfalls proportional zum massenspektroskopischen Signal von einem sccm Argon ist.

$$I_X = I_X^* \div I_{(1\text{sccmAr})} = I_X^* \div \frac{I_{\text{Ar}}^*}{F_{\text{Ar}}} = \frac{I_X^*}{I_{\text{Ar}}^*} \cdot F_{\text{Ar}} \quad (3-7)$$

Damit ist die relative Konzentration der Masselinie bei X amu I_X proportional zu einem Massefluß und somit weitgehend unabhängig vom Druck p und vom Gesamtfluß F_G (vgl. Abb. 3-5b). Im folgenden wird daher von relativen Konzentrationen gesprochen.

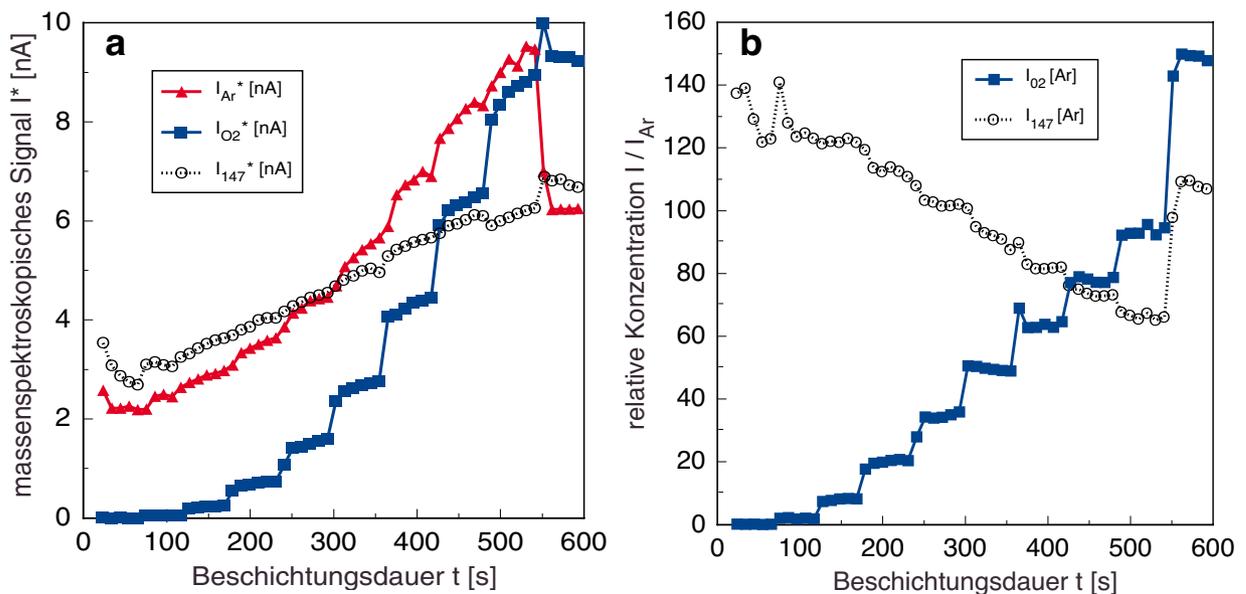


Abb. 3-5 Zeitliche Entwicklung der massenspektroskopische Signale bei 32 (O_2), 40 (Ar) und 147 amu (HMDSO-Fragment) vor (a) und nach (b) Kalibrierung auf das Argonsignal bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} ($P = 2 \text{ kW}$, cw, $p = 20 \text{ Pa}$, 100 sccm Ar, 0 - 210 sccm O_2 (Erhöhung alle 60 Sekunden) und 30 sccm HMDSO)

Die zeitliche Entwicklung der massenspektroskopischen Signale von Argon (I_{Ar}^*), Sauerstoff ($I_{\text{O}_2}^*$) und einem HMDSO-Fragment bei 147 amu (I_{147}^*) bei Erhöhung des Sauerstofffluß im Minutentakt ist in Abb. 3-5a vor bzw. in Abb. 3-5b nach der Kalibrierung auf das Argonsignal dargestellt. In der rechten Abb. sieht man nun im Gegensatz zur linken Abb., daß die relative

Konzentration der HMDSO-Fragmentes I_{147} mit steigenden Sauerstofffluß abfällt.

Zur Bestimmung der verschiedenen Spezies im Plasma werden diese mit einer Blende von 100 μm Durchmesser aus dem Plasma extrahiert (siehe Abb. 3-6, rechts). Beim Nachweis von ungeladenen Teilchen werden diese im Ionisationsraum durch Elektronenstoß senkrecht zur Flugbahn („cross beam“) ionisiert. Um zusätzliche Ionen aus dem Plasma zu unterdrücken, befindet sich der Ionisationsraum auf deutlich höherem Potential als die höchste zu erwartende Ionenenergie, typischerweise auf + 100 V. Mittels der elektrischen Linse FOC1 werden die geladenen Teilchen anschließend auf die Eintrittsblende des Energieanalysators, einen Zylinderspiegelanalysator, fokussiert. Im Energiefilter werden sie dann senkrecht zur Flugbahn abgelenkt, so daß nur Teilchen mit passender Energie bzw. Geschwindigkeit pro Masse die zweite Linse (FOC2) vor dem Quadrupolmassenfilter erreichen. Dort wird an den vier Elektroden eine Gleichspannung mit überlagerter Wechselspannung angelegt, damit nur Ionen mit passender Energie und Masse das Quadrupolfeld passieren können; Ionen anderer Masse führen derartige Oszillationen aus, daß sie die Austrittsblende nicht erreichen.

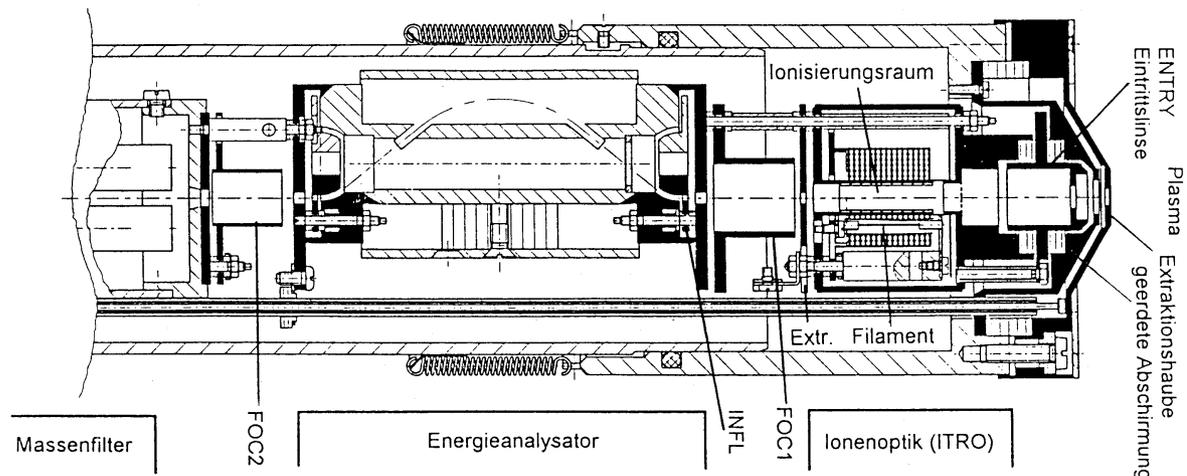


Abb. 3-6 Querschnitt durch die Eintrittsoptik eines PPM 421 mit Extraktionshaube, Eintrittslinse, Ionenoptik, Energie- und Massenfilter (von rechts nach links)

Die Detektion erfolgt über einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit einem linearen Verstärkungsbereich im Ionenzählbetrieb von 0,1 bis 10^6 Signalen pro Sekunde. Zusätzlich kann das Signal noch mit einem Elektrometerverstärker nachverstärkt werden, um das Signal zu Rausch-Verhältnis zu verbessern, was aber den linearen Bereich auf etwa 4 Größenordnungen reduziert [Balzers].

Da bei der Detektion einzelne Ereignisse gezählt werden bzw. über die Ladung integriert wird, ist der systematische Fehler proportional zur Wurzel der Zählrate. Bei typischen Integrationszeiten von 0,5 bis 2 Sekunden ergibt sich so ein systematischer Fehler von ca. 0,1%. Der Fehler aufgrund ungenauer Masseangaben bei einer typischen Halbwertsbreite der Linien von 0,6 amu liegt in der selben Größenordnung. Diese systematischen Fehler können gegenüber dem Hauptfehler durch die Kalibrierung auf die Massenlinie bei 40 amu (vgl. Gl. 3-7) vernachlässigt werden. Weil beide Signale (I_X und I_{Ar}) nicht zeitgleich aufgenommen werden, sondern dazwischen 0,5 bis 5 Sekunden liegen, setzt sich der relative Fehler aus den statistischen Schwankungen beider Signale zusammen, die beide im Prozentbereich liegen. Im Vergleich dazu können auch die Schwankungen des Argonflusses von unter 0,1 sccm vernachlässigt werden.

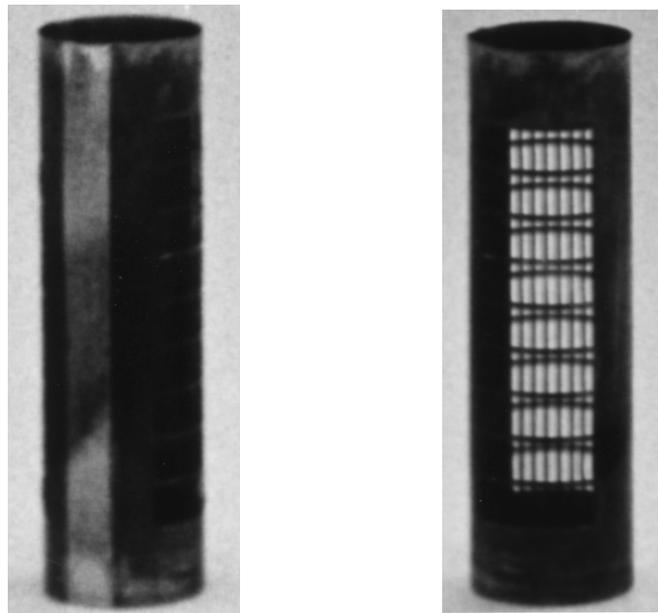


Abb. 3-7 Durch den Einsatz im beschichtendem Plasma verunreinigt Molybdängitter aus dem Ionisationsraum des Plasmaprozeßmonitors

Die Verunreinigungen der Ionenoptik und im Ionisationsraum durch die Schichtabscheidungen sind besonders gut auf dem sonst metallisch blanken Molybdängitter zu sehen, das die beiden Filamente vom Ionisationsraum trennt. In Abb. 3-7 sieht man die schwarze Schicht auf dem Molybdängitter. Da die gesamte Extraktionsoptik bis zur Linse FOC1 selbstjustierend (vgl. Abb. 3-6) ist, können diese Teile gereinigt und wieder zusammengebaut werden. Die Reinigung und der Einbau dahinter liegender Teile ist mangels Justagemöglichkeiten vor Ort nicht durchführbar. Das Molyb-

dängitter wird mit einem Scheuervlies vorgereinigt und danach in konzentrierter Salpetersäure (65%iger HNO_3) weitergereinigt. Die anderen Bauteile werden ebenfalls mit einem Vlies vorge-reinigt, wobei unzugängliche Stellen wie die Extraktionsblende mit verdünnter Flußsäure (ca. 5% HF) gereinigt werden. Danach werden sie in Isopropanol, Isopropanol p.a. (99,99%) und in deio-nisiertem Wasser für jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt.

3.2.5. Bias-Messungen

Normalerweise befindet sich das Substrat auf einem geerdeten Metallgestell im Plasma. Da die Substrate (Polycarbonat (PC) und niederdotierte Siliziumwafer) einen hohen spezifischen Wider-stand aufweisen, liegt ihre Oberfläche auf Floatingpotential, sie ist gegenüber dem Plasma negativ aufgeladen (vgl. Kapitel 2.1.). Alternativ wurde eine Halterung für $100 * 100 \text{ mm}^2$ große Edel-stahlplatten konstruiert, die gegenüber der Masse des Rezipienten isoliert ist. Mit Hilfe einer ex-ternen Spannungsquelle kann das Potential der Edelstahlplatte gegenüber dem Rezipienten im Bereich von $\pm 120 \text{ V}$ variiert werden.

3.3. Ex-situ Charakterisierung

Um die Auswirkungen der variierten Parameter auf die abgeschiedene Schicht bewerten zu kön-nen, werden nach dem Beschichtungsprozeß noch außerhalb der Plasmapolymersationsanlage (ex-situ) mehrere Untersuchungen durchgeführt. Für die Untersuchung der makroskopischen Ho-mogenität werden ortsaufgelöste Schichtdickenmessungen und Kratztests durchgeführt. Um auch Aussagen über die Schichtbildung selbst machen zu können, ist zusätzlich eine Untersuchung der mikroskopischen Homogenität bzw. Oberflächenrauigkeit mittels Rasterelektronen- und Raster-kraftmikroskopie notwendig. Ferner wird die Schichtzusammensetzung per XPS bzw. die Bin-dungsverhältnisse in der Schicht mittels FTIR-Spektroskopie gemessen, um die Auswirkungen einer veränderten Gasphasenzusammensetzung zu untersuchen.

3.3.1. Optische Schichtdickenmessung

Für die optische ex-situ Bestimmung der Schichtdicke d wird das FTP 500-System („film thick-ness probe“) der Fa. Sentech eingesetzt. Es besteht aus einem Auflichtmikroskop mit integriertem Lichtleiter und einem Gittermonochromator mit nachgeschalteter Photodiodenzeile. Die Interfe-

renz des an der Probenoberfläche und des an der Substratoberfläche reflektierten Lichts führt in Abhängigkeit von der Wellenlänge (400 bis 800 nm) zu einem charakteristischen Verlauf von Minima und Maxima. Bei bekannten Brechungsindizes kann aus der Phasenlage und der Periodizität des Interferenzmusters die Schichtdicke berechnet werden.

Der Vorteil dieses Verfahrens beruht auf seiner Einfachheit. Die Proben können direkt nach der Beschichtung ohne Vorbehandlung untersucht werden. Allerdings müssen die Proben hinreichend transparent sein.

Die für die Kalibrierung notwendigen optischen Konstanten (Chauchy-Koeffizienten) für die verwendeten Substrate (Silizium, Edelstahl und Polycarbonat) können in der Bedienungsanleitung nachgelesen werden [Sentech]. Für die abgeschiedenen siliziumoxidartigen Schichten ergaben Ellipsometermessungen und Referenzmessungen mit einem mechanischen Schichtdickengerät (siehe nächstes Unterkapitel) einen Brechungsindex von 1,42, was nah am Brechungsindex von Silizium(di)oxid von 1,45 liegt [Nin 98]. Messungen von Benissad et al. an Schichten, die in einem HMDSO-O₂-Plasma abgeschiedenen wurden, ergaben einen Wert von 1,45 [Ben 99].

Der effektiv verwendete Wellenlängenbereich wird an ca. 20 Stellen abgetastet, was einem Fehler von 2,5% entspricht. Zusätzlich liegt der Maximalfehler der einzelnen Brechungsindizes bei ca. 2%. Zusammen ergibt das einen systematischen Fehler von ca. 3,2%.

3.3.2. Mechanische Schichtdickenmessung

Zur Überprüfung der optischen ex-situ Schichtdickenmessungen werden exemplarisch auch Schichtdickenmessungen mit einem mechanischen Schichtdickenmeßgerät (Profilometer Dektak II) der Fa. Sloan durchgeführt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wird vor der Beschichtung ein Teil der Probe mit einem Klebestreifen abgeklebt. Nach Entfernung des Klebestreifens ergibt sich so eine Kante mit der Schichtdicke als Höhenunterschied. Zur Messung wird die Oberfläche mit einer sehr feinen Spitze (12,5 µm Durchmesser) abgefahren und das Höhenprofil ermittelt. Weist das Substrat eine deutlich höhere Härte als die Schicht auf, was z.B. bei Edelstahl oder Si-Wafern der Fall ist, kann diese Kante auch durch Ritzen der Schichtoberfläche mit einem Glasschneider erzeugt werden.

3.3.3. Mechanische Schichtcharakterisierung

Die Untersuchung der Schichthärte erfolgt qualitativ, indem die Schichtoberfläche mit einem Scheuervlies oder mit Schleifpapier zerkratzt wird. Anschließend wird die Anzahl der Kratzer auf verschiedenen Proben miteinander verglichen. Die Untersuchung der Schichthärte über das Messen der Ritzbreite eines Glasschneiders, der mit variablen Anpreßdruck über die Schichten bewegt wird, erwiesen sich als problematisch. Entweder wird die Oberfläche nicht beschädigt, oder die Ritzbreite läßt nur Rückschlüsse auf das Substratmaterial zu. Auch eine Variation des Anpreßdruckes und anschließende Untersuchungen, ob die Schicht beschädigt wurde, liefern keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Zusätzlich erfolgt die Untersuchung der Schichthaftung mittels Klebeband-Test oder Ultraschallbad. Beim Klebeband-Test wird ein Klebestreifen (TESA-Film) auf die Schicht gedrückt, abgezogen und anschließend beurteilt, ob sich der Film ablöst. Im Ultraschallbad in Isopropanol wird untersucht, ob sich der Film nach einer festen Zeit (typischerweise 1 - 15 min) vom Untergrund ablöst. Beide Tests liefern nur eine sehr grobe Einteilung, entweder geht der Film ab oder nicht. Eine Feineinteilung über die Anzahl der Klebebandtests oder der Zeit im Ultraschallbad, nachdem sich der Film ablöst, liefert keine reproduzierbaren Ergebnisse.

3.3.4. Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie

Die Auflösung eines optischen Systems wird neben anderen Parametern von der verwendeten Wellenlänge limitiert, die reziprok zur Auflösung ist. Dies führte unter anderem zur Entwicklung von Rasterelektronenmikroskopen (REM), bei denen die Probe nicht mit einem Lichtstrahl (sichtbares Licht: 400 - 800 nm), sondern mit einem Elektronenstrahl ausgerastert wird. Alternativ kann diese Abrasterung auch mit einer sehr feinen Meßspitze erfolgen, was bei einem Rasterkraftmikroskop (RKM) praktiziert wird.

Für ersteres wurde ein Stereoscan REM der Fa. Cambridge [Ste 84] eingesetzt. Die Messungen erfolgen unter einem Winkel von 45° gegenüber der Senkrechten, um die Empfindlichkeit für Topologieeffekte zu erhöhen. Bei einer Auflösung von ca. 14.000 kann so ein 8 mal $5 \mu\text{m}^2$ großer Bereich bei einer Ortsauflösung von 10 nm abgerastert werden.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche mit einer feinen mechanischen Spitze (typi-

scherweise einige 10 nm Durchmesser) abgerastert. In Abhängigkeit von den physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe entsteht ein Abbild der Probe, bzw. ihrer Oberfläche. Der große Vorteil dieser Methode ist, daß eine Auflösung im Nanometerbereich ohne Probenpräparation oder aufwendiges Evakuieren des Probenraums möglich ist (vgl. Abb. 3-8).

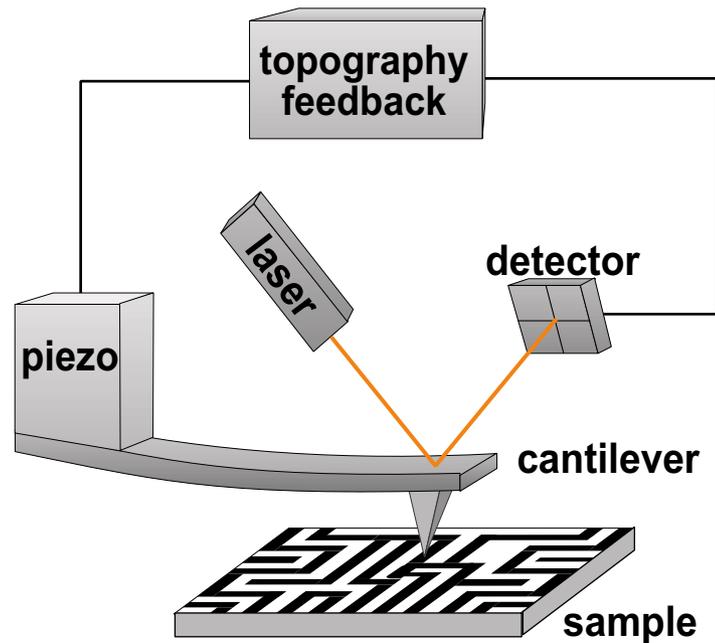


Abb. 3-8 Meßaufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Hebelarm, Laser, vier-Sektoren-Detektor und Steuereinheit

Der Meßkopf besteht aus einem relativ großen Hebelarm mit der Spitze. Sie wird so weit an die Oberfläche angenähert, bis sie sich im anziehenden Teil des Lennard-Jones-Potentials $V(r)$ befindet.

$$V(r) \sim \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (3-8)$$

wobei r_0 für den Atom- bzw. Moleküldurchmesser steht (typischerweise einige 100 pm). Der erste Term (r^{-12}) beschreibt die repulsiven Kräfte, die beim mechanischen Kontakt ($r < r_0$) eine Rolle spielen und bei größeren Abständen von der anziehenden Van der Waals Kraft (r^{-6}) dominiert werden. Letztere beruht auf den gegenseitig induzierten Dipolmomenten. Elektromagnetische Kräfte werden hierbei vernachlässigt. Bei der Abrasterung der Oberfläche wird der Abstand zur Oberfläche so nachgeregelt, daß die Kraft konstant ist, mit der die Meßspitze zur Oberfläche gezogen wird. Die dabei entstehende Auslenkung, bzw. Verbiegung des Hebelarms wird mittels eines vom

Hebelarm reflektierten Laserstrahls und eines vier-Sektoren-Feldes detektiert (vgl. Abb. 3-8).

Die laterale Auflösung wird aufgrund der Wechselwirkungen mit der Oberfläche hauptsächlich vom Spitzenradius bestimmt. Das abgerasterte Bild entspricht somit einer Faltung der Sondengeometrie mit der Probengeometrie. Die am Lehrstuhl für Elektronik von Prof. L.J. Balk durchgeführten Messungen wurden im Kontaktmodus mit einem EXPLORER-System durchgeführt. Dabei wurden Meßspitzen mit einem Durchmesser von 20 bis 40 nm verwendet, die eine Höhenauflösung von etwa 0,1 nm ermöglichen. Bei den 10 mal 10 μm^2 großen abgerasterten Flächen ergibt sich bei Schrittweite von 33 nm so eine Ortsauflösung in x-y-Richtung von 19 bis 26 nm.

3.3.5. Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der molekülcharakteristischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Materie. Moleküle mit einer Asymmetrie in der Molekülstruktur können durch Streck- und Deformationsschwingungen ihr Dipolmoment ändern und so mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Dieses Verfahren wird deshalb vor allem bei komplexen Molekülen eingesetzt, die über einen hohen Grad an Asymmetrie verfügen. Dies kann aufgrund der hohen Zahl der Freiheitsgrade auch zur zusätzlichen Anregung von Oberschwingungen führen. Bei der Identifikation einzelner Bindungen wird dementsprechend auf eine Bibliothek gemessener Spektren zurückgegriffen (vgl. Kapitel 10.4.2.). Als Beispiel ist in Abb. 3-9 eine Perfluormethylen-Gruppe dargestellt [Nin 98].

Der Vorteil von Fouriertransformations- gegenüber dispersiven Spektrometern beruht unter anderem auf dem „multiplex“-Effekt (Connes-Vorteil). Beim Abrastern des Spektrums im Ortsraum wird an jedem Punkt das überlagerte Signal aller Wellenlängen aufgenommen [Her 87]. Außerdem ist die Auflösung $\Delta\gamma$ nur durch die Größe des Verfahrensweges bestimmt.

$$\Delta\gamma = \frac{1}{N \cdot \Delta x} \quad (3-9)$$

mit:

N: Anzahl der Meßpunkte,

Δx : Abstand der Meßpunkte [Her 87].

Zur Erhöhung der Auflösung sind keine dispersiven Elemente und keine Strahlbegrenzung erforderlich, die Messung erfolgt großflächig (Fellget-Vorteil). Ferner liegt die Justiergenauigkeit des beweglichen Spiegels bei einem Viertel der Wellenlänge des Justierlasers [Bec 91]. Zusammen mit der hohen Spiegelgeschwindigkeit [Her 87, Bec 91] können ganze Spektren in Bruchteilen einer Sekunde aufgenommen werden. Zusätzlich kann die Meßgenauigkeit durch eine Verlängerung der Absorptionsstrecken durch Mehrfachdurchgang erhöht werden [Bec 91]. Dies zusammen führt dazu, daß im Vergleich zu einem dispersiven Spektrometer bei gleichem Signal zu Rausch Verhältnis eine deutlich geringere Meßzeit notwendig ist.

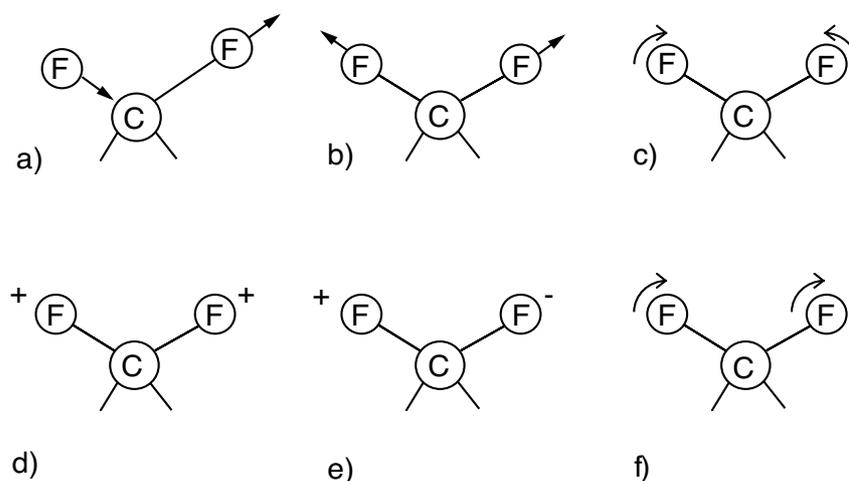


Abb. 3-9 Charakteristische Schwingungen einer Perfluormethyl-Gruppe: a) asymmetrische Streckschwingung; b) symmetrische Streckschwingung; c) Scissoring-Deformation; d) Wagging-Deformation; e) Deformationsschwingung; f) Rocking-Deformation

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse der abgeschiedenen Schichten wurde ein Fouriertransformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR), System 2000M der Fa. Perkin & Elmer verwendet. Typischerweise wurden die Untersuchungen im Spektralbereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und einer Spiegelgeschwindigkeit von $0,2 \text{ cm/s}$ durchgeführt, weitere Einstellungen können dem Anhang Kapitel 10.2.2. entnommen werden. Vor der Messung wurden die Proben mit Isopropanol und deionisiertem Wasser gereinigt. Ein Ausheizen der Proben zur Vermeidung von Wasser- und Kohlendioxideinlagerungen brachte keine signifikante Verbesserung des Signals.

3.3.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Da die XPS-Messungen von Elmar Böhmer, Arbeitsgruppe Prof. H. Wagner, am Institut für Schicht- und Ionentechnik (ISI) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt wurden, soll hier nur kurz das Wirkungsprinzip vorgestellt werden. Weitere Informationen können den üblichen Nachschlagewerken z.B. [Bru 92] entnommen werden.

Bei XPS-Messungen (auch ESCA „electron spectroscopy for chemical analysis“) werden Elektronen mit Beschleunigungsspannungen im kV-Bereich auf ein „Target“ (z.B. Aluminium) beschleunigt und erzeugen dort Röntgenstrahlung. Bei der Wechselwirkung dieser Strahlung mit der Probe werden Elektronen emittiert. Aus dem materialspezifischen Energiespektrum der Elektronen können Rückschlüsse auf die Elementverteilung in der Probe gezogen werden. Bei hinreichender Leitfähigkeit der Probe kann zusätzlich noch auf die jeweiligen Bindungsverhältnisse geschlossen werden, was bei den quarzähnlichen Schichten nicht möglich ist.

4. Experimentelle Ergebnisse

Für die Untersuchung der Abläufe im Plasma in Abhängigkeit von den äußeren Parametern (Druck, Gasflüssen und Plasmaleistung) ist eine Parameterstudie notwendig. Im ersten Unterkapitel wird die Auswahl der variierten Parameter diskutiert. In den folgenden Unterkapiteln wird dann die Abhängigkeit der Depositionsrate D , der Oberflächentemperatur T , der Gasphasenzusammensetzung, der Oberflächenbeschaffenheit und der Schichtzusammensetzung von diesen Parametern dargestellt.

4.1. Parameterbereich

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, das Abscheideverhalten bei der Plasmapolymersation von HMDSO in einem Ar-O₂-Plasma zu untersuchen. Um die Anzahl der zu variierten Parameter einzuschränken, werden nur solche Parameter variiert, die den Absolutbetrag oder die räumliche Verteilung der Depositionsrate D :

- maßgeblich beeinflussen und
- nicht schon in früheren Arbeiten ausgiebig untersucht worden sind.

Bei Plasmapolymersationsprozesse, die auf ionischen Reaktionen beruhen (vgl. Kapitel 2.2.1.), ist es möglich die Schichtabscheidung durch eine Potentialverschiebung des Substrates gegenüber dem Massepotential des Rezipienten (Bias-Spannung U_B) zu beeinflussen. Messungen bei verschiedenen Drücken, Gaszusammensetzungen und bei gepulster ($\nu = 100$ Hz) bzw. un gepulster Leistungszufuhr zeigen aber keinen Zusammenhang zwischen der Depositionsrate D und der Bias-Spannung U_B (vgl. Abb. 4-1 a), so daß die weiteren Messungen ohne zusätzliche Bias-Spannung erfolgen.

Untersuchungen der Depositionsrate D bei festen Parametern in Abb. 4-1b zeigen, daß die Depositionsrate über einen Zeitraum von mehreren Minuten nur geringfügig abfällt ($\approx 0,5 - 2\%$ / Minute), bis es temperaturbedingt zu einer plastischen Verformung des Substrates kommt. Dann ist keine in-situ Bestimmung der Depositionsrate D mit dem MPM-16-System mehr möglich. In erster Näherung kann man deshalb davon ausgehen, daß die Depositionsrate D zeitlich konstant ist, wie auch schon von Morinaka et al. bei der Plasmapolymersation von HMDSO in einem HF-Plas-

ma beobachtet wurde [Mor 82]. Dies ermöglicht es, bei konstanten Abscheidebedingungen von der Schichtdicke d auf die Depositionsrate D zu schließen.

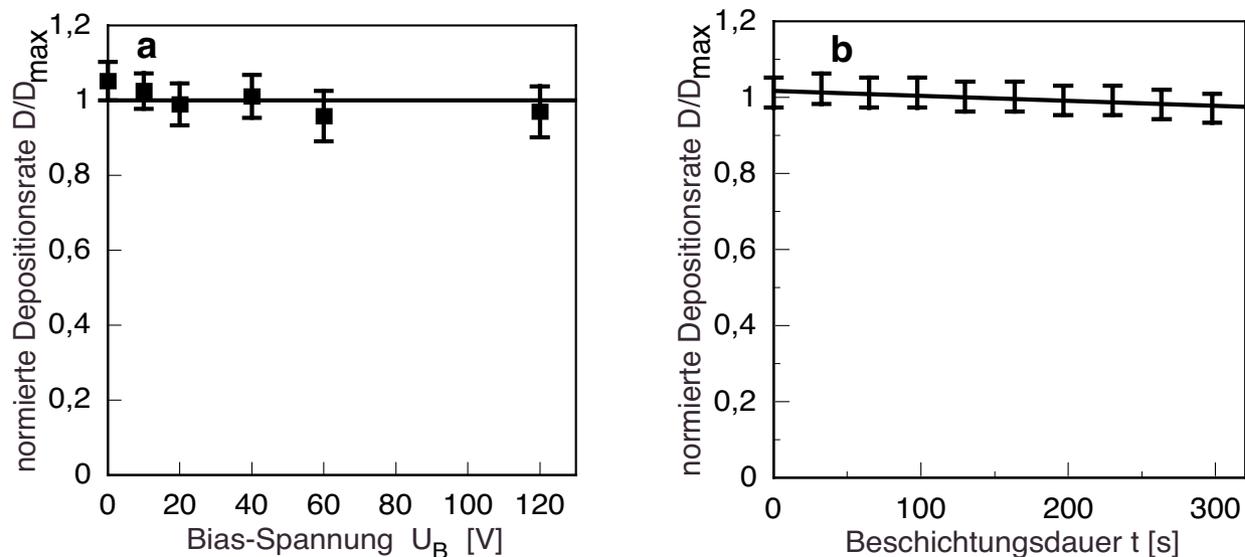


Abb. 4-1 Depositionsrate (in-situ) in Abhängigkeit von a) der Bias-Spannung und b) der Beschichtungsdauer t bei $P = 2$ kW $p = 20$ Pa, 100 sccm Ar und a: $v = 100$ Hz 300 sccm O_2 und 30 sccm HMDSO, bzw. b: cw, 200 sccm O_2 und 20 sccm HMDSO

Bei der Variation der einzelnen Gasflüsse zeigt sich, daß ab einem für die problemlose Drucksteuerung² notwendigen Mindestfluß der Argonfluß F_{Ar} praktisch keine Auswirkungen mehr auf das Abscheideverhalten, d.h. auf die Depositionsrate D , hat (vgl. Abb. 4-2). Die Messungen mit variablem Argonfluß F_{Ar} wurden mehrfach wiederholt, weil sie im Widerspruch zu Messungen von Pilote et al. stehen, die bei der Plasmapolymersation von Tetraethoxysilan mit Trimethylphosphit, Sauerstoff und Argon einen Abfall der Depositionsrate D bei steigendem Argonfluß beobachtet haben [Pil 93]. Wahrscheinlich ist diese Diskrepanz auf die deutlich geringere eingekoppelte Leistung P_{eff} zurückzuführen. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, daß die Argonatome in dem von Pilote et al. untersuchten System eine größere Bedeutung für den Energietransport haben.

Die Unabhängigkeit der Depositionsrate D vom Argonfluß F_{Ar} ermöglicht es, Argon als Kalibriergas für die massenspektroskopischen Messungen einzusetzen (vgl. Abb. 3.2.4.). Dementsprechend werden nur der Sauerstoff- und der Monomerfluß, F_{O_2} und F_{HMDSO} , und das Verhältnis der beiden

2. Bei fast geschlossenem Drosselventil vor der Pumpe arbeitet der Regelkreis der Drucksteuerung nicht mehr stabil; das Drosselventil fängt an zu schwingen.

Flüsse $\kappa (= F_{O_2} / F_{HMDSO})$ zueinander variiert. Bei diesen Messungen wird zusätzlich noch der Argonfluß F_{Ar} variiert, um Änderungen des Gesamtflusses F_G zu kompensieren.

Auf eine systematische Leistungsvariation im Bereich zwischen 1 und 2 kW wurde verzichtet, da stichprobenartige Messungen nur die bereits bekannte Tatsache bestätigen, daß die Depositionsrates D mit steigender Mikrowellenleistung P bzw. P_{eff} zunimmt [Bay 98, Nin 98]. Deshalb wurden alle Messungen bei einer mittleren Leistung von 2 kW durchgeführt.

Bei der Variation des Drucks p treten die größten Unterschiede zwischen den Druckbereichen von 10 Pa bis 25 Pa und von 40 Pa bis 65 Pa auf. Deshalb wird bei der Schichtabscheidung zwischen dem niedrigen ($10 \text{ Pa} \leq p \leq 25 \text{ Pa}$) und dem hohen ($40 \text{ Pa} \leq p \leq 65 \text{ Pa}$) Druckbereich unterschieden. Messungen bei noch höheren Drücken werden nur stichprobenartig durchgeführt, die Ergebnisse werden im Ausblick in Kapitel 7. kurz vorgestellt.

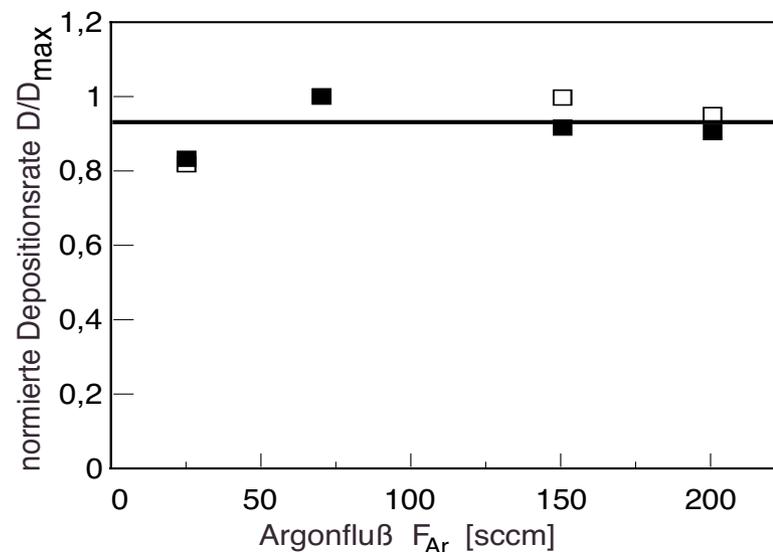


Abb. 4-2 Depositionsrates D (zwei Meßreihen: schwarz bzw. weiss) in Abhängigkeit vom Argonfluß F_{Ar} bei $P = 2 \text{ kW}$, cw, $p = 50 \text{ Pa}$, 140 sccm O_2 und 28 sccm HMDSO

Die Leistungsabgabe des 6 kW Mikrowellengenerators (Firma Sairem) ist computerunterstützt im Frequenzbereich von $\nu = 1 \text{ Hz}$ bis 10 kHz steuerbar, wobei die Mindestleistung P_{min} generatorbedingt bei 600 W liegt. Untersuchungen der Depositionsrates D bei Tastverhältnissen α zwischen 23 und 80% (vgl. Gl. 2-14) in Abb. 4-3 ergeben, daß sich die Depositionsrates D mit steigendem Tastverhältnis α der Depositionsrates bei kontinuierlicher Leistungszufuhr (cw: continuous wave) annähert und die mittlere reflektierte Leistung P_{ref} mit steigendem Tastverhältnis α ab- bzw. die

mittlere eingekoppelte Leistung $P_{\text{eff}} (= P - P_{\text{ref}})$ zunimmt. Insbesondere steigt bei einem Tastverhältnis $\alpha < 40\%$ die reflektierte Leistung P_{ref} deutlich an. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen der eingekoppelten Leistung P_{eff} und der Depositionsrate D (vgl. weiter oben) ist eine entsprechende Korrektur der Depositionsrate D möglich, was in Abb. 4-3 rechts dargestellt ist. In beiden Fällen nimmt die Depositionsrate D bei gleicher mittlerer Leistung P mit dem Tastverhältnis α zu.

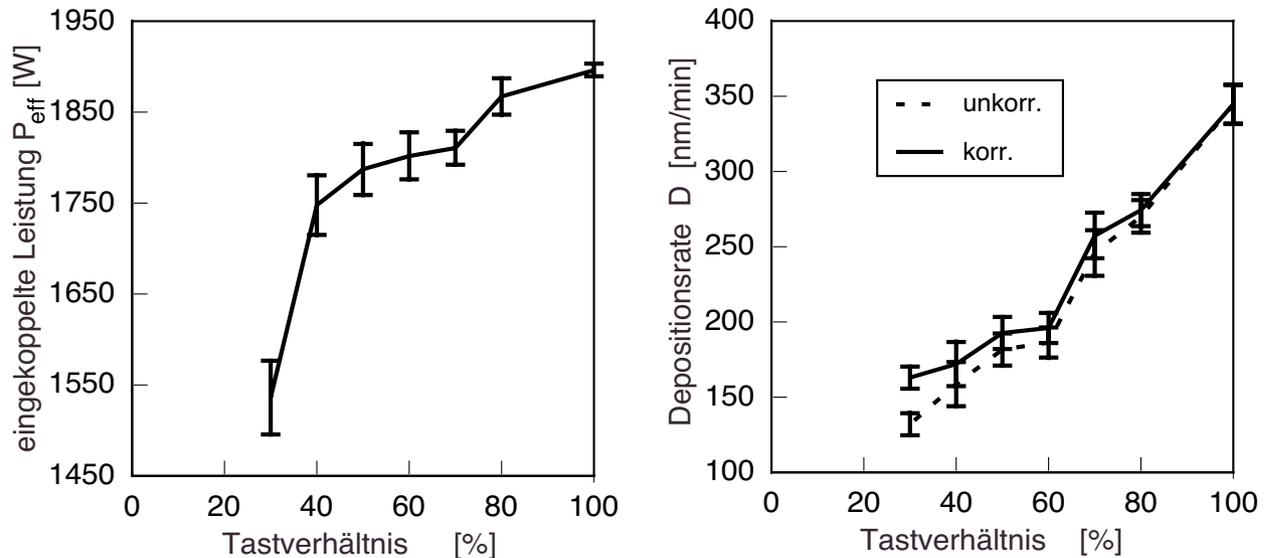


Abb. 4-3 Eingekoppelte Leistung P_{eff} und Depositionsrate D in Abhängigkeit von Tastverhältnis³ α bei $P = 2 \text{ kW}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$, $p = 50 \text{ Pa}$, 15 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO

Daher wurden die folgenden Experimente bei einem Tastverhältnis α von 50% und rechteckförmiger Pulsform durchgeführt. Für die gepulste Leistungszufuhr ergab sich so bei einer minimalen Leistung P_{min} von 600 W in der Puls-aus-Phase und einer Maximalleistung P_{max} von 3,4 kW in der Puls-an-Phase eine mittleren Leistung P von 2 kW (vgl. Gl. 2-24). Dementsprechend wurden die ungepulsten Messungen bei einer Leistung P von 2 kW durchgeführt.

Da eine Optimierung der Beschichtungsanlage (Abstand Quelle-Gasring, Art der Gaszuführung, etc.) bereits in früheren Arbeiten erfolgte [Kor 95, Nin 98], wird bei dieser Parameterstudie auf eine Veränderung der Geometrie verzichtet.

3. Ein Tastverhältnis α von 100% entspricht kontinuierlicher Leistungszufuhr.

Parameter	Variationen
Leistung P	2 kW (1,2 - 2,0 kW)
Tastverhältnis α	50% (23 - 80%)
Bias-Spannung U_B	0 V (-120 V - 120 V)
Behandlungsdauer t	60 - 1800 s / 1 - 30 min
Sauerstofffluß F_{O_2}	0 - 500 sccm
HMDSO-Fluß F_{HMDSO}	0 - 50 sccm
Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ	0 - 20
Frequenz ν	10 Hz - kHz (1 Hz - 10 kHz), cw
Druck p	$10 \leq p \leq 25$ und $40 \leq p \leq 65$ Pa (niedriger und hoher Druckbereich)

Tab. 4.1 Untersuchter Parameterbereich, zusätzlich geben die Werte in Klammern die stichprobenartig untersuchten Bereiche an

4.2. Abscheideverhalten

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der dreidimensionalen Homogenität der abgeschiedenen Schichten. Um den Absolutbetrag und die räumliche Verteilung der Depositionsrates D zu untersuchen, werden die Proben unter einem Winkel von 45° gegenüber der Waagerechten auf dem Substrathalter befestigt. Nach der Beschichtung wird die Depositionsrates D als Funktion des Abstandes Δ zum Gasring bestimmt. Gleichzeitig wird die mit der Schichtabscheidung verbundene Temperaturentwicklung auf dem Substrat und die Schichtqualität (Kratzfestigkeit, Schlierenfreiheit) untersucht. In beiden Druckbereichen wird der Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. das Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ und die Frequenz ν variiert.

4.2.1. Depositionsrates und Schichtqualität

Ex-situ Untersuchungen im hohen Druckbereich ($40 \leq p \leq 65$ Pa) zeigen bei gleicher Beschichtungsdauer t eine deutliche Abhängigkeit der Schichtdicke d und damit auch der Depositionsrates D (vgl. Kapitel 4.1.) von der Frequenz ν mit einem Minimum um 100 Hz. Abb. 4-4 zeigt die Depositionsrates D für ein Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ von 5. Die „Fehlerbalken“ geben die Variation der Depositionsrates D entlang des Substrates für verschiedene Abstände zum Gasring ($3 \text{ cm} < \Delta < 11 \text{ cm}$) an. Je nach Parametern kommt es bei $\nu = 100$ Hz praktisch zu keiner oder nur zu einer geringen Schichtbildung auf dem Substrat. Zu niedrigeren oder höheren Frequenzen hin steigt die Depositionsrates D und deren Schwankungsbreite entlang des Substrates etwa auf den entsprechenden cw-Wert an. Nur bei sehr niedrigen Frequenzen unterhalb von 10 Hz kann die Depositionsrates D je nach Gasflüssen auch leicht über dem entsprechenden cw-Wert liegen.

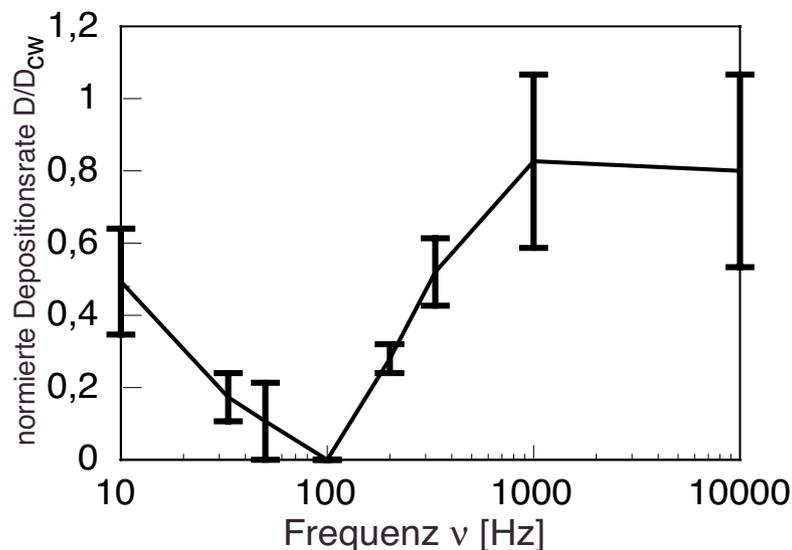


Abb. 4-4 Schichtdicken mit Schwankungsbreite entlang der Probe, normiert auf die cw-Depositionsrates (350 nm/min) bei $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 60$ Pa, 100 sccm Ar, 150 sccm O_2 und 30 sccm HMDSO

Auch die räumliche Verteilung der Depositionsrates D entlang der Probe, die makroskopische Homogenität, zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Pulsfrequenz ν . In Abb. 4-5 sieht man, daß die Depositionsrates D direkt unterhalb der Monomergaszuführung mit zunehmendem Abstand Δ zum Gasring in einem Bereich von 2 cm ansteigt ($3 \leq \Delta \leq 5$ cm). Anschließend können zwei unterschiedliche Verhalten beobachtet werden. Bei ungepulster Leistungszufuhr, sehr niedrigen

($\nu < 10$ Hz) und sehr hohen Frequenzen ($\nu \geq 1000$ Hz) steigt die Depositionsrates D weiter an. Gleichzeitig nimmt die Schichtqualität ab, die Schichten werden weicher und weisen Schlieren auf. Dies geht sogar so weit, daß die Schichtdicke d bei sehr großen Abständen Δ zum Gasring nicht mehr eindeutig bestimmt werden kann, wie in Abb. 4-5 a bei kontinuierlicher Leistungszufuhr und $\Delta > 8$ cm. Bei Frequenzen ν von 33 bis 500 Hz hingegen fällt die Depositionsrates D nach dem anfänglichen Anstieg ab, wobei die Wischfestigkeit nur geringfügig abnimmt und praktisch keine Schlieren auftreten, die Schichten bleiben transparent.

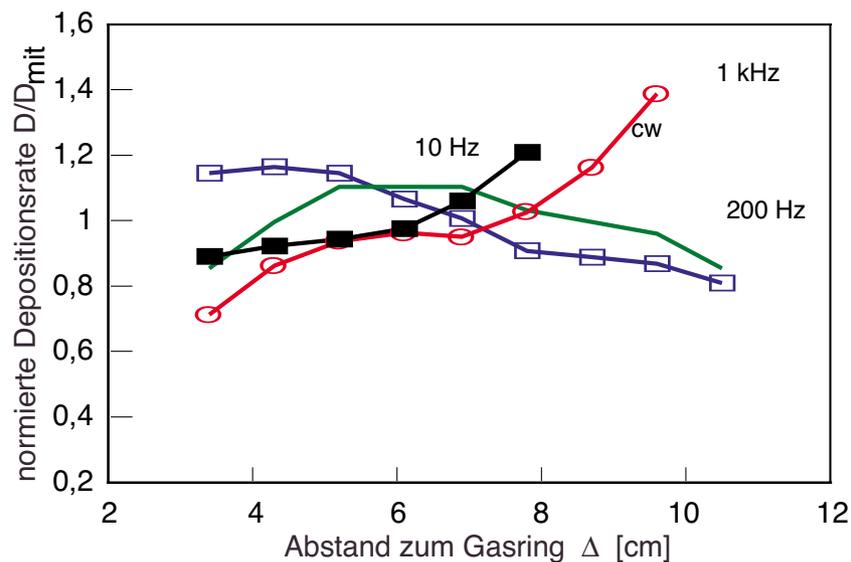


Abb. 4-5 Räumliche Verteilung der Depositionsrates D entlang der Probe, normiert auf den jeweiligen Mittelwert (Parameter siehe Abb. 4-4)

Bei einer Betrachtung der relativen Schwankungen der Depositionsrates D entlang der Probe sieht man, daß durch die gepulste Leistungszufuhr die makroskopische Homogenität verbessert wird. Auf einer 60×60 mm² großen Fläche nimmt die Schwankungsbreite von $\pm 32\%$ bei ungeladener Leistungszufuhr auf $\pm 16\%$ bei $\nu = 200$ Hz ab, wobei sich die mittlere Depositionsrates von 350 auf 220 nm/min verringert. Die absolute Schwankung nimmt dem entsprechend von ± 100 nm auf ± 35 nm ab.

Bei den obigen Versuchsreihen erfolgt die Beschichtung der einzelnen Substrate jeweils bei fester Frequenz, die Frequenz wird nur zwischen zwei Beschichtungen geändert (ex-situ Versuchsreihe). Alternativ ermöglichen es die in-situ Diagnostiken auch, in-situ Versuchsreihen durchzuführen, bei denen z.B. die Frequenzabhängigkeit der Depositionsrates D ohne zwischenzeitliches Wechseln

des Substrates bestimmt werden kann. Die in Abb. 4-6 dargestellten in-situ Messungen bestätigen die Ergebnisse der ex-situ Versuchsreihen. Das etwas in Richtung zu höheren Frequenzen verschobene Minimum ($\nu = 200$ Hz) kann auch mit dem höheren Meßfehler des optischen in-situ Meßsystems bei Schichtdickenänderungen unterhalb von 62,3 nm zusammenhängen (vgl. Kapitel 3.2.1.).

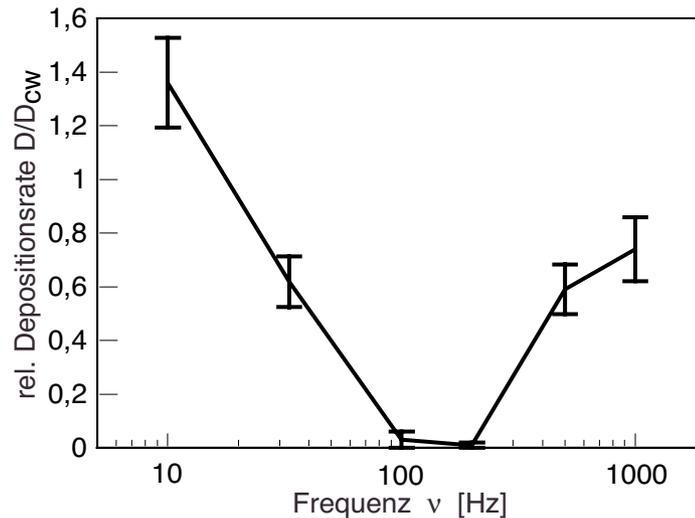


Abb. 4-6 Depositionsrate D bei variabler Frequenz (in-situ Versuchsreihe), auf den cw-Wert von 460 nm/min normiert ($p = 50$ Pa, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO)

Mit zunehmendem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ nimmt der Einfluß der Frequenz ν auf das Abscheideverhalten ab. Ein Vergleich der Depositionsraten D bei gepulster ($\nu = 100$ Hz) und ungepulster Leistungszufuhr in Abb. 4-7 zeigt, daß es einen Mindestsauerstofffluß F_{O_2} bzw. ein Mindestwert für κ gibt, ab dem es erst zum Schichtwachstum kommt. Danach steigt bei gepulster und bei ungepulster Leistungszufuhr die Depositionsrate D mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} an.

Alternativ zu einer Erhöhung von κ nimmt die Abhängigkeit des Abscheideverhaltens von der Frequenz ν durch eine Reduzierung des Arbeitsdruckes auf 10 - 25 Pa ab (niedriger Druckbereich). Abb. 4-8 zeigt, daß das Minimum um $\nu = 100$ Hz nicht mehr so ausgeprägt ist. Der Verlauf der relativen Depositionsrate D entlang der Probe ist unabhängig von der Frequenz. Er ähnelt dem Verlauf bei $\nu = 200$ Hz im hohen Druckbereich, wobei die Depositionsrate D deutlich kleiner ist als im hohen Druckbereich, z.B. bei ungepulster Leistungszufuhr etwa um den Faktor 4.

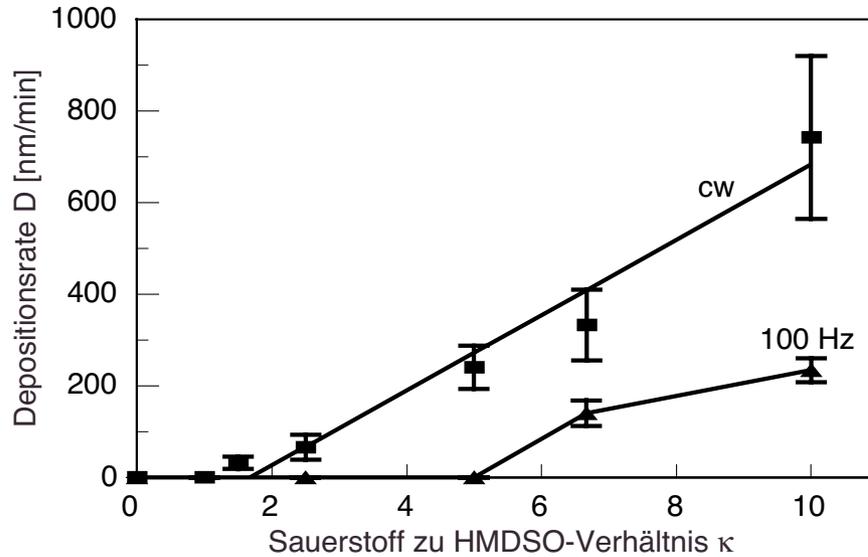


Abb. 4-7 Vergleich der Depositionsraten bei kontinuierlicher und gepulster Leistungszufuhr (cw und $\nu = 100$ Hz) in Abhängigkeit vom Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ bei $P = 2$ kW, $p = 40 - 70$ Pa, $0-270$ sccm Ar, $0 - 300$ sccm O_2 und 30 sccm HMDSO [Sol 97]

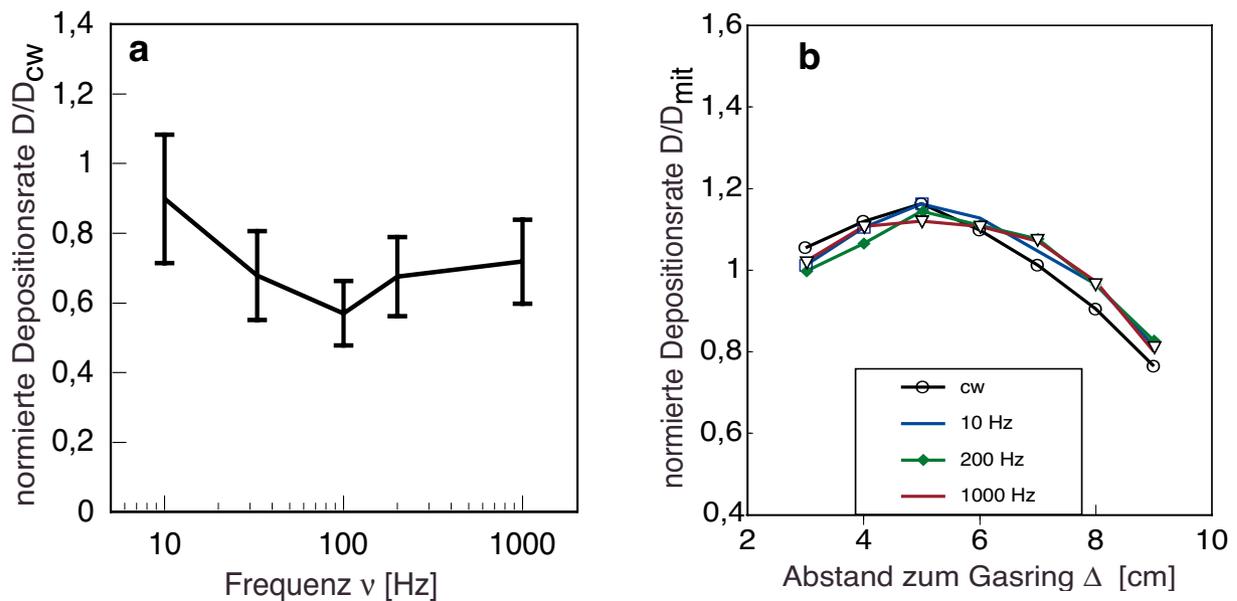


Abb. 4-8 Relative Depositionsrate D mit Schwankungsbreite (a) und ihre räumliche Verteilung entlang des Substrates (b) in 2 bis 11 cm Entfernung vom Gasring, normiert auf die cw-Depositionsrate (120 nm/min) bei $p = 20$ Pa, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 100 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO

Ein analoger Abfall der Depositionsrate D mit sinkendem Druck p ist auch schon von Pillote et al.

bei der Plasmapolymerisation von Tetraethoxysilan (TEOS) mit Trimethylphosphit und Sauerstoff in einem HF angeregten Plasma beobachtet worden [Pil 93]. Ferner sind die im niedrigen Druckbereich abgeschiedenen Schichten transparent und schlierenfrei.

4.2.2. Temperaturmessungen

Während der Schichtabscheidung steigt die Temperatur T in Substratnähe⁴ je nach Parametern exponentiell von etwa 300 K auf bis zu 540 K an. In Abb. 4-9 ist die Erhöhung der Substrattemperatur ΔT relativ zur Temperaturerhöhung bei ungepulster Leistungszufuhr (ΔT_{cw}) für verschiedene Frequenzen und Monomerflüsse ($\kappa = 5$ und 10) dargestellt. Sie zeigt qualitativ ein ähnliches Verhalten wie die Depositionsrate D mit einem Minimum bei $\nu = 100 - 200$ Hz (20 - 50% der entsprechenden Temperaturerhöhung bei ungepulster Leistungszufuhr). Bei hohen ($\nu = 1000$ Hz) oder niedrigen Frequenzen ($\nu \leq 10$ Hz) nähert sich das Temperaturverhalten dem bei ungepulster Leistungszufuhr an, wobei der Einfluß der Frequenz ν mit steigendem κ zunimmt.

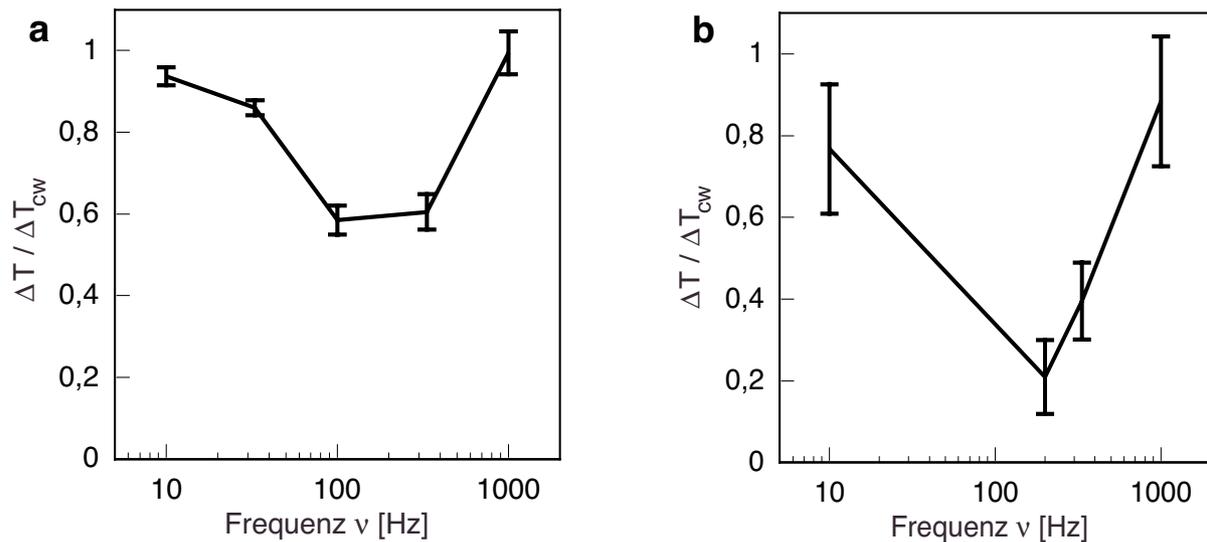


Abb. 4-9 Endtemperatur und Temperaturerhöhung in Substratnähe jeweils relativ zum cw-Wert mit Fehlerbalken bei $P = 2$ kW, $p = 50$ Pa, 15 sccm Ar, 200 sccm O_2 , (a) 40 ($\kappa = 5$) und (b) 20 sccm HMDSO ($\kappa = 10$)

Analog zu den Depositionsrate D nimmt auch die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung ΔT von der Frequenz ν bei Verringerung des Arbeitsdruck ab. In Abb. 4-10 weisen sowohl ex-situ Meß-

4. Der Meßfühler ist ca. 1,5 cm vor der Mitte des Substrates befestigt.

reihen mit Probenwechsel und entsprechend längerer Meßzeit pro Meßpunkt (mehrere Minuten) als auch in-situ Versuchsreihen ohne Probenwechsel im niedrigem Druckbereich qualitativ den selben Temperaturverlauf aufweisen. Dabei zeigt sich die höhere Sensitivität der in-situ Versuchsreihen bei geringen Temperaturerhöhungen ($\Delta T < 50^\circ\text{K}$, bzw. $\Delta T / \Delta T_{\text{cw}} < 0,25$), da innerhalb der ganzen Meßreihe nur einmal das Plasma gezündet und abgestimmt wird.

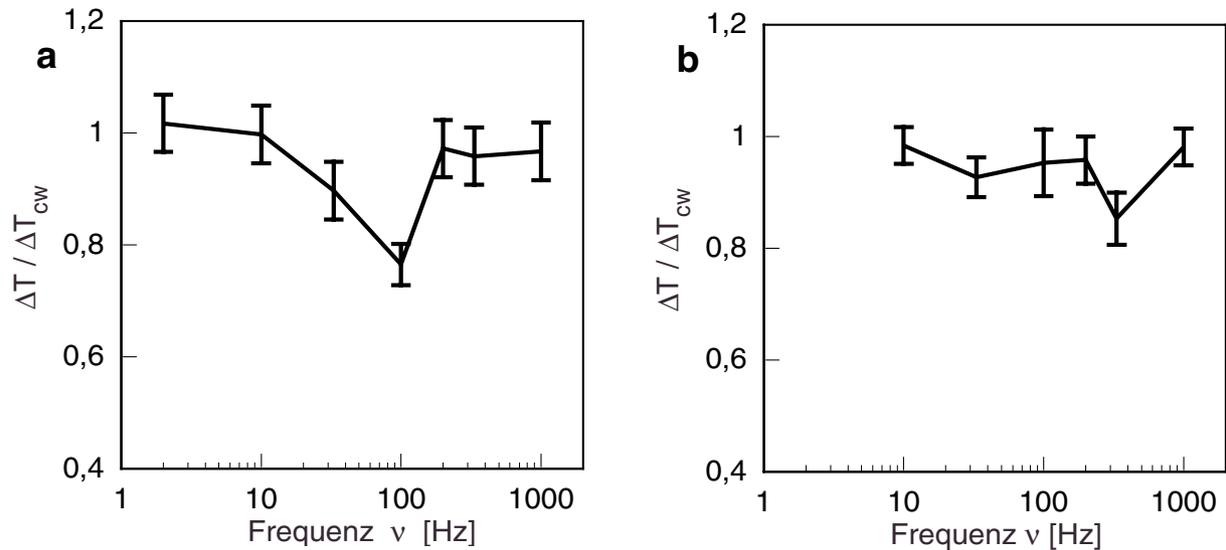


Abb. 4-10 Vergleich der Temperaturerhöhung bei in-situ Kurzzeitmessungen ohne (a) und ex-situ Langzeitmessungen mit Probenwechsel (b) ($p = 20 \text{ Pa}$, $P = 2 \text{ kW}$ (cw), $\nu = 2 - 1000 \text{ Hz}$), 100 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO)

Auch Messungen bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu Monomerverhältnis κ belegen einen deutlichen Anstieg der jeweiligen Endtemperatur T bei Erhöhung des Sauerstoff zu Monomerverhältnis κ . Abb. 4-11 zeigt den expliziten und der extrapolierten (gestrichelt) Temperaturanstieg beim Beschichten und den Temperaturabfall nach dem Abschalten des Plasmas. Im Gegensatz zur Depositionsrate D (vgl. Abb. 4-7) flacht der Anstieg der Temperatur T mit steigendem Sauerstoff zu Monomerverhältnis κ ab, von z.B. 11 K (κ von 2 auf 6) auf 5 K (κ von 6 auf 10).

Zusammenfassend kann man sagen, daß analog zu den Messungen der Depositionsrate D auch die Temperaturmessungen belegen, daß die Oberflächentemperatur T sowohl von der Frequenz ν , als auch vom Sauerstoff- (F_{O_2}) und Monomerfluß F_{HMDSO} (hier nicht gezeigt) abhängt.

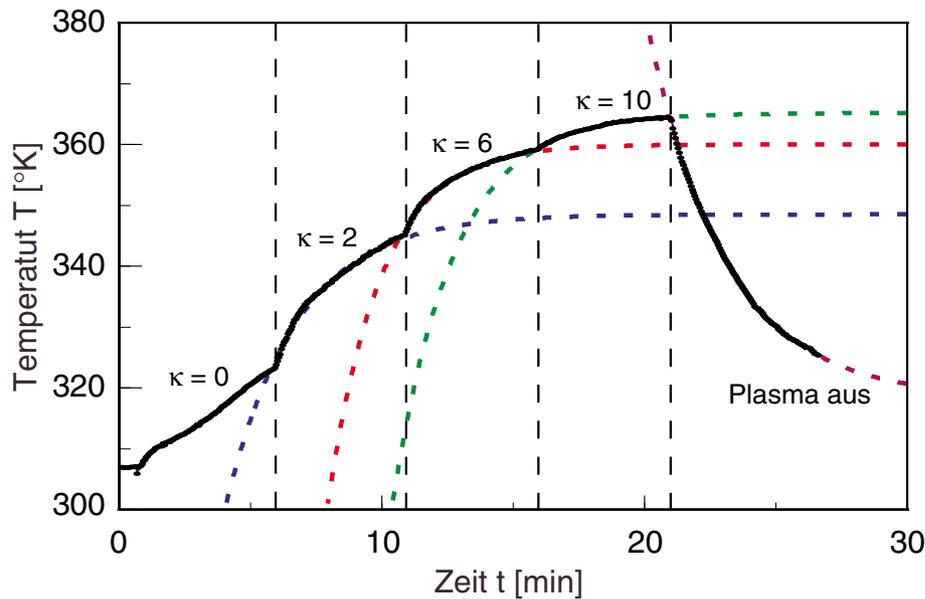


Abb. 4-11 Explizite und extrapolierte (gestrichelt) Temperaturanstieg in Substratnähe bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. κ ($P = 2 \text{ kW}$, $p = 40 \text{ - } 100 \text{ sccm Ar}$, $0 \text{ - } 500 \text{ sccm O}_2$ und 0 bzw. 50 sccm HMDSO) und anschließender Temperaturabfall nach Abschalten des Plasmas

4.3. Gasphasenzusammensetzung

Um die Abläufe im Plasma zu verstehen, ist das Wissen um die Zusammensetzung der Gasphase notwendig. Nach einer Erläuterung, welche Massenlinien untersucht werden, wird in den anschließenden Unterkapiteln die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ und variabler Frequenz ν in beiden Druckbereichen aufgezeigt.

4.3.1. Massenspektrum

Beim Nachweis von ungeladenen Spezies in der Gasphase werden für die Ionisation Elektronen mit einer Energie von bis zu 70 eV verwendet. Dabei wird das HMDSO-Molekül nicht nur ionisiert, sondern es werden auch einzelne Bindungen aufgespalten, es kommt z.B. zur Abspaltung von Methylgruppen. Deshalb ist das zu erwartende Signal bei 162 amu , der Masse von HMDSO selber, nur sehr schwach, die Signale der HMDSO-Fragmente dominieren das Spektrum in Abb. 4-12. Das intensivste Monomersignal liegt bei 147 amu . Im weiteren Verlauf beziehen sich daher

alle Angaben über die Monomerkonzentration auf diese Massenslinie. Eine solche Fragmentierung beim Nachweis von organischen Molekülen in ionisierenden Massenspektrometern ist auch von Schwarz et al. beobachtet worden [Sch 98]. Eine Auswahl der intensiven Massenslinien ist im Anhang (Kapitel 10.4.1.) aufgelistet. Zusätzlich zu den Monomerfragmenten sieht man in Abb. 4-12 noch Wasser (H_2O bei 18 und OH^- bei 17 amu), Kohlenmonoxid (CO bei 28 amu) und -dioxid (CO_2 bei 44 amu) und Stickstoff (N_2 bei 28 amu), die während der Beschichtung an den Wänden der Anlage adsorbieren und später wieder desorbieren.

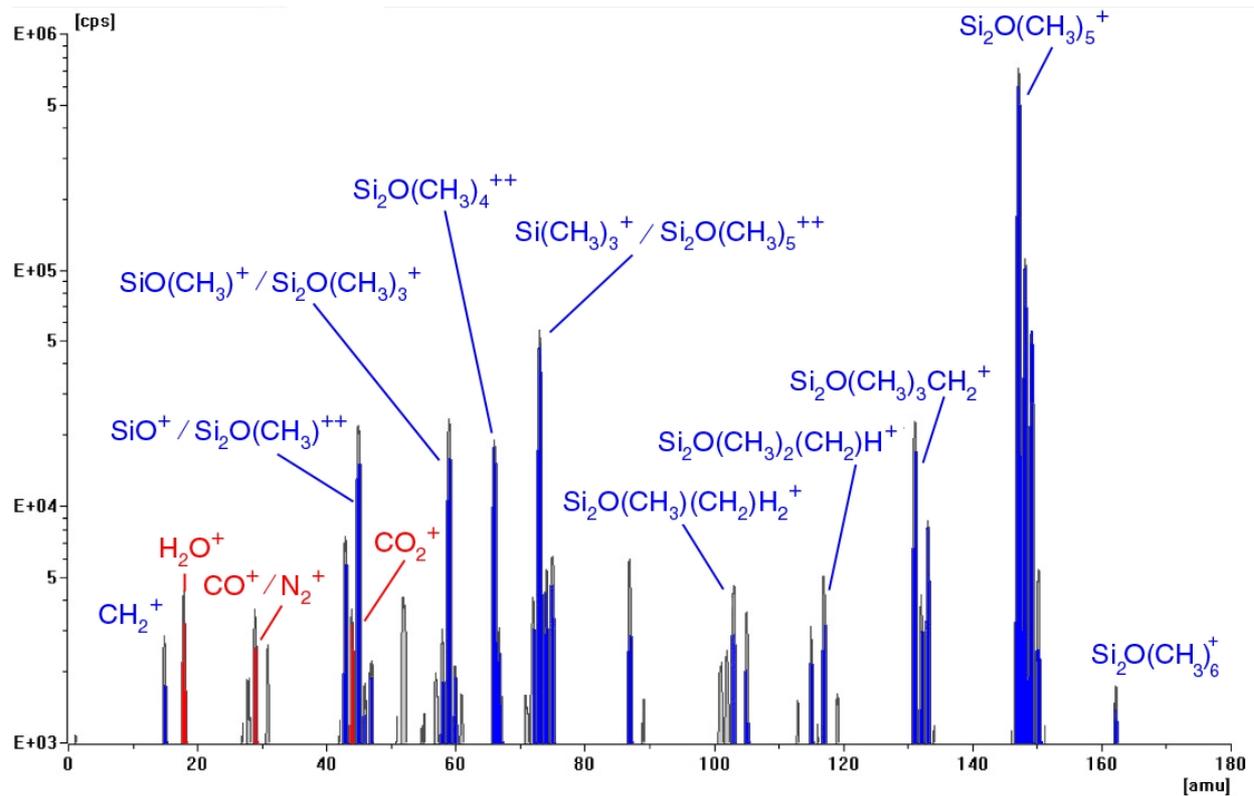


Abb. 4-12 HMDSO-Spektrum bei $p = 50$ Pa und 20 sccm HMDSO mit HMDSO-Fragmenten (blau) und Restgasen (rot)

Bei der Zugabe von HMDSO in ein Ar-O_2 -Plasma kommt es zur Oxidation der Methylgruppen des Monomers. Es entstehen die bereits beschriebenen Oxidationsprodukte. Ferner sind die beiden Argonlinien (Ar^+ bei 40 und Ar^{2+} bei 20 amu) und die beiden Sauerstofflinien (O_2 bei 32 und O bei 16 amu) zu beobachten. Bei hohen Sauerstoffflüssen $\kappa (> 8)$ ist zusätzlich noch eine sehr schwache Linie bei 177 amu zu beobachten, die aber aus meßtechnischen Gründen nicht weiter verfolgt wurde. Im folgenden konzentrieren sich die massenspektroskopischen Messungen auf die Massenslinie

en der Edukte Sauerstoff (32 amu) und HMDSO (59, 66, 73, 131, 133 und 147⁵ amu) und der Oxidationsprodukte bei 18, 28 und 44 amu. Die Bezeichnung der einzelnen Linien erfolgt bei den Monomerfragmenten anhand ihres Massenverhältnisses und bei den anderen Linien anhand ihrer chemischen Formeln (vgl. z.B. Abb. 4-13).

4.3.2. Messungen bei variablem Sauerstofffluß

Wie in Kapitel 4.2. gezeigt, kann die Depositionsrate D bei konstanter mittlerer Leistung P , Druck p und HMDSO-Fluß F_{HMDSO} sowohl über die Pulsfrequenz ν als auch über den Sauerstofffluß F_{O_2} (bei gleichzeitiger Anpassung der Pumpleistung) verändert werden (vgl. Abb. 4-7). Die Veränderung der Gaszusammensetzung ist für den letzteren Fall im hohen Druckbereich bei $\nu = 10$ Hz in Abb. 4-13 dargestellt. Um das Verhalten der einzelnen Linien besser miteinander vergleichen zu können, wurden sie jeweils auf ihren Maximalwert normiert.

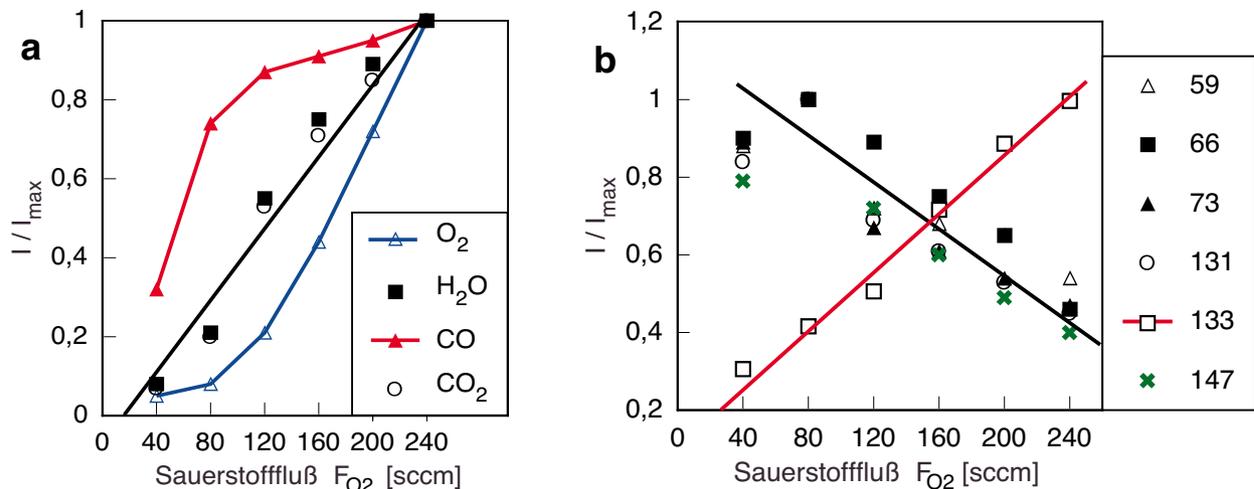


Abb. 4-13 Relative Konzentrationen der Oxidationsprodukte, des Sauerstoffs (a) und der Monomerfragmente (b) bei $\nu = 10$ Hz, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, $\Delta = 6$ cm, 15 sccm Ar, 20 sccm HMDSO

Die Erhöhung des Sauerstoffflusses F_{O_2} , und damit der relativen Sauerstoffkonzentration im Plasma, führt zu einer der Erhöhung der relativen Konzentration der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte (H_2O , CO und CO_2) im Plasma. Dabei steigt die relative Konzentration von Kohlenmonoxid

5. Die Korrelation zwischen den Massenlinien bei 148 und 147 ist so stark (vgl. Kapitel 5.1.), daß nur die intensivere Linie bei 147 amu untersucht wird.

bei niedrigem Sauerstofffluß F_{O_2} deutlich stärker und die von molekularem Sauerstoff deutlich schwächer an als die anderen Linien.

Gleichzeitig nimmt die relative Konzentration der meisten Monomerfragmente nach einem geringen Anstieg mit zunehmendem Sauerstofffluß F_{O_2} ab⁶, wie man anhand der HMDSO-Fragmente bei 59, 73, 131 und 147 amu sieht. Das HMDSO-Fragment bei 133 amu hingegen verhält sich völlig anders, die relative Konzentration nimmt mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} (< 120 sccm) zu, es verhält sich qualitativ wie ein Oxidationsprodukt.

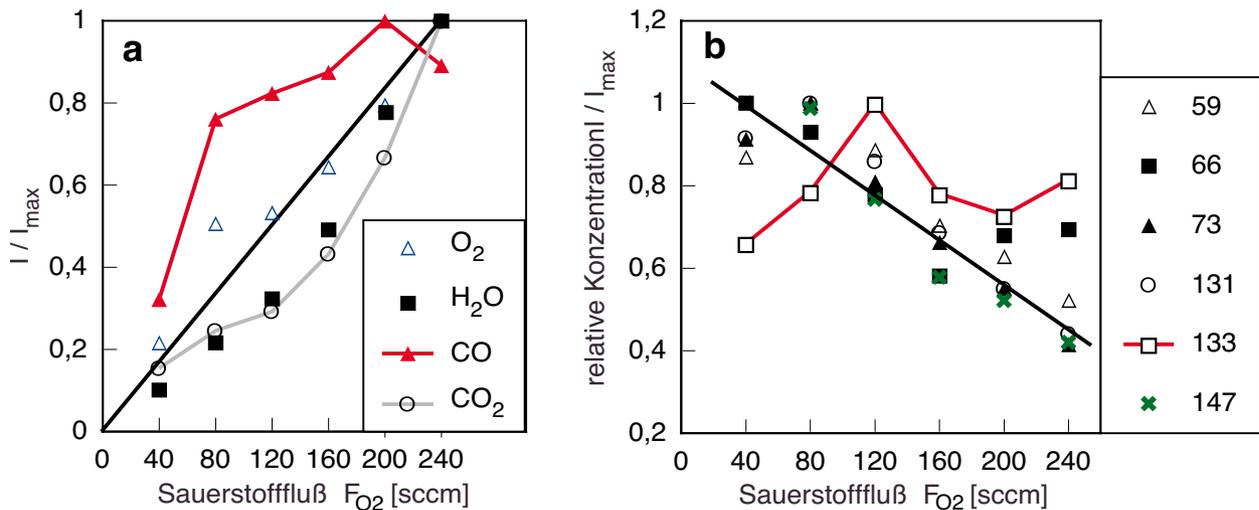


Abb. 4-14 Relative Konzentrationen der Oxidationsprodukte, des Sauerstoffs (a) und der Monomerfragmente (b) bei $\nu = 200$ Hz, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, $\Delta = 6$ cm, 15 sccm Ar, 20 sccm HMDSO

Bei der Verringerung der Depositionsrate D durch das Erhöhen der Frequenz ν von 10 auf 200 Hz zeigen die Oxidationsprodukte und die Monomerfragmente in Abb. 4-14 ein ähnliches Verhalten wie bei $\nu = 10$ Hz. Die relativen Konzentrationen der Oxidationsprodukte steigen wieder mit zunehmendem Sauerstofffluß F_{O_2} an und die der Monomerfragmente fallen wie bei $\nu = 10$ Hz nach einem kurzem Anstieg ab. Die relative Konzentration der Masselinie bei 133 amu hingegen steigt nur bei geringem Sauerstofffluß F_{O_2} an und fällt dann wieder etwas ab. Auch die relative Konzentration der Masselinie bei 66 amu ($= (133-1) / 2$) steigt oberhalb eines Sauerstoffflusses F_{O_2} von 160 sccm wieder an.

6. Durch die Normierung auf den Maximalwert I_{\max} liegen bei $F_{O_2} = 80$ sccm die Meßpunkte übereinander.

Ein Vergleich der relativen Konzentrationen der Massenslinien bei 133 amu bei verschiedenen Frequenzen in Abb. 4-15a zeigt, daß allgemein die relative Konzentration mit dem Sauerstofffluß F_{O_2} ansteigt, wobei der Anstieg bei $\nu = 333$ Hz bei kleinem Sauerstofffluß ($F_{O_2} < 160$ sccm) sehr flach ist und es bei $\nu = 200$ Hz sogar zu einem Abfall der relativen Konzentration mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} oberhalb von 120 sccm kommt.

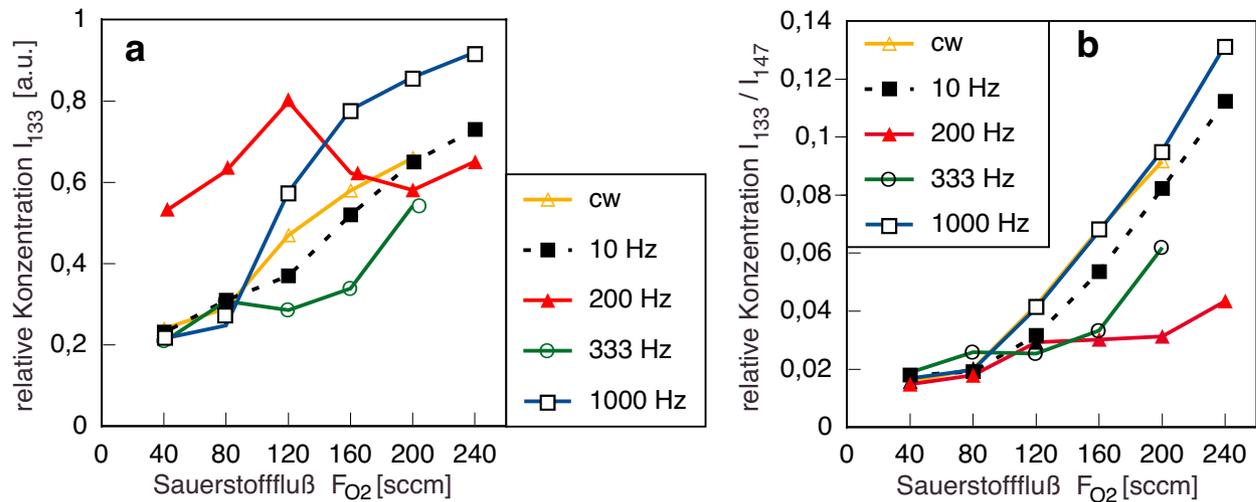


Abb. 4-15 Vergleich der relativen Konzentration der Massenslinie bei 133 amu (a) bzw. relativ zum Hauptmonomerfragment bei 147 amu (b) bei verschiedenen Frequenzen ($P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, 15 sccm Ar, 20 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$ cm)

In Relation zum Hauptmonomerfragment bei 147 amu in Abb. 4-15b wird die Frequenzabhängigkeit noch deutlicher. Bei allen Frequenzen steigt das Verhältnis der beiden Massenslinien mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} an, wobei der Anstieg oberhalb von 160 sccm Sauerstoff ($\kappa > 8$) bei $\nu = 200$ Hz deutlich geringer ist als bei $\nu = 333$ Hz, der wiederum geringer ist als bei $\nu = 10$ bzw. 1000 Hz und bei un gepulster Leistungszufuhr.

Im niedrigen Druckbereich verhalten sich die relativen Konzentrationen der Oxidationsprodukte und Monomerfragmente bei un gepulster Leistungszufuhr ähnlich wie im hohen Druckbereich bei $\nu = 10$ Hz (Oxidationsprodukte, vgl. Abb. 4-13) bzw. 200 Hz (Monomerfragmente, vgl. Abb. 4-14). In Abb. 4-16a steigen die relativen Konzentrationen von Sauerstoff und der leicht flüchtigen Oxidationsprodukten Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid fast linear an, wobei die relativen Konzentrationen von Kohlenmonoxid bei niedrigen Sauerstoffflüssen ($F_{O_2} \leq 60$ sccm) am stärksten und die vom Sauerstoff am schwächsten ansteigen (vgl. auch Abb. 4-13). Der gleichzeitige Abfall

der relativen Konzentrationen der Monomerfragmente ist in Abb. 4-16b dargestellt. Die relative Konzentration des Monomerfragments bei 133 amu steigt hier jedoch nicht an, sondern fällt mit zunehmendem Sauerstofffluß F_{O_2} ab, wobei dieser Abfall aber deutlich geringer als bei den anderen Monomerfragmenten ist.

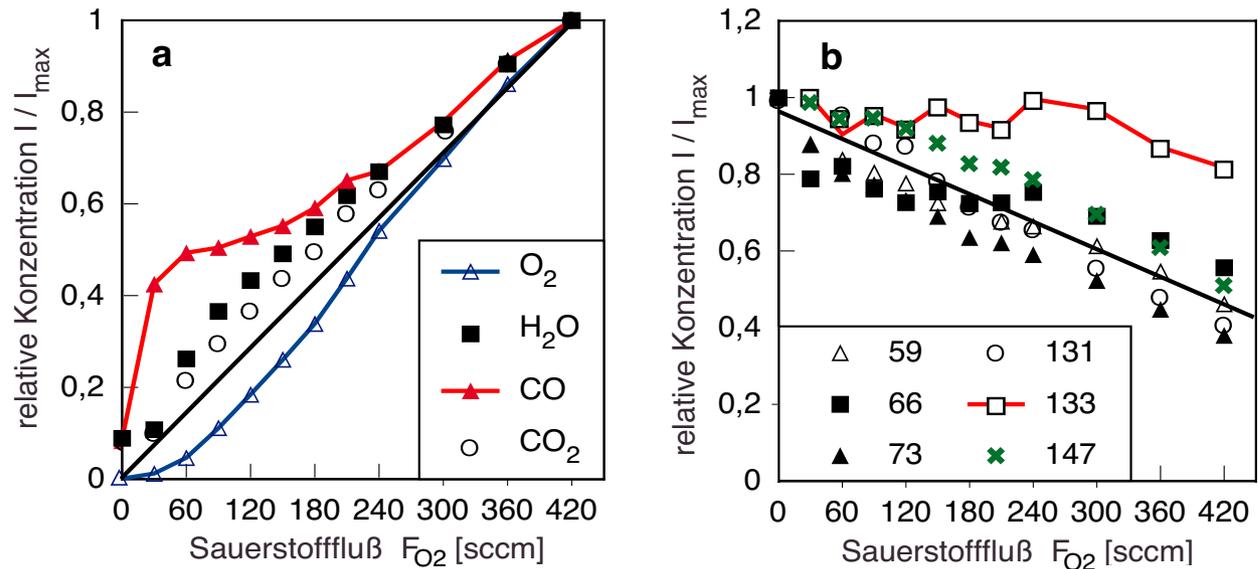


Abb. 4-16 Relative Konzentrationen der Oxidationsprodukte und Monomerfragmente bei $p = 20$ Pa ($P = 2$ kW, cw, 100 - 15 sccm Ar, 30 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$ cm)

4.3.3. Messungen bei variabler Frequenz

Bei den obigen Messungen wurde die Frequenz ν während einer Messung bzw. Beschichtung einer Probe konstant gehalten. Bei den in diesem Unterkapitel beschriebenen Messungen wird umgekehrt die Frequenz ν bei konstanten Gasflüssen variiert.

Untersuchungen aus Kapitel 4.2.1. zeigen, daß es bei einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis $\kappa = 5$ zu keiner ($\nu = 100$ Hz, vgl. Abb. 4-7) bzw. nur zu einer geringen Schichtbildung auf dem Substrat kommt. Daher ist auch nur mit einer geringen Beschichtung der Ionenoptik zu rechnen. Gleichzeitig gibt es schon einen deutlichen Unterschied in dem Abscheideverhalten zwischen gepulster und ungepulster Leistungszufuhr. Deshalb ist auch mit einem großen Unterschied in der Gasphasenzusammensetzung zu rechnen. Daher werden die systematischen Frequenzvariationen bei $\kappa = 5$ durchgeführt. Dabei zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung von der Frequenz ν , wobei sich, wie bereits im vorherigen Unterkapitel berichtet, die Mas-

senlinie bei 133 amu anders verhält als die anderen Monomerfragmente. Stichprobenartige Messungen bei höherem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis (bei $\nu = 100$ Hz und kontinuierlicher Leistungszufuhr) zeigen ein ähnliches Verhalten.

Abb. 4-17a zeigt beim Verlauf der relativen Konzentrationen der Oxidationsprodukte und des Sauerstoffes im hohen Druckbereich keinen eindeutigen Trend. Die Änderungen liegen in der Größenordnung des Meßfehlers von 10%. Bei einem Vergleich der leicht flüchtigen Reaktionsprodukte (H_2O , CO und CO_2) zum Reaktionsedukt Sauerstoff hingegen sieht man in Abb. 4-17b eine signifikante Abhängigkeit von der Pulsfrequenz mit einem Maximum bei $\nu = 200$ Hz. Hin zu niedrigeren oder höheren Frequenzen fällt das Verhältnis auf den entsprechenden cw-Wert ab oder liegt sogar darunter.

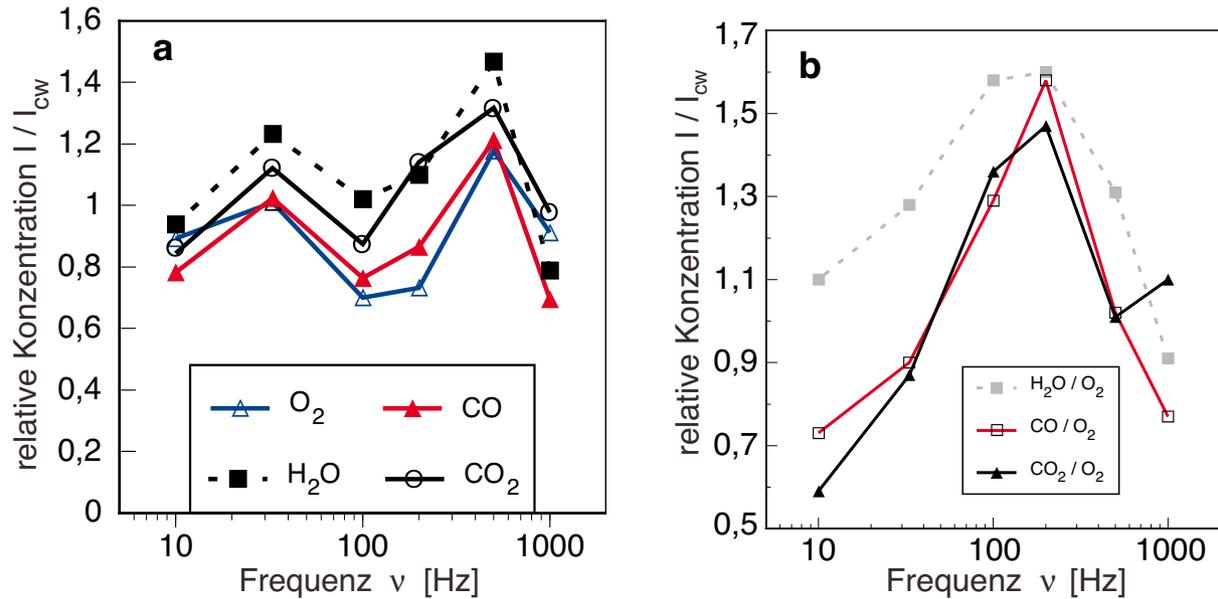


Abb. 4-17 Relative Konzentrationen der Oxidationsprodukte und des Sauerstoffs (a) bzw. relativ zum Sauerstoff (b), normiert auf den cw-Wertes ($p = 50$ Pa, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$ cm)

Die relativen Konzentrationen der Monomerfragmente weisen im hohen Druckbereich eine ähnliche Frequenzabhängigkeit auf. Abb. 4-18a zeigt für fast alle Monomerfragmente ein Maximum der relativen Konzentrationen bei $\nu = 200$ Hz. Ebenso wie bei den Messungen bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} verhält sich die relative Konzentration der Massenslinie bei 133 amu anders als die der anderen Fragmente, sie weist bei $\nu = 200$ Hz ein Minimum auf. Deutlicher wird der Unterschied zu den anderen Fragmenten im Verhältnis zum Hauptfragment bei 147 amu in Abb. 4-18b.

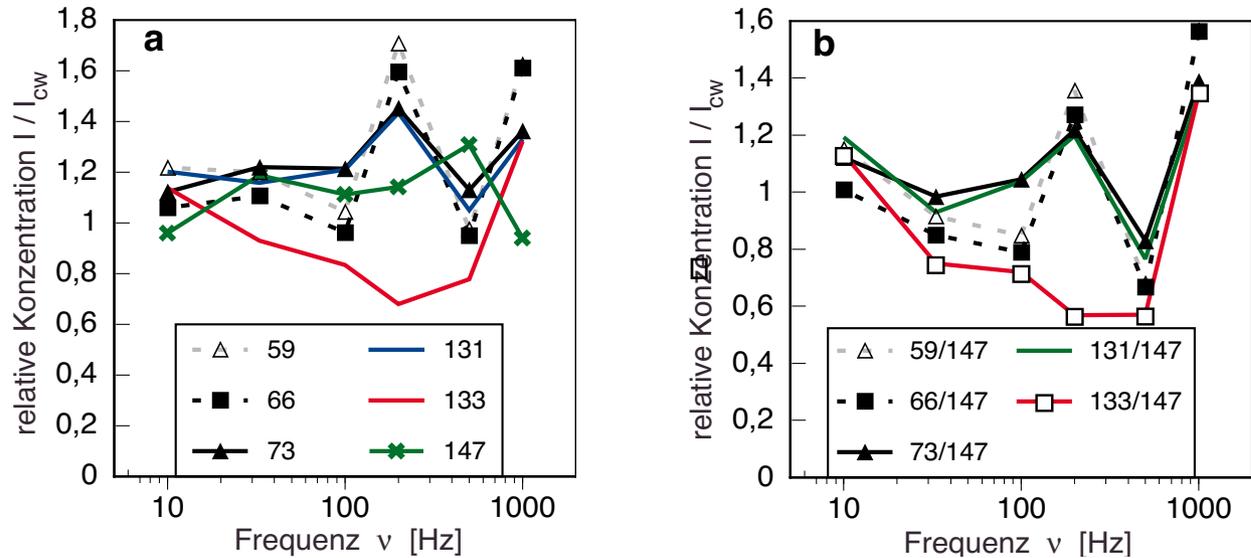


Abb. 4-18 Relative Konzentration der Monomerfragmente (a) bzw. relativ vom Hauptfragment bei 147 (b) in Abhängigkeit von ν , auf den c_w -Wert normiert ($p = 50$ Pa, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$ cm)

Im niedrigen Druckbereich nimmt die Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung von der Frequenz ν analog zum Abscheideverhalten (Depositionsrate D und Temperaturerhöhung ΔT) ab. Ein Vergleich der Oxidationsprodukte mit dem Oxidationsedukt Sauerstoff in Abb. 4-19a zeigt nur noch ein schwach ausgeprägtes Maximum bei $\nu = 200$ Hz. Die Schwankungsbreite nimmt im Vergleich zum hohen Druckbereich (vgl. Abb. 4-17b) von $1,1 \pm 50\%$ auf $0,9 \pm 10\%$ ab und liegt innerhalb der Meßtoleranz von 10%. Auch das Monomerfragment bei 133 amu verhält sich nun wie die anderen Fragmente. Abb. 4-19b zeigt für alle relativen Konzentrationen im Vergleich zum Hauptfragmente bei 147 amu ein kleines Maximum bei $\nu = 200$ Hz, das fast noch innerhalb der Meßtoleranz von 10% liegt.

Die Messungen der Gasphasenzusammensetzung belegen, daß es im hohen Druckbereich möglich ist, das Verhältnis der Massenlinien bei 133 und 147 amu über das Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ (vgl. z.B. Abb. 4-15) und über die Frequenz ν (vgl. z.B. Abb. 4-17) zu beeinflussen. Auch zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit der Verhältnisse der Oxidationsprodukte (Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid) zum Oxidationsedukt Sauerstoff von der Frequenz ν (vgl. Abb. 4-16).

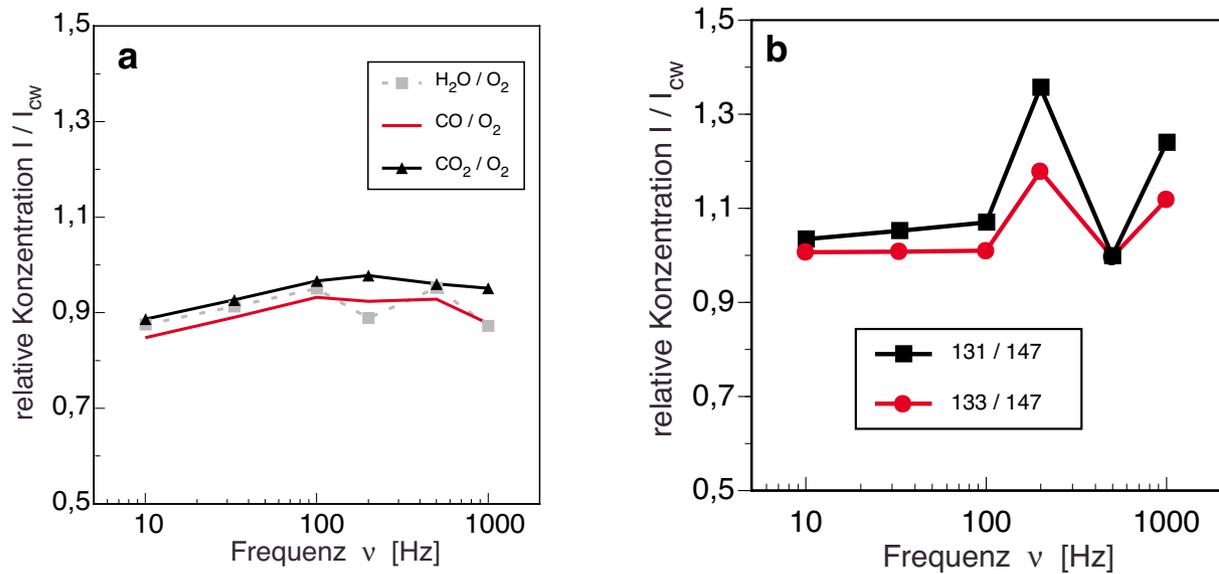


Abb. 4-19 Verhältnis der relativen Konzentrationen der Oxidationsprodukte (a) und Monomerfragmente (b) zu dem Edukt Sauerstoff bzw. zum Hauptfragment, jeweils auf den cw-Wert normiert, bei $p = 20$ Pa ($P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 100 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$ cm)

4.4. Mikroskopische Homogenität

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der mikroskopischen Oberflächenrauigkeit und der Frequenz ν wurden Schichten mit einer Schichtdicke von 1000 ± 100 nm unter sonst gleichen Abscheidebedingungen, aber bei unterschiedlichen Frequenzen ν abgeschieden. Anschließend wurden die Oberflächen mit einem Rasterelektronen- (REM) und ca. einem cm davon entfernt mit einem Rasterkraftmikroskop (RKM) untersucht. Um auch bei $\nu = 100$ Hz akzeptable Depositionsraten zu erreichen, ist ein Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ deutlich oberhalb 5 notwendig, vgl. Kapitel 4.2.1., Abb. 4-7. Deshalb wurden die untersuchten Schichten bei einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis $\kappa = 10$ abgeschieden.

Abb. 4-20 zeigt REM-Aufnahmen von Schichten, die im hohen Druckbereich abgeschieden wurden. Die Oberflächenrauigkeit bzw. Strukturierung der Oberfläche verhält sich wie die Depositionsrates D und die Temperatur T in Substratnähe. Bei $\nu = 100$ Hz sind am wenigsten (geringste Depositionsrates und Endtemperatur) und unter cw-Bedingungen die meisten und größten Strukturen zu erkennen. Die typische Größe von erkennbaren Strukturen nimmt je nach Abscheidebedin-

gungen von ca. 200 bis 400 nm unter cw-Bedingungen auf etwa 60 bis 200 nm bei $\nu = 100$ Hz ab. Die Oberfläche der bei $\nu = 10$ und 200 Hz abgeschiedenen Filme ähnelt der Oberfläche der unter cw-Bedingungen abgeschiedenen Filme, allerdings weist die Probe bei $\nu = 200$ Hz einen deutlich geringeren Kontrast auf.

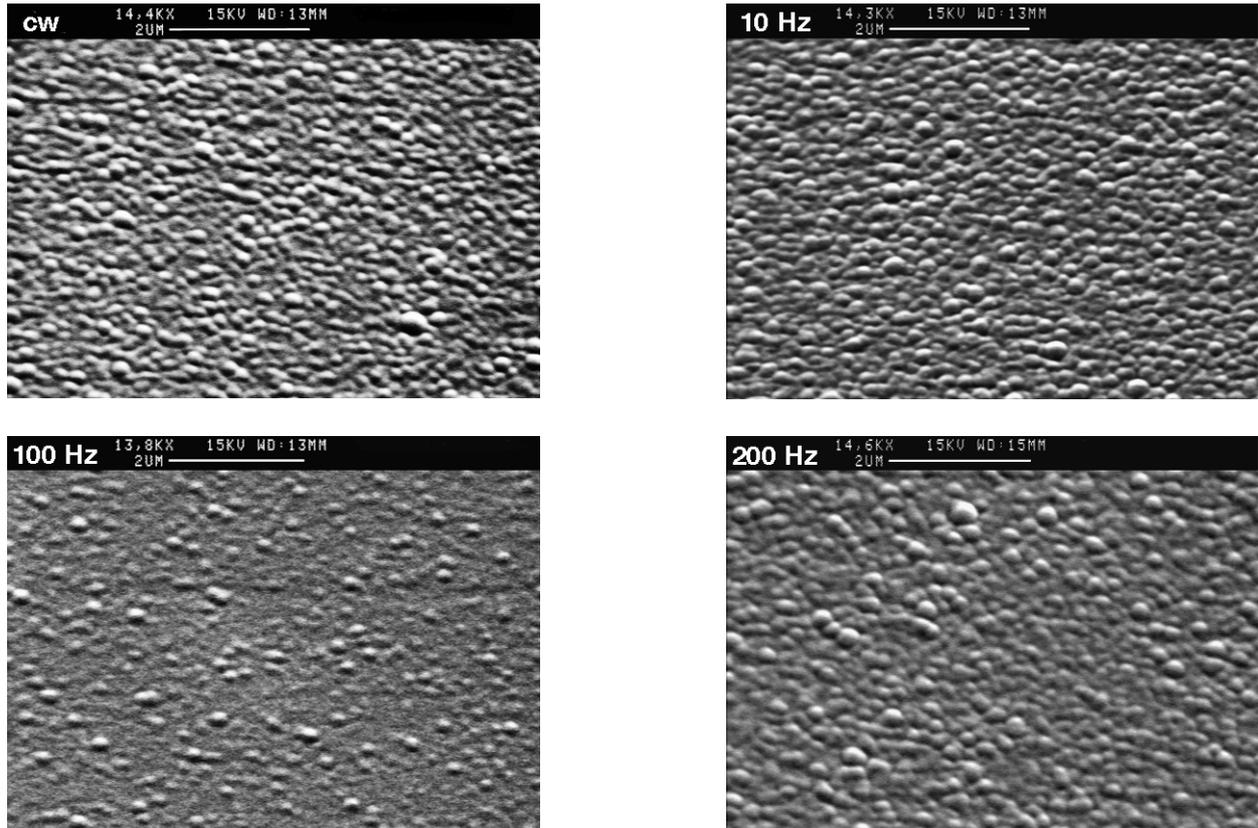


Abb. 4-20 REM-Graphen der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten unter einem Winkel von 45° bei $p = 50$ Pa, $P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 20 sccm HMDSO, $D = 350$ (cw) bis 220 nm/min ($\nu = 100$ Hz)

Die zugehörigen RKM-Bilder in Abb. 4-21 bestätigen prinzipiell die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie. Sie zeigen auf den bei $\nu = 100$ Hz abgeschiedenen Schichten deutlich weniger Strukturen, wobei der maximale Höhenunterschied auf einem $10 * 10 \mu m^2$ großen Ausschnitt nur 11 nm beträgt, im Vergleich zu 30 nm auf dem unter cw- Bedingungen abgeschiedenen Teilstück. Darüber hinaus zeigen die Bilder, daß sowohl bei hohen ($\nu = 200$ Hz) als auch bei niedrigen Frequenzen ($\nu = 10$ Hz) die Rauigkeit der Oberfläche zunimmt, sie liegt sogar oberhalb der Rauigkeit der unter cw-Bedingungen abgeschiedenen Filme.

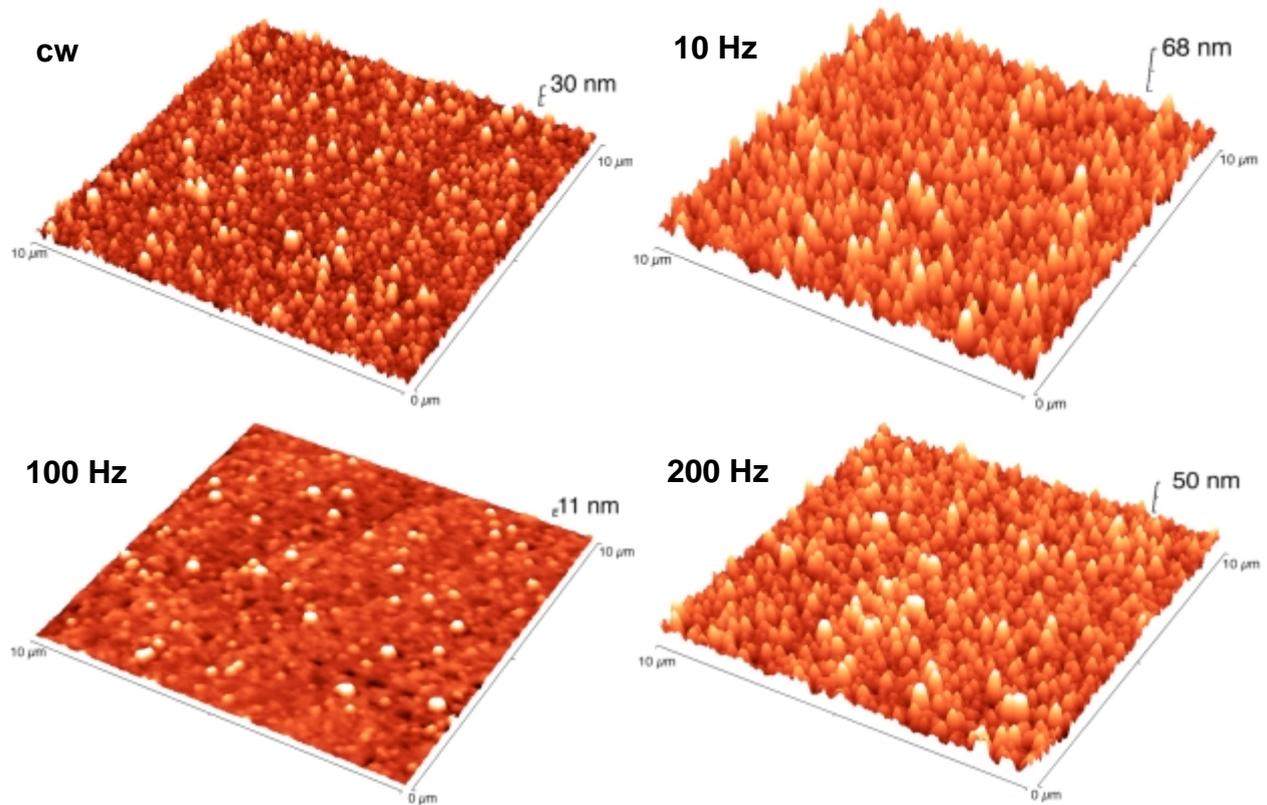


Abb. 4-21 AFM-Untersuchungen der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten ($p = 50 \text{ Pa}$, $P = 2 \text{ kW}$, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 20 sccm HMDSO , $D = 350$ (cw) bis 220 nm/min ($v = 100 \text{ Hz}$))

Im niedrigen Druckbereich nimmt der Einfluß der Frequenz v auf die Strukturierung wie auch schon auf das Abscheideverhalten und die Gasphasenzusammensetzung ab. Sowohl die REM- als auch die RKM-Aufnahmen in Abb. 4-22 zeigen, daß sich die Oberflächenstrukturierungen der bei $v = 100 \text{ Hz}$ und unter cw-Bedingungen abgeschiedenen Filme angleichen. Die bei anderen Frequenzen abgeschiedenen Filme zeigen das gleiche Verhalten. Die REM-Bilder zeigen, daß die mittlere Größe der erkennbaren Strukturen nur noch 50 bis 150 nm beträgt und fast unabhängig davon ist, ob die Leistungszufuhr kontinuierlich oder gepulst erfolgt. Die RKM-Aufnahmen untermauern dies, der maximale Höhenunterschied auf einer $10 * 10 \text{ m}^2$ großen Fläche liegt bei 13 bzw. 16 nm. Dies entspricht etwa den Werten, die im hohen Druckbereich bei $v = 100 \text{ Hz}$ gemessen wurden (vgl. Abb. 4-21). Allerdings weisen diese Schichten noch eine kleinere erkennbare Strukturgröße auf als die im hohen Druckbereich abgeschiedenen Filme.

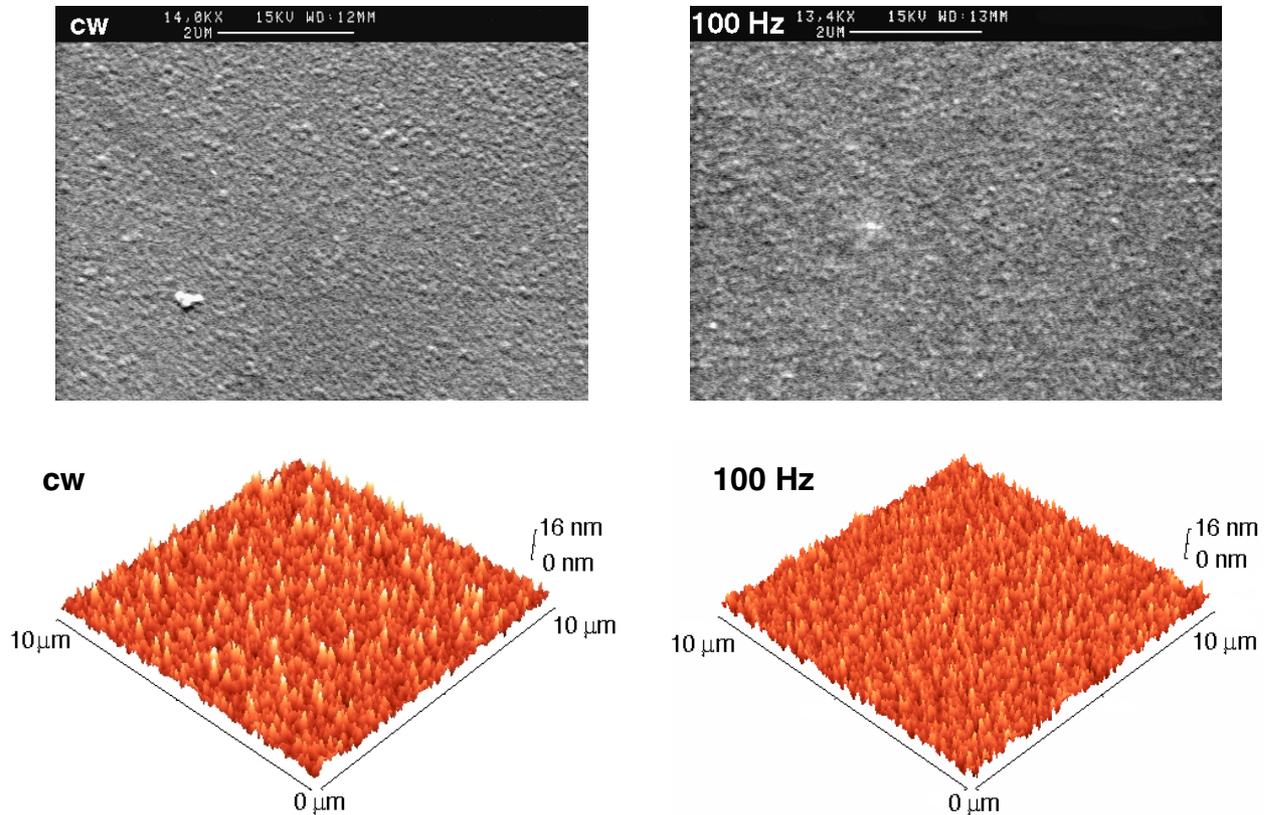


Abb. 4-22 REM-Graphen der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten unter einem Winkel von 45° (oben), unten RKM-Graphen (unten) bei $p = 23 \text{ Pa}$, $P = 2 \text{ kW}$, $\alpha = 50\%$, 100 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO , $D = 140$ (cw), bzw. 81 nm/min ($\nu = 100 \text{ Hz}$)

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Oberflächenrauigkeit sowohl durch die gepulste Leistungszufuhr bei $\nu = 100 \text{ Hz}$, als auch durch eine Reduzierung des Druckes p verringert werden kann.

4.5. Schichtzusammensetzung

Die Gasphasenuntersuchungen zeigen im hohen Druckbereich einen signifikanten Zusammenhang zwischen der Frequenz ν und der Gasphasenzusammensetzung. Untersuchungen von Rochotzki et al. bei der Plasmapolymerisation von HMDSO (ohne Sauerstoff) in einem HF-Plasma belegen einen Zusammenhang zwischen Arbeitsdruck p , Gasphasen- und Schichtzusammensetzung [Roc 93]. Auch können unterschiedliche Wachstumsprozesse die Schichtzusammensetzung verändern wie z.B. bei Gazicki et al. [Gaz 84] (Volumenpolymerisation und anschließendem Einbau oder Schichtbildung ohne Volumenpolymerisation).

Entsprechende Untersuchungen von bei verschiedenen Frequenzen ν abgeschiedenen Filmen mittels Fourier-Transformations-Infrarot- (FTIR) Spektroskopie zeigen jedoch keinen Zusammenhang zwischen den Bindungsverhältnissen und der Frequenz ν . Die FTIR-Spektren der im hohen Druckbereich abgeschiedenen Filme in Abb. 4-23 zeigen die charakteristischen Linien für die Si-O und Si-C-Bindungen. Die Abweichungen der Spektren voneinander liegen im Rahmen der meßbedingten Schwankungen (vgl. die beiden Spektren bei 200 Hz in Abb. 4-23).

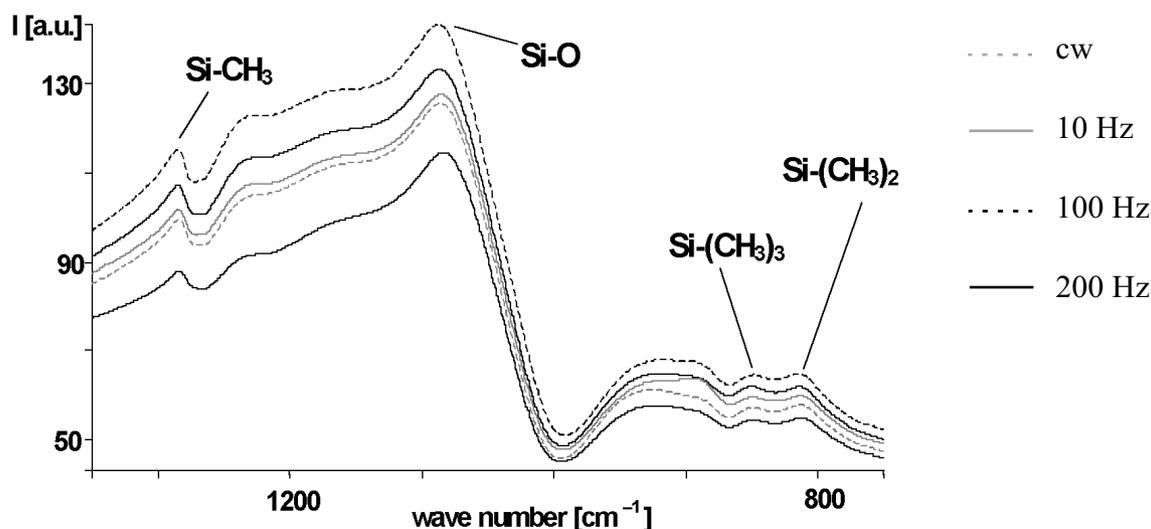


Abb. 4-23 Ausschnitt aus FTIR-Spektren von abgeschiedenen Schichten bei unterschiedlichen Frequenzen ($P = 2 \text{ kW}$, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO , $p = 55 \text{ Pa}$, 4 bis 8 cm Abstand zum Gasring)

Stichprobenartige XPS-Messungen zur Bestimmung der atomaren Konzentration der einzelnen Elemente bestätigen das Ergebnis der FTIR-Messungen. Abb. 4-24a zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit eine konstante Schichtzusammensetzung unabhängig davon, ob die Leistungszufuhr gepulst oder kontinuierlich erfolgt.

Variiert man hingegen den Sauerstofffluß F_{O_2} bei konstanten Parametern, dann sieht man in Abb. 4-24b, daß mit steigendem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ die Silizium- und Kohlenstoffkonzentration in der abgeschiedenen Schicht abfällt. Gleichzeitig nimmt der Sauerstoffgehalt in der Schicht zu. Dies ist auch konsistent mit XPS-Messungen von Alexander et al. an unter ähnlichen Bedingungen abgeschiedenen Schichten [Ale 96]. Analoge durchgeführte Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie (hier nicht gezeigt) bestätigen dieses Verhalten. Die Spektren zeigen eine deutliche Abnahme der Si-C-Bindungen mit steigendem κ , wie es auch schon von anderen Auto-

ren wie z.B. A. Granier et al, K.P. Ningel und CH. Bayer beobachtet wurde [Bay 98, Gra 97, Nin 98 und The 94].

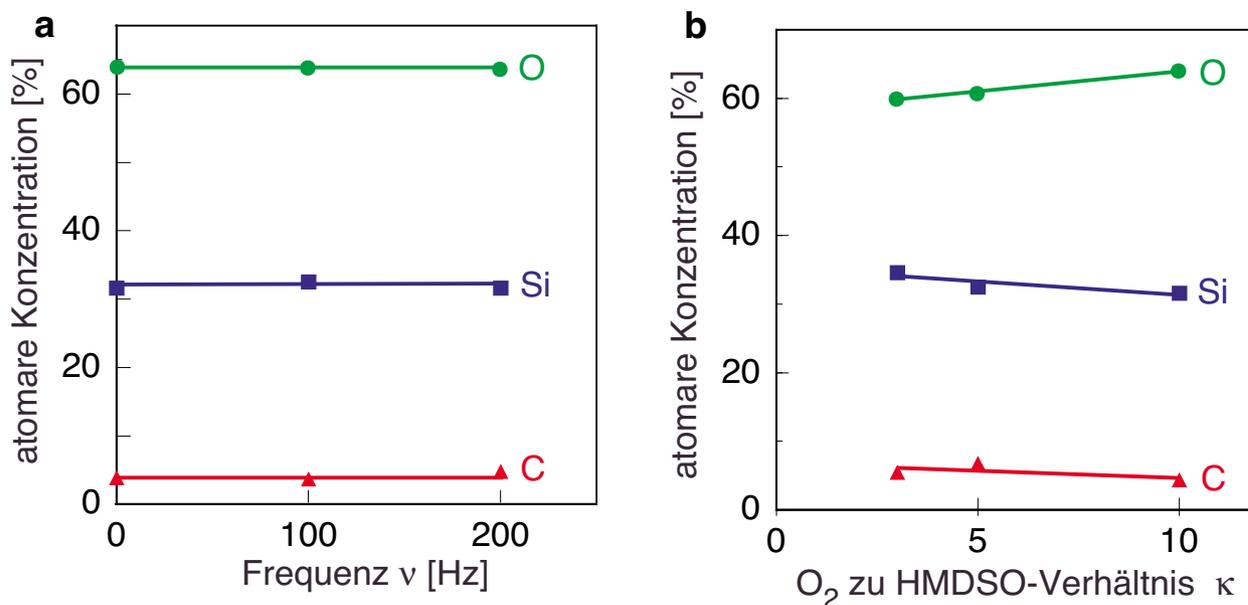


Abb. 4-24 XPS-Messungen Daten siehe Abb. 4-23 bzw. $p = 50$ Pa, $P = 2$ kW, cw, 10 - 100 sccm Ar, 90 - 200 sccm O₂ und 20 - 40 sccm HMDSO

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich durch die gepulste Leistungszufuhr zwar die Gasphasenzusammensetzung, die Depositionsrate und die Oberflächenstruktur verändern läßt, aber die Zusammensetzung der dabei entstehenden Schicht konstant ist.

5. Modellierung des Abscheideverhaltens

Die bisherigen Modelle für die Polymerisation von Siloxanen und Silazanen beschränken sich hauptsächlich auf die Plasmapolymersation in Argonplasmen, wie z.B. das Modell von Wróbel et al. für die Plasmapolymersation von HMDSO in Argon [Wro 83]. In Sauerstoffplasmen hingegen gibt es bislang aufgrund der komplexen Plasmachemie nur wenige Ansätze (vgl. Kapitel 2.2.7.). Zur Modellierung der Abläufe im hier untersuchten Ar-O₂-HMDSO Plasma wird basierend auf chemischen Reaktionen ein Modell für die „precursor“⁷-Bildung aufgestellt. Darauf aufbauend wird anschließend ein empirisches Modell vorgestellt, mit dem die makroskopischen Zusammenhänge zwischen der "precursor"-Bildung, dem Sauerstofffluß F_{O_2} , dem Monomerumsatz U_S und der Depositionsrate D beschrieben werden können.

5.1. Mikroskopisches Modell

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2. zeigen, daß die Depositionsrate D nicht nur über den Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. das Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ , sondern auch über die Frequenz ν der gepulsten Leistungszufuhr variiert werden kann. Durch den Vergleich von Messungen, bei denen jeweils das Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ bei unterschiedlichen Frequenzen ν variiert wird (vgl. Kapitel 4.3.2.), ist es erstmalig möglich, einen Modellansatz für die „precursor“-Bildung in einem Ar-O₂-HMDSO Plasma aufzustellen.

5.1.1. Korrelationen in der Gasphase

Die Messungen in Kapitel 4.3.2. zeigen, daß bei steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} ein Teil der Massenlinien ansteigt und ein anderer Teil abfällt. Eine Aussage darüber, welche Massenlinien das gleiche Verhalten bei steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} aufweisen, kann mittels des Korrelationskoeffizienten r getroffen werden (Kapitel 10.1.). Er gibt auf einer Skala von -1 bis 1 an, wie sich z.B. zwei Massenlinien bei der Änderung eines äußeren Parameters wie dem Sauerstofffluss F_{O_2} verhalten. Bei $r = 1$ ist die relative Veränderung beider Massenlinien identisch, bei $r = 0$ ist die Veränderung der beiden Massenlinien völlig unabhängig voneinander und bei $r = -1$ verhalten sie sich reziprok zueinander (Antikorrelation: $r < 0$). Im letzteren Fall ist der relative Abfall der Massenli-

7. englisch für Zwischen- bzw. Vorprodukt

nie A gleich dem relativen Anstieg der Masselinie B. Nach Bühl und Zöfel spricht man ab $r > 0,7$ (bzw. $r < -0,7$) von einer hohen und ab $0,9$ (bzw. $r < -0,9$) von einer sehr hohen Korrelation [Büh 94].

Die Korrelationskoeffizienten r der einzelnen Masselinien bei variablem Sauerstofffluß im hohen Druckbereich in Tabelle 5.1 zeigen eine Aufteilung der Masselinien in zwei Gruppen. Die Korrelationskoeffizienten r innerhalb beider Gruppen liegen bei mindestens $0,89$, sind also fast immer sehr hoch. Zwischen den Masselinien beider Gruppen liegt fast immer eine Antikorrelation ($-0,44 < r < 0,06$) vor. Die zugehörige Irrtumswahrscheinlichkeit der Korrelation, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß keine Korrelation vorliegt, ist innerhalb beider Gruppen kleiner als 10^{-6} . Die erste Gruppe, die Oxidationsgruppe (fett), beinhaltet O_2 , H_2O , CO , CO_2 und das Monomerfragment bei 133 amu. In der zweiten Gruppe, der Monomergruppe (kursiv, blau), sind die anderen Monomerfragmente bei 59 , 66 , 73 , 131 und 147 amu.

r	O₂	H₂O	CO₂	<i>59</i>	<i>66</i>	<i>73</i>	<i>131</i>	133	<i>147</i>
O₂		0,939	0,945	-0,277	-0,378	-0,379	-0,383	0,910	-0,437
H₂O	0,939		0,993	-0,240	-0,277	-0,375	-0,371	0,911	-0,406
CO₂	0,945	0,993		-0,218	-0,259	-0,353	-0,343	0,928	-0,378
<i>59</i>	-0,277	-0,240	-0,218		<i>0,951</i>	<i>0,964</i>	<i>0,955</i>	0,056	<i>0,919</i>
<i>66</i>	-0,378	-0,277	-0,259	<i>0,951</i>		<i>0,921</i>	<i>0,905</i>	-0,037	<i>0,896</i>
<i>73</i>	-0,379	-0,375	-0,353	<i>0,964</i>	<i>0,921</i>		<i>0,983</i>	-0,056	<i>0,972</i>
<i>131</i>	-0,383	-0,371	-0,343	<i>0,955</i>	<i>0,905</i>	<i>0,983</i>		-0,042	<i>0,978</i>
133	0,910	0,911	0,928	0,056	-0,037	-0,056	-0,042		-0,104
<i>147</i>	-0,437	-0,406	-0,378	<i>0,919</i>	<i>0,896</i>	<i>0,972</i>	<i>0,978</i>	-0,104	

Tab. 5.1 Korrelationenkoeffizienten r zwischen den einzelnen Masselinien bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} im hohen Druckbereich ($P = 2$ kW, $\nu = 10$ Hz, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, 15 sccm Ar, $40 - 240$ sccm O_2 , 20 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$)

Bei einer Verringerung der Depositionrate D durch Erhöhung der Frequenz ν von 10 auf 200 Hz nimmt die Stärke der Korrelation innerhalb beider Gruppen von fast immer „sehr hoch“ auf „hoch“ ($r > 0,7$) ab (siehe Tabelle 5.2). Zwischen beiden Gruppen liegt immer noch eine schwache Anti-

Korrelation, bzw. nur eine schwache Korrelation vor ($r < 0,1$). Allerdings gibt es zwei Ausnahmen. Die Korrelation der Massenzahlen bei 133 amu mit der Oxidationsgruppe und die Korrelation der Massenzahl bei 66 amu mit der Monomergruppe nehmen deutlich ab. Bei z.B. $\nu = 200$ Hz ist der Korrelationskoeffizient r der Massenzahl bei 133 amu mit einzelnen Elementen der Oxidationsgruppe fast genau so hoch wie mit Massenzahlen aus der Monomergruppe (H_2O und CO_2 bzw. 59 und 131 amu). Insbesondere nimmt der Korrelationskoeffizient r zwischen beiden Massenzahlen von $-0,037$ auf $0,437$ zu. Dieser Angleich des Verhaltens deutet darauf hin, daß das bei 133 amu detektierte Molekül nicht nur einfach, sondern teilweise unter Abspaltung eines Protons zweifach ionisiert wird ($133 - 1 = 2 * 66$). Da sich die Massenzahl bei 66 amu fast immer wie ein Monomerfragment verhält (vgl. Tabelle 5.1), beschäftigen sich die folgenden Überlegungen nur mit der Massenzahl bei 133 amu.

r	O ₂	H ₂ O	CO ₂	59	66	73	131	133	147
O ₂		0,820	0,898	0,010	0,247	-0,258	-0,214	0,615	-0,341
H ₂ O	0,820		0,962	-0,355	-0,042	-0,621	-0,548	0,424	-0,695
CO ₂	0,898	0,962		-0,301	0,095	-0,579	-0,505	0,440	-0,624
59	0,010	-0,355	-0,301		0,641	0,886	0,868	0,542	0,747
66	0,247	-0,042	0,095	0,641		0,528	0,519	0,437	0,523
73	-0,258	-0,621	-0,579	0,886	0,528		0,964	0,305	0,917
131	-0,214	-0,548	-0,505	0,868	0,519	0,964		0,413	0,896
133	0,615	0,424	0,440	0,542	0,437	0,305	0,413		0,157
147	-0,341	-0,695	-0,624	0,747	0,523	0,917	0,896	0,157	

Tab. 5.2 Korrelationskoeffizienten r zwischen den einzelnen Massenzahlen bei variablem Sauerstofffluß F_{O_2} im hohen Druckbereich ($P = 2$ kW, $\nu = 200$ Hz, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, 15 sccm Ar, 40 - 240 sccm O₂, 20 sccm HMDSO, $\Delta = 5-7$)

Die unterschiedlichen Korrelationen der Massenzahl bei 133 amu mit der Oxidations- und der Monomergruppe bei $\nu = 10$ und 200 Hz lassen darauf schließen, daß bei 133 amu zwei unterschiedliche Spezies detektiert werden, ein Monomerfragment (I_{133_M}), das im reinen Monomerspektrum zu sehen ist, und ein Oxidationsprodukt (I_{133_Ox}), das sich erst im Sauerstoffplasma bildet.

$$I_{133} = I_{133_Ox} + I_{133_M} \quad (5-1)$$

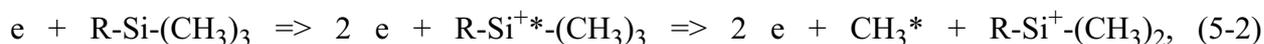
Für die Bildung eines Oxidationsprodukts im Plasma, das bei 133 amu detektiert wird, spricht auch, daß mit steigendem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ die Masselinie bei 133 amu deutlich stärker als die Masselinien der anderen Monomerfragmente ansteigt. Das Intensitätsverhältnis der Masselinien bei 133 und 147 amu z.B. steigt von 0,016 bei $\kappa < 3$ auf bis zu 0,13 bei $\kappa = 12$ an (vgl. Abb. 4-15b). Dabei nimmt die relative Konzentration der Masselinie bei 147 amu auf ein Fünftel ab.

Daß es in einem sauerstoffhaltigen Plasma zu Reaktionen zwischen siliziumhaltigen Monomeren und Sauerstoff in der Gasphase kommt, haben bereits Frassi et al. vermutet [Fra 92]. Ebenso gehen Sawada et al. bei der Plasmapolymersation von HMDSO bei Atmosphärendruck davon aus, daß bei Zugabe von Sauerstoff zuerst „precursor“ in der Gasphase gebildet werden, die anschließend auf der Oberfläche adsorbiert werden [Saw 95].

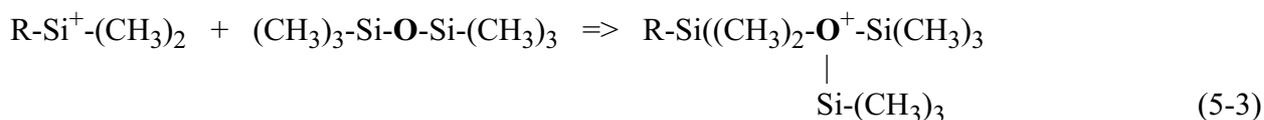
Da die Zunahme des Sauerstoffflusses F_{O_2} auch eine Erhöhung der Depositionsrate D bewirkt (vgl. z.B. Abb. 4-7), ist anzunehmen, daß es sich bei dem detektierten Oxidationsprodukt wie bei Sawasa et al. um einen gasförmigen „precursor“ handelt, der im Plasma entsteht und anschließend in die Schicht eingebaut wird.

5.1.2. Startprozeß im Argonplasma

Bei der Untersuchung von Ar-HMDSO-Plasmen (ohne Sauerstoff, $p = 40$ Pa) im hohen Druckbereich haben Wróbel et al. basierend auf ihren Ergebnissen ebenfalls einen „precursor“ postuliert [Wro 83]. Sie gehen davon aus, daß das HMDSO-Molekül in einem zweistufigen Startprozeß erst durch Elektronenstoß angeregt und im zweiten Schritt durch dissoziative Ionisation unter Abspaltung einer Methylgruppe ionisiert wird.



wobei * für einen angeregten Zustand und R für den siliziumorganischen Rest ($((CH_3)_3-Si-O)$) steht. Aufgrund der positiven Ladung kommt es zu einer Art nukleophiler Substitution eines Sauerstoffatoms (fett) an das Siliziumatom [Wro 83].



Dieses Molekül stabilisiert sich anschließend unter Abspaltung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ zu [Wro 83].



5.1.3. Startprozeß im Sauerstoffplasma

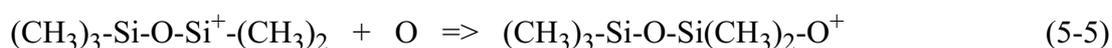
Auch Theil et al. vermuteten, daß es zu Anlagerungsreaktionen von HMDSO-Molekülen untereinander kommen kann [The 94]. Sie begründeten diese Vermutung mit dem hohen Anteil an Si-C Bindungen in den bei einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis $\kappa = 1$ abgeschiedenen Schichten. Aus der Abnahme des relativen Anteils der Si-C Bindungen mit steigendem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis zogen sie den Schluß, daß es mit steigendem Sauerstofffluß hauptsächlich zu Reaktionen zwischen Sauerstoff- und HMDSO-Molekülen kommt. Auch die Untersuchungen der Schichtzusammensetzung bzw. der Bindungsverhältnisse bei den im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten zeigen eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes mit steigendem κ (vgl. Kapitel 4.5.).

Auch legt ein Vergleich mit Untersuchungen in anderen Arbeiten die Vermutung nah, daß in einem Sauerstoffplasma die „precursor“-Bildung durch eine Reaktion mit Sauerstoff initiiert wird. Bei der Plasmapolymersation von Oxysilanen (Si-O-CH_3) haben Inoue und Takai aus der Untersuchung der abgeschiedenen Filme (FTIR und XPS-Messungen) geschlossen, daß die Si- CH_3 Bindung nur bei Anwesenheit von Sauerstoff ($\kappa > 0$) aufspalten wird [Ino 96]. Ferner beobachtete H. Boenig, daß es in Sauerstoffplasmen zur Abspaltung von Methylgruppen kommt [Boe 88]. Ein ähnliches Verhalten haben auch da Silva und Riveros bei einem Druck von 10^{-5} Pa bei der Plasmapolymersation von Tetraethoxysilan (TEOS, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O})_4\text{Si}$) beobachtet [Sil 95]. Sie vermuten, daß die Reaktion bei Zufuhr von negativ geladenen Sauerstoffmolekülen nach einer Art nukleophilen Substitution am zentralen Siliziumatom von TEOS unter Abspaltung von ein bis zwei Ethyl- bzw. Ethoxygruppen abläuft.

Im Rahmen dieser Arbeit spricht die Tatsache, daß ein HMDSO-Verhältnis κ größer eins für die Schichtabscheidung notwendig ist (vgl. Abb. 4-7) dafür, daß die Plasmapolymersation ohne Sauerstoff nicht startet. Auch ist bei $\kappa > 1$ die Stoßwahrscheinlichkeit mit einem Sauerstoffatom bzw. -molekül größer als mit einem HMDSO-Molekül. Ferner ist die Substitution eines Sauerstoffmoleküls mit maximal einem Bindungspartner gegenüber der Substitution eines anderen HMDSO-Moleküls mit zwei relativ großen Bindungspartnern ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), sterisch begünstigt. Bei Reaktio-

nen mit atomarem Sauerstoff ist die Substitution sterisch sogar noch günstiger. Zusätzlich spricht die niedrige Elektronendichte n_e von einigen 10^7 cm^{-3} [Gre 00] und die Unabhängigkeit der Depositionsrate D von der Bias-Spannung am Substrat U_B (vgl. Kapitel 4.1.) dafür, daß die Reaktion von angeregten neutralen Sauerstoffatomen bzw. -molekülen gestartet wird. Auch führen sowohl Ch. Bayer als auch K.P. Ningel die Schichtbildung auf radikalische Reaktionen⁸ mit Sauerstoff zurück [Bay 98, Nin 98]. Letzterer führt die Überlegung auf die geringere Depositionsrate beim Einsatz von Radikalfängern zurück.

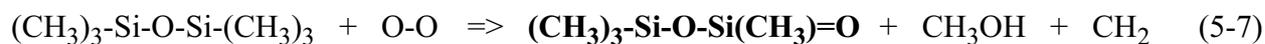
Analog zu dem Ansatz von Wróbel et al. im vorigen Unterkapitel könnte daher die Plasmapolymerisation in dem hier untersuchten Ar-O₂-HMDSO Plasma mit dem Angriff eines Sauerstoffatoms bzw. -moleküls an ein ionisiertes Monomermolekül beginnen.



Das entstehende Radikal kann sich dann durch Elektronenumlagerung und Abspaltung einer Methylgruppe stabilisieren (fett).

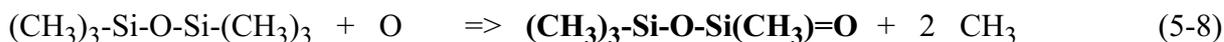


Aufgrund der deutlich kleineren Elektronegativität von Silizium im Vergleich zum Kohlenstoff (vgl. Abb. 2-7) haben die beiden Siliziumatome auch ohne Elektronenstoß eine positive (Partial-) Ladung. Analog zu den obigen Überlegungen mit Elektronenstoßionisation könnte es bei der Plasmapolymerisation von HMDSO auch direkt zu einer Art nucleophiler Substitution eines neutralen, angeregten Sauerstoffmoleküls mit negativer Partialladung an ein Siliziumatom mit positiver Partialladung kommen. Das entstehende Molekül könnte sich dann unter Abspaltung von Methanol und einem Kohlenwasserstoffrest bzw. von atomarem Sauerstoff und 2 Methylgruppen (hier nicht dargestellt) stabilisieren.



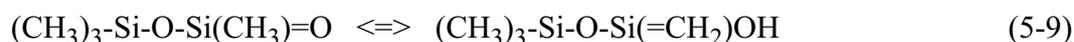
8. Molekularer Sauerstoff ist ein Diradikal, weil die beiden energetisch gleichen antibindenden π 2P-Molekülorbitale nach dem Pauli-Prinzip mit jeweils einem Elektron besetzt sind [Mor 87].

Ferner ist auch eine rein radikalische Reaktion mit atomarem bzw. molekularem Sauerstoff denkbar.

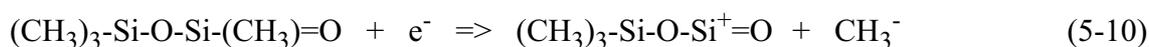


Die hier beschriebenen Reaktionen sind nur eine kleine Auswahl aller möglichen Reaktionen im Plasma, aber aufgrund der Komplexität der plasmachemischen Reaktionen würde eine vollständige Auflistung aller möglichen Reaktionen den Rahmen sprengen. Außerdem lassen sich über die Reaktionswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Reaktionen keine quantitativen Aussagen machen.

In allen drei beschriebenen Fällen entsteht das gleiche Molekül (fett in obigen Gleichungen). Zur weiteren Stabilisierung dieses Moleküls ist auch eine tautomere Umlagerung⁹ mit einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom möglich [Mor 87].



Bei dem Nachweis des „precursor“^s mit dem Plasmaprozeßmonitor kann man analog zum Nachweis von HMDSO (vgl. Kapitel 3.2.4.) mit der Abspaltung einer weiteren Methylgruppe vom „precursor“ rechnen. Das so entstehende Ion hätte eine Masse von 133 amu.



5.1.4. Weiteres Wachstum in der Gasphase

Ob es zu einem weiteren Wachstum des „precursor“^s in der Gasphase kommt, konnte bislang nicht geklärt werden. Es konnten keine Teilchen mit mehr als 180 amu in der Gasphase detektiert werden. Lediglich bei 177 amu konnte eine sehr schwache Linie beobachtet werden. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß sich größere Teilchen in der Gasphase bilden und bei der Ionisation im Plasmaprozeßmonitor zerstört werden. Eine Dimerbildung in der Gasphase beim Einsatz von siliziumhaltigen Monomeren ist schon von anderen Arbeitsgruppen beobachtet worden. Bei der Plasmapolymersation von siliziumorganischen Verbindungen haben Wróbel et al. für HMDSO und Kryszewski et al. [Kry 78, Wro 83] für Hexamethylcyclotrisilazane und Hexamethylcyclotrisilo-

9. Umlagerung eines Wasserstoffatoms, die zur Stabilisierung eines Moleküls beiträgt.

xane aus massenspektroskopischen Meßdaten auf die Bildung von Dimeren bzw. bicyclischen Verbindungen geschlossen. Auch Tiller et al. konnten bei der Plasmapolymersation von Styren dimerartige Strukturen beobachten [Til 77]. Bei der Plasmapolymersation bzw. PECVD von Silan konnten Howling et al. sogar die Bildung von Klustern aus bis zu 13 Monomeren mit einem Molekulargewicht von bis zu 400 amu beobachten [How 94].

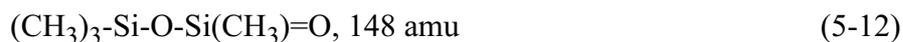
Allerdings ist ein weiteres Wachstum des „precursor“s in der Gasphase für die Schichtbildung auf der Oberfläche nicht zwingend erforderlich. Nach Überlegungen verschiedener Autoren bei der Plasmapolymersation von TEOS reicht als Startprozeß in der Gasphase die Bildung eines „precursor“s mit mindestens einer OH-Gruppe aus (vgl. Gl. 5-9) [Niw 94, Sel 89, Wic 94]. Dieser kann dann unter Abspaltung von Wasser und der Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung auf der Oberfläche kondensieren.



wobei R_1 und R_2 zwei beliebige Reste sein können [Niw 94, Sel 89, Wic 94].

Nach einer tautomeren Umlagerung weist auch der hier postulierte „precursor“ eine OH-Gruppe auf (vgl. Gl. 5-9), so daß ebenfalls zwei „precursor“ unter Abspaltung von Wasser auf der Oberfläche kondensieren können. Auf der Oberfläche erfolgt dann je nach dem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ eine weitere Oxidation der Kohlenwasserstoffe und die Ausbildung des O-Si-O-...-Netzwerkes. Auch Bourreau et al. gehen bei der Bildung von Silizium- bzw. Aluminiumoxid-schichten davon aus, daß die eigentliche Schichtbildung auf der Oberfläche geschieht und keine größeren „precursor“ in der Gasphase gebildet und anschließend in die Schicht eingebaut werden [Bou 90].

Die oben beschriebenen Reaktionen („precursor“-Bildung und Kondensation auf der Oberfläche) für die Plasmapolymersation in einem O_2 -HMDSO-Plasma liefern eine plausible Erklärung dafür, daß es sich bei



um einen „precursor“ (ein gasförmiges Schichtvorprodukt) handelt, der bei der Massenzahl 133

detektiert wird. Wegen der Komplexität der plasmachemischen Reaktionen wurden bislang keine Modellrechnungen durchgeführt, um die Reaktionen für die Bildung dieses „precursor“s zu verifizieren. Auch konnte die Masselinie bei 133 amu massenspektroskopisch nicht aufgelöst werden. Bei einer gemessenen Halbwertsbreite dieser Masselinie von 0,6 amu liegt die Auflösung der Messung bei ca. 200 ($\approx 133 \text{ amu} / 0,6 \text{ amu}$). Da aber die Massendifferenz zwischen dem „precursor“ und dem Monomerfragment 0,04 amu ist, wäre eine Auflösung von mehr als 3300 ($\approx 133 \text{ amu} / 0,04 \text{ amu}$) notwendig.

5.2. Empirisches Modell

Nach der Aufstellung dieses mikroskopischen Modells für die Bildung des Schichtvorproduktes, des „precursor“s, in der Gasphase wird nun ein empirisches Modell aufgestellt, um das Verhalten der einzelnen Meßgrößen zu erklären.

5.2.1. Annahmen

Der Polymerisationsprozeß startet mit der Reaktion des Monomers mit einem angeregten Sauerstoffatom oder -molekül. In einem zweiten Schritt erfolgt anschließend die weitere Oxidation des Monomerfragmentes, es entsteht der „precursor“. Dieser kann dann auf der Oberfläche adsorbieren oder unter Abspaltung von Wasser auf der Oberfläche kondensieren. Während dieses ganzen Prozesses werden parallel Kohlenwasserstoffe von dem Monomer, von dem „precursor“ und von der Schicht auf der Oberfläche abgespalten und oxidiert. Die Abspaltung von zuvielen Methylgruppen von dem „precursor“ ist aber in der Gasphase unerwünscht, weil sie die Masse des Monomers reduzieren. Dadurch erhöht sich nicht nur die Beweglichkeit auf der Oberfläche, sondern auch die Desorptionswahrscheinlichkeit, bzw. die Absorptionswahrscheinlichkeit reduziert sich.

Zur Aufstellung eines semiempirischen Modells, welches das beobachtete System beschreibt, müssen daher einige Annahmen gemacht werden:

- i) Der Monomerverbrauch bzw. -umsatz U_S ist proportional zur Abnahme der relativen Intensität der Masselinie bei 147 amu.
- ii) Das Verhältnis der Monomerfragmente bei 133 und 147 amu (I_{133_M} und I_{147}) zueinander ist während der Beschichtung in erster Näherung konstant.

- iii) HMDSO reagiert nur in Gegenwart von Sauerstoff(radikalen). Ohne Sauerstoff wird kein Monomer verbraucht ($U_S(\kappa=0) = 0$).
- iv) Bei der obigen Reaktion können je nach Randbedingungen sowohl „precursor“ entstehen, die zur Schichtbildung beitragen, als auch andere Oxidationsprodukte, die nicht zur Schichtbildung beitragen.

Die erste Annahme stützt sich darauf, daß beim Nachweis vom HMDSO im Massenspektrometer der relative Anteil des Fragmentes bei 147 amu konstant ist. Da dieses Fragment zusammen mit dem Fragment bei 148 amu die zwei intensivsten Fragmente sind, ist diese Annahme vertretbar. Auch Ch. Bayer hat bei seinem Modellansatz einen Zusammenhang zwischen dem Umsatz und dem massenspektroskopischen Signal gefordert [Bay 98].

Die Forderung, daß das Verhältnis der Monomerfragmente bei 133 und 147 amu zueinander konstant ist, stützt sich zum einen auf die enge Korrelation der Monomerfragmente untereinander (vgl. Tabelle 5.1). Zum anderen belegen massenspektroskopische Messungen in reinem Sauerstoff und Argon (vgl. Kapitel 10.3.2.) einen linearen Zusammenhang zwischen dem massenspektroskopischen Signal und dem jeweiligem Gasfluß.

Die dritte Annahme beruht auf eigenen Messungen, die zeigen, daß es ohne Zugabe von Sauerstoff zu keiner Schichtbildung kommt (vgl. Abb. 4-7). Bei z.B. kontinuierlicher Leistungszufuhr steigt die Depositionsrate D erst ab einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ von 2 signifikant an. Unterhalb dieses „Mindestsauerstoffflusses“ kommt es zu keiner Schichtbildung. Ein ähnliches Verhalten konnte auch Ch. Bayer in Einzelfällen beobachten, z.B. bei $P_{\text{eff}} = 1,6 \text{ kW}$, c_w , $p = 10 \text{ Pa}$, 200 sccm HMDSO und 100 - 500 sccm O₂ (S. 39, Bild 4-3) [Bay 98]. Die Notwendigkeit von Sauerstoff zur Schichtbildung wird auch von Messungen von Sawada et al. unter Atmosphärendruck unterstützt [Saw 95]. Bei der Plasmapolymerisation von HMDSO zeigt sich, daß es ohne Zugabe von Sauerstoff zu keiner „precursor“-Bildung in der Gasphase kommt. Ferner haben Inoue und Takai bei der Plasmapolymerisation von Siloxanen mit Methoxygruppen ($\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_{1-4}$) aus der Zusammensetzung der abgeschiedenen Filme (FTIR und XPS) geschlossen, daß es nur bei Anwesenheit von Sauerstoff ($\kappa > 0$) zu einer Aufspaltung der Si-CH₃-Verbindungen kommt [Ino 96]. Allerdings ist Sauerstoff nicht in allen Systemen für die Schichtbildung notwendig. Wróbel et al. haben z.B. Schichten in einem HMDSO-Ar-Plasma abgeschieden [Wro 83]. Eine Erklärung für die Notwendigkeit von Sauerstoff für die Schichtbildung in dem im Rahmen dieser Arbeit unter-

suchten System ist die niedrige Elektronen- ($n_e < 10^8 \text{ cm}^{-3}$ [Geo 00]) und Ionendichte. Daher spielen ionische Prozesse nur eine untergeordnete Rolle, es treten kaum Reaktionen zwischen HMDSO-Molekülen untereinander oder mit Argon auf. Erst nach Zugabe von Sauerstoff wird HMDSO umgesetzt.

Die letzte Annahme begründet sich darauf, daß sich zwar bei einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis von $\kappa = 1$ leicht flüchtige Oxidationsprodukte wie z.B. Wasser bilden. Aber erst bei einem höheren Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ steigt die Depositionsrate signifikant an. Offensichtlich bilden sich je nach Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ unterschiedliche Oxidationsprodukte oder es erreichen unterschiedliche Oxidationsprodukte das Substrat.

Die letzte Annahme (iv) ist noch recht allgemein gehalten. Um sie genauer zu spezifizieren, muß das Verhalten der relativen Konzentrationen der leichten Oxidationsprodukte (Atommasse < 45 amu: I_{CO} , I_{CO_2} und $I_{\text{H}_2\text{O}}$) untersucht werden. In Kapitel 4.3.2. sieht man, daß sie mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} ansteigen (vgl. z.B. Abb. 4-13a). Bei der Oxidation von Kohlenstoff wird zuerst Kohlenmonoxid (CO) und anschließend Kohlendioxid (CO₂) gebildet, wobei sich in Abhängigkeit von der Gastemperatur und den Partialdrücken von O₂, CO und CO₂ ein Gleichgewicht ausbildet. Deshalb sind beide massenspektroskopischen Signale nicht unabhängig voneinander.¹⁰ Geht man nun davon aus, daß bei einer Ionisationsenergie des Plasmaprozeßmonitors von 70 eV beide Spezies gleich gut nachgewiesen werden, dann ist die Menge des oxidierten Kohlenstoffs aus den abgespaltenen Methylgruppen proportional zur Summe beider relativer Konzentrationen.

$$I_{\text{CO}_x} = I_{\text{CO}} + I_{\text{CO}_2} \quad (5-13)$$

Ein Vergleich der normierten leicht flüchtigen Oxidationsprodukte ($I_{\text{H}_2\text{O}}$ und I_{CO_x}) mit einem linearen Anstieg (gestrichelt) in Abb. 5-1 zeigt, daß der Anstieg bei niedrigem Sauerstofffluß F_{O_2} deutlich größer als bei hohem F_{O_2} ist. Die Kurven der normierten relativen Konzentration der kohlenstoffhaltigen Oxidationsprodukte I_{CO_x} liegen immer über dem linearen Anstieg und die relative Konzentration des Wassers liegt nur im hohen Druckbereich und bei kleinen Sauerstoffflüssen ($F_{\text{O}_2} = 40$ bzw. 80 sccm) darunter.

10. Die Detektion von CO beim Nachweis von CO₂ im Massenspektrometer (ca. 11%) wird hierbei vernachlässigt, da es sich nur um eine qualitative Abschätzung handelt.

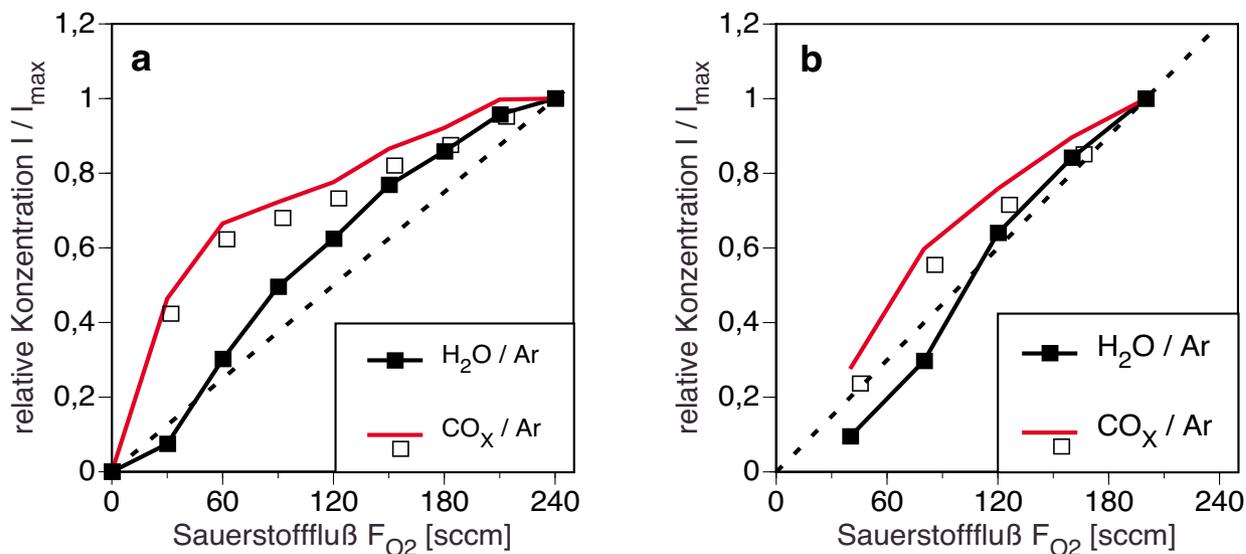


Abb. 5-1 Vergleich des Anstieges der flüchtigen Oxidationsprodukte mit dem linear ansteigendem Monomerverbrauch (gestrichelt) bei $P = 2$ kW, c_w und 150 - 15 sccm Ar a: $p = 20$ Pa und 30 sccm HMDSO bzw. b: $p = 50$ Pa und 20 sccm HMDSO

Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß das Verhältnis der im Plasma gebildeten Oxidationsprodukte vom Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ abhängt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß es bei niedrigem Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ nicht nur zu Reaktionen zwischen Sauerstoff und HMDSO kommt, die zur Bildung von Vorprodukten für die Schichtabscheidung führen, sondern verstärkt zur weiteren Oxidation der Monomerfragmente oder der entstehenden Oxidationsprodukte. Dies resultiert in der verstärkten Bildung von leicht flüchtigen Oxidationsprodukten, wobei fast der gesamte Sauerstoffgehalt in der Gasphase verbraucht wird. Bei einer weiteren Zunahme des Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ tritt dann offensichtlich ein Sättigungseffekt ein, die Sauerstoffmenge steigt dann linear mit dem von außen zugeführten Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. mit κ an. Erst oberhalb dieses kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ^* kommt es dann zur Schichtbildung (vgl. Abb. 4-7 $\kappa^* = 2$ bei c_w).

Bei einer Analyse der Veränderungen der relativen Konzentration von CO_x und H_2O anhand der 1. Ableitung nach dem Sauerstofffluß F_{O_2} im Vergleich zur Depositionsrate D in Abb. 5-2 sieht man, daß der Anstieg der Kohlenstoffoxidationsprodukte (CO_x) bei niedrigem Sauerstofffluß F_{O_2} am stärksten ist, wohingegen die Bildung von Wasser (H_2O) erst bei höherem Sauerstofffluß F_{O_2} am stärksten ansteigt. Vergleicht man das nun mit der Depositionsrate D , dann sieht man, daß zwi-

schen dem Maximum der Ableitung von CO_x und H_2O die Schichtbildung auf der Oberfläche einsetzt. Im ersten Schritt werden die abgespaltenen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich zu CO und CO_2 oxidiert, der Wasserstoff wird nicht vollständig zu HO und H_2O oxidiert, sondern verbleibt teilweise als H^+ und H_2 . So erreicht CO_x schon bei niedrigem Sauerstofffluß F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ seinen maximalen Anstieg. Erst bei der Kondensation und der anschließenden Oxidation der „precursor“ auf der Oberfläche wird verstärkt H_2O gebildet, der Anstieg der relativen Wasserkonzentration erreicht sein Maximum.

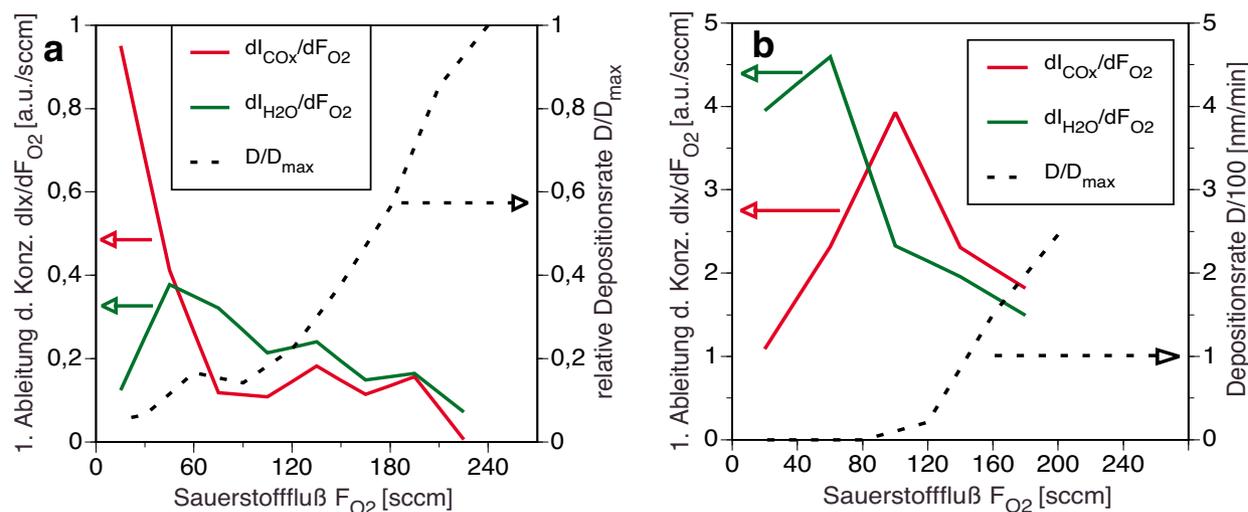


Abb. 5-2 Veränderung der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte (1. Ableitung nach F_{O_2}) bei $p = 20$ Pa und 30 sccm HMDSO (links) bzw. $p = 50$ Pa und 20 sccm HMDSO (rechts) ($P = 2$ kW, cw und 150 - 15 sccm Ar)

Der verspätete Anstieg der relativen Konzentration des Wassersignals ist auch mit dem Ansatz von Selamoglu et al., Wickramanayaka et al. und Niwano et al. für die Plasmapolymerisation von TEOS konform (vgl. Seite 90), bei dem es während der Kondensation des „precursor“s auf der Oberfläche zur Abspaltung von Wasser kommt [Niw 94, Sel 89, Wic 94]. Führt man ihren Ansatz weiter, dann gibt es bei der Plasmapolymerisation von HMDSO in einem Sauerstoffplasma drei Schritte, in denen Atome bzw. Moleküle von dem eigentlichen Si-O-Si-Skelett des HMDSO-Moleküls abgespalten werden:

- in der Gasphase (Methanfragmente (CH_{1-3} , H , H_2) und entsprechende Oxidationsprodukte),

- während der Kondensation auf der Oberfläche (Wasser (H_2O)) und
- bei der Bildung der siliziumoxidartigen Schicht auf der Oberfläche (siehe Punkt eins).

Bei diesem Ansatz findet der Großteil der Oxidationsreaktionen auf der Oberfläche statt. Auch Bourreau et al. gehen bei ihrer Modellierung bei der Abscheidung von Silizium- und Aluminiumoxidschichten in HF-Plasmen von einer ausreichenden Sauerstoffbedeckung der Oberfläche aus [Bou 90]. Ferner haben Lam et al. beobachtet, daß die Depositionsrate quantitativ von den auf der Oberfläche adsorbierten Spezies abhängt [Lam 76].

Im hier untersuchten System ist noch nicht geklärt, welcher der drei Schritte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bei einem geringen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ kann z.B. die Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff zu gering sein, um die im dritten Teilschritt notwendige Weiteroxidierung der kondensierten „precursor“ durchzuführen. Erst ab einer hinreichenden Sauerstoffbedeckung der Oberfläche und Nachschub aus der Gasphase können die adsorbierten oder kondensierten „precursor“ so schnell in die Schicht eingebaut werden, daß die Depositionsrate D signifikant mit dem Sauerstofffluß F_{O_2} ansteigt.

Aus dem Verhalten der relativen Konzentrationen der leichten Oxidationsprodukte kann man ableiten, daß sich unterschiedliche Oxidationsprodukte bilden, deren Verhältnis untereinander von den äußeren Randbedingungen abhängt. Dementsprechend kann die vierte Annahme genauer spezifiziert werden, um eine Modellbildung zu ermöglichen.

- v) Bei der Oxidation eines Monomermoleküls kommt es entweder sofort zur weiteren Oxidation des Reaktionsproduktes, so daß kein Schichtwachstum möglich ist, oder der entstehende „precursor“ ist bis zum Erreichen der Oberfläche stabil. Ohne „precursor“ kommt es zu keiner Schichtbildung.
- vi) Die relative Konzentration der stabilen „precursor“ ist unterhalb von $\kappa = 2$ sehr klein gegenüber dem Monomeranteil an der Masselinie bei 133 amu ($I_{133_Ox} \ll I_{133_M}$).
- vii) Es kommt erst ab einer gewissen frequenzabhängigen Sättigung an leicht flüchtigen Oxidationsprodukten (z.B. $\kappa \geq 2$ bei cw) zur Bildung von stabilen „precursor“n, die zur Schichtbildung beitragen.

Da die Abläufe im Plasma nicht zeitlich aufgelöst werden können, muß in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß per Massenspektroskopie ein Gleichgewichtszustand beobachtet wird. Alle beobachteten Spezies sind in der Gasphase stabil.

Die nächste Annahme leitet sich davon ab, daß die Depositionsrate D erst ab bzw. oberhalb von $\kappa = 2$ signifikant ansteigt. Ferner vereinfacht diese Annahme die Bestimmung der relativen „precursor“-Konzentration in der Gasphase.

Die siebte Annahme leitet sich aus dem unterschiedlichen Anstieg der Depositionsrate D bei verschiedenen Frequenzen ν ab (vgl. Abb. 4-7).

5.2.2. Modellierung

Die erste und dritte Annahmen bedeuten, daß der Monomerverbrauch bzw. die Abnahme der Massenlinie bei 147 amu auf Reaktionen mit dem von außen zugeführten Sauerstoff geschieht, d.h., der Monomerumsatz skaliert mit diesem Sauerstofffluß:

$$U_S(\kappa) = I_{147}(\kappa=0) - I_{147}(\kappa) \sim F_{O_2} \quad (5-14)$$

In Abb. 5-3 ist der normierte Monomerverbrauch (U_S / U_{S_max}) über dem Sauerstofffluß F_{O_2} für den niedrigen (a) und hohen (b) Druckbereich aufgetragen. In beiden Bereichen steigt der über den Monomerverbrauch bestimmte normierte Umsatz U_S linear mit dem Sauerstofffluß F_{O_2} an. Die Abweichungen liegen innerhalb der Meßtoleranzen.

Nach Gl. 5-1 setzt sich die Massenlinie bei 133 amu aus einem Monomeranteil I_{133_M} und einem „precursor“-Anteil $I_{prec} := I_{133_Ox}$ zusammen. Zur Bestimmung der relativen „precursor“-Konzentration bzw. des „precursor“-Flusses I_{prec} im Plasma ist daher eine Separation des „precursor“-Anteils vom Monomeranteil notwendig. Aus der Annahme ii) folgt, daß es einen festen Proportionalitätsfaktor M gibt, der das Verhältnis der relativen Konzentrationen der Massenlinien bei 133 zur relativen Konzentration der Massenlinie bei 147 amu angibt. Diesen kann man nach Annahme vii) aus Messungen bei einem geringen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis¹¹ ($\kappa \leq 2$) bestimmen.

11. Dieses Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis muß natürlich unterhalb des kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ^* liegen, oberhalb dessen es zur Schichtbildung kommt.

$$M = \frac{I_{133} \cdot M}{I_{147}} = \frac{I_{133}(\kappa \leq 2)}{I_{147}(\kappa \leq 2)} \quad (5-15)$$

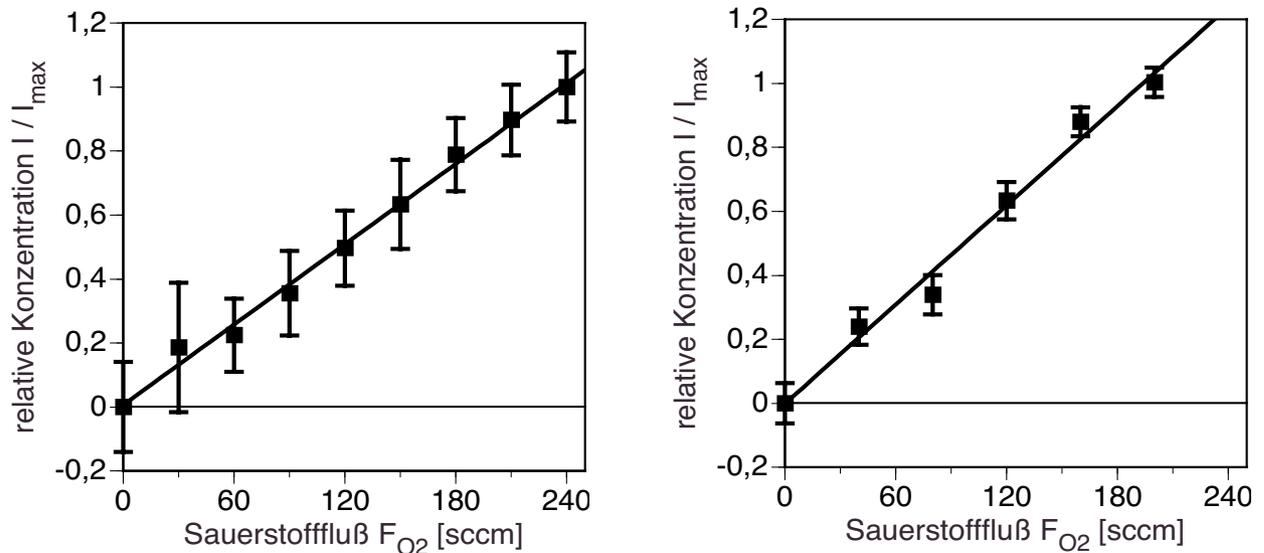


Abb. 5-3 Monomerumsatz in Abhängigkeit von Sauerstofffluß F_{O_2} bei $p = 20$ Pa und 30 sccm HMDSO (a) bzw. $p = 50$ Pa und 20 sccm HMDSO (b) ($P = 2$ kW, cw und 150 - 15 sccm Ar)

Aufgrund des Druckanstieges beim Einlaß von HMDSO in den Rezipienten mit brennendem Plasma¹² und beim Arbeiten mit variablen Sauerstoffflüssen ist die Bestimmung der Intensitäten der einzelnen Massenlinien zu Prozeßbeginn problematisch. Messungen bei $\kappa \leq 2$ ergeben einen Proportionalitätsfaktor M von $0,016 \pm 0,001$, was einem relativem Fehler von 7% entspricht. Allerdings ergeben einige Messungen auch Werte zwischen 0,013 und 0,025.

Bei Erhöhung des Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ kommt es dann zur Bildung eines Oxidationsproduktes, das ebenfalls bei 133 amu detektiert wird (vgl. Gl. 5-1). Durch Subtraktion des Monomeranteils von der Massenlinie 133 erhält man die Intensität dieses Oxidationsproduktes (I_{Ox}).

$$I_{\text{prec}} := I_{133_Ox} = I_{133} - I_{133_M} = I_{133} - M \cdot I_{147} \quad (5-16)$$

12. Die Flußänderung erfolgt bei den unterschiedlichen Masseflußreglern für den Argon- bzw. Sauerstofffluß nicht simultan.

Exemplarisch ist diese Aufteilung in Abb. 5-4 im Vergleich mit der Depositionsrate D dargestellt, wobei die relativen Konzentrationen auf das Maximum der relativen Konzentration bei 133 amu (I_{133_max}) und die Depositionsrate D auf das Maximum der relativen Konzentration des Oxidationsproduktes ($I_{133_Ox} = 0,85 * I_{133_max}$) normiert sind.

Gemäß dem ausgestellten Modell sollte der „precursor“ bzw. die nach Gl. 5-16 ermittelte relative „precursor“-Konzentration I_{prec} hauptsächlich für die Schichtbildung verantwortlich sein, sie sollte mit der Depositionsrate D skalieren. Z.B. ist bei einer niedrigen Depositionsrate D auch mit einem niedrigen relativen Konzentration des „precursor“'s I_{prec} in der Gasphase zu rechnen.

$$D \sim I_{prec} \quad (5-17)$$

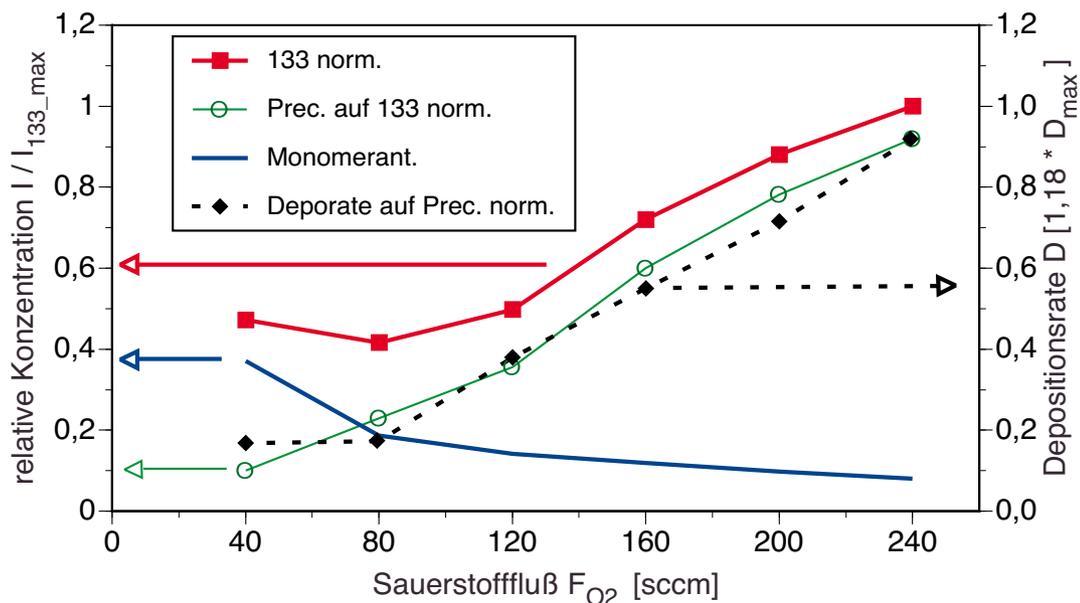


Abb. 5-4 Aufteilung der normierten relativen Konzentration I_{133} in Monomer- ($M * I_{133}$) und „precursor“-Anteil (I_{133_Ox}) im Vergleich mit der normierten Depositionsrate D ($P = 2$ kW, $v = 10$ Hz, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, 15 sccm Ar, 20 sccm HMDSO, $\Delta = 6$ cm)

Um diesen Zusammenhang zu verifizieren, wird ein alternativer Proportionalitätsfaktor M^* (statt M aus dem Verhältnis der Massenlinien bei 133 und 147 amu) bestimmt, so daß beim Verwenden vom M^* anstelle vom M die Standardabweichung zwischen der normierten relativen „precursor“-Konzentration I_{prec} ($= I_{133_O_2}$) und der normierten Depositionsrate D minimal wird. Ist nun der „precursor“-Fluß I_{prec} hauptsächlich für die Schichtbildung verantwortlich, dann sollte M^* unge-

fähr 0,016 sein. Andernfalls gibt es auch noch andere Prozesse, die eine zusätzliche Schichtbildung ($M^* < M$, I_{prec} zu klein) oder einen zusätzlichen Schichtabtrag ($M^* > M$, I_{prec} zu groß) bewirken.

Nach der Abspaltung der Methylgruppe vom Monomer kommt es dann gemäß Annahme iv) zur Bildung des „precursor“s oder zur weiteren Bildung von leicht flüchtigen Oxidationsprodukten in der Gasphase. Weil bereits ein Teil des Sauerstoffs für die Sättigung an leicht flüchtigen Oxidationsprodukten verbraucht ist, steht für die Bildung des „precursor“s nur noch die restliche Sauerstoffmenge zur Verfügung. Deshalb ist die relative Konzentration an „precursor“n I_{prec} proportional zur Menge an noch nicht verbrauchten Sauerstoff bzw. zu dessen relativer Konzentration. Da nach Gl. 3-7 die relative Konzentration I_X proportional zu einem Massefluß ist, entspricht I_{O_2} dem Massefluß an molekularem Sauerstoff $F_{\text{O}_2_MS}$, der noch nicht umgesetzt wurde¹³ und für die Bildung der „precursor“s zur Verfügung steht.

$$(D \sim) I_{\text{prec}} \sim I_{\text{O}_2} \sim F_{\text{O}_2_MS} \quad (5-18)$$

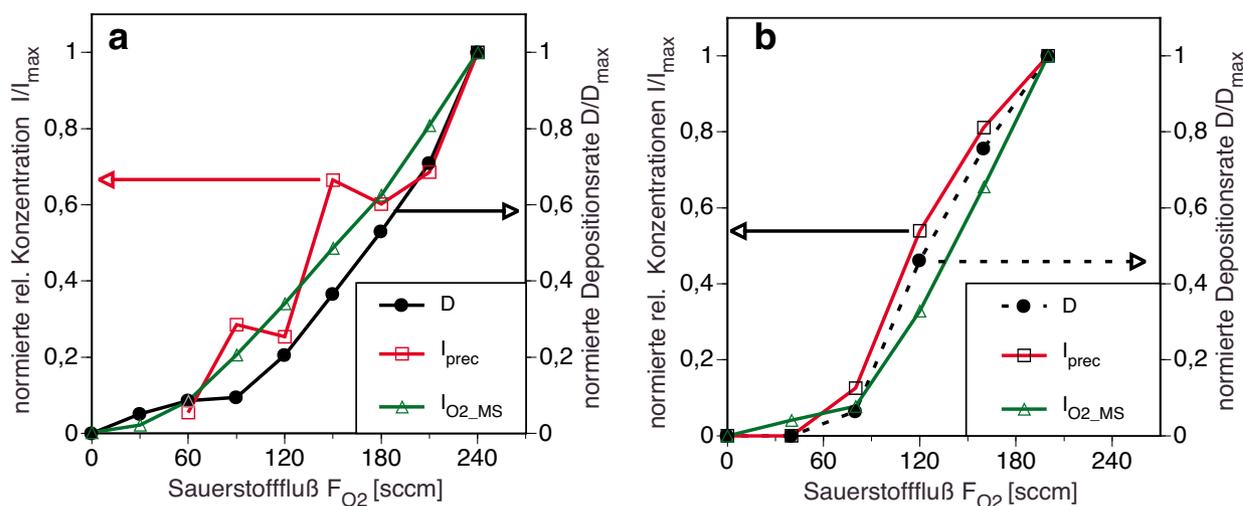


Abb. 5-5 Vergleich des massenspektroskopisch gemessenen Sauerstoffflusses $F_{\text{O}_2_MS}$ mit der relativen „precursor“-Konzentration I_{prec} und der Depositionsrates D , jeweils auf den Maximalwert normiert, bei 20 Pa (links) und 50 Pa (rechts) ($P = 2$ kw, cw, a: 20 Pa, 100 sccm Ar, 30 HMDSO; b: 50 Pa, 15 sccm Ar und 20 sccm HMDSO)

13. Theoretisch kann auch molekularer Sauerstoff nach der vollständigen Dissoziation zweier Monomermoleküle entstehen, was aber sehr unwahrscheinlich ist und hier nicht berücksichtigt wird.

Ein direkter Vergleich des Verhaltens des normierten massenspektroskopisch bestimmten Sauerstoffflusses ($F_{O_2_MS} / F_{O_2_MS_max}$) in Substratnähe mit der normierten Depositionsrate (D/D_{max}) und der ebenfalls normierten relativen Konzentration des „precursor“'s I_{prec} ($= I_{133} - M \cdot I_{147}$) in Abb. 5-5 zeigt eine gute Übereinstimmung aller drei Größen. Unabhängig vom Druckbereich steigen alle drei Größen nach dem Überschreiten eines Schwellwertes linear mit dem von außen zugeführten Sauerstofffluß F_{O_2} an.

Insbesondere der massenspektroskopisch gemessene Sauerstofffluß I_{O_2} weist in beiden Druckbereichen oberhalb des Schwellwertes (vgl. Annahme vi)) ein sehr hohe Übereinstimmung mit einem linearen Anstieg auf, der in Abb. 5-6 per linearer Regression ab $\kappa = 3$ bestimmt wird.

Im hohen Druckbereich (Abb. 5-5b) ergibt sich bei minimaler Abweichung zur Depositionsrate ($M^* = 0,009$) eine deutliche Abweichung zu $M = 0,016$. Dennoch zeigt sich auch mit $M = 0,016$ eine gute Übereinstimmung zwischen der normierten „precursor“-Konzentration I_{prec} und der normierten Depositionsrate D .

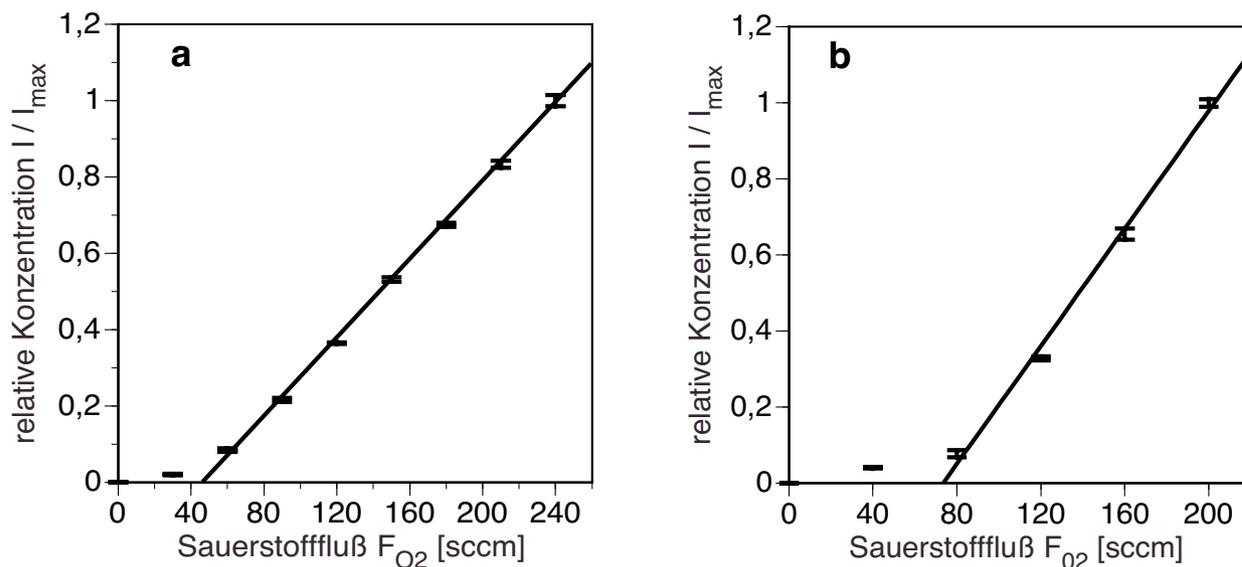


Abb. 5-6 Linearer Anstieg des normierten, massenspektroskopisch gemessenen Sauerstoffflusses $F_{O_2_MS}$ ($P = 2$ kw, cw, a: 20 Pa, 100 sccm Ar, 30 HMDSO; b: 50 Pa, 15 sccm Ar und 20 sccm HMDSO)

Im niedrigen Druckbereich sind (Abb. 5-5a) die nach unterschiedlichen Verfahren ermittelten Proportionalitätsfaktoren M und M^* ($= 0,0165$) fast identisch. Auffällig ist, daß der Anstieg der relativen „precursor“-Konzentration I_{prec} stufenförmig erfolgt. Dies kann aber auch mit dem großen

Fehler bei der Bestimmung der relativen Konzentrationen der einzelnen Massenlinien bei 133 und 147 amu zusammenhängen. Bei der anschließenden Differenzbildung zur Bestimmung der relativen „precursor“-Konzentration nach Gl. 5-16 erhält man einen entsprechend großen Fehler für I_{prec} . Abb. 5-7 zeigt exemplarisch den zugehörigen Fehler für $M = 0,016$ und $0,0165$ im Vergleich mit dem massenspektroskopisch gemessenen Sauerstofffluß I_{O_2} . Innerhalb dieser Schwankungsbreite ergibt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen den normierten Verläufen.

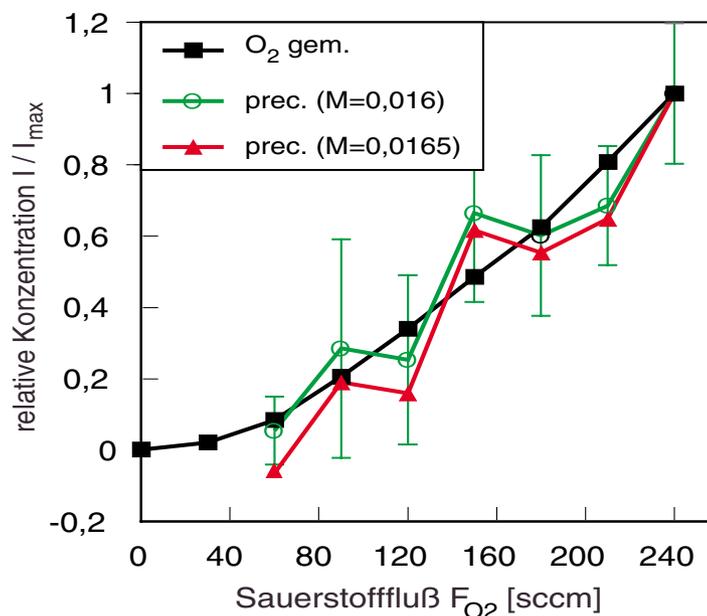


Abb. 5-7 Vergleich der relativen „precursor“-Konzentration mit dem gemessenen Sauerstofffluß ($P = 2$ kw, cw, 20 Pa, 100 sccm Ar, 30 HMDSO).

5.2.3. Vergleich mit anderen Modellen

Ein linearer Zusammenhang zwischen Depositionsrate D und Sauerstoffdurchsatz bei kleinen Sauerstoffflüssen F_{O_2} bzw. Sauerstoff zu Monomerverhältnissen κ ist auch schon von Sawada et al. und K.P. Ningel beobachtet worden [Nin 98, Saw 95]. Allerdings gibt es auch dem widersprechende Messungen von Theil et al., die zeigen, daß die höchste Depositionsrate bei einem Sauerstoff zu HMDSO- Verhältnis κ von 1 und die niedrigste Rate bei $\kappa = 20$ liegt [The 94]. Dieser Widerspruch kann aber auch mit der deutlich geringeren eingesetzten Leistung P_{eff} im Vergleich zu dem hier untersuchten System zusammenhängen. Theil et al. koppelten bei Gasflüssen F_G von mehreren hundert sccm ($F_{\text{O}_2} = 200$ sccm O_2 und $F_{\text{HMDSO}} = 10$ sccm) nur eine Leistung P_{eff} von 70 W ein.

Analog zu diesem semiempirischen Ansatz wurde das Abscheiderverhalten in einem O₂-HMDSO-Plasma auch von Ch. Bayer beschrieben, dessen Ansatz sich auf Überlegungen von Yasuda und Hirotsu stützt (vgl. Kapitel 2.2.7.). Er beschreibt darin den Monomerumsatz U_{SB} mit Hilfe des remote Komposit-Parameters C_R (vgl. Abb. 5-8) [Bay 98].

$$U_{SB} \sim 1 - \exp\left(-\frac{C_R}{C_R^*}\right) \quad \text{mit} \quad C_R = \frac{P \cdot F_{O_2}}{F_M \cdot \Delta Q} \quad (5-19)$$

Diese Formel beschreibt sowohl den energie- bzw. sauerstoff- als auch den monomerlimitierten Verlauf des Umsatzes.

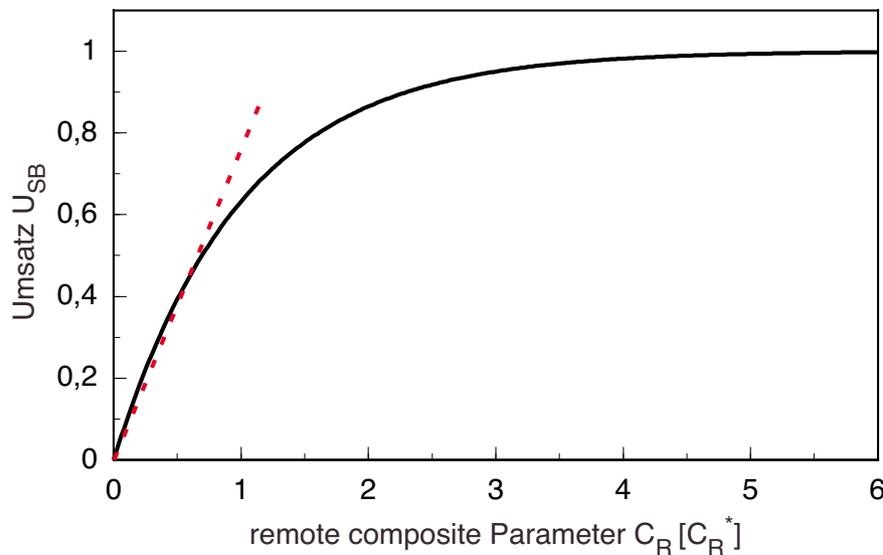


Abb. 5-8 Theoretischer Verlauf des Monomerumsatzes U_{SB} in Abhängigkeit von remote Komposit-Parameter C_R nach Ch. Bayer [Bay 98] mit Anfangssteigung (rot gestrichelt)

Der im Rahmen dieser Arbeit beobachtete lineare Anstieg des massenspektroskopisch bestimmten Umsatzes U_S mit dem Sauerstofffluß F_{O_2} bei einem Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis $\kappa \leq 10$ (vgl. Abb. 5-3) ist ein Beleg dafür, daß die Messungen im energie- bzw. sauerstofflimitierten Bereich stattfinden. Im Model von Ch. Bayer kann man unterhalb des kritischen remote Komposit-Parameters C_R^* ($C_R < C_R^*$) den Verlauf des Umsatzes in erster Näherung linear um den Entwicklungspunkt $C_R = 0$ nach Taylor entwickeln (gestrichelte Linie in Abb. 5-8) [Bar 78].

$$U_{SB}(0 + C_R) \approx U_{SB}(0) + \left. \frac{dU_{SB}}{dC_R} \right|_{C_R=0} \cdot \frac{C_R}{1!} = [1 - \exp(0)] + [\exp(0)] \cdot C_R = C_R \quad (5-20)$$

Unter der Annahme, daß während einer Messung die Dichte ρ des abgeschiedenen Films, der Abstand zur Plasmaquelle Δ_Q , die mittlere Leistung P und der Monomerfluß F_{HMDSO} konstant sind (wie bei den Messungen in diesem Kapitel), ist nach Gl. 5-19 der remote Komposit-Parameter C_R proportional zum Sauerstofffluß F_{O_2} .

$$U_{\text{SB}}(0 + C_R) \approx C_R \sim F_{\text{O}_2} \quad (5-21)$$

Damit erhält man in erster Näherung einen linearen Zusammenhang zwischen dem Umsatz U_{SB} und dem Sauerstofffluß F_{O_2} .

Den Umsatz bestimmt Ch. Bayer sowohl über die mittlere Massendepositionsrate D_m als auch über die Abnahme der Massenlinie bei 147 amu (vgl. Kapitel 2.2.7.) [Bay 98], die im energielimitierten Fall in erster Näherung proportional zum Sauerstofffluß F_{O_2} ist.

$$I_{147}(F_{\text{O}_2=0}) - I_{147}(F_{\text{O}_2}) \approx F_{\text{O}_2} \quad (5-22)$$

Dies entspricht genau der Gl. 5-14.

Auch bei der ersteren Methode zur Umsatzbestimmung ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickeltem Model, wenn man davon ausgeht, daß der Energietransport nur von dem Sauerstoff bewerkstelligt wird, der tatsächlich den entsprechenden Ort am Substrat bzw. in der Gasphase zur Bildung eines „precursor“'s erreicht. In diesem Fall muß in dem Ansatz von Ch. Bayer der Sauerstofffluß F_{O_2} durch den massenspektroskopisch gemessenen Sauerstofffluß I_{O_2} ersetzt werden.

$$U_{\text{SB}} \sim D \sim I_{\text{O}_2}, \quad (5-23)$$

was der Gleichung Gl. 5-18 entspricht.

Daß Ch. Bayer auf eine Unterteilung in Massendepositionsrate und Abnahme der Massenlinie bei 147 amu verzichtet hat, liegt wahrscheinlich daran, daß er seine Messungen hauptsächlich im monomerlimitierten Bereich bei entsprechend höheren Sauerstoffflüssen F_{O_2} durchgeführt hat. In diesem Bereich gleichen sich die Abhängigkeit des Monomerumsatzes U_S und der Depositionsrate D vom Sauerstofffluß F_{O_2} an und es ist daher keine gesonderte Untersuchung des Monomerumsatz mehr notwendig.

5.2.4. Zusammenfassung

Bei der Plasmapolymerisation in einem Ar-O₂-HMDSO-Plasma werden in Abhängigkeit vom Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ unterschiedliche Oxidationsprodukte gebildet. Unterhalb des kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses ($\kappa^* = 2$ bei kontinuierlicher Leistungszufuhr) werden hauptsächlich leicht flüchtige kohlenstoffhaltige Oxidationsprodukte (CO_x) durch Abspaltung von Methylgruppen vom Monomer gebildet. Dabei werden nicht alle Monomermoleküle gleichmäßig, sondern offensichtlich nur einzelne Moleküle oxidiert, diese werden dann fast vollständig bzw. vollständig oxidiert. Bei dieser Oxidation wird nahezu der gesamte Sauerstoff verbraucht.

Beim Erreichen des kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ^* (z.B. durch Erhöhung des Sauerstoffflusses F_{O_2}) kommt es zu einer Sättigung an leicht flüchtigen Oxidationsprodukten. Bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses ($\kappa > \kappa^*$) bleibt dann „genug“ Sauerstoff übrig (I_{O_2}), um „precursor“ in der Gasphase zu bilden und eine Schichtbildung einzuleiten. Die relative „precursor“-Konzentration bzw. der „precursor“-Fluß I_{prec} ist proportional zur Depositionsrate D und zum massenspektroskopisch gemessenen Fluß an molekularem Sauerstofffluß $F_{O_2_MS}$.

Unabhängig vom Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ ist der Monomerumsatz U_S proportional zum von außen zugeführten Sauerstofffluß F_{O_2} .

Dieser Modellansatz ist konsistent mit dem Ansatz von Ch. Bayer, wenn man dessen Ansatz im energielimitierten Bereich linear nähert und den Umsatz U_{SB} in Monomerverbrauch U_S und Schichtabscheiderate D unterteilt.

6. Gepulste Leistungszufuhr

Die Messungen zeigen, daß die gepulste Leistungszufuhr sowohl die Zusammensetzung der Gasphase (vgl. Abb. 4-16) als auch die Depositionsrates (siehe Abb. 4-4) beeinflußt, wobei diese Effekte bei einer Frequenz $\nu = 100$ Hz besonders deutlich sind. Parallel nimmt bei dieser Frequenz die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Filme ab, und es treten weniger Schlieren auf.

Zur Klärung dieser Zusammenhänge wird zunächst ein Zusammenhang zwischen der Pulsfrequenz ν und der Plasma- bzw. Gasphasenzusammensetzung hergestellt, um anschließend das veränderte Abscheideverhalten erklären zu können.

6.1. Gasphasenzusammensetzung

Im Beschichtungsbereich können nur wenige in-situ Diagnostiken eingesetzt werden (vgl. Kapitel 3.2.). Aufgrund der hohen Depositionsrates im ganzen Beschichtungsbereich ist der Einsatz von großen Fenstern mit Durchmessern von mehreren cm nicht möglich, wie sie z.B. für die optische Bestimmung der atomaren Sauerstoffkonzentration n_O mittels laserinduzierter Fluoreszenz (Two Photon Allowed Light Induced Fluorescence, TALIF) benötigt werden. Auch können keine Langmuirsonden zur Bestimmung der Elektronendichte oder -temperatur eingesetzt werden. Die Schichtbildung auf der Sonde begrenzt die Meßzeit auf wenige Sekunden, so daß keine reproduzierbaren Kennlinien aufgenommen werden können [Sch 99]. Unabhängig von der Beschichtung der Sonde kann zwar die Elektronendichte auch über Messungen der Plasmaoszillation (Plasma Oszillation Probe, POP) bestimmt werden, aber dieses Verfahren liefert nur unterhalb des niedrigen Druckbereichs ($p \leq 10$ Pa) plausible Werte [Sch 99]. Deshalb werden parallel an einer zweiten Plasmaanlage mit einer SLAN1-Plasmaquelle zeitaufgelöste Messungen der Elektronendichte und -temperatur (n_e und T_e) mit Langmuir-Sonden und der atomaren Sauerstoffkonzentration n_O mit TALIF bei gepulster Leistungszufuhr durchgeführt [Beh 97, Geo 00, Sol 01], um die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung erklären zu können.

6.1.1. Messungen ohne Monomer

Die Auswirkungen der gepulsten Leistungszufuhr auf die Teilchendichten und Energien (n_e , T_e , n_O , ...) können nach dem „global model“ von Lieberman mittels eines Satzes von gekoppelten Dif-

ferentialgleichungen beschrieben werden [Lie 94] (vgl. Kapitel 2.3.4.). Explizit wurden die relevanten Gleichungen zur Bestimmung der zeitlich aufgelösten Elektronendichte n_e in einem Argonplasma bei gepulster Leistungszufuhr von Behle et al. gelöst [Beh 00]. Dabei stellt sich heraus, daß der Hauptverlustmechanismus der Elektronen, die Diffusion zu den Wänden und die anschließende Wandrekombination, wesentlich langsamer abläuft als die Entstehung freier Elektronen aufgrund von Stoßprozessen. Da der Verlustprozeß von der Anlagengeometrie abhängt, gibt es in Abhängigkeit von Tastverhältnis α und den Diffusionslängen in der Plasmaanlage eine optimale Frequenz, bei der die maximale Elektronendichte n_e erreicht wird. In Abb. 6-1 liegt diese im hohen Druckbereich eines reinen Sauerstoffplasmas im Zentrum der Plasmaquelle bei einer Frequenz $\nu = 50$ Hz ($P = 1$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa), was eine gute Übereinstimmung zwischen der Modellrechnung und den Messungen belegt.

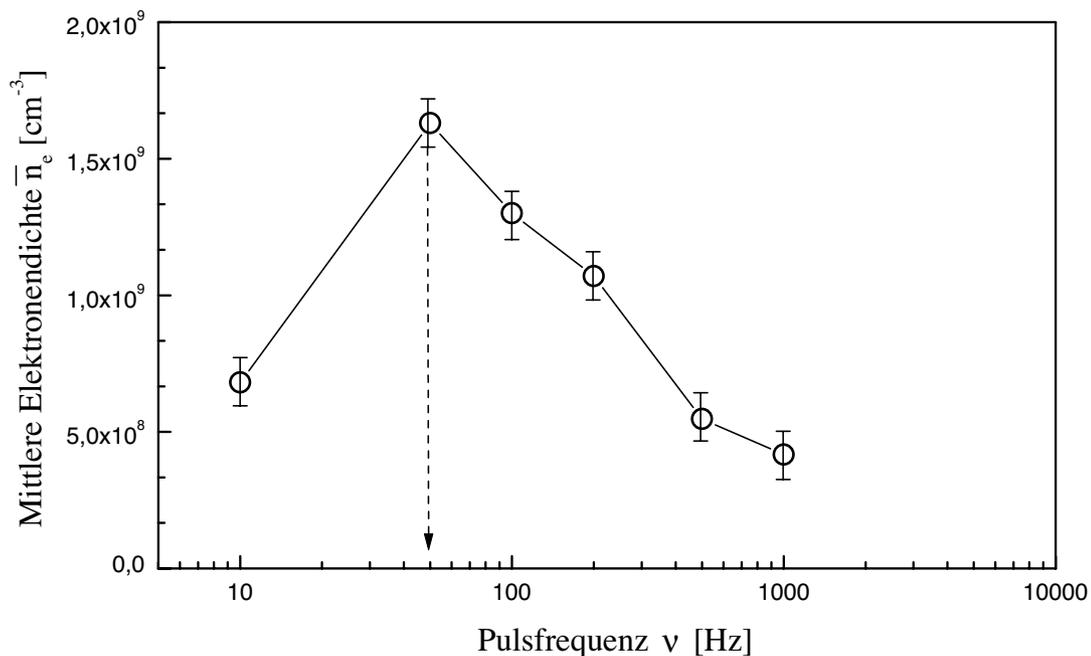


Abb. 6-1 Zeitlich gemittelte Elektronendichte im Zentrum der Plasmaquelle ($P = 1$ kW, $\alpha = 50\%$, $p = 50$ Pa, 50 sccm O_2) [Beh 99]

Im eigentlichen Beschichtungsbereich fällt die Elektronendichte n_e bei kontinuierlicher Leistungszufuhr auf einige 10^7 cm^{-3} ab, die Elektronentemperatur T_e liegt bei 1,45 eV und ist fast unabhängig von der Frequenz ν [Geo 99]. Damit liegen die Elektronen- und die Ionendichte im Beschichtungsbereich deutlich unterhalb der Dichte des atomaren Sauerstoffs n_{O} von 10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} und der Dichte des metastabilen atomaren Sauerstoffs¹⁴ n_{O^*} (2^1D_1 , vgl. Tab. 2.1, Seite 35)

von ca. 10^{10} cm^{-3} [Geo 99]. Die zugehörige Frequenzabhängigkeit des atomaren Sauerstoffs bei gepulster Leistungszufuhr ist in Abb. 6-2 dargestellt. Weitere detaillierte experimentelle und theoretische Ergebnisse zu Sauerstoffplasmen können der Veröffentlichung von Georg et al. entnommen werden [Geo 00].

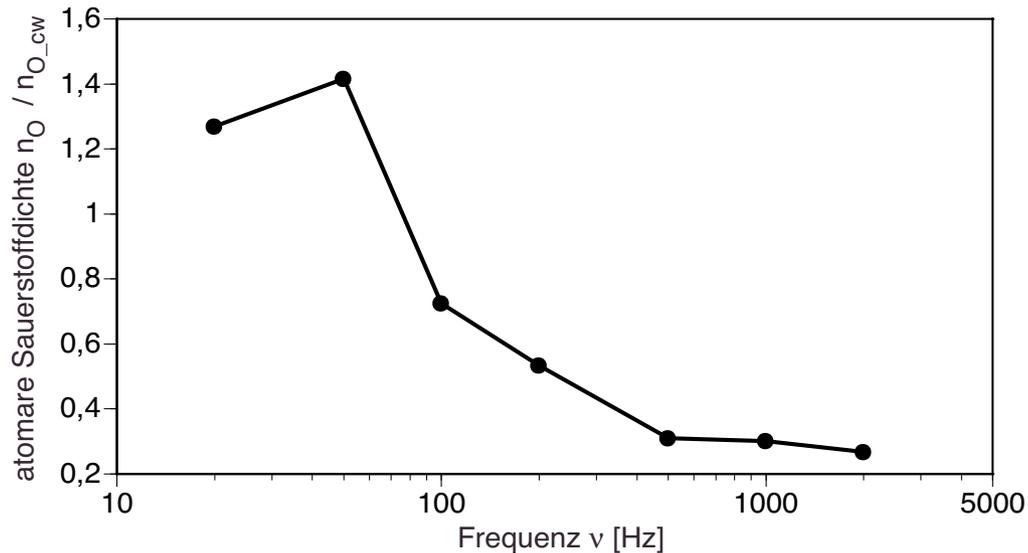


Abb. 6-2 Atomare Sauerstoffkonzentration im Sauerstoffplasma ($p = 50 \text{ Pa}$, $P = 1 \text{ kW}$, $\alpha = 50\%$, 50 sccm O_2) [Sol 01]

Die Messungen und theoretischen Modellrechnungen von Axel Georg und Stefan Behle in reinen Argon- (hier nicht gezeigt) und Sauerstoffplasmen ohne Monomer zeigen, daß durch die gepulste Leistungszufuhr die Konzentrationen der einzelnen Spezies sowohl erhöht als auch verringert werden können. Die maximalen Änderungen gegenüber der ungepulsten Leistungszufuhr werden bei einer Frequenz $\nu = 50 \text{ Hz}$ erreicht.

6.1.2. Messungen mit Monomer

Da nur wenig über die Reaktionen in Ar-O₂-HMDSO-Plasmen bekannt ist und keine Reaktionskoeffizienten vorliegen, können keine Modellrechnungen zur Modellierung der Frequenzabhängigkeit analog zu den Arbeiten von z.B. Behle et al. und Georg et al. durchgeführt werden (vgl.

14. Die Dichte an metastabilem Atomarem Sauerstoff wird unter Berücksichtigung von Gewinn und Verlustprozessen des „global modells“ von Lieberman auf Basis der gemessenen Elektronendichte n_e und -temperatur T_e berechnet.

Kapitel 2.2.) [Beh 00, Geo 00]. Aufgrund des gleichen Arbeitsdruckes (hoher Druckbereich) und der gleichen Plasmaquelle (SLAN1) der von Behle et al. und Georg et al. und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Beschichtungsanlage kann man davon ausgehen, daß sich auch im Plasmabereich (vgl. Abb. 3-2) der Beschichtungsanlage¹⁵ ein ähnlicher Zusammenhang zwischen den Teilchendichten (n_e und n_O) und der Frequenz der gepulsten Leistungszufuhr ν einstellen wird. Diese veränderten Teilchendichten wirken sich nach Zugabe des Monomers im Beschichtungsbereich auch auf die Plasmachemie aus. Die massenspektroskopischen Messungen zeigen, daß es durch die gepulste Leistungszufuhr zu einer Veränderung der relativen Konzentrationen des Sauerstoffs, des Monomers und der entstehenden Oxidationsprodukte kommt (vgl. Abb. 4-17 bis Abb. 4-19) mutmaßen, daß es durch die gepulste Leistungszufuhr zu einer Veränderung der Gasphasenzusammensetzung kommt.

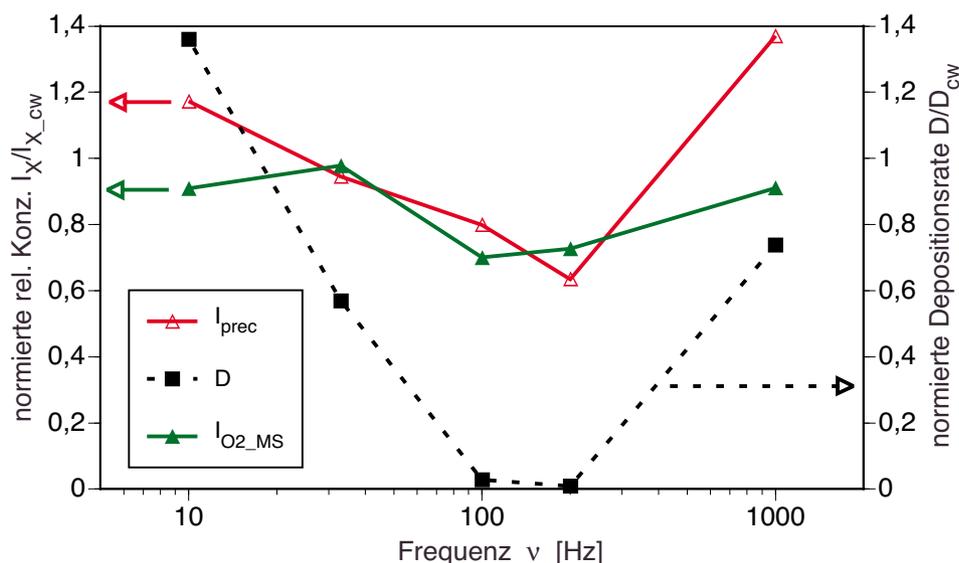


Abb. 6-3 Depositionsr. D , massenspektroskopisch gemessener „precursor“- und Sauerstofffluß I_{prec} und I_{O_2} bei $p = 50 \text{ Pa}$, $P = 2 \text{ kW}$, $\alpha = 50\%$, 15 sccm Ar , 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO

In Abb. 6-3 ist das Minimum der relativen „precursor“-Konzentration I_{prec} bei $\nu = 200 \text{ Hz}$ für den hohen Druckbereich im Vergleich zur Depositionsr. D und dem gemessenen Sauerstofffluß $F_{\text{O}_2_{\text{MS}}}$ dargestellt. Dabei verhält sich die „precursor“-Dichte qualitativ wie die Depositionsr., wobei die „precursor“-Konzentration nur auf 70% des Wertes bei ungepulster Leistungszufuhr ab-

15. Dort ist der Monomeranteil deutlich geringer als im Beschichtungsbereich.

fällt. Ihr Minimum liegt bei dem Maximum der Elektronen- und der atomaren Sauerstoffdichte um 100 Hz¹⁶. Ein Vergleich der relativen Konzentrationen der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte im Vergleich zum Sauerstoff (vgl. Abb. 4-17b) zeigt, daß bei $\nu = 200$ Hz der von außen zugeführte Sauerstofffluß F_{O_2} hauptsächlich für die Bildung der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte verwendet wird. Das Verhältnis der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte zum Reaktionsedukt Sauerstoff (alles massenspektroskopisch gemessen) ist etwa anderthalb mal so hoch wie bei ungepulster Leistungszufuhr (1,45 bei CO_2/O_2 bis 1,6 bei H_2O/O_2). Gegenüber niedrigen und hohen Frequenzen ($\nu = 10$ bzw. 1000 Hz) ist der Effekt teilweise sogar noch größer.

Dies legt die Vermutung nah, daß es u.a. durch die veränderte Elektronen- und atomare Sauerstoffkonzentration (n_e und n_O) zu einer Veränderung der Oxidationsreaktionen des Sauerstoffs kommt. Eine plausible Erklärung hierfür ist, daß weniger Reaktionen zwischen Sauerstoff und Silizium, die zur Kettenbildung führen, und mehr Reaktionen von Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen stattfinden. So werden weniger Teilchen bzw. „precursor“ für die Schichtbildung produziert (vgl. Abb. 6-3) und die Monomerkonzentration im Plasma steigt an (siehe Abb. 4-18). Weil bislang keine Wirkungsquerschnitte für die Abspaltung der Methylgruppen vom Monomer und die anschließende Oxidation oder für die „precursor“-Bildung vorhanden sind, kann man an dieser Stelle nur mutmaßen, wieso es zu einer Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte kommt. Auch wenn der Dissoziationsgrad im Beschichtungsbereich nur bei 1 bis 2% liegt [Geo 99], könnte z.B. die größere Menge an atomaren Sauerstoff z.B. aufgrund einer katalytischen Funktion die Abspaltung weiterer Methylgruppen vom Monomer bewirken. Auch könnte es durch die erhöhte Elektronendichte bei $\nu = 100$ Hz z.B. zu einer Verschiebung des kritische Sauerstoff zu HMDSO-Konzentration κ^* kommen.

In beiden Fällen kommt es zu einer geringeren Schichtbildung auf der Oberfläche, worauf auch die entsprechen Messungen der Oberflächentemperatur (vgl. Kapitel 4.2.) hinweisen. Bei $\nu = 100$ Hz nimmt im Vergleich zur ungepulsten Leistungszufuhr die Erwärmung in Substratnähe ab. Da die Temperaturerhöhung auch mit steigendem Sauerstofffluß F_{O_2} zunimmt (vgl. Abb. 4-11), kann man davon ausgehen, daß die Schichtbildung (Oxidation, Kondensation etc.) ein exothermer Prozeß ist, und dementsprechend die geringere Temperaturerhöhung auf einen verminderten Einbau von Teilchen aus der Gasphase wie dem „precursor“ zurückzuführen ist.

16. Die leicht unterschiedlichen Frequenzen der jeweiligen Maxima (50 bzw. 100 - 200 Hz) können auf die unterschiedlichen Diffusionslängen der beiden Plasmaanlagen zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 6.1.1.).

Bei einer Reduzierung des Arbeitsdruckes in Abb. 6-4 sieht man, daß die gepulste Leistungszufuhr die Bildung der „precursor“s nur noch geringfügig beeinflusst. Die relative „precursor“-Konzentration I_{prec} ist praktisch unabhängig von der Pulsfrequenz ν . Der massenspektroskopisch gemessene Sauerstofffluß I_{O_2} in Abb. 6-4 zeigt ein ähnliches Verhalten, seine relative Konzentration ist über dem untersuchten Frequenzbereich konstant. Mit Ausnahme der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte ist auch die relative Konzentration der anderen Spezies im Plasma unabhängig von der Frequenz ν (vgl. Abb. 4-19).

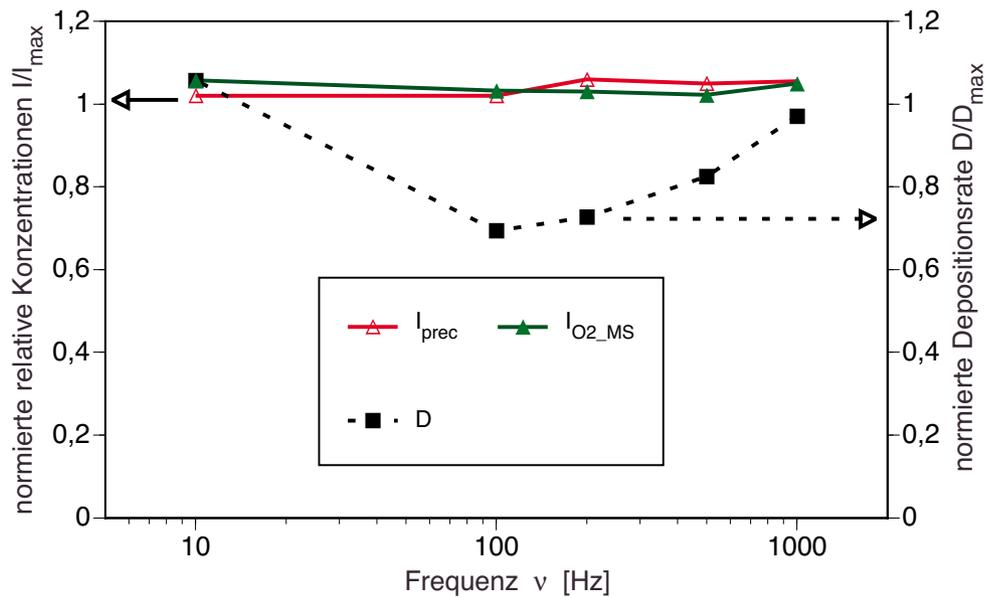


Abb. 6-4 Depositionsr. D , massenspektroskopisch gemessener „precursor“- und Sauerstofffluß I_{prec} und I_{O_2} bei $p = 20$ Pa ($P = 2$ kW, $\alpha = 50\%$, 100 sccm Ar, 200 sccm O_2 und 40 sccm HMDSO)

Beim Wechsel vom hohen in den niedrigen Druckbereich werden die Reaktionen in der Gasphase (Abspaltung von Methylgruppen, „precursor“-Bildung etc.) wesentlich stärker als die Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche (Kondensation, Adsorption etc.) beeinflusst. Die Anzahl der Stöße innerhalb der Gasphase nimmt z.B. bei einer Drittelung des Druckes von 45 auf 15 Pa nach Gl. 2-7 auf 11% ab, wohingegen die Wechselwirkungen mit den Wänden bzw. der Substratoberfläche nur auf 33% abnehmen. Dies ist ein Indiz dafür, daß durch die gepulste Leistungszufuhr hauptsächlich die Reaktionen in der Gasphase beeinflusst werden. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der Bedeutung von Gasphasenprozessen und dem Druck beobachtet man bei Glimmentladungen. Bei Erhöhung des Druckes nimmt die mittlere Elektronenenergie ab, was zu

einem Anstieg der Gasphasenreaktionen führt [Mor 90].

Im niedrigen Druckbereich hingegen spielen die Gasphasenprozesse, insbesondere die „precursor“-Bildung, für die Schichtbildung eine deutlich geringere Rolle als im hohen Druckbereich. Es kommt bedingt durch die geringere Anzahl an Stößen in der Gasphase nur zu einer geringen „precursor“-Bildung (in der Gasphase). Die Oxidation des Monomers erfolgt wahrscheinlich hauptsächlich auf der Substratoberfläche und wird durch die gepulste Leistungszufuhr nicht mehr signifikant beeinflusst (vgl. Abb. 4-19).

Die in Kapitel 5. aufgestellten Modelle können die Abnahme der Depositionsrate durch die gepulste Leistungszufuhr im hohen Druckbereich nur teilweise bzw. im niedrigen Druckbereich gar nicht erklären. Im hohen Druckbereich würde man z.B. nach Gl. 5-18 erwarten, daß aufgrund der Abnahme der relativen Konzentrationen des „precursor“-s und des (massenspektroskopisch gemessenen) Sauerstoffs¹⁷ (I_{prec} und I_{O_2}) bei $\nu = 100$ Hz die Depositionsrate D um ein Drittel abnehmen würde. Nach Abb. 6-3 fällt sie aber im Vergleich zur kontinuierlichen Leistungszufuhr nicht auf 66%, sondern auf unter 10% ab, es kommt praktisch zu keiner Schichtbildung mehr. Für den Proportionalitätsfaktor M^* zwischen den Massenlinien bei 133 und 147 amu, der alternativ zu M ($=0,016$) durch maximale Korrelation zwischen der „precursor“-Konzentration I_{prec} und der Depositionsrate D bestimmt wird, ergibt sich im hohen Druckbereich ein Wert von $0,065$ ($\approx 4 * 0,016$). Diese Diskrepanz zwischen M und M^* läßt darauf schließen, daß es nicht nur aufgrund der beobachteten veränderten Gasphasenzusammensetzung zu einer geringeren Schichtbildung kommt. Es muß noch weitere Effekte geben, die diesen drastischen Abfall der Depositionsrate bei $\nu = 100$ Hz im hohen Druckbereich bewirken. Über die Ursachen kann bislang nur spekuliert werden. Es könnten z.B. aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Gasphase in der Puls-an und in der Puls-auf-Phase Schallwellen entstehen, die Substrat in Schwingungen versetzen, was sich negativ auf das Abscheideverhalten auswirken könnte. Auch könnte zu einer verstärkten Desorption der „precursor“- kommen, bevor sie in die Schicht eingebaut werden.

17. I_{O_2} ist die Menge an Sauerstoff, die nicht für Bildung von leicht flüchtigen Oxidationsprodukten verbraucht wurde und noch für die „precursor“-Bildung zur Verfügung steht.

6.2. Schichtabscheidung

In diesen Kapitel werden die Auswirkungen der gepulsten Leistungszufuhr auf das Abscheideverhalten, d.h. die mikroskopische und makroskopische Homogenität der abgeschiedenen Schichten, in Zusammenhang mit der frequenzabhängigen Zusammensetzung der Gasphase diskutiert.

6.2.1. Makroskopische Homogenität

Im niedrigen Druckbereich erhält man unabhängig von der Frequenz relativ homogene, transparente und schlierenfreie Schichten (siehe Abb. 4-8b). Im hohen Druckbereich hingegen nimmt bei ungepulster Leistungszufuhr die Depositionsrate zu, und gleichzeitig verschlechtert sich die Transparenz und die makroskopische Homogenität der abgeschiedenen Schichten. Dieser Zusammenhang zwischen dem Arbeitsdruck und der Schichtqualität ist schon von verschiedenen Autoren beobachtet worden, wobei dieser Effekt auf eine Zunahme von Gasphasenreaktionen zurückgeführt wird. Sawada et al. haben z.B. beobachtet, daß zu viele Gasphasenreaktionen eine Verschlechterung der Schichtqualität bewirken, die abgeschiedenen Filme verlieren ihre Transparenz. Sie vermuteten, daß diese Zunahme von Gasphasenreaktionen durch die Zugabe von zuviel angeregtem Sauerstoff verursacht wird [Saw 95]. Ein ähnliches Verhalten ist auch von S.B. Desu beobachtet worden [Des 89].

Eine Zunahme der Gasphasenreaktionen kann aber auch über eine Erhöhung der Stoßwahrscheinlichkeit mit anderen reaktionsfähigen Teilchen bewirkt werden. Yasuda und Hirotsu beobachteten z.B., daß eine Erhöhung des Monomerdruckes einen anderen Effekt als eine Druckerhöhung durch ein zusätzliches Inertgas hat [Yas 78]. Dies deckt sich auch mit im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei variablem Argonfluß, die zeigen, daß der Argonfluß F_{Ar} keine Auswirkungen auf die Depositionsrate D hat (vgl. Kapitel 4.1.). Analog kann man daher auch die Gasphasenreaktionen reduzieren, die zur Bildung von Teilchen wie den „precursor“ in der Gasphase führen, indem man die Konzentration einer oder mehrerer Spezies reduziert, die für diese Reaktionen verantwortlich sind. Dies scheint bei der gepulsten Leistungszufuhr bei Frequenzen um $\nu = 100$ Hz im hohen Druckbereich zu passieren. Durch die gepulste Leistungszufuhr kommt es zu mehr Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen und es bilden sich verstärkt leicht flüchtige Oxidationsprodukte (vgl. Abb. 4-17). Das kritische Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ^* steigt an. Die noch verbleibende (massenspektroskopisch gemessene) relative Konzen-

tration an Sauerstoff I_{O_2} ist kleiner als bei ungepulster Leistungszufuhr (vgl. Abb. 6-3). Die Reduzierung der relativen Sauerstoffkonzentration entspricht aus Sicht der „precursor“-Bildung einer Druckreduzierung. Dadurch finden im hohen Druckbereich bei einer Frequenz von $\nu = 100$ Hz weniger Stöße in der Gasphase statt, die zur „precursor“-Bildung führen, als bei kontinuierlicher Leistungszufuhr. Dies führt analog zu einer Druckreduzierung im niedrigen Druckbereich zu einer verbesserten Schichtqualität und zu einer (makroskopisch) höheren Homogenität der abgeschiedenen Schichten, die Abhängigkeit der Depositionsrate D von Abstand zur Plasmaquelle bzw. zum Gasring Δ nimmt ab.

6.2.2. Mikroskopische Oberflächenrauigkeit

Mit der mikroskopischen Oberflächenrauigkeit verhält es sich ähnlich wie mit der makroskopischen Homogenität. Die REM und RKM-Untersuchungen zeigen, daß die Oberflächen der im niedrigen Druckbereich abgeschiedenen Filme nur eine geringe Rauigkeit aufweisen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Frequenz ν ist. Bei einer Erhöhung des Arbeitsdruckes (hoher Druckbereich) nimmt die Rauigkeit der abgeschiedenen Filme bei ungepulster Leistungszufuhr, bei hohen und bei niedrigen Frequenzen deutlich zu, wohingegen sich bei $\nu = 100$ Hz die Oberflächenrauigkeit nur geringfügig erhöht (vgl. Kapitel 4.4.).

Insbesondere die unterschiedliche Größe der Oberflächenstrukturen legen die Vermutung nah, daß es durch die gepulste Leistungszufuhr zu einer veränderten Partikelbildung in der Gasphase kommt. Ein Zusammenhang zwischen der Partikelbildung in der Gasphase und der Pulsfrequenz ν ist auch schon von anderen Arbeitsgruppen beobachtet worden (vgl. Kapitel 2.3.). Gazicki et al. vermuteten z.B., daß es bei einer Erhöhung des Arbeitsdruckes vermehrt zur Bildung von Oligomeren bei der Plasmapolymersation von HMDSO in einem Ar-Plasma kommt [Gaz 84]. Das typische Wachstum in der Gasphase beruht auf dem „Einfangen“ von geladenen Partikeln, die so lange in der Gasphase weiterwachsen, bis die Gravitationskraft die elektrostatischen Abstoßung überwindet, wie z.B. bei Bourreau et al. [Bou 90]. In diesem Fall ist auch mit einer frequenzabhängigen Schichtzusammensetzung zu rechnen.

Grebowicz et al. beobachteten bei der Schichtabscheidung in einem statischen HF-System (abgeschaltete Pumpen), daß es zur Partikelbildung in der Gasphase kommt. Dabei wiesen diese Partikel eine höhere thermische Stabilität und niedrigere Dichte als die sie umgebende Schicht auf [Gre 80]. Dies legt die Vermutung nah, daß auch in diesem Fall die Partikel eine andere chemische Zu-

sammensetzung als die sie umgebende Schicht haben.

In dem hier untersuchten System kommt zeigt sich aber kein Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit und der Schichtzusammensetzung. Letztere ist im Gegensatz zur Oberflächenrauigkeit unabhängig von der Frequenz ν (vgl. Kapitel 4.5.). Auch kann ein Zusammenhang zwischen dem Abscheideverhalten und dem Potential der Plasmarandschicht vernachlässigt werden. Die Depositionsrate und die Schichteigenschaften sind unabhängig vom Potential der Plasmarandschicht (vgl. Abb. 4-1, Seite 59) und die Ionenkonzentration im Beschichtungsbereich ist im Vergleich zur Konzentration an (metastabilem) atomarem Sauerstoff relativ gering (vgl. Kapitel 6.1.1.), so daß Plasmarandschichteffekte vernachlässigt werden können.

Gegen eine weitere Partikelbildung in der Gasphase sprechen auch die massenspektroskopischen Messungen. Außer bei 177 amu konnten keine größeren Teilchen als das Monomer in der Gasphase nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.3.). Die massenspektroskopischen Messungen zeigen allerdings, daß es im hohen Druckbereich bei einer Frequenz $\nu = 100$ Hz zu einer geringeren „precursor“-Bildung (I_{prec}) in der Gasphase kommt. Die niedrigere Konzentration in der Gasphase und die niedrigere Depositionsrate D (vgl. Abb. 6-3) bewirken einen geringeren Fluß von Teilchen aus der Gasphase zur Oberfläche. Dies resultiert in einer geringeren Depositionsrate und einer höheren Relaxationszeit der Teilchen auf der Oberfläche, in der sie kovalente Bindungen mit der Schicht ausbilden können, was das Ausbilden ebenerer Oberflächen ermöglicht.

Fraglich ist noch, wieso die bei $\nu = 200$ Hz im hohen Druckbereich abgeschiedenen Schichten deutlich größere Topologieunterschiede als die unter cw-Bedingungen abgeschiedenen Schichten aufweisen (siehe Abb. 4-21). Wahrscheinlich gibt es, wie bereits in Kapitel 6.1. vermutet, noch weitere Auswirkungen der gepulsten Leistungszufuhr auf das Abscheideverhalten, die diesen Topologieunterschied bewirken. Es könnte z.B. durch die gepulste Leistungszufuhr zu einer Separation der Relaxation und der Chemisorption (z.B. Kondensation) auf der Oberfläche kommen. In der Puls-an-Phase kann es aufgrund der höheren Spitzenleistung verstärkt zu Relaxationsprozessen auf der Oberfläche kommen. In der Puls-aus-Phase kommt es anschließend zur Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den adsorbierten Teilchen und der Oberfläche.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Oberflächenrauigkeit sowohl durch die gepulste Leistungszufuhr bei $\nu = 100$ Hz als auch durch eine Reduzierung des Druckes verbessert werden kann.

Wie weit diese Verbesserung auf die bei beiden Methoden reduzierten Teilchenstrom zur Oberfläche zurückzuführen ist und ob noch andere Effekte eine Rolle spielen, konnte bislang nicht geklärt werden. Erste Messungen bei konstanter Depositionsrate und Schichtdicke aber unterschiedlichen Gesamtflüssen und Frequenzen liefern hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit widersprüchliche Ergebnisse.

6.2.3. Vor- und Nachteile der gepulsten Leistungszufuhr

Die gepulste Leistungszufuhr ist gegenüber der kontinuierlichen Leistungszufuhr bei gleicher mittlerer Leistung P immer mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden. Man braucht nicht nur einen Generator mit einer höheren Spitzenleistung P_{\max} (vgl. Gl. 2-24), sondern zusätzlich noch einen Signalgeber. Dafür erhält man in der Regel eine weitere Möglichkeit, die Plasmachemie zu beeinflussen, um den vorhandenen Prozeß zu optimieren.

Im hier untersuchten System kann durch die gepulste Leistungszufuhr die Plasmachemie im hohen Druckbereich gesteuert werden, indem die Reaktionspfade des Sauerstoffs frequenzabhängig verschoben werden. Dadurch kann man im Frequenzbereich zwischen 33 und 500 Hz gewissermaßen die effektiv für die „precursor“-Bildung zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge bzw. den Sauerstoffpartialdruck reduzieren, was einer Erhöhung des kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ^* entspricht. Man schafft so im hohen Druckbereich bei $\nu = 100$ Hz ähnliche Bedingungen für die „precursor“-Bildung wie im niedrigen Druckbereich bei kontinuierlicher (cw) Leistungszufuhr. Dies führt im hohen Druckbereich im Vergleich zur kontinuierlichen Leistungszufuhr bei höherer reflektierter Leistung P_{ref} und geringerer Schichtbildung zu einer verbesserten Schichtqualität und höheren mikro- und makroskopischen Homogenität. Auf einer $60 * 60 \text{ mm}^2$ großen Fläche kann z.B. die Schwankungsbreite der Depositionsrate durch die gepulste Leistungszufuhr ($\nu = 200$ Hz) halbiert werden (von 32% auf 16%). Gleichzeitig nimmt die mittlere Depositionsrate um ein Drittel ab (von 350 auf 220 nm/min). Deshalb ist die gepulste Leistungszufuhr gerade in den Fällen von Vorteil, bei denen ein geringerer Arbeitsdruck wünschenswert bzw. notwendig ist, aber eine Erhöhung der Pumpleistung teurer als der apparative Aufwand für die gepulste Leistungszufuhr ist.

Bei sehr niedrigen Frequenzen ($\nu < 10$ Hz) können die Gasphasenreaktionen sogar über das entsprechende cw-Niveau gesteigert werden. Dies ist aber mit einer Abnahme der Schichtqualität verbunden; es treten mehr Schlieren auf, und die Schichten werden weicher.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in die vorhandene Plasmabeschichtungsanlage mehrere Diagnostiken zur in-situ Bestimmung der Temperatur, Schichtdicke und Gasphasenzusammensetzung implementiert, um die Abläufe bei der Schichtbildung zu untersuchen. So wurden auch Parametervariationen ohne zwischenzeitliches Wechseln der Probe bzw. An- und Ausschalten des Plasma möglich. In Kombination mit ex-situ Untersuchungen der abgeschiedenen Schicht (Oberflächenbeschaffenheit, Dicke, Homogenität und Zusammensetzung) konnte so im Druckbereich von 10 bis 65 Pa das Verständnis für die Plasmapolymersation von HMDSO im Sauerstoffplasma erweitert werden.

Bei den Messungen konnte erstmalig ein „precursor“ in einem Ar-O₂-HMDSO-Plasma detektiert werden. Ein mikroskopischer Modellansatz liefert hier eine plausible Erklärung dafür, daß es sich bei diesem Teilchen um ein erstes gasförmiges Schichtvorprodukt handelt. Es entsteht durch die Reaktion des Monomers mit angeregtem (molekularem oder atomarem) Sauerstoff unter Abspaltung zweier Methylgruppen. Eine weitere Polymerisierung des „precursor“s in der Gasphase in Form von Dimerbildung kann in dem massenspektroskopisch untersuchtem Druckbereich (10 - 65 Pa) vernachlässigt werden. Das weitere Wachstum bzw. die dreidimensionale Vernetzung finden ausschließlich auf der Oberfläche unter Abspaltung und Oxidation weiterer Methylgruppen statt.

Bei der semiempirischen Modellierung konnte das vorhandene Modell für den Monomerumsatz und die Abscheiderate bei kleinen Sauerstoffflüssen erweitert werden. Dabei zeigt sich, daß es ein kritisches Sauerstoff zu Monomer-Verhältnis κ^* (≈ 2 bei kontinuierlicher Leistungszufuhr) gibt, unterhalb dessen es zu keinem Schichtaufbau kommt. Der im System vorhandene Sauerstoff wird dann fast vollständig für die Oxidation der von den Monomeren abgespaltenen Kohlenwasserstoffe verbraucht. Es werden keine bzw. zu wenige „precursor“ für den Schichtaufbau gebildet. Oberhalb des kritischen Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnisses κ^* verbleibt „genug“ Sauerstoff in der Gasphase, um stabile „precursor“ für den Schichtaufbau zu bilden. Die „precursor“-Konzentration und die Depositionsrate steigen dann linear mit dem zusätzlichem Sauerstofffluß an.

Ein Vergleich der verschiedenen in-situ Meßmethoden zeigt hierbei auch, daß es auch mit einem relativ geringen Aufwand möglich ist, in-situ Temperatur- und Schichtdickenmessungen durchzuführen, mit deren Hilfe die Schichtabscheidung überwacht werden kann.

Messungen bei variabler Frequenz belegen, daß die Gasphasenzusammensetzung nicht nur über das Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ , sondern auch über die Frequenz ν gesteuert werden kann, wobei die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten gleich bleibt. So kann bei reduzierter Depositionsrates im Druckbereich um 50 Pa die Schichthomogenität und -qualität verbessert werden. Das Ausmaß dieser Beeinflussung kann über das Tastverhältnis α gesteuert werden.

Wahrscheinlich werden durch die gepulste Leistungszufuhr die Gleichgewichte der Oxidationsreaktionen verschoben. So können im Vergleich zur kontinuierlichen Energiezufuhr die Reaktionen, die zur „precursor“-Bildung führen, unterdrückt und die für Polymerisationsreaktionen zur Verfügung stehende Menge an Sauerstoff reduziert werden. Bei einer Frequenz ν von 100 Hz erhöht sich das kritische Sauerstoff zu HMDSO-Verhältnis κ^* auf 5 - 6. Das Verhältnis der leicht flüchtigen Oxidationsprodukte zum Sauerstoff hat bei dieser Frequenz sein Maximum und die verbliebene Sauerstoff- und „precursor“-Konzentration ihr Minimum. Dies wirkt sich auf das Abscheideverhalten wie eine Druckreduzierung aus, die Depositionsrates nimmt ab, und die Schichtqualität und -homogenität nehmen zu. So kann durch die gepulste Leistungszufuhr der Parameterbereich für die Abscheidung von schlierenfreien Schichten zu höheren Drücken hin ausgeweitet werden.

Die Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung und des Abscheideverhaltens von der Frequenz nimmt bei einer Verringerung des Arbeitsdruckes ab. Im niedrigen Druckbereich (10 - 25 Pa) wirkt sich die gepulste Leistungszufuhr nur noch geringfügig auf die Reaktionen in der Gasphase und das Abscheideverhalten aus. Die massenspektroskopisch gemessenen Sauerstoff- und „precursor“-Konzentrationen sind fast unabhängig von der Frequenz ν .

Die Abnahme der Depositionsrates in beiden Druckbereichen kann mit Hilfe der veränderten Gasphasenzusammensetzung aber nur qualitativ erklärt werden. Die reduzierte „precursor“- und Sauerstoffkonzentration kann z.B. im hohen Druckbereich nur ein Drittel der tatsächlichen Abnahme der Depositionsrates erklären. Dies deutet darauf hin, daß sich die gepulste Leistungszufuhr nicht nur auf die Gasphasenzusammensetzung, sondern auch auf die Reaktionen an der Schichtoberfläche auswirkt. Dafür spricht, daß die Oberflächenrauigkeit im Druckbereich um 50 Pa bei hohen ($\nu = 1000$ Hz) und bei kleinen Frequenzen ($\nu \leq 10$ Hz) größer als bei ungepulster Schichtabscheidung ist. Es zeigt sich zwar eine qualitative Übereinstimmung der Oberflächenrauigkeit mit den Verhältnissen von Kohlenmonoxid und -dioxid zum Sauerstoff, aber die Veränderungen der anderen gemessenen Konzentrationen in der Gasphase passen nicht zu der erhöhten Oberflächenrauigkeit. Eine Klärung der dafür verantwortlichen Effekte könnte Rückschlüsse auf die

Mechanismen ermöglichen, die für den Einbau der auf der Oberfläche kondensierten „precursor“ verantwortlich sind. Falls es dann möglich ist, die Reduktion des Schichtaufbaus bei gepulster Leistungszufuhr zu eliminieren, würde das die Einsatzmöglichkeiten der gepulste Leistungszufuhr insbesondere in der Industrie deutlich steigern. Um unabhängig von Gasphasenreaktionen messen zu können, sollte man weitere Messungen bei einem Arbeitsdruck unterhalb von 10 Pa durchführen. Da bei einer Druckreduzierung auch die Depositionsrates abfällt, ist bei hinreichend kleinem Druck auch der Einsatz von Fenstern für optische Untersuchungsmethoden möglich. Man könnte dann z.B. die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, d.h. die Zusammensetzung der gerade erst adsorbierten „precursor“, mittels polarisationsmodulierter Infrarot Reflexions- und Absorptionsmessungen (PM-IRRAS) untersuchen. Aus dem Differenzsignal zwischen senkrecht und parallel zur Oberfläche polarisiertem Licht sind Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den obersten Monolagen möglich.

Auch wären bei diesem Druck weitere massenspektroskopische Messungen möglich. Zum einen bieten sich Messungen mit einer Auflösung deutlich oberhalb von 3300 an, um so die Signale des Monomerfragment und des „precursor“ bei 133 amu voneinander trennen zu können. Parallel könnten auch bei hinreichend niedrigem Druck bzw. mittlerer freier Weglänge Messungen der Ionendichten durchgeführt werden, um die geringe Konzentration von Ionen in der Gasphase zu untermauern.

Für die industrielle Anwendung bieten sich Messungen bei höherem Druck bzw. niedriger Frequenz an. Erste Messungen bei höheren Drücken ($p = 100$ Pa) zeigen, daß durch die gepulste Leistungszufuhr ($\nu = 100$ Hz) die Schichtqualität im Vergleich zur kontinuierlichen Leistungszufuhr erst bei größeren Abständen vom Gasring abnimmt. So besteht die Möglichkeit, bei höheren Drücken als unter cw-Bedingungen wischfeste Schichten abzuscheiden. Allerdings scheint dieser Effekt mit steigendem Druck (150 Pa) abzunehmen, die Depositionsrates und Schichtqualität gleichen sich an. Ferner deuten Messungen bei sehr niedrigen Frequenzen ($\nu < 10$ Hz) an, daß die Depositionsrates auf Kosten der Schichtqualität auch über den entsprechenden cw-Wert hinaus gesteigert werden kann. Offensichtlich werden dann die Gasphasenreaktionen, die zur „precursor“-Bildung führen, nicht unterdrückt sondern verstärkt.

8. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich 13 (Elektrotechnik) im Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal angefertigt. Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Engemann und Herrn Dr. Detlef Theirich danke ich für die Aufnahme in die Prozeßgruppe und die Anregung für diese Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Engemann für die intensive Betreuung und das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit. Durch seinen unermüdlichen Einsatz gelang es ihm, eine nicht unerhebliche Menge an Sach- und Personalmitteln bereitzustellen. Auch wären einige Teile dieser Arbeit ohne seine Kontakte zu anderen Arbeitsgruppen, die mir das Kennenlernen und die Zusammenarbeit mit vielen Kollegen ermöglichten, nicht durchführbar gewesen.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Meichsner gilt mein Dank für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Detlef Theirich möchte ich herzlich für die umfassende Unterstützung und anregenden Diskussionen mit ihm danken. Seine wertvollen Anregungen bei der kritischen Durchsicht der Ergebnisse haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Darüber hinaus möchte ich mich auch beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Forschung (BMBF) bedanken, das diese Arbeit im Rahmen des BMBF-Projekte „Gepulste Plasmen in Kontakt mit Werkstoffen“ Fördernummer 13N6720 finanziell erst ermöglicht hat.

Auch den anderen Mitstreitern im Bereich der gepulsten Plasmaanregung, den Herrn Dr. Albrecht Brockhaus, Dipl.-Phys. Axel Georg und Dr. Stefan Behle, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die vielen anregenden Diskussionen.

Bei Prof. Dr. Hella-Christin Scheer möchte ich mich für die ständige Diskussionsbereitschaft und die technische Hilfe bei der Durchführung von in-situ Messungen bedanken.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Institutes für die kollegiale Zusammenarbeit. Dabei sind insbesondere die Herren Klaus-Peter Ningel, Hans Max Keller, Karsten Brennecke, Frank Koppe und ihre Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen und beim Umbau der Beschichtungsanlage zu nennen.

Für die Durchführung von Messungen und ihre konstruktive Mitarbeit bedanke ich bei den vielen

studentischen Hilfskräften (Michael Emme, Ralf Slaby, Juan Salaz Sanchez, Eboa Ngome, Gregor Kotyrba und Ardian Nako), wobei die beiden erstgenannten sich im Rahmen einer Studienarbeit auch selbständig, um die Erweiterung der Beschichtungsanlage gekümmert haben. Auch gilt mein Dank für die Durchführung von Schichtanalytik den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. L.J. Balk, Lehrstuhl für Elektronik, BUGH Wuppertal, (RKM) und Prof. H. Wagner, Institut für Schicht- und Ionentechnik (ISI) des Forschungszentrums Jülich, (XPS) und deren Mitarbeitern Ronald Cramer, Ansgar Körbes und Elmar Böhmer.

Den Mitarbeitern der Fachbereichswerkstatt und der *fmt*-Werkstatt danke ich für die vielfältigen Anregungen sowie für die Anfertigung mechanischer Teile und Vorrichtungen.

Mein herzlicher Dank gilt ferner meinen Eltern, Rosemarie und Erich Soll, für die Ermöglichung der gesamten Ausbildung und Kerstin Struse für die ständige Motivation und Hilfe insbesondere in der Endphase der Arbeit.

9. Literaturverzeichnis

- [Ago 87] R. d'Agostino, F. Cramarossa and F. Illuzziz (1987). *J. Appl. Phys.* **61**, 2754
- [Aka 85] K. Akashi (1985). *7th Symp. Plasma Chem.*, Eindhoven, 13 - 15
- [Akt 80] M. Aktik, Y. Segui and Bui Ai (1980). *J. Appl. Phys.* **51 (9)**, 5055
- [Ale 96] M.R. Alexander, R.D.Short, F.R.Jones et al. (1996) An X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation into the Chemical Structure of Deposited Formed from HMDSO Oxygen Plasmas. *J. Mat. Science* **31**, 1879 - 85
- [Balzers] Betriebsanleitung PPM 421, Fa. Balzers, BG 800 411 BD / 3 (9508)
- [Bar 78] H.J. Bartsch (1978). Taschenbuch mathematischer Formeln, 4. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig
- [Bay 98] Ch. Bayer (1998) Aufbringung von Siliziumoxidschichten durch Plasma-CVD und Anwendung auf Beschichtungen in einer Plasma-Wirbelschicht. Dissertation an der ETH Zürich, Reihe 3, Nr. 543 VDI Verlag, Düsseldorf, ISBN 3-18-353403-7
- [Bec 91] K.H. Becker und L. Ruppert (1991) FTIR-Untersuchungen der Selbstreaktion von Alkylperoxyradikalen. Interne Bericht der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal, FB9, **22**, 14 - 15
- [Beh 97] St. Behle, A. Georg, Y. Yuan, J. Engemann, A. Brockhaus (1997) Imaging of Atomic Oxygen in a Microwave Excited Oxygen Plasma with Two-Dimensional Optical Emission Spectroscopy. *Surf. Coat. Technol.* **97**, 734 - 41
- [Beh 99] St. Behle (1999) Leistungsmodulierte großvolumige mikrowellenangerete Plasmen: Eine experimentelle und theoretische Untersuchung. Elektronische Dissertation an der BUGH Wuppertal (<http://www.bib.uni-wuppertal.de:80/elpub/fb13/diss1999/behle>)
- [Beh 00] St. Behle, A. Brockhaus and J. Engemann (2000) Time-Resolved Investigations of Pulsed Microwave Excited Plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.* **9 (1)**, 57 - 67
- [Bel 74] A.T. Bell (1974) in J.R. Hollan and A.T. Bell (ed.) Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Wiley, New York

- [Ben 99] N. Benissad, C. Boisse-Laporte, C. Vallée, A. Granier and A. Gouillet (1999) Silicon Dioxide Deposition in a Microwave Plasma Reactor. *Surface a. Coatings Technol.* **116 - 119**, 868 - 73
- [Bin 82] G. Binning and H. Rohrer (1982). Scanning Tunneling Microscopy, *Hevetica Physica Acta* **55**, 762 - 768
- [Bin 86] G. Binning, C. Quate and Gerber (1986). Atomic Force Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 - 935
- [Boe 88] H.V. Boenig (1988) Fundamentals of Plasmachemistry and Technology. Technomic Publishing Company, Lancaster
- [Bos 85] R. W. Boswell and D. Henry (1985) Pulsed High Rate Plasma Etching with Variable Si/SiO₂ Selectivity and Variable Si Etch Profiles. *Appl. Phys. Lett.* **47 (10)**, 1095 - 97
- [Bos 87] R. W. Boswell and R.K. Porteous (1987) Etching in a Pulsed Plasma. *J. Appl. Phys.* **62 (8)**, 3123 - 29
- [Bou 90] C. Bourreau, Y. Catherine and P. Garcia (1990) Glow Discharge of Silicon Dioxide and Aluminum oxide Films: a Kinetic Model of the Surface Process. *Plasma Chem. and Plasma Proc.* **10 (2)**, 247 - 260
- [Bra 71] A. Bradley and D. Fales (1971). *Chem. Technol.* **4**, 232 - 241
- [Bro 96] Brockhaus, A., Y. Yuan, Behle S. and J. Engemann (1996) Determination of Chemically Active Species in a Novel Microwave Plasma Source by Laser-Induced Fluorescence. *J. Vac. Sci. Techn.* **A14 (3)**, 1882 - 87
- [Bru 92] C.R. Brundle, C.A. Evans and S. Wilson (1992) *Encyclopedia of Materials Characterisation*. Boston: Butterworth-Heinemann
- [Büh 94] A. Bühl and P. Zöfel (1994) SPSS für Windows, Version 6. Bonn; Paris; Reading, Mass. [u.a.]: Addison-Wesley, ISBN 3-89319-698-6
- [Cat 85] Y. Catherine and A. Zamouche (1985) *Plasma Chem. Plasma Process.* **5**, 353
- [Des 89] S.B. Desu (1989) *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1615-21

- [Dol 95] A. Dollet, L. Layeillon, J.P. Couderc, and B. Despax (1995) Analysis and Modelling of a Pulsed Plasma Reactor for Silicon Nitride Deposition: Reactor Optimization. *Plasma Source Sci. Technol.* **4**, 459 - 73
- [Ebi 93] K. Ebihara, T. Fujishima, D. Kojyo, M. Murata (1993) Silicon Oxide Film Preparation by RF Plasma Enhanced MOCVD Using HMDSO. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2**, 14 - 17
- [Emm 97] Michael Emme (1997) Automatisierung eines gepulsten Plasma-Polymerisationsprozesses. Studienarbeit im Fachbereich 13, BUGH Wuppertal
- [Fav 92] P. Favia, R. Lamendola and R. d'Agostino (1992) *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 59
- [Fav 94] P. Favia, G. Caporiccio and R. d'Agostino (1994) *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **32**, 121
- [Fav 98] P. Favia and R. d'Agostino (1998) Plasma Treatment and Deposition of Polymers for Biomedical Applications. *Surf. a. Coat. Techn.* **98**, 1102 - 06
- [Fra 92] F. Fracassi, R. d'Agostino and P. Favia (1992) *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2636 - 44
- [Gaz 84] M. Gazicki, A.M. Wroble and M. Kryszewski (1984) Pyrolysis as a Means of Structural Studies on Plasma-Polymerized Organosilicones. *J. Appl. Polym. Symp.* **38**, 1 - 19
- [Geo 99] Persönliche Mitteilungen von Axel Georg (1999) Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik, BUGH Wuppertal, Deutschland
- [Geo 00] A. Georg, A. Brockhaus and J. Engemann (2000) to be submitted
- [Gra 97] A. Granier, D. Berthomieu, J.P. Deville, M. Ducarroir, J. Durand et al. (1997) Deposition of Thin $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ Films from Oxygen / Organosilicone Mixtures in Different PECVD Reactors. Proceedings of the 11th Intern. Coll. on Plasma Proc. (CIP 97) 162 - 165
- [Gre 80] J. Grebowicz, T. Pakula, A.M. Wróbel and M. Kryszewski (1980) Electron Microscopy Studies of Plasma-Polymerized Organosilicon Thin Films. *Thin Solid Films* **65**, 351 - 59
- [Hay 82] A.K. Hays (1982) *Proc. Electrochem. Soc.* **82 - 6**, 75

- [Hem 92] M. Heming, B. Danielzik, J. Otto, V. Paquet and Ch. Fattinger (1992) Plasma Pulsed CVD Deposition TiO₂ Waveguiding Films: Properties and Potential Applications in Integrated Optical Sensor Systems. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **276**, 117 - 23
- [Her 87] W. Herres (1987) HRGC-FTIR-Spectroscopy. Hüchling-Verlag, Heidelberg, 5 - 32
- [How 93] A.A. Howling, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein (1993) Negativ Ion Mass Spectra and Particulate Formation in Radio Frequency Silane Plasma Deposition Experiments. *Appl. Phys. Lett* **62**, 1341 - 43
- [How 94] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein (1994) Time-Resolved Measurements of Highly Polymerized Negative Ions in Radio Frequency Silane Plasma Deposition Experiments. *J. Appl. Phys.* **75**, 1340 -53
- [Ing 65] S.W. Ing and Jr.W. Davern (1965) *J. Electrochem. Soc.* **112 (3)**, 284
- [Ino 96] Y. Inoue and O. Takai (1996) Spectroscopic Studies on Preparation of Silicon Oxide Films by PECVD Using Organosilicon Compounds. *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 339 - 43
- [Jan 92] G. Janzen (1992) Plasmatechnik. Hüthing Buch Verlag, Heidelberg
- [Jan 98] J. Janca, L. Sodomka (1998). Plasma-Polymerized Organoxilane Thin Films as Selective Gas Sensors. *Surf. Coat. Technol.* **98**, 851 - 54
- [Jen 83] R.K. Jensen, A.T. Bell and D.S. Soong (1983) *Plasma Chem. Plasma Proc.* **3**, 139
- [Ker 91] R.T. Kersten, J. Otto and V. Paquet (1991) *J. Cer. Soc. Jap.* **99 (1)**, 894
- [Kei 94] DAS-1800AO Series User's Guide, Rev. A (1994) Keithley MetraByte Dev., Keithley Instr. Inc., 440 Myles Standish Blvd. Taunton, MA 02780, US
- [Kis 92] L.D.B. Kiss and H.H. Sawin (1992) Evaluation of CF₄ Plasma Chemistry by Power Modulation. *Plasma Chem. a. Plasma Process.* **12 (4)**, 523 - 49
- [Kob 74] H. Kobayashi, M. Shen and A. Bell (1974) *J. Macromol. Sci.* **A8**, 1345
- [Kor 95] Korzec, D. D. Theirich, F. Werner, K. Traub and J. Engemann (1995) Remote and Direkt Microwave Plasma Deposition of HMDSO Films: Comparative Study. *Surf. Coat. Technol.* **74 - 75**, 67 - 74

- [Kus 92] M. J. Kushner (1992) Simulation of the Gas-Phase Processes in r-PACVD of Silicon Dielectrics Using Rare Gas-Silane-Ammonia Mixtures. *J. Appl. Phys.* **71** (9), 4173 - 89
- [Kry 78] M. Kryszewski, A. M. Wróbel, J. Tyczkowski (1978) Plasma Polymerized Organosilicon Thin Films-Structure and Properties. Based on a Symposium sponsored by the ACS Division of Polymer Chemistry at the 176th Meeting of the American Chemical Society, Miami Beach, Florida, September 15-16
- [Lam 76] D.K. Lam and R.F. Baddour (1976) *J. Macromol. Sci.* **A10**, 501
- [Lam 77] D.K. Lam, R.F. Baddour and A.F. Stannell (1977) *J. Macromol. Sci. Chem.* **10**, 421
- [Lay 94] L. Layeillon, P. Duverneuil, J.P. Couderc and B. Despax (1994) Analysis and Modeling of PECVD Reactors; Part I: Two-Dimensional Treatment of a-Si:H Deposition; Part II: Model Improvement and Systematic Use. *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 61 - 79
- [Lie 94] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg (1994) Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. John Wiley & Sons Inc. New York
- [Lie 97] M.A. Lieberman and C. Lee (1997) *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 864 - 51
- [Löb 82] H.W. Löb (1982) Einführung in die Plasmaphysik. Vorlesungsskript, Universität Gießen
- [Luc 87] G. Lucovsky and D.V. Tsu (1987) *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (4), 2231
- [Mai 76] M. Maisonneuve, Y. Segui and A. Bui (1976) *Thin Solid Films* **33**, 35
- [McC 54] R.L. McCarthy (1954) Chemical Synthesis from Free Radicals Produced in Microwave Fields. *J. Chem. Phys.* **22** (8), 1360-65
- [Mic 93] W. Michaelis, K. Telgenbüscher, J. Striffler, J. Leiber and M. Stollenwerk (1993); Broad Range Variation in Surface Tension by Plasma-Polymerized Coatings on Poly-methyl Methacrylate. *Surf. Coat. Technol.* **59**, 338 - 41
- [Mic 93II] W. Michalczyk, Farneth and A.J. Vega (1993) High Temperature Stabilization of Cross Linked Siloxane Glasses. *Chem. of Materials* **5** (12), 1687 - 89

- [Men 88] Menges, G. und P. Plein (1988) Plasmapolymerisation - maßgeschneiderte Beschichtung für Kunststoffteile. *Kunststoffe* **78 (10)**, 1015 - 18
- [MKS 90] MKS Instr. Deutschland GmbH (1990) Multi Gas Controller 147 B Instruction Manual, Rev. 7/90
- [Mor 71] S. Morita, T. Migutani and M. Ieda (1971) *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 1275
- [Mor 76] N. Morosoff, H. Yasuda et. al. (1976) *J. Macromol. Sci.* **A10**, 451 - 71
- [Mor 82] A. Morinaka and Y. Asano (1982) Residual Stress and Thermal Expansion Coefficient of Plasma Polymerized Films, *J. Appl. Polymer Science* **27**, 2139 - 50
- [Mor 87] C. E. Mortimer (1987) *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- [Mor 90] N. Morosoff (1990). An Introduction to Plasma Polarisation. Chap. 1 in *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Edited by Riccardo d'Agostino. San Diego: Academic Press 1990
- [Nge 85] V.S. Nguyen, J. Underhill, S. Firedmann and P. Pan (1985) *J. Electrochem. Soc.* **81**, 1045
- [Nin 98] K.P. Ningel (1998) Plasmapolymerisation: Untersuchungen von Direkt- und „remote“-Prozessen mit hoher Depositionsrate zur großflächigen Abscheidung homogener Schichten. Dissert. a. d. BUGH Wuppertal, Aachen, ISBN 3-89653-394-0
- [Niw 94] M. Niwano, K. Kinashi, K. Saito and N. Miyamoto (1994) *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1556
- [Ott 90] J. Otto, V. Paquet, R.T. Kersten and H.-W. Etzkorn (1990) *Opt. Thin Films III: New Developments, SPIE* **1323**, 39
- [Ove 86] L. J. Overzet and J. T. Verdeyen (1986). Enhancement of the Plasma Density and Deposition Rate in Radio Frequency Discharges. *Appl. Phys. Lett.* **48 (11)**, 695 - 97
- [Pas 16] P. Paschen (1916). *Ann. Phys.* **58**, Leipzig, 731

- [Pil 93] L. C. Pillote, F. A. Schemansky (1993) Characterisation of Phosphosilicate Glass Films Obtained Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetraethylorthosilicate and Trimethylphosphite. *Thin Solid Films*, **236**, 287 - 93
- [Pla 95] Handbuch und Betriebsanleitung SLAN1 - 2,45 GHz Mikrowellen-Plasmaquelle, downstream-Version. Wuppertal: JE PlasmaConsult GmbH 1995
- [Ple 88] Plein, Peter (1998) Untersuchungen zur Plasmapolymersation - Anlagenkonzeption, Prozessanalyse und Schichteigenschaften. Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des Akademischen Grades Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation
- [Pol 93] H. U. Poll, J. Meichsner, M. Artz, M. Friedrich, R. Rochotzki and E. Kreyßig (1993) Optical Properties of Plasma Polymer Films. *Surf. Coat. Technol.* **59**, 365 - 70
- [Rad 85] A.A. Radzig and B.M. Smirnow (1985) Reference Date on Atoms, Molecules and Ions. Springer Verlag, Heidelberg
- [Rau 94] C. Rau and W. Kulisch (1994) *Thin Solid Films* **249**, 28
- [Roc 93] Rochotzki, R., M. Arzt, F. Blaschta, E. Kreyßig and H. U. Poll (1993) Optical Properties of Plasma Polymer Films (Hexamethyldisiloxane). *Thin Solid Films*, **234**, 463 - 67
- [Sah 94] R. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani and Z. Takkouk (1994) *Thin Solid Films* **250**, 206
- [Sai 95] Handbuch zum Mikrowellengenerator der Fa. Sairem, Frankreich
- [Sak 88] J. Sakata and M. Yamamoto (1988) *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **43**, 339
- [Sam 93] S. Samukawa (1993) Time Modulated Cyclotron Resonance Plasma Discharge for Controlling the Polymerization in SiO₂ Etching. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6080 - 87
- [Sam 94] S. Samukawa (1994) Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2133-38
- [Sap 89] S. Sapieha, C.A. Ferguson, R.P. Beatson and M.R. Wertheimer (1989) Deposition of Organosilicone Plasma Polymer onto Cellulose Networks. *Plasma. Chem. a. Plasma. Proc.* **9 (2)**, 225 - 34

- [Saw 95] Y. Sawada, S. Ogawa and M. Kogoma (1995) Synthesis of Plasma Polymerized TEOS and HMDSO Film Prepared at Atmospheric Pressure Glow Discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1661 - 69
- [Sch 80] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer and A.M. Wróbel (1980) *Thin Solid Films* **72**, 487
- [Sch 98] J. Schwarz, M. Schmidt and A. Ohl (1998) Synthesis of Plasma-Polymerized Hexamethydisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge. *Surf. Coat. Technol.* **98**, 859 - 64
- [Sch 99] A. Schwabedissen, Ch. Soll, A. Brockhaus, and J. Engemann (1998) Electron Density Measurements in a Slot Antenna Microwave Plasma Source by Means of the Plasma Oscillation Method. *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (3), 440 - 47
- [Seg 78] Y. Segui and A. Bui (1978) *Thin Solid Films* **50**, 321
- [Sei 92] J. Seidel und B. Wendel (1992) Plasmen, aus Bergmann Schäfer (ed.) Lehrbuch der Experimentalphysik **5** Vielteilchen-Systeme. Walter de Gruyter, Berlin New York, 97 - 226
- [Sel 89] N. Selamoglu, J.A. Mucha, D.E. Ibbotson and D.L. Flamm (1989) *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 1345
- [Sentech] Handbook FTP 500, 17/26, Sentech Instr. GmbH
- [Sil 95] M. L. P. da Silva and J. M. Riveros (1995) Gas-Phase Nucleophilic Reactions in Tetraalkoxysilans (TEOS et al.). *Organic Mass Spectrometry* **30**, 733 - 40
- [Sla 99] Ralf Slaby (1999) Implementierung von in-situ Diagnostiken in die Steuerung eines Mikrowellen-Plamapolymerisationsprozesses. Studienarbeit im Fachbereich 13, BUGH Wuppertal
- [Sol 97] Ch. Soll, K.P. Ningel, D. Theirich and J. Engemann: (1997) Pulsed Microwave Plasmas for Homogeneous Deposition of HMDSO. *11th International Colloquium on Plasma Processes - CIP'97, Societe Francaise du Vide, Le Mans, France*, 154 - 57
- [Sol 01] Ch. Soll, D. Theirich, A. Brockhaus, A. Georg, St. Behle and J. Engemann (2001) Gas Phase and Surface Processes in Pulsed Microwave Plasmas for Polymerization of HMDSO. To be published

- [Ste 84] Stereoscan S200 (1984) Scanning Electron Microscopy Operating Instructions. Cambridge Instr. Ltd, England
- [Tak 93] K. Takahashi, M. Hori, S. Kishimoto and T. Goto (1993) Control of Fluorocarbon Radicals by On-Off Modulated ECR Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1088 - 91
- [Tie 72] P.K. Tien, G. Smolinsky and R. J. Martin (1972). Thin Organosilicon Films for Integrated Optics. *Appl. Optics* **11**, 637
- [Tie 74] P.K. Tien, S. Riva-Senseverion, R.J. Martin and G. Smolinsky (1974) *Appl. Phys. Lett.* **24**, 547
- [Tib 77] J.M. Tibbitt, R. Jemsen, A.T. Bell and M. Shen (1977) *J. Macromol. Sci. Chem.* **10**, 674
- [The 94] J.A. Theil, J. G. Brace and R.W. Knoll (1994) Carbon Content of Silicon Oxide Film Deposited by Room Temperature PECVD Deposition of HMDSO and Oxygen. *J. Vac. Sci Technol. A* **12** (4), 1365 - 71
- [The 96] D. Theirich, K.-P. Ningel and J. Engemann (1996) A Novel Remote Technique for High Rate Plasma Polymerization with Radio Frequency Plasmas. *Surf. Coat. Technol.* **86/87**, 628 - 33
- [Til 77] H.J. Tiller, D. Berg, D. Herzberg and K. Dumke (1977) *J. Macromol. Sci. Chem.* **A11**, 547
- [Tow 15] J.S. Townsend (1915) Electricity in Gases. University Press, Oxford
- [Tuz 70] L.S. Tuzov, V.M. Kolotyarkin and N.N. Tunitskij (1970) *Vysokomol. Soed.* **A12**, 849
- [Wat 88] Y. Watanabe, M. Shiratani, S. Ogi and N. Kunihiro (1988) Study on Electron Density Dependence of Metastable Ar⁺ Density in Pulsed-Discharge Plasma by using LIF Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1), 184 - 85
- [Wei 92] Weichart, J. (1992) Herstellung und Charakterisierung von Plasmapolymer-Schichten für die Stofftrennung. Dissertation an der TU Hamburg-Harburg, **3**: Verfahrenstechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf. ISBN 3-18-149003-2

- [Wer 84] M.R. Wertheimer, J.E. Klemberg-Sapieha and H.P. Schreiber (1984) Advanced in Basic and Applied Aspects of Microwave Polymerization. *Thin Solid Film* **115**, 109 - 24
- [Wer 94] F. Werner, D. Korzec and J. Engemann (1994). *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 473
- [Wer 96] F. Werner (1996) Großvolumige 2,45 GHz-Mikrowellenplasmaquelle nach dem Schlitzantennenprinzip. Dissertation, BUGH Wuppertal, ISBN: 3-18-322121-7
- [Wes 71] A.R. Westwood (1971) *Eur. Polymer J.* **7**, 536
- [Wic 94] S. Wickramanayaka, A. Matsumoto, Y. Nakanishi, N Hosokawa and Y. Hatanaka (1994). *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3520
- [Wie 66] W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Glennon (1966) Atomic Transition Propability **1**, USA, National Bureau of Standards
- [Woh 95] Ch. Wohlrab and H. Markus (1995) Plasmapolymerisation für die Hartbeschichtung von Kunststofflinsen. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2**, 97 - 105
- [Wro 74] A.M. Wróbel and M. Kryszewski (1974) *Bull. Acad. Pol. Ser. Sci. Chim.* **22**, 471
- [Wro 83] A.M. Wróbel, M. Kryszewski and M. Gazicki (1983) Oligomeric Products in Plasma Polymerized Organosilicones, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A20**, 583 - 618
- [Wro 90] A.M. Wróbel and M.R. Wertheimer (1990) Plasma Polymerized Organosilicones and Organometallics in: R. de'Agostino (ed.) Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. Academic Press, San Diego, CA, 163 - 267
- [Wyd 77] T. Wydeven (1977) *Appl. Optics*, **16 (3)**, 717
- [Yas 73] H. Yasuda and C.E. Lamaze (1973) *J. Polymer Sci. Ceh. Ed.*, **17**, 201
- [Yas 77] H. Yasuda and T.J. Hsu (1977) *J. Polym. Sci. Polymer Chem.* **15**, 81
- [Yas 78] H. Yasuda and Hirotsu, T. (1978) Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization. *J. Polymer Sci. Polymer Chem.* **16**, 743 - 759
- [Yas 85] H. Yasuda (1985) Plasma Polymerization. Orlando: *Academic Press, Inc.*

10. Anhang

10.1. Statistische Begriffe

Unter der Annahme, daß zwei Meßgrößen x_i und y_i intervall skaliert sind, d.h. daß eine relative Änderung der zu messenden Größe X_i zu einer genauso großen relative Änderung der Meßgröße x_i führt, und daß sie in Abhängigkeit von einem dritten Parameter um einen Mittelwert streuen, berechnet sich ihre Korrelation r untereinander nach Pearson zu:

$$r = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x}) - (y_i - \bar{y})}{(n-1) s_x s_y} \quad (10-1)$$

mit

\bar{x}, \bar{y} Mittelwerte von x_i bzw. y_i ,

s_x, s_y zugehörige Standardabweichung $s_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ und $s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$ und $r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1) s_x s_y}$ (10-2)

n Anzahl der Meßpunkt.

10.2. Meßparameter

10.2.1. Massenspektren (PPM)

Parameter	Variationen
Kathodenspannung CATH C	60 - 70 V
Spannung des Ionisationsraumes IONREF	80 - 100 V
Extraktion EXTR	350 - 400
1. Linse FOC 1	10 - 80
Innenzylinder CENTR	24 - (41 -) 80
Außenzylinder MIRR	10 - (17 -) 33
Ein- / Auslenkung INFL	13 - (23 -) 25
2. Linse FOC 2	2 - (2,5 -) 7
QMA-Rohr CASE	100
Feldachse F.AXIS	2 - 5
Ablenkung innen DFLI	310
Ablenkung außen DFLO	120
Korrekturterm SHIFT	0
Korrekturterm CORR	0
Korrekturterm ORIF	0
Elektronenstrom	0,7 - 1,0 mA
maximaler Heizstrom des Filamentes (Protect)	3,0 - 3,8 A
Energiefilter Fixed Ve	89 - 98 eV

Tab. 10.1 Parameter im TuneUp-Menü bei Messungen im Neutralmodus mit eingeschaltetem Filament, die typischen Werte stehen in Klammern

10.2.2. FTIR-Spektrometer

Parameter	Variationen
Spektralbereich	4000 - 600 cm^{-1}
Auflösung	1 cm^{-1}
Spiegelgeschwindigkeit	0,2 cm/s
Winkel des Einfallstrahls	5 - 10°

Tab. 10.2 Parameter bei Reflexions-Absorptionsmessungen

Bei Proben mit Silizium-Wafern als Substrat wurden auch reine Absorptionsmessung durch den Wafer (300 - 500 μm Dicke) hindurch gemacht.

10.2.3. Oberflächenuntersuchungen (REM)

Parameter	Variationen
Beschleunigungsspannung U_B	15 kV
Arbeitsabstand WD	11 - (14 -) 22 mm,
Dicke der aufgedampften Goldschicht	15 - (20 -) 25 μm
Winkel der Proben gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl	45°
Arbeitsdruck	$9 * 10^{-4}$ Pa
Auflösung	7 - (8 -) 10

Tab. 10.3 Parameter bei rasterelektronischen Untersuchungen der goldbeschichteten Probenoberfläche, die typischen Werte stehen in Klammern

10.2.4. Schichtdickenmessungen

Parameter	Variationen
Brechungsindex Polycarbonat	1,584
Brechungsindex Silizium (Wafer)	3,407 (/1792/1342)
Brechungsindex Siliziumoxidschicht	1,450
Wellenlängenbereich	530 - 762 nm (Bereich 20 - 48)

Tab. 10.4 Parameter bei der optischen Aufsichtmessung der Schichtdicke, in den Klammern stehen gerätespezifische Daten

10.3. Kalibrierung

10.3.1. Monomerfluß

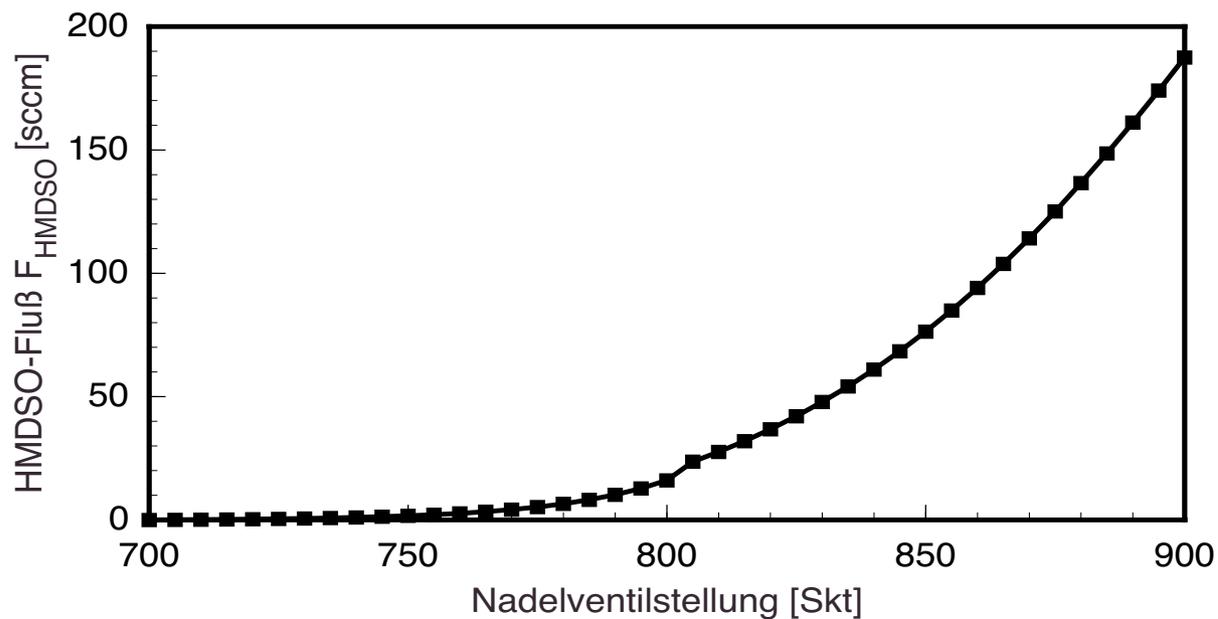


Abb. 10-1 Monomerfluß F_{HMDSO} in Abhängigkeit von der Nadelventilstellung bei einem HMD-SO-Dampfdruck von 100 hPa

Die Druckerhöhung im Rezipienten wurde bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen F_{O_2} und bei verschiedenen Einstellungen des HMDSO-Nadelventils gemessen. Ein Vergleich liefert in Abb. 10-1 einen Zusammenhang zwischen der Nadelventilstellung und dem Monomerfluß F_{HMDSO} .

10.3.2. Massenspektren (Sauerstoff)

Abb. 10-2 zeigt, daß das massenspektroskopisch ermittelte Sauerstoffsignal I_{O_2} linear (durchgezogene Linie) mit dem Sauerstofffluß F_{O_2} ansteigt.

$$I_{O_2} \sim F_{O_2} \quad (10-3)$$

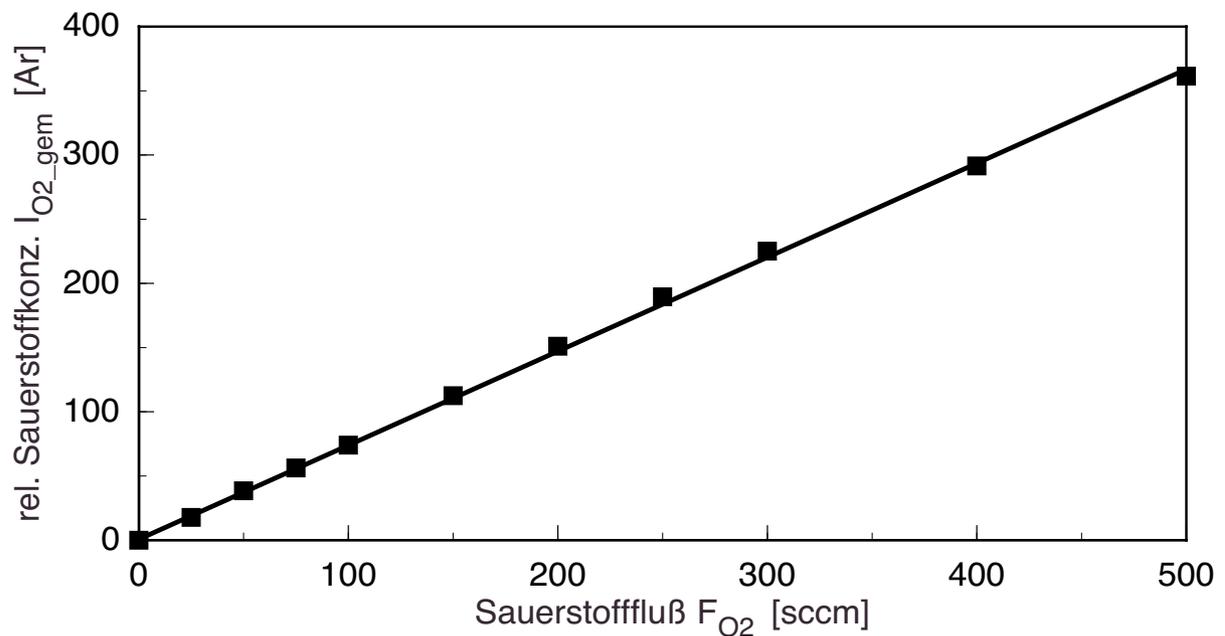


Abb. 10-2 Massenspektroskopisch gemessenes Sauerstoffsignal bei variablem Sauerstofffluß im Vergleich mit einem linearen Anstieg (durchgezogene Linie) ($P = 2$ kW, cw, $p = 20$ Pa, 100 sccm Ar, 0-500 sccm O_2 und 0 sccm HMDSO)

10.4. Bibliotheken

10.4.1. Massenlinien

Masse [amu]	Chemische Formel	Ionisationsgrad	Zahl der dissoziierten CH _x -Gruppen
162	Si ₂ O(CH ₃) ₆ ⁺	1	0
148	Si ₂ O(CH ₃) ₅ H ⁺	1	1
147	Si ₂ O(CH ₃) ₅ ⁺	1	1
133	Si ₂ O(CH ₃) ₄ H ⁺	1	2
131	Si ₂ O(CH ₃) ₃ CH ₂ ⁺	1	2
117	Si ₂ O(CH ₃) ₂ (CH ₂)H ⁺	1	3
103	Si ₂ O(CH ₃)(CH ₂)H ₂ ⁺	1	4
87	Si ₂ O(CH ₃) ⁺	1	5
73	Si(CH ₃) ₃ ⁺	1	3
	Si ₂ O(CH ₃) ₅ ⁺⁺	2	1
66	Si ₂ O(CH ₃) ₄ ⁺⁺	2	2
59	SiO(CH ₃) ⁺	1	5
	Si ₂ O(CH ₃) ₃ ⁺⁺	2	3
45	SiO ⁺	1	6
	Si ₂ O(CH ₃) ⁺⁺	2	5

Tab. 10.5 Übersicht über die intensiven Massenlinien im reinem HMDSO-Spektrum bei einer Ionisationsenergie von 70 eV

10.4.2. Infrarotspektrum

Wellenzahl [cm^{-1}]	Gruppe	Schwingung	Referenz
1275	Si-CH ₃ ,	Deformationsschwingung	[Fuj 92]
1270 - 1240	Si-(CH ₃) ₂	Deformationsschwingung	[Ben 89, Fav 92]
1260 -1250	Si-(CH ₃) _x	symm. Deformationsschw.	[Fuj 92, Kas 91, Sah 93]
1090 - 1020	Si-O-Si, Si-O-C	Streckschwingung	[Kas 91, Saw 95]
1075	Si-O ₂	Streckschwingung	[Bou 90]
1064	Si-O	Streckschwingung	[Fuj 92]
1050	Si-O-Si	asymm. Streckschw.	[Hor 90]
880	Si-(CH ₃) ₃	Streckschwingung	[Sah 93]
845 - 840	Si-(CH ₃) ₃	„rocking“ und Streckschw.	[Kas 91]
814 - 800	Si-(CH ₃) ₂	„rocking“ und Streckschw.	[Kas 91]
800	Si-(CH ₃) ₁₋₃	„rocking“ und Streckschw.	[Kas 91, Hor 90, Sah 93]

Tab. 10.6 Infrarot-Schwingungsbanden der abgeschiedenen siliziumoxydartigen Schichten