



**Plasmaunterstützte Abscheidung diamantähnlicher
Schichten für medizinische Anwendungen:
Plasmawerkzeuge und Mechanismen**

**Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik
der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal
genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften**

-Dr.-Ing.-

von

Diplom-Physiker

Gennady Fedosenko

aus Minsk, Weißrussland

Wuppertal 2002

Die vorliegende Arbeit wurde von dem Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal als Dissertation im Fach Elektrotechnik zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften anerkannt.

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Engemann

Korreferent: Prof. Dr. Günter Bräuer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2002

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton (1643 - 1727), englischer Mathematiker, Physiker und Astronom

Inhaltsverzeichnis

	Verzeichnis der verwendeten Symbole	v
	Abkürzungen.	ix
I	Einleitung.	1
	• Ziele der Arbeit	2
	• Struktur der Arbeit	3
II	Plasmatechnologische Grundlagen	5
	2.1 Plasmazustand	5
	2.1.1 Quasineutralität	7
	2.1.2 Plasmafrequenz	8
	2.1.3 Kollisionsprozesse	9
	2.1.4 Mittlere freie Weglänge	11
	2.2 Hochfrequenz-Gasentladungen	12
	2.2.1 Die Erzeugung eines Hochfrequenzplasmas.	13
	2.2.2 Leistungseinkopplung in das Plasma.	14
	2.3 Kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladungen.	16
	2.3.1 Randschicht in HF-Plasmen	16
	2.3.2 Bias	18
	2.4 HF-Hohlkathodenentladung	19
	2.5 Erzeugung eines HF-Plasmajets	21
	2.6 HF-Plasma für die Stent-Beschichtung	24
III	Synthese diamantähnlicher Schichten	31
	3.1 Schichtstruktur	33
	3.2 Schichtwachstum und Stress	36
	3.2.1 Wechselwirkung der Ionen mit der Wachstumsschicht.	38

	3.2.2 Oberflächenreaktionen von Neutralteilchen	40
	3.2.3 Erosion durch atomaren Wasserstoff	41
	3.2.4 Wachstumsmodelle	41
IV	Abscheidung von DLC-Schichten: Stand der Technik	45
	4.1 Magnetron-Sputtern	45
	4.2 Bogenentladung	46
	4.3 Laserverdampfung	47
	4.4 Ionenstrahlabscheidung	47
	4.5 Mikrowellenplasma	48
	4.6 Hochfrequenzplasma	49
	4.7 Hohlkathodenentladung	49
	4.8 DLC-Schichten für die Medizintechnik	50
V	Experimenteller Aufbau	53
	5.1 Versuchsanlage	53
	5.1.1 Vakuumsystem	55
	5.1.2 HF-Versorgung	55
	5.1.3 Gasversorgung	56
	5.2 HCD-P Plasmaquelle	57
	5.2.1 Strömungssimulation der „fraktalen“ Gasverteilung	59
	5.2.2 Kontamination	60
	5.3 Plasmareaktor	62
	5.3.1 Radiale Plasmadichteverteilung im Plasmareaktor	64
	5.3.2 Beschichtungshomogenität	65
	5.3.3 Optimierung des Plasmareaktors	67
VI	DLC-Schichten: Abscheidung und Charakterisierung.	71
	6.1 Substratvorbereitung	71
	6.2 Remote-Prozess zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten . . .	72
	6.2.1 Plasmakinetik	73
	6.2.2 Druckabhängigkeit der Abscheiderate	78

6.2.3	Abhängigkeit vom Prozessgasfluss	79
6.2.4	Einfluss der Bias-Spannung auf die Abscheiderate	81
6.2.5	Raman-Spektroskopie.	83
6.2.6	FTIR	87
6.2.7	Ellipsometrie.	89
6.2.8	Mikrohärte.	90
6.3	Optimale Depositionsparameter	91
VII	Medizinische Anwendungen diamantähnlicher Schichten	93
7.1	Stent Beschichtung	93
7.2	Kontaktlinsenbeschichtung	96
7.3	DLC-Schichten auf chirurgischen Instrumenten.	99
VIII	Zusammenfassung	105
	Ausblick	109
A	Anhang	111
A.1	Plasmadiagnostik	111
A.1.1	Langmuir-Sondensystem	111
A.2	Analytik der Schichten	115
A.2.1	Raman-Spektroskopie.	115
	Raman-Spektren von Kohlenstoff	116
A.2.2	FTIR	117
	FTIR-Spektren von Kohlenstoff	119
A.2.3	Ellipsometrie.	119
	Ellipsometrisches Modell	121
A.2.4	Profilmessung	123
A.2.5	Mikrohärtemessungen	123
A.2.6	AFM-Messungen	124
A.2.7	XPS.	126
	Literaturverzeichnis	127

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Atommasse
A_B	Querschnittsfläche der Hohlkathodenbohrung
A_K	Effektive Kathodenfläche
A_{Jet}	Effektive Jetfläche
A_s	Sondenfläche
C_A	Kapazität der Anodenrandschicht
C_K	Kapazität der Kathodenrandschicht
d	Elektrodenabstand
D	Kathodendurchmesser
D_A	Anodenquerschnitt
D_K	Kathodenquerschnitt
D_G	Gefäßdurchmesser
e	Elementarladung
E	Elektrische Feldstärke/Energie
E_B	Bindungsenergie
E_{kin}	Kinetische Energie
f	Frequenz
f_a	Wahrscheinlichkeit der Absättigung freier Oberflächenbindungen durch Radikale
g	Wahrscheinlichkeit der Absättigung freier Oberflächenbindungen durch H^0
h	Plancksches Wirkungsquantum
H	Magnetische Feldstärke
H^0	Atomarer Wasserstoff
I_D	D-Peak Intensität
I_G	G-Peak Intensität
I	Strom
I_e	Elektronenstrom
I_{e+}	Elektronenstrom in Richtung Kathode
I_{e-}	Elektronenstrom in Richtung Anode
I_s	Sondenstrom
I_{Ses}	Elektronensättigungsstrom
J	Stromdichte
J_e	Elektronenstromdichte
J_+	Positive Ionenstromdichte
j_{Ionen}	Teilchenflüsse von Ionen
j_{Radikale}	Teilchenflüsse von Radikalen
j_H	Teilchenflüsse von atomarem Wasserstoff

k	Boltzmannkonstante
$k(\lambda)$	Extinktionskoeffizient
L	Länge
L_o	Verlustfunktion
m	Masse
m_e	Elektronenmasse
m_i	Ionenmasse
M	Atommassenzahl
n	Teilchendichte
n_c	Kritische Dichte
n_e	Elektronendichte
n_i	Ionendichte
n_o	Neutralteilchendichte
$n(\lambda)$	Brechungsindex
\underline{n}_{br}	Komplexer Brechungsindex
n_{act}	Anzahl der freien Oberflächenbindungen
n_{pl}	Anzahl der Oberflächenplätze
p	Druck
P	Leistung
$P_{Zünd}$	Schwellenleistung zur Zündung einer HF-Hohlkathodenentladung
q	Ladung
Q_e/Q_+	Elektronen- / Ionenladung
r	Radius
$\underline{r}_p/\underline{r}_s$	Komplexe Reflexionskoeffizienten
t_{on}	Dauer der Puls-an-Phase
t_{off}	Dauer der Puls-aus-Phase
T_e	Elektronentemperatur
T_i	Ionentemperatur
T_n	Neutralteilchentemperatur
t	Zeit
T	Periodendauer/Temperatur
U	Spannung
U_f	Floatingpotential
U_p	Plasmapotential
U_s	Sondenpotential
U_{DC}	negativer Bias
U_{Sch}	Potentialbarriere
U_{HF}	HF-Spannungsamplitude
U_W	Wandpotential
$\underline{\Delta}U_P$	Plasmapotentialamplitude
\overline{U}_P	Mittleres Plasmapotential
\bar{v}	Mittlere thermische Geschwindigkeit

v_e	Elektronendriftgeschwindigkeit
W	Energie
\underline{Z}_P	Komplexer Plasmawellenwiderstand
z	Wahrscheinlichkeit der Absättigung freier Oberflächenbindungen durch Absorption
$Y_{Verlag.}$	Verlagerungsausbeute
α	Townsend Koeffizient
Δ	Ellipsometrischer Winkel
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
η	Ionisationsgrad
δ_{Ph}	Phasenwinkel
Θ	Dynamische Bedeckung
λ_D	Debye-Länge
Λ	Mittlere freie Weglänge/Wellenlänge
Λ_e	Mittlere freie Weglänge der Elektronen
Λ_i	Mittlere freie Weglänge der Ionen
Λ_m	Maximale Elektroneneindringtiefe
μ_0	Permeabilitätskonstante
ν/ν_c	Anregungsfrequenz/Stoßfrequenz
ν_R	Frequenz der Raman-Linie
ν_S	Schwingungsfrequenz
σ_{tot}	Totaler Streuquerschnitt
$\sigma_{Stoß}$	Differentieller Wechselwirkungsquerschnitt für einen Stoß zweier Teilchen
ϕ	Potential
τ	Dauer der anodischen Phase
τ_{elast}	Mittlere Zeit zwischen elastischen Stößen
Ψ	Ellipsometrischer Winkel
Ψ_W	Wachstumsrate
ω	Kreisfrequenz
ω_p	Plasmafrequenz
ω_{pe}	Elektronenplasmafrequenz
ω_{pi}	Ionenplasmafrequenz

Abkürzungen

AFM	atomic force microscope
CVD	chemical vapor deposition
CFD	computational fluid dynamics
cw	continous wave
DLC	diamond-like carbon
DC	direct current
ECR	electron cyclotron resonance
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HCD	hollow cathode discharge
HF	Hochfrequenz
PA	plasma assisted
PACVD	plasma assisted cemical vapor deposition
sccm	standard cubic centimeter per minute
SIMS	secondary ion mass spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Kapitel I

Einleitung

Ein Plasmaprozess zur Oberflächenbeschichtung ist ein modernes, sehr effektives und umweltfreundliches Verfahren zur Verbesserung und Funktionalisierung von Oberflächen aller Art. Folgende Faktoren sind für den industriellen Einsatz von Plasmaprozessen von Bedeutung: Für einen Depositionsprozess ist eine dem jeweiligen Anwendungsfall entsprechende Schichtqualität die essenzielle Voraussetzung für den industriellen Einsatz. Häufig sind die geforderten Schichteigenschaften wie Härte, Oberflächenenergie, Reibungskoeffizient oder Leitfähigkeit ausschließlich mit Plasmaprozessen, die im Vakuum stattfinden, erzielbar. Weiterhin sind hohe Depositionsraten, die im allgemeinen mit hohen Plasmadichten verbunden sind, sowie eine möglichst einfache Prozessführung wichtig. Beides hat Einfluss auf die Produktionskosten und somit auf die Entscheidung, ob ein plasma-basierter Prozess rentabel ist. Ein dritter Faktor ist die Reproduzierbarkeit, also die Zuverlässigkeit eines Prozesses: So kann beispielsweise bei einem Beschichtungsprozess eine Kontamination der Plasmaquelle durch unerwünschte Schichtdeposition innerhalb der Quelle selbst die Plasmaerzeugung behindern und damit eine sichere Reproduzierbarkeit unmöglich machen.

Amorphe Kohlenstoffschichten, meist als DLC (englisch: diamond-like carbon - DLC) sind seit langem als Gegenstand der Forschung [1] bekannt und haben einen weiten technologischen Anwendungsbereich. Dank der vielen attraktiven Eigenschaften wie hohe Härte, hoher elektrischer Widerstand, niedriger Reibungskoeffizient und chemische Inertheit lassen sich DLC-Schichten als Schutzschichten, insbesondere für medizinische Anwendungen und als Passivierungs- und Wärmeleitschichten auf verschiedenen Substraten, sowohl Metallen als auch Kunststoffen und Halbleitern, verwenden. Die Herstellung von Kohlenstoffschichten mit bestimmten Eigenschaften (Reibungskoeffizient [2], Prozesstemperatur [3], Brechungsindex, Lichtdurchlässigkeit [4,5] usw.) ist von großer technologischer Bedeutung. So kann man bei beschichteten

Werkzeugen und Verschleißteilen teilweise auf Kühl- und Schmierstoffe verzichten usw.

Die Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von Plasmabeschichtungen lassen darauf schließen, dass man auch für medizinische Anwendungen durch diese moderne Technik entscheidende Vorteile erzielen kann. Das Spektrum der medizinischen Anwendungen, die plasmatechnisch unterstützt werden, erstreckt sich von den Beschichtungen auf Hüftgelenken über Knieprothesen, künstlichen Herzklappen, künstlichen Augenlinsen bis hin zu Bänder- und Sehnenprothesen.

Ein weiterer Anwendungsaspekt von DLC-Schichten für medizinische Zwecke bietet die Möglichkeit zur Beschichtung sehr komplexer 3D-Strukturen. Extrem dünne und dadurch flexible DLC-Schichten wären von erheblicher Bedeutung als Diffusionsbarrierschichten auf medizinischen Implantaten wie z.B. Stents. Hohe Biokompatibilität und Flexibilität bei Schichtdicken unter 60 nm machen die DLC-Schichten fast unersetzbar zur Verbesserung der Biokompatibilität flexibler Implantate. Weiterhin ermöglicht die Abscheidung extrem dünner (unter 10 nm) DLC-Schichten bei sehr geringen mittleren Leistungen den Einbau verschiedener funktionaler Elemente in die Schicht. Dadurch können bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Hydrophilisierung oder Hydrophobisierung der Oberfläche, gezielt gesteuert werden. Dies lässt sich im medizinischen Bereich auf unterschiedlichen Membranen oder Kontaktlinsen anwenden. Deshalb ist die Entwicklung neuer Techniken und technologischer Verfahren für die Abscheidung diamantähnlicher Schichten mit ganz bestimmten Eigenschaften von sehr großer Bedeutung.

• Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis der grundlegenden Mechanismen bei der Abscheidung diamantähnlicher Schichten mit bestimmten Eigenschaften (hohe Mikrohärtigkeit und Biokompatibilität, variable Oberflächenenergie, niedriger Reibungskoeffizient usw.) für Anwendungen im medizintechnischen Bereich zu liefern. Dieses Ziel wird durch Bewältigung folgender Aufgaben in Angriff genommen:

- Entwicklung und Optimierung eines Plasmareaktors zur DLC-Schichtabscheidung: Charakterisierung des entwickelten Reaktors durch die Bestimmung der Plasmadichteverteilung;
- Abscheidung von DLC-Schichten im entwickelten Plasmareaktor: Es soll bestimmt werden, welchen Einfluss die Prozessparameter auf die Schichteigenschaften haben;
- Durch entsprechende Schichtuntersuchungen sollen die Prozessparameter optimiert wer-

den;

- Entwicklung eines Depositionsprozesses zur Beschichtung komplexer 3D-Strukturen wie z.B. Stents;
- Abscheidung extrem dünner (ca. 10 nm) DLC-Schichten bei sehr niedriger mittlerer HF-Leistung;
- Gezielter Einbau funktioneller Elemente (Stickstoff, Sauerstoff usw.) in die DLC-Schicht bei geringer mittlerer HF-Leistung zur gezielten Steuerung der Schichteigenschaften;
- Entwicklung eines Depositionsprozesses zur Abscheidung hydrophiler DLC-Schichten auf flexiblen Silikonkautschuk-Kontaktlinsen;
- Abscheidung von DLC-Schichten in gepulsten Plasmen auf medizinischen Instrumenten zur Verbesserung ihrer Eigenschaften und Biokompatibilität.

• Struktur der Arbeit

Die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen plasmatechnologischen Grundlagen sind im nachfolgenden Kapitel dargestellt. Die grundlegenden Voraussetzungen zur Beschichtung komplexer 3D-Strukturen werden am Beispiel von Stents erläutert. Es wird gezeigt, welche Prozesse bei der Stentbeschichtung eine entscheidende Rolle spielen und unter welchen Plasmabedingungen die Beschichtung in HF-Plasma möglich ist. Im Verlauf der Arbeit wird auf die in diesem Kapitel erläuterten Grundlagen zurückgegriffen.

In Kapitel III werden existierende Modelle für die DLC-Schichtabscheidung zusammengefasst und analysiert. Dort werden auch grundlegende Definitionen der Schichtabscheidung gegeben. Es wird gezeigt, welche physikalischen Prozesse während der Schichtabscheidung im Plasma ablaufen und welcher Einfluss auf die Schichteigenschaften damit erzielt wird. Es wird auch erläutert, welche der DLC-Schichten für bestimmte Anwendungszwecke am besten geeignet sind.

Weiterhin wird in Kapitel IV ein Überblick über Methoden zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten gegeben. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Darstellung der entsprechenden Depositionsbedingungen, die in Zusammenhang mit der jeweiligen Depositionsmethode bevorzugt verwendet werden, der Depositionsrate sowie der erzielten Schichteigenschaften.

In Kapitel V wird eine Beschreibung von Plasmawerkzeugen für PACVD-Prozesse (plasma as-sisted cemical vapor deposition) gegeben. Sowohl ein neu entwickelter Plasmareaktor und eine Plasmaquelle für den Einsatz zur DLC-Schichtabscheidung als auch die komplette Anlage wer-

den detailliert beschrieben. Die Anwendung einer Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics (CFD) Programmpaket der Firma Fluent Inc.) zur Optimierung des Plasmareaktors und der Plasmaquelle in Bezug auf Homogenität der abgeschiedenen Schichten wird auch dargestellt.

Kapitel VI enthält eine detaillierte Beschreibung des Schichtabscheidungsprozesses. Hier wird die Auswirkung von Depositionsparametern auf die Eigenschaften von abgeschiedenen DLC-Schichten untersucht. Die Schichten werden mittels Ellipsometrie, Mikrohärtemessungen, Raman- und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Entsprechend den Schichtuntersuchungen werden am Ende dieses Kapitels die für den entwickelten Plasmareaktor optimalen Depositionsparameter zusammengefasst.

Einige Anwendungsbeispiele von DLC-Beschichtungen für die Medizintechnik werden in Kapitel VII erläutert. Dank hoher Biokompatibilität sind die DLC-Schichten als Schutz auf verschiedenen medizinischen Implantaten und Instrumenten einsetzbar. Die gewünschten Anforderungen an die Schichteigenschaften und entsprechende Änderungen im Depositionsprozess werden beschrieben. Als Beispiele werden hier Beschichtungen von Stents, Kontaktlinsen und chirurgischen Instrumenten präsentiert. Weiterhin werden die gewonnenen Kenntnisse über die DLC-Abscheidung in gepulstem Plasma an den konkreten Beschichtungsbeispielen Spritznadel, Skalpell und Dentalinstrumenten erläutert. So wird der Einfluss der Pulsparameter wie Frequenz, Tastverhältnis etc. auf die DLC-Schichteigenschaften bei der Abscheidung mit Methan und Acetylen als Prozessgase diskutiert.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und ein Ausblick auf weitere Anwendungen schließt diese Arbeit ab (Kapitel VIII).

Im Anhang wird die Beschreibung von in dieser Arbeit benutzten Verfahren zur Plasma- und Schichtdiagnostik gegeben.

Kapitel II

Plasmatechnologische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt einige plasmatechnologische Grundlagen dar, auf die im Verlauf der Arbeit zurückgegriffen wird. Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften von Plasmen und die vollständigen Ableitungen aller Formeln sind in entsprechenden Lehrbüchern zu finden [6-13].

2.1 Plasmazustand

Als Plasma bezeichnet man in der Physik ein makroskopisches Vielteilchensystem, das insgesamt elektrisch neutral ist, aber so viele freie elektrische Ladungen enthält, dass deren elektromagnetische Wechselwirkung untereinander oder mit äußeren elektromagnetischen Feldern die Systemeigenschaften wesentlich bestimmt. Im allgemeinen stellt ein Plasma ein Gemisch aus drei Komponenten dar: Es enthält freie Elektronen, positive bzw. negative Ionen und neutrale Atome oder Moleküle. Plasma ist der in der Natur am häufigsten vorkommende Zustand der Materie überhaupt. Sonne und Sterne lassen sich als gigantische Ansammlungen heißen Plasmas auffassen. Die äußere Hülle der Erde - die Ionosphäre - besteht aus Plasma. Außerhalb der Ionosphäre, in der Magnetosphäre der Erde, befindet sich der sogenannte Strahlungsgürtel, der ein besonderes Plasmagebilde darstellt [8].

Die freien Ladungsträger im Plasma, Elektronen und Ionen, bestimmen ganz wesentlich die Eigenschaften des Mediums, das auch als „vierter Aggregatzustand der Materie“ bezeichnet wird. Als eine der wesentlichen Kenngrößen eines Plasmas kann die Anzahl der verschiedenen Plasmateilchen in einem bestimmten Volumen angesehen werden:

- Ionenkonzentration oder Ionendichte¹ n_i ,
- Elektronenkonzentration oder Elektronendichte¹ n_e ,
- Neutralteilchenkonzentration oder Neutralteilchendichte¹ n_o .

Aufgrund ihrer thermischen Bewegung stoßen die Teilchen ständig zusammen und ändern dabei ihre Geschwindigkeiten. Die *Teilchenverteilungsfunktion* zeigt, dass einem Geschwindigkeitsintervall eine bestimmte Menge von Teilchen zugeordnet ist, und trotz der ständigen Stöße bleibt dieser Bruchteil zeitlich konstant, wenn dazu auch jedesmal andere Teilchen beitragen [9].

Man unterscheidet im wesentlichen zwischen Hochtemperatur- und Niedertemperaturplasmen. Die Unterscheidungsparameter sind der *Ionisationsgrad* η

$$\eta = \frac{n_e}{n_e + n_o} \quad (2.1)$$

bzw. die Elektronendichte n_e und die *Elektronenenergie* kT_e [10,11]. Der Gruppe der Hochtemperaturplasmen gehören z.B. stellare und technische Fusionsplasmen an. Ihr Ionisationsgrad liegt bei $\eta \sim 1$ und die Ionen und Elektronen befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Die Energie der Teilchen $kT_i = kT_e$ beträgt ca. 1-2 keV [11]. Die in dieser Arbeit verwendeten hochfrequenz- und mikrowellenangeregten Plasmen im Druckbereich zwischen 0.1-10 mbar werden den am meisten in technischen Anwendungen genutzten Niedertemperaturplasmen, der Kategorie der schwach ionisierten Plasmen, zugeordnet. Der Ionisationsgrad liegt zwischen 0.01 % in kapazitiv gekoppelten Hochfrequenzentladungen [6] und maximal 25 % in mikrowellenangeregten ECR-Entladungen [14]. Die Elektronendichten n_e liegen zwischen 10^8 cm^{-3} und einigen 10^{13} cm^{-3} . Im Gegensatz zu den Hochtemperaturplasmen existiert in Niedertemperaturentladungen zwischen den diversen Teilchengruppen der Ionen, Elektronen und angeregten Neutralteilchen etc. kein thermodynamisches Gleichgewicht. Ein stationäres thermodynamisches Gleichgewicht existiert in Niedertemperaturplasmen im äußersten Fall innerhalb einer Partikelgruppe. Aufgrund des lediglich partiellen thermodynamischen Gleichgewichts wird in solchen Plasmen zwischen Elektronen- kT_e , Ionen- kT_{i+} , kT_{i-} und Neutralteilchentemperatur kT_n unterschieden. Die *Elektronentemperatur*² kT_e beträgt in HF- und mikrowellenangeregten Plasmen typischerweise 1-5 eV [15]. Die Iontemperatur kT_i liegt

1. Diese Werte werden in den Einheiten m^{-3} oder cm^{-3} gemessen (Teilchenzahl durch Volumen).
2. Die Teilchenenergien werden in der Plasmaphysik üblicherweise in Elektronvolt [eV] angegeben ($1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$) und verkürzend auch als „Temperatur“ bezeichnet.

ein bis zwei Größenordnungen niedriger im Bereich zwischen 0.03-0.3 eV [16]. Allgemein gilt für diese Plasmen $kT_n \leq kT_i \ll kT_e$. Aufgrund der Temperaturunterschiede zwischen den Plasmateilchengruppen und der niedrigen Elektronentemperatur bezeichnet man diese Plasmen als *Niedertemperatur-Nichtgleichgewichtsplasmen*.

2.1.1 Quasineutralität

Die elektrischen Kräfte, die zwischen Ladungen verschiedenen Vorzeichens im Plasma bestehen, sorgen für dessen Quasineutralität, d.h. für eine näherungsweise Gleichheit der Dichte von Elektronen und Ionen. Jede Ladungstrennung, die durch eine relative Verschiebung einer Gruppe von Elektronen zu einer Gruppe von Ionen hervorgerufen wird, muss zur Entstehung elektrischer Felder führen, die diese Störung auszugleichen versuchen. Diese Felder nehmen mit zunehmender Dichte der Teilchen zu und können im Falle eines dichten Plasmas sehr hohe Werte annehmen. Anders gesagt, jede überschüssige Ladung einer Art würde andernfalls durch *Coulombkräfte* sofort für eine Absättigung durch eine Ladung der anderen Art sorgen.

Für gegebene Dichte und Temperatur des Plasmas gibt es eine Länge λ_D , die folgende Bedeutung erfüllt: Falls $L \ll \lambda_D$ gilt, dann ist innerhalb eines Gebietes der linearen Ausdehnung L eine Ladungstrennung ohne wesentlichen Einfluss auf die Bewegung der Teilchen möglich, wenn jedoch $L \gg \lambda_D$ ist, dann sind die Dichten von Teilchen entgegengesetzten Ladungsvorzeichens im genannten Gebiet praktisch einander gleich. Diese Eigenschaft bezeichnet man als *Quasineutralität*.

Die charakteristische Länge λ_D lässt sich auf folgende Weise abschätzen. In einem Gebiet der linearen Ausdehnung ist bei vollständiger Ladungstrennung die potentielle Energie eines Teilchens (z.B. Elektron) größenordnungsmäßig gleich der Energie kT seiner thermischen Bewegung. Somit lässt sich für die potentielle Energie die Abschätzung angeben [6,8]:

$$\frac{n_e e^2 \lambda_D^2}{2\epsilon_0} \sim \frac{1}{2} kT_e . \quad (2.2)$$

Hierbei wird mit k die Boltzmann-Konstante und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante bezeichnet.

Folglich ist:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} . \quad (2.3)$$

Die Größe λ_D bezeichnet man als *Debye-Radius* oder *Debye-Länge*. Für Plasma mit $T_e = 3$ eV und $n_e = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich ein Wert von $\lambda_D = 57.58 \text{ }\mu\text{m}$.

Aufgrund der Quasineutralität des Plasmas wird eine durch Ladungsträgerüberschuss verursachte Störung wegen der dadurch hervorgerufenen starken elektrischen Felder in hinreichend kurzer Zeit wieder ausgeglichen. Die Abschirmung von Potentialen durch frei bewegliche Ladungsträger wird mathematisch mit Hilfe von Ladungsträgerdichten beschrieben. Dies ist nur ein sinnvoller Ansatz, wenn sich innerhalb einer Kugel vom Radius der Debye-Länge λ_D mehrere Ladungsträger der Dichte n befinden [17], also

$$\frac{3}{4} \pi n \lambda_D^3 \gg 1 . \quad (2.4)$$

Gerät ein Plasma in Kontakt mit einer Begrenzung, so bildet sich eine *Randschicht* (siehe Abschnitt 2.3.1) zwischen dem Plasmakörper und der Wand. Anders als der weiterhin quasineutrale Plasmakörper ist die Randschicht nicht mehr elektrisch neutral und beträgt einige Debye-Längen.

2.1.2 Plasmafrequenz

Versucht man, durch eine geeignete Kraft ein einzelnes Elektron aus dem Kollektiv eines Plasmas herauszuziehen, so würde man die Quasineutralität verletzen. Es träten elektrische Feldkräfte auf, die das Elektron zurückhalten würden. Bräche man den Versuch ab, so würde das ausgewählte Elektron in die Plasmagemeinschaft zurückschnellen und wie ein ausgelenktes Pendel hin- und herschwingen. Die Frequenz, mit der das Elektron im Plasma schwingen kann, ist die *Elektronenplasmafrequenz* ω_{pe} . Sie ist nur von der Elektronendichte n_e abhängig und be-

trägt [18]

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} . \quad (2.5)$$

Aufgrund der höheren Ionenmasse ist die Ionenplasmafrequenz um den Faktor $\sqrt{m_e/m_i}$ geringer als die Elektronenplasmafrequenz. Deshalb wird die *Plasmafrequenz* häufig mit der Elektronenplasmafrequenz gleichgesetzt.

Die Plasmafrequenz stellt die geeignete Verbindungsgröße zur Hochfrequenz-Plasmatechnik dar. Die einfache Abhängigkeit zwischen der Frequenz und der Elektronendichte erlaubt, Elektronendichten als Frequenzgrößen anzugeben, was sich in der Diskussion vom Wellenphänomen in Plasma als äußerst hilfreich erweist. Externe elektromagnetische Wechselfelder mit Frequenzen, die kleiner sind als die Plasmafrequenz, werden durch das Plasma abgeschirmt und können nicht in das Plasma eindringen. Die Elektronenkonzentration, für die Elektronenplasmafrequenz ω_{pe} gleich der Anregungsfrequenz ω wird, bezeichnet man als kritische Dichte n_c [17]:

$$n_c = \frac{\epsilon_0 m_e}{e^2} \omega^2 . \quad (2.6)$$

Unterhalb dieser kritischen Dichte ist das Plasma für elektromagnetische Wellen mit einer Anregungsfrequenz $\omega > \omega_p$ annähernd transparent. Oberhalb der kritischen Dichte können elektromagnetische Wellen in das Plasma nur noch bis zur Skintiefe eindringen [17]. Also neben dem Ionisationsgrad und der Debye-Länge ist die *Plasmafrequenz* ω_p eine weitere fundamentale plasmaphysikalische Größe.

2.1.3 Kollisionsprozesse

In einem Plasma treten laufend Stöße zwischen den umherschwirrenden Ionen, Elektronen und Neutralen auf, die zur Flugbahn-Richtungsänderung der Teilchen führen. Richtungsänderungen der Stoßpartner (genauer: der Wechselwirkungspartner) müssen jedoch nicht die einzige Folge eines Stoßes bleiben; neben Impuls- und Energieaustausch können auch heftigere, strukturändernde (zerstörende oder aufbauende) Stöße stattfinden. Solche Stöße werden im Gegensatz zu

den rein ablenkenden *elastischen* Stößen als *inelastische* Stöße bezeichnet.

Elastische Kollisionen spielen die entscheidende Rolle beim Wirkleistungseintrag in ein hochfrequenz- bzw. mikrowellenangeregtes Plasma [15]. Sie bestimmen Plasmaparameter wie Beweglichkeit, Diffusionskoeffizient und die Hochfrequenzleitfähigkeit eines Plasmas. Durch inelastische Stöße zwischen den diversen Plasmaspezies werden Ionen, Elektronen und die für viele Plasmaprozesse wesentlichen angeregten Atome/Moleküle, bzw. dissoziierten Moleküle (Radikale) erzeugt. Die wichtigsten Stoßprozesse in einem Plasma sind mit ihrer Bezeichnung in Tabelle 2.1 [17] aufgeführt.

Erzeugungsprozesse		Verlustprozesse	
$e + A \rightarrow e + A$	Elastische Streuung	$A^+ + e + W \rightarrow A + W$	Oberflächenrekombination
$e + A \rightarrow e + A^*$	Anregung	$A + B + W \rightarrow AB + W$	Oberflächenrekombination
$e + A \rightarrow 2e + A^+$	Ionisation	$AB^+ + e \rightarrow A + B$	Dissoziative Rekombination
$e + A \rightarrow A^-$	Anlagerung (Attachment)	$A^* \rightarrow A + h\nu$	Emission
$e + AB \rightarrow A + B + e$	Dissoziation		
$e + AB \rightarrow A + B^* + e$	Dissoziative Anregung		
$e + AB \rightarrow A + B^+ + 2e$	Dissoziative Ionisation		
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Ladungsaustausch		
$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$	Penning Ionisation		
$A + h\nu \rightarrow A^*$	Strahlungsanregung		
$A + h\nu \rightarrow A^+$	Strahlungsionisation		
$A + BC \rightarrow C + AB$	Chemische Reaktion		

Tabelle 2.1: Die häufigsten Erzeugungs- und Verlustprozesse in Niederdruckplasmen [17].

Während elastische Prozesse für beliebige Teilchenenergien auftreten, beginnen inelastische Streuprozesse erst oberhalb eines Energiegrenzwertes. Den Energiegrenzwert für den im Plasma inelastischen Streuprozess der Ionisierung von Atomen/Molekülen bezeichnet man als *Ionisierungsenergie*. Neben der Ionisierung treten in Plasmen eine Vielzahl von weiteren inelastischen Prozessen auf. Die meisten Stoßprozesse in schwach ionisierten Plasmen finden zwischen Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) und Neutralteilchen statt. In Plasmen hoher Elektronendichte ($n_e > 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) sind zusätzlich noch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen zu berücksichtigen [15].

Trotz der Komplexität des Themas können die Prozesse generell in Erzeugungs- und Verlustprozesse unterteilt werden. Bei den Erzeugungsprozessen wird Energie in ein Atom/Molekül eingebracht. Hierzu gehören u.a. die Ionisation, die Anregung und die Dissoziation. Bei den Verlustprozessen sind die Emission und die Rekombination zu nennen. Die Rekombination ist immer ein Drei-Körper-Prozess, daher ist eine Volumenrekombination im Plasma bei niedrigen Drücken nicht sehr wahrscheinlich. Einen größeren Einfluss auf die Entladung haben die Ladungsträgerverluste durch Oberflächenrekombinationen an den Rezipienten-Wänden. Hierbei ist die Wand der dritte Stoßparameter. Bei der Emission bzw. Relaxation geht ein Elektron eines angeregten Atoms/Moleküls in einen niederenergetischen Zustand über. Vom Atom/Molekül wird dabei ein Photon emittiert.

2.1.4 Mittlere freie Weglänge

Man nimmt vereinfachend an, dass die (elastisch oder inelastisch) stoßenden Teilchen zwischen den Stößen geradlinig fliegen und dabei die *mittlere freie Weglänge* Λ zurücklegen. In Wirklichkeit sind die freien Weglängen der Plasmateilchen zwischen den Stößen unterschiedlich lang; sie sind nach einer abfallenden Exponentialfunktion verteilt: kurze, ungestörte Flugstrecken kommen häufig vor, lange, ungestörte sehr selten.

Für das in der kinetischen Gastheorie oft benutzte, anschauliche Modell eines Gases, dessen Moleküle sich wie elastische Kugeln des Radius r verhalten, ergibt sich für die mittlere freie Weglänge der Wert [19]

$$\Lambda = \frac{1}{4\pi r^2 \sqrt{2} n} . \quad (2.7)$$

Hierbei ist n die Teilchendichte. Die Größe der mittleren freien Weglänge spielt besonders bei den sogenannten Transportvorgängen eine Rolle: bei der Diffusion, der inneren Reibung und der Wärmeleitung.

2.2 Hochfrequenz-Gasentladungen

Bei Anwendung chemisch reaktiver Gase in Glimmentladungen kommt es häufig zu Ablagerungen von nichtleitenden Schichten auf den Elektroden. In solchen Fällen brennt die DC-Entladung infolge elektrostatischer Durchbrüche durch Isolierschichten instabil oder sie erlischt. Ein Mittel dagegen ist die Einführung der Hochfrequenzanregung, für die eine dünne Isolierschicht wegen ihrer hohen Kapazität ein Kurzschluss darstellt. Die meist verbreitete Methode, Glimmentladungen für industrielle Zwecke zu erzeugen, ist die durch Hochfrequenzentladung mit Frequenzen zwischen 50 kHz und 50 MHz. Alle diese Frequenzen liegen weit unter der Plasmafrequenz, die für die HF-Entladung bei einer Ionenkonzentration von $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 900 MHz beträgt [20]. Das bedeutet, dass äussere elektrische Felder nicht in das Plasma eindringen können. Damit unterscheiden sich die HF-Plasmen von technologisch auch sehr attraktiven Mikrowellenplasmen (meistens 2.45 GHz-Anregung). Allerdings ist die Frequenz für HF-Entladungserzeugung auf 13.56 MHz¹ beschränkt [18].

Die bei Hochfrequenz-Entladungen notwendigen Spannungen an den Elektroden sind im Vergleich zu den Gleichstromentladungen bei gleicher Leistung geringer, da die Prozesse an den Elektroden zur Plasmaerzeugung nur von sekundärer Bedeutung sind. Die Elektroden können außerhalb der Entladung angebracht werden. Zudem kann der Arbeitsdruck gegenüber Gleichstromentladungen deutlich vermindert werden [21]. Die elektrodenlosen HF-Entladungen können auf unterschiedliche Weise angekoppelt werden. Nach der Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes teilt man die Entladung in die Klassen des E-Typs, des H-Typs und der hochfrequenten Mikrowellenentladungen ein [18,22].

Die Mikrowellenentladungen stellen in der Klasse der Hochfrequenz-Entladungen eine besondere Gruppe dar, da die Vakuumwellenlänge der Anregungsfrequenz in der Größenordnung der Gefäßdimension liegt. Dadurch ergeben sich spezielle physikalische Betrachtungen der Plasmen. Es gibt eine Reihe von erfolgreich eingesetzten Konzepten für Mikrowellenquellen [23-

1. Anlagen, die bei Frequenzen im MHz-Bereich arbeiten, verursachen Störungen im Funkverkehr. Um dies zu vermeiden, wurden von der ITU (International Telecommunication Union) nur bestimmte Frequenzen für wissenschaftliche, technische und medizinische Zwecke freigegeben. Dazu gehört auch die Frequenz von 13.56 MHz.

25].

Bei Entladungen des H-Typs wird ein Hochfrequenz-Feld durch die Änderung des magnetischen Flusses in das Plasma induziert. Die elektrischen Feldlinien schließen sich im Plasma. Bei der einfachsten experimentellen Lösung wird die Spule des Anpassungsnetzwerkes um ein Glasrohr gelegt. Innerhalb des mit dem Entladungsgas durchströmten Glasrohres zündet ein Plasma mit hoher Ionenkonzentration.

Als Entladung des E-Types bezeichnet man kapazitive Kopplungen zwischen Hochfrequenz-Elektroden, die sich innerhalb oder außerhalb des Entladungsraumes befindet. Die Feldlinien des elektrischen Feldes durchdringen die Plasmarandschichten und Elektroden. Diese schließen sich außerhalb des Plasmas. Die Ionisierung des Gases hängt von der Stärke des elektrischen Feldes ab.

Die Vorteile der Hochfrequenz-Plasmaquellen liegen in ihrer geringen Störanfälligkeit, der langen Lebensdauer und im einfachen und robusten Aufbau, der besonders für technologische Anwendung von Interesse ist. Deposition von dielektrischen Schichten auf den Elektroden stören die HF-Entladung nicht, im Gegensatz zur DC-Entladung, die dann erlischt. Daher beziehen sich alle weiteren theoretischen und praktischen Betrachtungen dieser Arbeit auf HF-Entladungen bei 13.56 MHz.

2.2.1 Die Erzeugung eines Hochfrequenzplasmas

Wird ein verdünntes Gas einem HF-Feld nicht zu hoher Frequenz ausgesetzt, so folgen die wenigen, immer vorhandenen, freien Ladungsträger zunächst der Feldänderung. Liegt die Anregungsfrequenz in der Größenordnung von einigen zehn MHz, so können die Ionen wegen ihrer Masse den schnellen Richtungsänderungen des hochfrequenten Feldes nicht mehr folgen und können damit für die folgenden Betrachtungen bei höheren Frequenzen als ruhend angesehen werden.

Die Elektronen oszillieren zunächst um 90° phasenverschoben dem Feld hinterher. Ist die Amplitude der oszillatorischen Drift klein, wird keine Energie aus dem Feld aufgenommen. Kommt es aber z.B. auf Grund erhöhten Drucks zu inelastischen Stößen mit den Neutralteilchen, resultiert daraus eine Phasenverschiebung. Die Elektronen entnehmen dem elektrischen Feld Energie, so dass sie in der Lage sind, andere Teilchen zu ionisieren. Eine selbständige Entladung entsteht. Besonders günstig ist der Resonanzfall, wenn die mittlere Zeit zwischen zwei elasti-

sche Stößen τ_{elast} gleich der halben Hochfrequenz-Periode ist[22]:

$$\tau_{elast} = \frac{1}{v_c} = \frac{1}{\sigma_{Sto\beta} p v} . \quad (2.8)$$

Der Statistik zufolge gibt es dann viele Elektronen, die bei Feldumkehr eine 180°-Rückstreuung erfahren. Für den Resonanzfall gilt, dass der Druck p proportional zur Anregungsfrequenz $\nu = \omega / (2\pi)$ und zum Gefäßdurchmesser D_G ist [26]:

$$p \sim \omega \sim \frac{1}{D_G} . \quad (2.9)$$

Durch diese Mechanismen kommt es bei Hochfrequenz-Entladungen weitgehend nur zu Volumenionisationen durch Stöße. Der Hauptverlustfaktor der Entladung ist die Diffusion der Elektronen zur Kammerwand, wenn die Schwingungsamplitude und die mittlere freie Weglänge Λ_e der Elektronen klein gegenüber der Gefäßdimension ist.

2.2.2 Leistungseinkopplung in das Plasma

Bei Frequenzen oberhalb von etwa 1 MHz sind Anpassungsnetzwerke, sogenannte Matchboxen, zur Impedanzanpassung zwischen Generator und Plasma notwendig, so dass die maximale Leistung übertragen werden kann. Der komplexe Plasmawellenwiderstand \underline{Z}_p ist die zentrale hochfrequenz-elektrische Größe zur Impedanzanpassung. \underline{Z}_p gibt das Verhältnis von elektrischer zu magnetischer Feldstärke $\underline{Z}_p = \underline{E} / \underline{H}$ an [12] und lässt sich in Permeabilitäts- und Dielektrizitätszahlen des Plasmas und schließlich als Funktion des komplexen Brechungsindex ausdrücken. Es gilt:

$$\underline{Z}_p = \sqrt{\frac{\mu_o}{\underline{\epsilon} \cdot \epsilon_o}} . \quad (2.10)$$

Aus den Naturkonstanten μ_o und ϵ_o lässt sich der Wellenwiderstand des Vakuums $Z_o = 377 \Omega$

abspalten, und man erhält

$$Z_{-p} = \frac{Z_o}{\sqrt{\epsilon_-}} = \frac{377\Omega}{\sqrt{\epsilon_-}} = \frac{377\Omega}{n_{-br}} . \quad (2.11)$$

Um eine Anpassung zu erreichen, muss die Lastimpedanz konjugiert-komplex zur Ausgangsimpedanz des Generators sein, die meist mit $50\ \Omega$ festgelegt ist. Durch das Anpassungsnetzwerk wird die Impedanz des Entladungssystems auf $50\ \Omega$ transformiert. Die Impedanz des Entladungssystems kann als die Kombination der einzelnen Impedanzen der Entladung bzw. der Kabel und der Reaktorwände aufgefasst werden. Die Impedanz der Entladung setzt sich aus der induktiven Impedanz des Plasmas und der kapazitiven Impedanz der Randschichten zusammen. Falls die Impedanzanpassung nicht optimal durchgeführt wird, kommt es zu Reflexionen der Leistung. Die reflektierten Wellen laufen auf der Koaxialleitung zu Bauteilen im Generator, wodurch diese im ungünstigsten Fall sogar zerstört werden.

In der Praxis werden verschiedene Matchbox-Typen eingesetzt. Die Anpassungsnetzwerke werden entsprechend der geometrischen Form ihres Ersatzschaltbildes als L-Netzwerk, π -Typ bzw. T-Typ bezeichnet. Das L-Netzwerk, welches auch als γ -Netzwerk bezeichnet wird, ist das einfachste. Es besteht aus zwei variablen Kapazitäten und einer Spule als Induktivität. Dabei ist eine Kapazität (Load-Kapazität) und eine Spule in Serie zu der Last des Plasmas geschaltet. Die sogenannte Tune-Kapazität zweigt zur elektrischen Erde ab. Ein π -Netzwerk besteht aus zwei zum Plasma parallel geschalteten, variablen Kapazitäten und einer in Serie geschalteten Spule. Es ist flexibler einsetzbar als Netzwerke des L-Typs, da der durch das Netzwerk hervorgerufene Phasenwinkel δ_{ph} willkürlich eingestellt werden kann. Jedoch sind die Leistungsverluste im π -Netzwerk größer. Analog verhalten sich Netzwerke des T-Typs, die dem π -Netzwerk ähnlich sind. Im T-Netzwerk zweigt zwischen zwei in Serie geschalteten Impedanzen eine Impedanz zum elektrischen Erdpotential ab. Diese Impedanzen können Kombinationen aus kapazitiven und induktiven Impedanzen sein. Die Netzwerke sind über die Zweitor-Theorie mit der Impedanz-Matrix beschreibbar [27]. Die effektive Leistung, die vom Netzwerk übertragen wird und in die Entladung eingekoppelt werden kann, schwankt zwischen 10 % und 95 %. Diese Effizienz hängt von den äußeren Plasmaparametern, wie Druck, Gasart und der am Generator eingestellten Leistung ab [28].

2.3 Kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladungen

Die kapazitive Anordnung nach Abb. 2.1 hat besonderes Interesse in der Technik gefunden, da

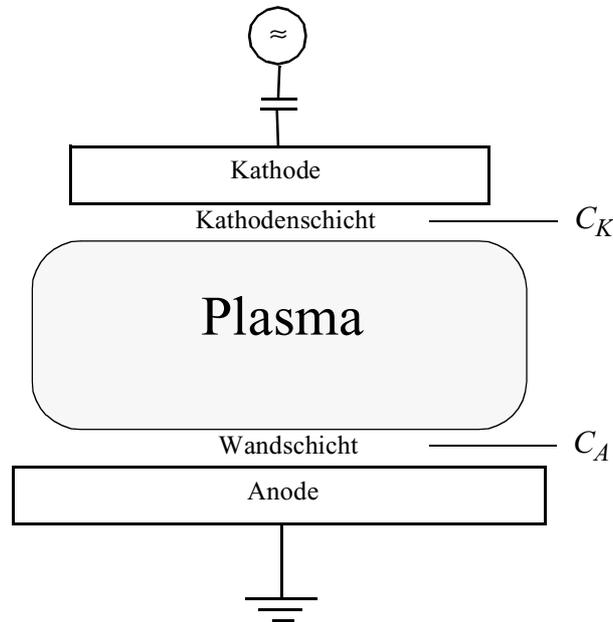


Abb. 2.1: Die Schichtkapazitäten C_K und C_A beim Parallelplatten-Reaktor.

sie je nach Beschaltung, Elektrodengröße und externer Vorspannung vielfältige Möglichkeiten zur Beschleunigung und Verzögerung von Plasma-Ionen bietet [12]. Bei kapazitiv gekoppelten Entladungen wird ein Plasma zwischen den Elektroden eines Kondensators gezündet. Das zunächst neutrale Gas ist ein Dielektrikum; freie Elektronen werden vom wechselnden elektrischen Feld beschleunigt (siehe Abschnitt 2.2.1) und ionisieren über Stöße (siehe Abschnitt 2.1.3) das Gas. Bei diesen Vorgängen haben die Randschichtphänomene und Flächenverhältnisse der Elektroden Einfluss auf die HF-Entladung.

2.3.1 Randschicht in HF-Plasmen

Die Wände eines das Plasma umgebenden Gefäßes werden ständig mit Teilchen bombardiert. Durch die höhere Beweglichkeit der Elektronen gelangt eine größere Anzahl Elektronen auf die Oberfläche. Es baut sich ein vom Plasma zur Wand gerichtetes Feld auf, welches die Elektronen abstößt. Die Ionen aus dem Plasma werden hingegen zur Wand hin beschleunigt. Es entsteht ein

Übergangsbereich mit einer Dicke δ_{Sch} . Dieser Bereich wird im allgemeinen *Plasmarandschicht* oder *Randschicht* genannt [9].

Für weitere Betrachtungen in dieser Arbeit ist vor allem die sogenannte „free fall“-Plasmarandschicht von Bedeutung, in der nur wenige Zusammenstöße zwischen den Elektronen und Neutralteilchen zu beobachten sind [9]. Für die „free fall“-Plasmarandschicht gilt, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen wesentlich größer ist als die Dicke der Plasmarandschicht ($\Lambda_e \gg \delta_{Sch}$). Diese Bedingung ist bei Plasmarandschichtdicken von wenigen Millimetern für Drücke kleiner als ca. 1 mbar erfüllt.

Eine solche Plasmarandschicht besteht aus drei Unterbereichen [20]. Der erste Unterbereich ist die sogenannte *Plasmavorschicht*. In ihr ist ein schwaches elektrisches Feld vorhanden, das die Drift von Ionen in Richtung der Elektrode verursacht. Das Feld ist jedoch ausreichend schwach, so dass in diesem Bereich annähernd thermodynamisches Gleichgewicht und Quasineutralität vorausgesetzt werden können. Die Konzentration der Ionen und Elektronen ist in der Plasmavorschicht fast gleich. Der zweite Unterbereich ist die Debye-Zone, in der die Ionenkonzentration wesentlich größer als die Elektronenkonzentration ist [20]. Die Dicke der Debye-Zone entspricht etwa der Debye-Länge. Der dritte Unterbereich ist die sogenannte *Raumladungszone*, in der ein starkes elektrisches Feld vorhanden ist. Es verursacht die Beschleunigung der positiven Ionen in Richtung der Elektrode und die Verdrängung der Elektronen aus der Raumladungszone ins Plasma zurück.

In Abhängigkeit der Anregungsfrequenz zeigt die Randschicht unterschiedliches elektrisches Verhalten. Bei Frequenzen kleiner der Ionenplasmafrequenz ($\omega \ll \omega_{p,I}$) sind Verschiebungsströme in der Randschicht vernachlässigbar. Die Randschicht verhält sich im wesentlichen wie ein ohm'scher Widerstand [22]. Im Hochfrequenzbereich ist der wesentliche Anteil des HF-Stroms ein Verschiebungsstrom, nur ein kleiner Anteil wird durch einen Elektronen- bzw. Ionenstrom hervorgerufen. Daraus folgt in erster Näherung, dass die Hochfrequenzkopplung über die Randschicht eine kapazitive Kopplung ist [21].

Die Plasmarandschichtdicke lässt sich folgendermaßen bestimmen [20,29]:

$$\delta_{Sch} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{2}{ekT_e} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\epsilon_0} \frac{U_P^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{\exp\left(-\frac{1}{2}\right) n_o}} \quad (2.12)$$

Für $T_e = 3$ eV, $n_o = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und $U_P = 300$ V erhält man aus dieser Gleichung die Plasmarandschichtdicke $\delta_{Sch} = 2.3$ mm. Zum Vergleich: die Debye-Länge beträgt für die gleichen Plasmamparameter nach Gl. 2.3 nur 57.58 μm .

2.3.2 Bias

In Abbildung 2.1 für eine Hochfrequenzentladung zwischen zwei parallel angeordneten Elektroden wird die Kathode als die mit der Hochfrequenzspannung versorgte Elektrode definiert. Die geerdete Elektrode wird als Anode und die Kapazitäten der Kathodenrandschicht bzw. der Randschicht zur Wand als C_K bzw. C_A bezeichnet. Das Plasma liegt gegenüber den Elektroden auf dem Potential U_P . Die Abbildung 2.1 zeigt eine Entladungskonfiguration mit asymmetrischen Elektrodenflächen, d.h. die Kathodenfläche ist kleiner als die Fläche der auf Erdpotential liegenden Wand (Anode). Unter der Annahme, dass die angelegte HF-Spannung der folgenden Funktion folgt [22]:

$$U(t) = U_{DC} + U_{HF} \sin \omega t \quad , \quad (2.13)$$

ergibt sich für den Fall rein kapazitiver Ankopplung das Plasmapotential zu [12]:

$$U_P(t) = \bar{U}_P + \Delta U_P \sin \omega t \quad (2.14)$$

$$\text{mit} \quad \Delta U_P = \left(\frac{C_K}{C_K + C_A} \right) U_{HF} \quad . \quad (2.15)$$

Nach [30] gelten bei einer kapazitiven Ankopplung für das mittlere Plasmapotential \bar{U}_P und den Bias U_{DC} folgende Gleichungen:

$$\bar{U}_P = \frac{1}{2} (U_{HF} + U_{DC}) \quad , \quad (2.16)$$

$$U_{DC} = \left(\frac{C_K - C_A}{C_K + C_A} \right) U_{HF} \quad . \quad (2.17)$$

Aus Gleichung (2.17) ist zu entnehmen, dass das Flächenverhältnis von Kathode zur Anode für die Potentiale entscheidend ist. Für den Fall der Anregung von Plasmen mit symmetrischen Elektroden schwingt das Potential $U(t)$ um ein Potential von null Volt, während das Plasmapotential $U_P(t)$ zwischen dem Maximalwert des Potentials $U(t)$ und dem Nullpotentials schwingt (Abb. 2.2b). Bei asymmetrischer Anordnung schwingt die angelegte Hochfrequenzspannung

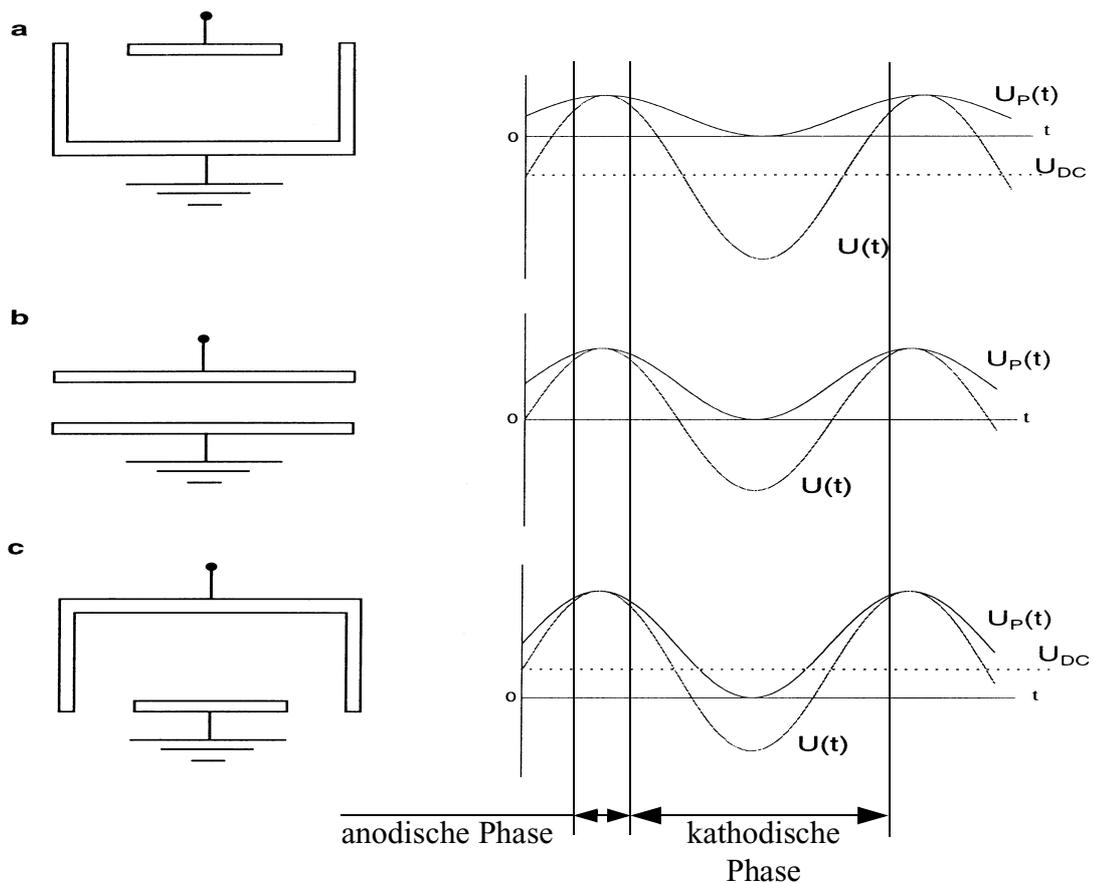


Abb. 2.2: Auswirkung verschiedener Flächenverhältnisse der Elektroden einer HF-Entladung auf den Verlauf der Hochfrequenz-Spannung $U(t)$ und des Plasmapotentials $U_P(t)$ [22].

um die Bias Spannung U_{DC} . Ist die Kathode kleiner als die Anode, wird U_{DC} negativ (Abb. 2.2a), während sich eine positive Bias Spannung U_{DC} einstellt, wenn die Kathodenfläche groß gegen die Anodenfläche ist (Abb. 2.2c).

2.4 HF-Hohlkathodenentladung

Die Hohlkathode besteht häufig aus einem einige Zentimeter langen und einige Millimeter bis Zentimeter im Durchmesser großen Hohlzylinder oder aus einem Kugelsegment oder aus zwei nah benachbarten parallelen Platten [12]. Die physikalischen Prozesse der Hochfrequenz-Hohlkathodenentladung sind sehr komplex. Man findet neben den thermischen Elektronen auch schnelle Sekundärelektronen, die durch Ladungsträgerbeschuss an den Kathoden erzeugt wer-

den. Die schnellen Elektronen werden durch das Randschichtpotential ins Plasma beschleunigt, jedoch von der gegenüberliegenden Randschicht abgebremst, so dass sie bis zu ihrer Thermalisierung im sogenannten „elektrischen Spiegelfeld“ der Hohlkathode eine Pendelbewegung vollführen (siehe Abb. 2.3). Ein Elektron kann während einer HF-Periode von etwa 73 ns bei einer

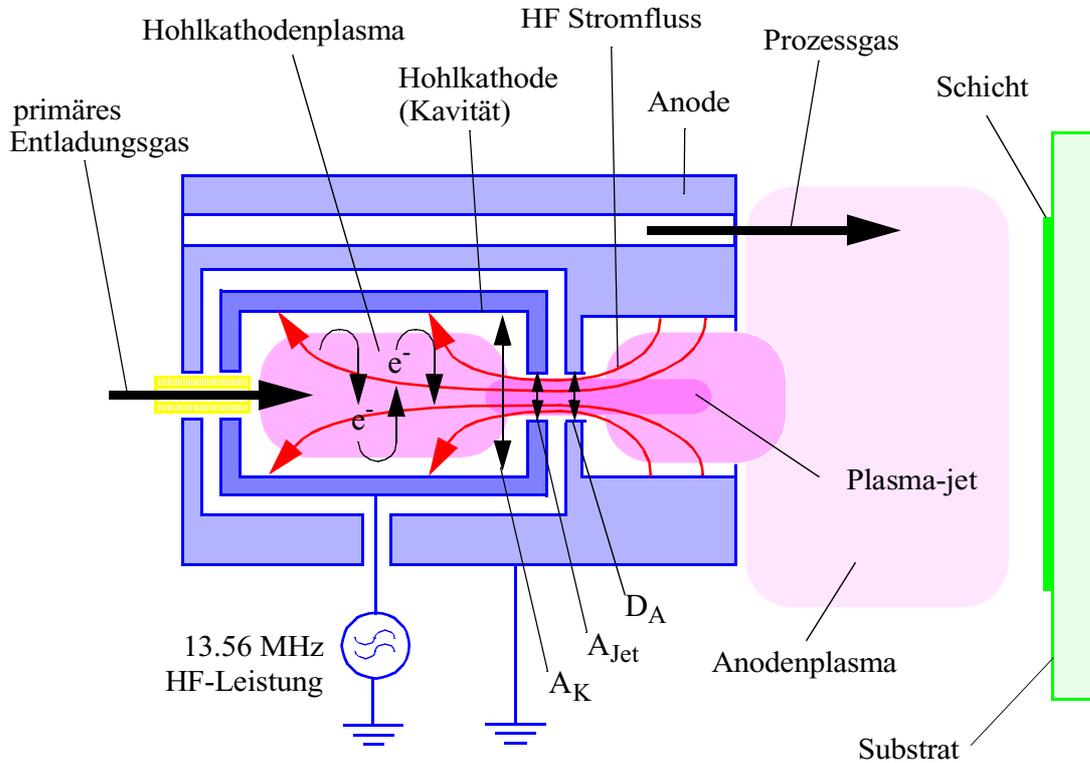


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Plasmajets in einem Remote-Plasmaabscheidungsprozess [35].

Anregungsfrequenz von 13.56 MHz zwanzig bis dreißig Oszillationen ausführen [22], da die Bewegung hochenergetischer Sekundärelektronen schneller ist als die Änderung der Potentiale in der Entladung. Die erzeugten Elektronen und eine kleine Verlustrate der Ionen durch Diffusion zur Kammerwand führen zum Anstieg der Ionisationsrate in der Entladung [22].

Die Voraussetzung zur Erzeugung einer Hohlkathodenentladung ist eine wannenförmige Potentialverteilung in der die Elektronen gefangen sind. Sie pendeln zwischen den gegenüberliegenden Kathodenrandschichten, wenn ihre mittlere freie Weglänge mit dem Abstand der

Kathodendurchmesser D vergleichbar ist. Für monoenergetische Elektronen gilt dann [31]:

$$\Lambda_e = \frac{1}{n_e \sigma_{tot}} = \frac{kT}{p \sigma_{tot}}, \quad (2.18)$$

wobei σ_{tot} der totale Elektronenstreuquerschnitt und n_e die Elektronendichte ist.

2.5 Erzeugung eines HF-Plasmajets

Niedertemperatur-Plasmajets [22,32] stellen wegen ihrer hohen Plasmadichten eine besondere Form der HF-Hohlkathodenentladungen dar. In Abb. 2.3 ist das Prinzip der Niedertemperatur-Plasmajet-Entladung schematisch dargestellt. Ein nichtpolymerisierendes primäres Entladungsgas (z.B. Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, usw.) fließt durch einen Gaseinlass in eine mit HF-Leistung versorgte Kavität (Hohlkathode). Die Hohlkathode ist elektrisch isoliert innerhalb eines auf Erdpotential liegenden Gehäuses (Anode) angeordnet. Das primäre Entladungsgas kann durch die Bohrungen in der Kathode und der Anode in den Vakuumrezipienten strömen. Wird an die Kavität eine Hochfrequenz-Spannung angelegt, zündet eine Entladung. Zur Zündung der Plasmajets ist ein Schwellenwert der Hochfrequenzleistung P_{thresh} zu überschreiten. Die Leistung P_{thresh} hängt vom Druck in der Vakuumkammer ab. Die schnellen Elektronen sind im „elektrischen Spiegelfeld“ der Randschicht gefangen und pendeln in der Entladung. Durch den Gasfluss und den Druckgradienten zwischen Entladungskammer und Vakuumrezipient werden die Plasmajets aus den Bohrungen der Plasmaquelle extrahiert [22] (siehe Abb. 2.3).

Während des größten Teils der Periodendauer einer Hochfrequenzschwingung ist die Kavität gegenüber Plasma negativ vorgespannt, so dass die thermischen Elektronen aus der Entladung nicht zur Wand der Kathode gelangen [22] und nur die positiven Ionen mit einer Ionensättigungstromdichte J_+ zur Wand der Kavität fließen [31]

$$J_+ = \exp\left(-\frac{1}{2}\right) q n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}. \quad (2.19)$$

Hierbei ist n_i die Ionendichte im Volumenplasma und m_i die Ionenmasse. Diese Phase wird als die *kathodische Phase* bezeichnet [31] (siehe Abb. 2.2). Während der kathodischen Phase fließt

ein Elektronenstrom I_e durch die Plasmajet-Öffnung in Richtung Anode. Damit ist die Bedingung der Quasineutralität des Plasmas erfüllt [22].

Insgesamt gilt für den Elektronenstrom entlang des Plasmajets mit einer effektiven Jetfläche A_{Jet} folgende Beziehung [31]:

$$I_e = qn_e v_e A_{Jet}, \quad (2.20)$$

wobei v_e die Elektronendriftgeschwindigkeit ist.

Weiterhin muss der Gesamtstrom zur Kathode null sein, da die Kathode kapazitiv mit einem Anpassungsnetzwerk an den Generator gekoppelt ist und kein Gleichstrom fließen kann [22,31]. Daraus folgt, dass während einer kurzen *anodischen Phase* (Phase in der Potentialbarriere zwischen Kathodenplasma und Kathode minimal ist, siehe Abb. 2.2) der Dauer τ ein Elektronenstrom I_e zur Kathode fließen muss. Während dieser Phase können die thermischen Elektronen die Potentialbarriere zur Kathode überwinden. So bleibt der resultierende Ladungsstrom durch die Plasmajet-Öffnung gleich null und es gilt: $Q_e = Q_+$. Daraus bekommt man, entsprechend [22,31], folgende Beziehung für die Verhältnisse zwischen den Elektronen- und Ionenstromdichten im Plasmajet:

$$A_{Jet} J_- \tau = A_K J_+ t, \quad (2.21)$$

wobei A_K die effektive Kathodenfläche, A_{Jet} die effektive Jetfläche, J_- die Elektronenstromdichte im Jet und t die Dauer der kathodischen Phase sind. Daraus ergibt sich die Elektronenstromdichte J_- im Plasmajet als:

$$J_- = \frac{A_K t}{A_{Jet} \tau} J_+. \quad (2.22)$$

Entsprechend [31] und Gl. 2.20 ist die Elektronenstromdichte J_- im Plasmajet folgendermaßen

bestimmt:

$$J_- = \frac{I_e}{A_{Jet}} = qv_e n_{e,Jet} . \quad (2.23)$$

Für die weiteren Betrachtungen setzt man voraus, dass für die elektropositiven Plasmen die Ionendichte n_i und Elektronendichte n_e gleich sind [8,20]. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.19 und 2.23 ergibt sich aus der Gleichung 2.22 für die Ionendichte in der Plasmajet-Öffnung $n_{i,Jet}$ folgende Beziehung:

$$n_{i,Jet} = n_i \frac{A_K}{A_{Jet}} \frac{t}{\tau_e} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} . \quad (2.24)$$

Da die effektive Kathodenfläche A_K deutlich größer als die effektive Jetfläche A_{Jet} bzw. die Dauer der kathodischen Phase länger als die der anodischen Phase ist (siehe Abb. 2.2, 2.3), ergibt sich nach Gleichung 2.24, dass die Ionendichte im Plasmajet wesentlich höher als im Volumenplasma ist. So erreicht die Ionendichte in einem Plasmajet bis zu 10^{13} cm^{-3} [32].

Dank einem dichten Anodenplasma des Plasmajets ist es möglich, einen sogenannten Remote-Plasmaprozess durchzuführen. Das Prozessgas, welches in das Anodenplasma hineinströmt, wird aufgrund von Stößen zwischen angeregten Atomen, Ionen und Elektronen des primären Gases ebenfalls angeregt und ionisiert. Angeregte Spezies werden zum Substrat befördert und bilden auf deren Oberfläche eine Schicht (siehe Abb. 2.3).

Mehrere Plasmajets kann man in einer Plasmajet-Matrix anordnen [32]. Üblicherweise fließen durch die einzelnen Bohrungen infolge der Strömungsbedingungen in der Hohlkathode in Abhängigkeit der Betriebsparameter unterschiedliche Gasmengen. Der Entladungsgasfluss durch die Bohrungen einer Hohlkathode stellt in jeder Bohrung einen spezifischen Druck ein. Liegt der Druck in einem für die Hohlkathodenentladung günstigen Bereich, zündet ein Plasmajet. Durch Erhöhung der RF-Leistung und/oder des Gasflusses kann eine Zündung der übrigen Jets erfolgen. Es gibt dabei einige Öffnungen, in denen bevorzugt Plasmajets zünden. Daraus resultiert eine große Variation der Intensität der Jets untereinander. Öffnungen, in denen eine Entladung brennt, haben eine verminderte Impedanz im Vergleich zu Öffnungen, in denen keine Entladung zündet [22]. Dies bewirkt, dass ein großer Teil des HF-Stromes von Kathode zur Anode über diese einzelnen Jets fließt und dadurch die Zündung weiterer Jets unterbindet (siehe Gl. 2.19, 2.20). Es ist zweckmäßig, für jeden einzelnen Jet eine separate Kathodenkavität zur

Verfügung zu stellen, um für jeden Betriebszustand eine Reihe bzw. Matrix von Plasmajets unter den gleichen Bedingungen zu erzeugen [32-34]. Dadurch wird verhindert, dass der Strom, welcher von der gesamten Kathodenfläche zur Anode fließt, durch einen einzigen Plasmajet geleitet wird.

Weiterhin spielt der Prozessgasfluss in jedem Jet eine wichtige Rolle für die homogene Plasmazündung der gesamten Plasmajet-Matrix [22]. Nähert sich der Gasfluss oder der Rezipientendruck dem prozessrelevanten Bereich, zünden alle Jets gleichzeitig. Um eine identische Prozessgaszufuhr zu jedem einzelnen Jet gewährleisten und somit identische Druckverhältnisse in allen Hohlkathodenbohrungen sicherstellen zu können (siehe Kapitel V), wurde ein „radiales“ Gasverteilungssystem entwickelt [35]. Dadurch können alle Jets in der Matrix gleichzeitig zünden. Nach der Zündung aller Plasmajets ist deren Intensität bis auf einige Prozent gleich.

2.6 HF-Plasma für die Stent-Beschichtung

Die Plasmabehandlung oder Beschichtung geometrisch komplexer Substrate, wie z.B. Stents¹, ist immer mit großem Aufwand verbunden und nicht bei allen Plasmabehandlungs- und beschichtungsverfahren realisierbar. Daher muss geprüft werden, ob es überhaupt möglich ist, die Stents allseitig zu beschichten. Mittels einer Beschichtung mit einem PVD-Verfahren ist die Beschichtung der Innenseite des Stents relativ schwierig. Der Stent müsste während der Beschichtung gedreht werden, und trotzdem ist zu erwarten, dass die Schattenseiten sehr dünn oder überhaupt nicht beschichtet werden. Die Beschichtung in der HF-Entladung mittels PECVD-Verfahren ermöglicht im Gegensatz zum PVD-Verfahren die gleichzeitige Stentbeschichtung sowohl von innen als auch von außen ohne zusätzliche Bewegung des Stents. So lassen sich die Stents auf einem Probenhalter nebeneinander plazieren und im stationären Zustand beschichten. Allerdings müssen mehrere Bedingungen bei der Beschichtung in HF-Plasmen berücksichtigt werden.

Bei der Plazierung der Stents und anderer 3D-Proben auf dem Probenhalter spielt die Plasmarandschicht eine sehr wichtige Rolle. In Abschnitt 2.3.1 (Gl. 2.12) wurde berechnet, dass die Plasmarandschichtdicke für ein He-Plasma mit $T_e = 3 \text{ eV}$, $n_o = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und $U_p = 300 \text{ V}$ 2.3 mm beträgt (siehe auch Abb. 2.4). Um den gegenseitigen Einfluss der Proben aufeinander zu minimieren, sollte der Abstand zwischen den Proben (Stents) mehr als die doppelte Rand-

1. Ein Stent ist ein gitterartiges, zylindrisches Gefäßimplantat, welches z.B. in Koronararterien eingesetzt wird. Es dient der Offenhaltung dieser Gefäße und kann eine Herz-Bypass-Operation ersparen.

schichtdicke betragen. Ein kleinerer Abstand zwischen den Proben führt zur Überlagerung beider Randschichten und zur Entstehung einer *Dunkelraumabschirmung* [9,36,37]. Deswegen wurden in dieser Arbeit die zu beschichtenden Stents auf dem Probenhalter mit einem Abstand größer als 4.6 mm angeordnet.

Da das He-Plasma im Vergleich zum Ar-Plasma für die DLC-Schichtabscheidung auf Stents besser geeignet ist (es wurde experimentell bestätigt, siehe Kapitel VI), wurde für die nachfolgenden Berechnungen ein He-Plasma ausgewählt.

Um die PECVD-Beschichtung von Stents innen und außen zu ermöglichen, muss das Plasma sowohl innen als auch außen vorhanden sein. Es ist aus der Literatur bekannt, dass in rohrähnlichen Strukturen eine HCD-Entladung entstehen kann [22,32]. Allerdings muss dafür folgende Bedingung erfüllt sein: Die *maximale Elektroneneindringtiefe*¹ im Plasma muss größer als der Hohlkathodendurchmesser sein ($\Lambda_m \gg D$) [38]. Dies bedeutet, dass das Elektron eine ausreichend hohe Energie besitzen muss, um die gegenüberliegende Kathodenrandschicht zu erreichen und in die Pendelbewegung zu geraten (siehe Abschnitt 2.4). Entsprechend [38,39] lässt sich die maximale Eindringtiefe für schnelle Elektronen folgendermaßen abschätzen:

$$\Lambda_m = \frac{eU_K}{\alpha \epsilon_o} = \frac{eU_K}{\left[\frac{NL_o}{\epsilon_o} \right] \epsilon_o} = \frac{eU_K}{\left[\frac{p}{kT} \right] L_o} = \frac{eU_K kT}{pL_o}, \quad (2.25)$$

wobei der Townsend-Koeffizient $\alpha = nL_o/\epsilon_o$ [39,40], die Teilchenkonzentration $n = p/kT$ und die Verlustfunktion L_o für He $2.4 \cdot 10^{-38} \text{ J} \cdot \text{m}^2$ beträgt [40]. Gleichung 2.25 gilt für DC-Entladungen. Allerdings kann man diese Gleichung verwenden, um in erster Näherung die maximale Elektroneneindringtiefe zu bestimmen. Für ein Plasma mit den Parametern $T_e = 3 \text{ eV}$, $p = 1 \text{ mbar}$ und $U_K = 300 \text{ V}$ beträgt die maximale Eindringtiefe der Elektronen $\sim 8.9 \text{ mm}$, was wesentlich größer als der Stent-Durchmesser (1.2 mm) ist. Dies bedeutet, dass im Stent bei obengenannten Plasmaparametern eine Hohlkathodenentladung auftreten kann.

Weiterhin gilt Gl. 2.18 für die HCD-Entladung. Elektronen pendeln zwischen „elektrostatischen Spiegelfeldern“, wenn ihre mittlere freie Weglänge Λ_e mit dem Kathodendurchmesser D vergleichbar ist [31]. In unserem Fall ist D der Stentdurchmesser. Bei bekanntem Stentdurchmesser und bekannter Prozesstemperatur ($T = 325 \text{ K}$) kann man aus Gl. 2.18 den Druck bestimmen, bei welchem die mittlere freie Weglänge mit dem Stentdurchmesser vergleichbar ist (siehe

1. Die maximale Elektroneneindringtiefe ist eine Weglänge, welche ein Elektron zurücklegen kann, bis es seine Energie komplett durch Stöße oder Rekombinationen verloren hat oder an der Elektrode oder Rezipientenwand angekommen ist [38,39].

Tabelle 2.2). Um diese Berechnungen zu bestätigen, wurde der folgende Versuch durchgeführt.

Durchmesser [mm]	1.2	2.4	3.4	5
Druck [mbar]	0.709	0.354	0.25	0.17

Tabelle 2.2: Nach Gl. 2.18 berechneter Druck bei dem die freie Weglänge der Elektronen dem Stentdurchmesser entspricht und der Pendeleffekt eintreten kann.

Die Stents wurden auf die in Tabelle 2.2 angegebenen Durchmesser expandiert und anschließend im Rezipienten plaziert. Bei zunehmendem Druck (von 0.05 bis 40 mbar) wurde an den Probenhalter ein Bias angelegt und das Plasma gezündet (Bias-Spannung: -300 V). Durch ein Sichtfenster konnte man beobachten, in welchem Stent und bei welchem Druck der Hohlkathodeneffekt auftrat (siehe Abb. 2.4). Trotz der hohen Ungenauigkeit dieses Versuchs konnte man die theoretischen Berechnungen in erster Näherung bestätigen (Abb. 2.4a). Bei Drucksenkung nimmt die mittlere freie Weglänge Λ_e zu. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes und somit die Anzahl der Ionisationsprozesse, und es entsteht keine Hohlkathodenentladung (Abb. 2.4a 1). Bei zunehmendem Druck nimmt die mittlere freie Weglänge Λ_e ab und dementsprechend steigt die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes sowie die Anzahl der Ionisationsprozesse [22]. Die Elektronen können in Pendelbewegung kommen, und im Stent zündet eine HCD-Entladung. Wenn die mittlere freie Weglänge vergleichbar mit dem Stentdurchmesser ist, tritt der Hohlkathodeneffekt am stärksten auf [22,31]. Die Plasmaintensität für unterschiedliche Stentdurchmesser erreicht ihr Maximum ungefähr bei den berechneten Drücken (siehe Tabelle 2.2 und Abb. 2.4a 2;3;4;5).

Man sieht auch, dass bei den in Tabelle 2.2 berechneten Drücken die HCD-Entladung nicht ausschließlich im Stent mit dem entsprechenden Durchmesser brennt, sondern auch in anderen Stents. Dafür könnte folgendes Phänomen verantwortlich sein. Die Wände der Stents bestehen aus einem gitterartigen Muster. Somit können die Elektronen durch das Gitter hinausdringen und den Hohlraum verlassen oder von außerhalb in den Hohlraum eindringen. Nach [41] könnte die Elektroneneindringwahrscheinlichkeit von außen möglicherweise größer sein als von innen. So können schnelle Elektronen leichter ins Stentinnere eindringen und dort eine zusätzliche Ionisation verursachen. In [41] wurde gezeigt, dass bei zunehmender Durchlässigkeit einer Kathode der Strom bei gleicher Kathodenspannung ansteigt. Wie man in Abbildung 2.4 sieht, nimmt die Maschengröße mit zunehmendem Stentdurchmesser zu. Dadurch wird das Eindrin-

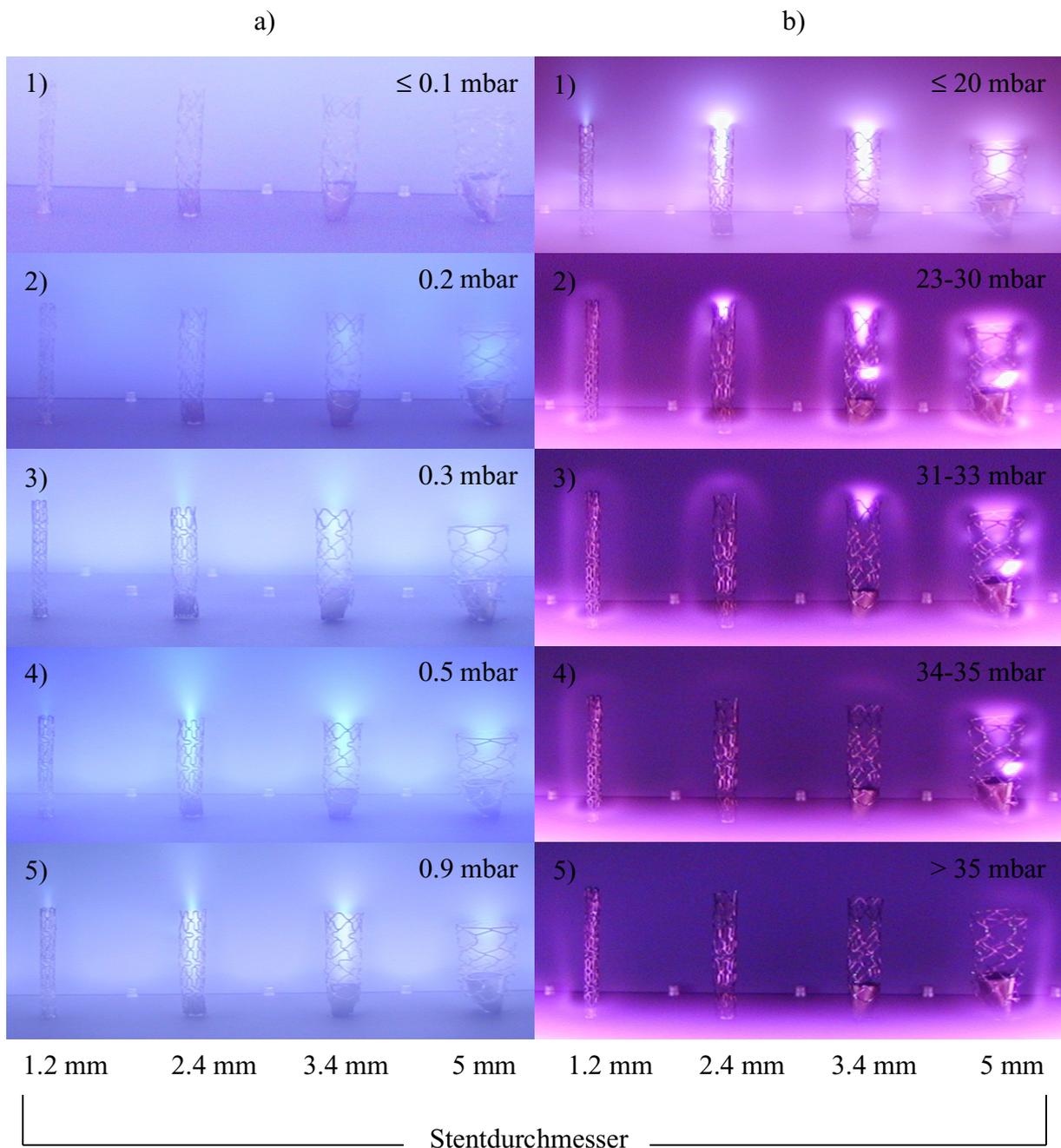


Abb. 2.4: Zündung von Hohlkathodenentladungen in Stents mit verschiedenen Durchmessern (Bias-Spannung: -300 V):
a) niedriger Druck; b) hoher Druck.

gen von Elektronen immer leichter. Und obwohl die mittleren freien Weglängen für Elektronen kleiner als der Stentdurchmesser werden, erlischt durch leichtes Eindringen von Elektronen aus

dem umgebenden Plasma die HCD-Entladung nicht. Möglicherweise können dafür auch einige weitere Effekte verantwortlich sein. Der obengenannte Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht. Die weiteren Untersuchungen von Hohlkathodenentladungen in gitterartigen Kathoden werden demnächst durchgeführt.

Weiterhin ist in Abbildung 2.4a zu sehen, dass sich das Plasma überall gut im Rezipienten verteilt. So ist bei den zu beschichtenden Stents mit 1.2 mm Durchmesser bei einem Druck von ~ 0.9 mbar das Plasma sowohl innen als auch außen vorhanden, was die Beschichtung von innen und außen ohne weiteres möglich macht.

Bei weiter zunehmendem Druck (bis 20 mbar, Abb. 2.4b 1) und gleicher Bias-Spannung verändert sich die HCD-Entladung in den Stents nicht sehr stark. Allerdings ist deutlich zu sehen, dass die Plasmaintensität im ganzen Rezipienten nachlässt und sich mehr an den Elektroden bzw. an den Stents konzentriert. Bei zunehmendem Druck wird die mittlere freie Weglänge Λ_e immer kleiner, und Elektronen können sich überwiegend innerhalb der Randschicht bewegen [22]. Bei weiter zunehmendem Druck (bis 40 mbar, Abb. 2.4b 2;3;4;5) kann man beobachten, dass die HCD-Entladungen im Stent erlöschen. Nach den Abschnitten 2.4 und 2.5 wird die mittlere freie Weglänge für hohe Werte des Druckes klein. Die Elektronen erleiden viele Stöße, so dass sie nicht genügend Energie aus dem von außen angelegten elektrischen Feld zur Ionisation der Neutralteilchen aufnehmen können. Dieser Erklärung nach sollte die HCD-Entladung allerdings zuerst im Stent mit größerem Durchmesser erloschen sein. Wie man in Abbildung 2.4b 2;3;4 sieht, erlöschen zuerst die Stents mit kleinerem Durchmesser und als letztes der Stent mit 5 mm Durchmesser. Eine Erklärung hierfür wurde in [31] gegeben. Nach Gl. 2.20 steigt bei den gleichen Plasmaparametern und zunehmendem Stentdurchmesser der Elektronenstrom entlang der Plasmasäule im Stent. Weiterhin sinkt bei steigendem Druck die Elektronenkonzentration, und ab einem bestimmten Druck wird der Elektronenstrom entlang der Plasmasäule sehr gering, wodurch die Entladung erlischt. Also ist entsprechend Gl. 2.20 der Elektronenstrom im Stent mit kleinerem Durchmesser bei ansonsten gleichen Plasmaparametern kleiner, und folglich erlöschen zuerst die Stents mit kleinerem Durchmesser.

Eine weitere Erklärung für den beobachteten Effekt kann man mit Hilfe des Paschen-Gesetzes geben [19,42]. Die externen Parameter wie Druck p , Elektrodenabstand (in unserem Fall Stent Durchmesser) d oder angelegte Leistung beeinflussen die Zündung einer Entladung. Wird bei konstantem Druck der Stentdurchmesser vergrößert bzw. verkleinert, so muss die Zündleistung steigen, um für die Ionisationsprozesse ein genügend hohes elektrisches Feld aufzubauen [19,22,42].

Die Messkurven wurden folgendemmaßen aufgenommen. Für einen Stent mit dem Durchmesser

d wurde bei einem eingestelltem Druck p die Bias-Leistung von 0 bis zur Zündung der Hohlkathodenentladung im Stent erhöht. Die Zündung der Entladung wurde visuell bestimmt (siehe Abb. 2.5). Wie man in Abb. 2.5 sieht, liegen die Zündleistungen der Stents mit 1.2 mm,

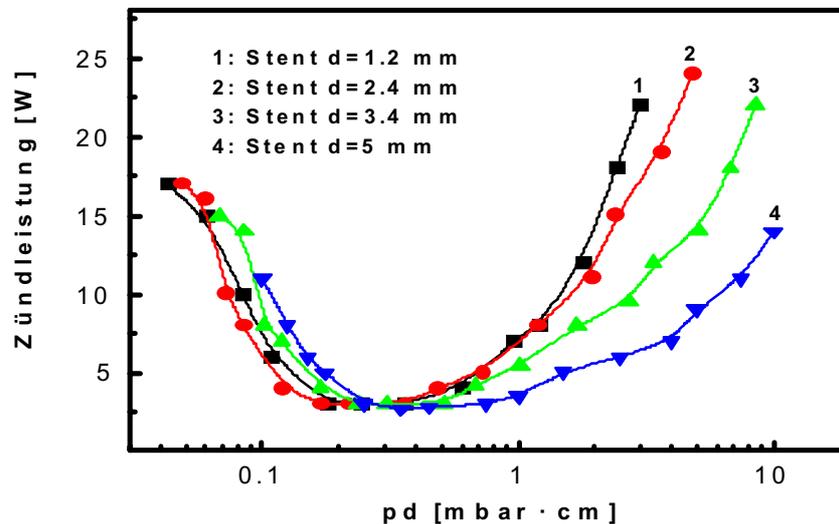


Abb. 2.5: Zündleistungskurven (Paschenkurven) für Stents mit verschiedenen Durchmessern.

2.4 mm, 3.4 mm und 5 mm Durchmesser für pd -Werte bis zu ca. 1 mbar · cm nahe aufeinander. Bei weiter zunehmendem Druck nimmt die Zündleistung bei dem Stent mit kleinerem Durchmesser wesentlich schneller zu. Deswegen erlischt die HCD-Entladung bei gleicher Bias-Leistung und zunehmendem Druck zuerst im Stent mit kleinerem Durchmesser.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für die Stent-Beschichtung in unserem Fall alle grundlegenden Voraussetzungen im HF-Plasma erfüllt sind, um den Stent während der Beschichtung mit dem Plasma allseitig umfassen zu können und dadurch die Beschichtung zu ermöglichen. So müssen für die Beschichtung der Stents mit dem Durchmesser von 1.2 mm im HF-Plasma folgende Plasmaparameter eingehalten werden: Die HF-Biasleistung muss min. 10 W für pd -Werte zwischen 0.1 und 1 mbar · cm sein, wobei die Elektronendichte und die mittlere Elektro-
nentemperatur ca. 10^{10} cm^{-3} und ca. 2 eV erreichen müssen.

Kapitel III

Synthese diamantähnlicher Schichten

Ein großer Teil der uns umgebenden Welt basiert auf Kohlenstoff, und auch Menschen bestehen zu etwa 20 % aus Kohlenstoff und seinen Verbindungen. Hierin besteht die quantitative Bedeutung des Kohlenstoffs. Seine qualitative Sonderstellung wird bei einem Blick auf das Periodensystem der Elemente deutlich: i) in Kohlenstoff als Element der IV. Hauptgruppe sind die elektronegativen und die elektropositiven Tendenzen genau ausbalanciert, so dass sich rein kovalente Bindungen ausbilden können [43], ii) Kohlenstoff ist das erste Element in dieser Gruppe und damit das kleinste und leichteste Atom.

Daraus lassen sich Rückschlüsse auf besondere Eigenschaften ziehen [43]:

- Kovalente Bindungen und kleine Atomabstände lassen einen hohen Verformungswiderstand, also große Elastizitätsmodule und hohe Härten erwarten.
- Feste Bindungen und geringe Atommassen bedeuten hohe Schwingungsfrequenzen und damit eine große, vom Atomgitter getragene Wärmeleitfähigkeit.
- Feste lokale Bindungen der Elektronen weisen auf große Bandabstände und damit eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich hin.
- Kovalent gebundene Systeme zeigen nur eine geringe Polarisierbarkeit, wechselwirken deshalb nur wenig mit elektromagnetischen Wellen und besitzen eine entsprechend hohe Transparenz für Infrarot- und Mikrowellen.

Im Diamant, der kubischen Kristallmodifikation des Kohlenstoffs, sind diese Eigenschaften bekanntermaßen in einzigartiger Weise realisiert [44]. Die festen Bindungen sind aber keineswegs auf die Diamantstruktur beschränkt. Die vier Valenzelektronen, die im atomaren Kohlenstoff zur Verfügung stehen, können beim Übergang zu einem Atom-Netzwerk auf unterschiedliche

Weise zum Aufbau der Bindungen beitragen (siehe Abbildung 3.1): Je nachdem, ob alle vier

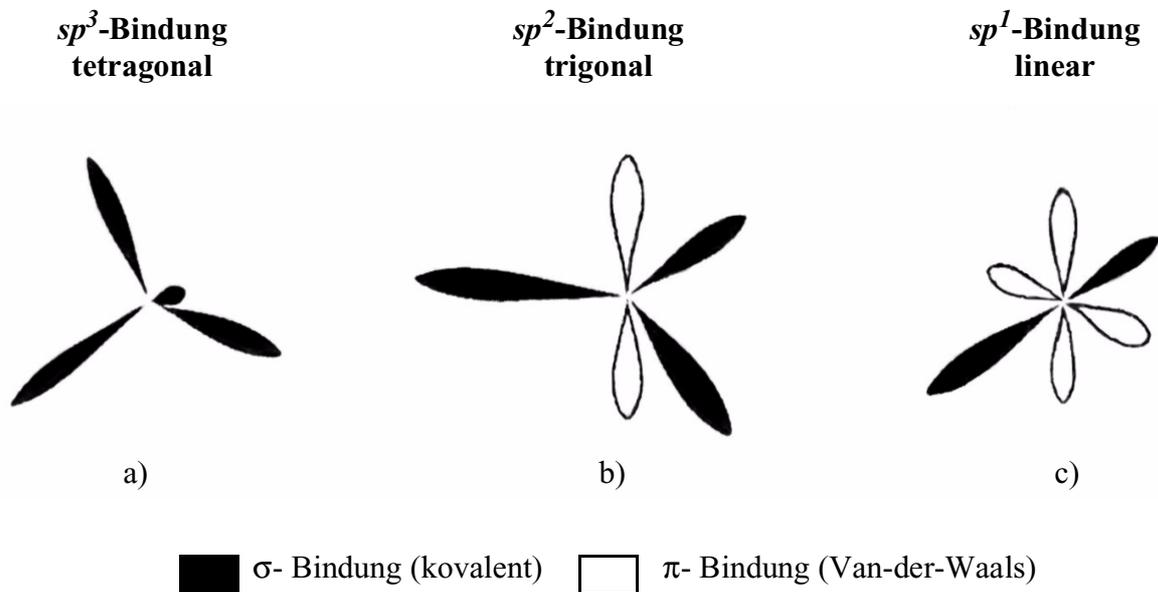


Abb. 3.1: Elektronenverteilung des Kohlenstoffs bei unterschiedlicher Überlagerung der atomaren Valenzelektronen [43]:
a) sp^3 -Hybridisierung; b) sp^2 -Hybridisierung; c) sp^1 -Hybridisierung.

Elektronen, drei oder nur zwei überlagert werden, ergeben sich räumliche Netzwerke (sp^3 - Bindung wie im Diamant), flächenhafte Strukturen (sp^2 - Bindung wie im Grafit) oder lineare Ketten (sp^1 - Bindung wie im Polyethylen). Die bei sp^2 - und sp^1 - Bindungen übrig bleibenden Valenzelektronen vermitteln nur schwache Van-der-Waals-Bindungen zwischen den verschiedenen Flächen oder Kohlenstoff-Ketten. Sie bestimmen gewöhnlich das makroskopische mechanische Verhalten. Innerhalb dieser Flächen oder Ketten sind die Bindungen, wie durch die geringeren Bindungslängen nahe gelegt wird, sogar noch fester als im Diamantgitter, aber eben nicht dreidimensional vernetzt. Diese Tatsache wird bei der Entwicklung harter Kohlenstoffschichten ausgenutzt. Zunächst aber erscheinen die Diamant- und Grafitmodifikation des Kohlenstoffs als geradezu komplementäre Erscheinungsformen. Kombinationen beider Strukturen würden durch das breite, gezielt einzustellende Eigenschaftsspektrum eine optimale Anpassung an unterschiedliche Anwendungen erlauben. Solche Kombinationen diamantähnlicher und grafitischer Eigenschaften lassen sich in *amorphen Kohlenstoffstrukturen* realisieren.

Um die Zusammensetzung amorpher Kohlenstoffschichten verstehen zu können, wurden mehrere unterschiedliche Schichtmodelle entwickelt [45-53]. Mehrere Autoren haben versucht, Schichtstrukturen und Schichtbildung zu beschreiben, aber bis jetzt gibt es kein globales Modell

für die DLC-Schichtstrukturbildung aus der Gasphase. In diesem Kapitel werden existierende Modelle der DLC-Schichtabscheidung zusammengefasst und analysiert.

3.1 Schichtstruktur

Sowohl der Ablauf der unterschiedlichsten physikalischen Prozesse während der Schichtabscheidung als auch die Komplexität des Kohlenstoffes selbst (sp^1 -, sp^2 -, sp^3 -hybridisierte Bindungen im Kohlenstoffnetzwerk) führen zu einer sehr komplizierten Schichtstruktur. Man unterscheidet nach Abscheidungsverfahren und Wasserstoffinhalt in der Schicht folgende Konfigurationen von Kohlenstoffschichten [48]: Glasartiges und aufgedampftes C, a-C, ta-C, ta-C:H, a-C:H und CH Polymer (siehe Abb. 3.4).

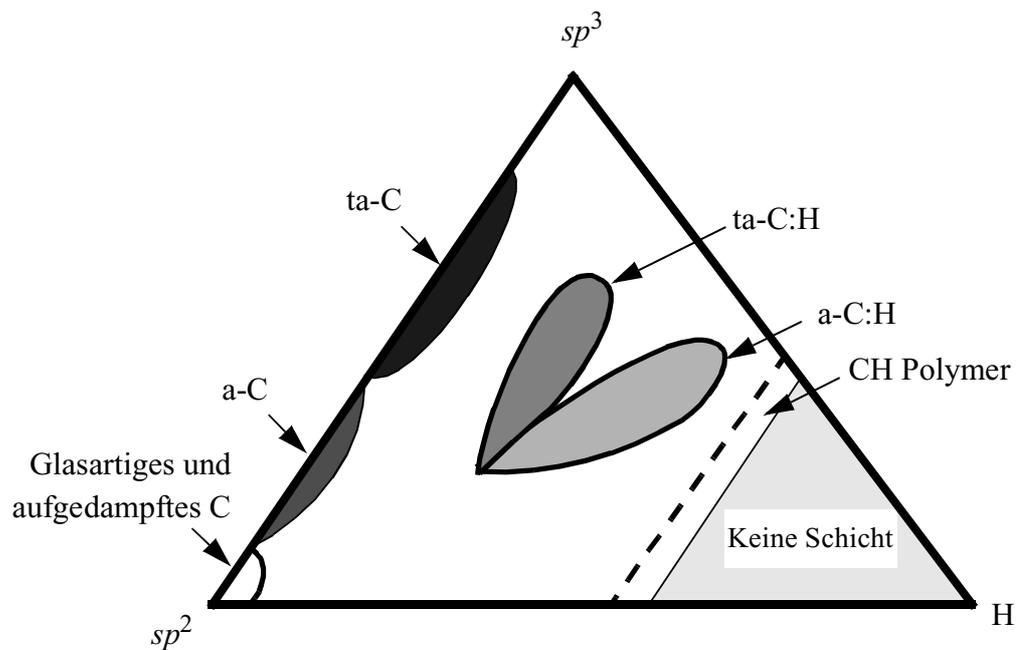


Abb. 3.4: Phasendiagramme von Kohlenstoffschichten [48].

Die oben genannten Schichten unterscheiden sich nach Wasserstoffanteil in der Schicht und dem Verhältnis zwischen sp^2 - und sp^3 - Bindungen. Gesputterten Kohlenstoff [54] bzw. weiches a-C [55-57] kann man durch einen relativ hohen Anteil von sp^2 - Bindungen und einen sehr niedrigen Wasserstoffgehalt in der Schicht kennzeichnen. Die Schichten sind aber relativ weich (Härte bis zu 10 GPa) und haben eine nah bei Graphit liegende amorphe Struktur. Bei a-C- bzw.

ta-C- [58-60] Schichten handelt es sich um amorphe und tetraedral-amorphe Kohlenstoffschichten. Diese Schichten sind wasserstofffrei und haben einen sehr hohen (bis zu 88 % für ta-C-Schichten [59,61,62]) Anteil von sp^3 - Bindungen. a-C- und ta-C-Schichten werden in den meisten Fällen von einem filtrierten C^+ -Ionenstrahl bei Grafit-Kathoden-Zerstäubung (arc) produziert und erreichen eine sehr hohe Mikrohärtigkeit (bis zu 80 GPa für ta-C-Schichten). Tetraedral-amorphe Kohlenstoffschichten mit einem Wasserstoffanteil von etwa 30 % und mehr werden als ta-C:H-Schichten bezeichnet [63,64]. Der prozentuale Gehalt von sp^3 - Bindungen in ta-C:H-Schichten ist etwas niedriger als bei ta-C-Schichten und liegt bei maximal 75 %. Die Mikrohärtigkeit bei verschiedenen Abscheidungsverfahren erreicht im Vergleich zu ta-C-Schichten nur 30-60 GPa. Amorphe Kohlenstoffschichten mit einem Wasserstoffgehalt zwischen etwa 30 und 60 % werden a-C:H-Schichten genannt [65-68]. Man kann die Struktur von a-C:H als ein ungeordnetes Netzwerk kovalent gebundenen Kohlenstoffs beschreiben, wobei die Bindungen sowohl sp^3 - als auch sp^2 - hybridisiert sind. a-C:H-Schichten werden im wesentlichen aus Methan- und Acetylen-Plasma im PECVD-Verfahren abgeschieden und bestehen aus ungefähr 40-75 % sp^3 - Bindungen. Die Mikrohärtigkeit von a-C:H-Schichten liegt bei 10-35 GPa. Die oben beschriebenen Eigenschaften von Kohlenstoffschichten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Kohlenstoffschichten	Dichte (g/cm ³)	Härte (GPa)	sp^3 (%)	H (%)
Grafit	2.27	...	0	0
Glasartiges C	1.3-1.6	2-3	~0	~0
Aufgedampftes C	1.9-2.0	2-5	<5	<5
Gesputtertes C Weiches a-C	2.2-2.6	10	5-10	<5
Weiches a-C:H	0.9-1.2	<5	50-80	50-60
Hartes a-C:H	1.6-2.0	10-35	40-60	30-50
ta-C:H	2.0-2.9	30-60	<75	~30
a-C; ta-C	2.9-3.4	≤80	~85	<5
Diamant	3.52	100	100	0

Tabelle 3.1: Eigenschaften von Kohlenstoffschichten [48,55-69].

Wie man sieht, weisen die Kohlenstoffschichten verschiedene Werte von Härte, Dichte, sp^3 -

Anteil und Wasserstoffgehalt auf. So sind die weichen Schichten für Oberflächenmodifizierung und harte Kohlenstoffschichten als Schutz auf unterschiedlichen Substraten gut geeignet (siehe Abb. 3.5). Allerdings führt der Unterschied in den Abscheidungsverfahren dazu, dass für sehr

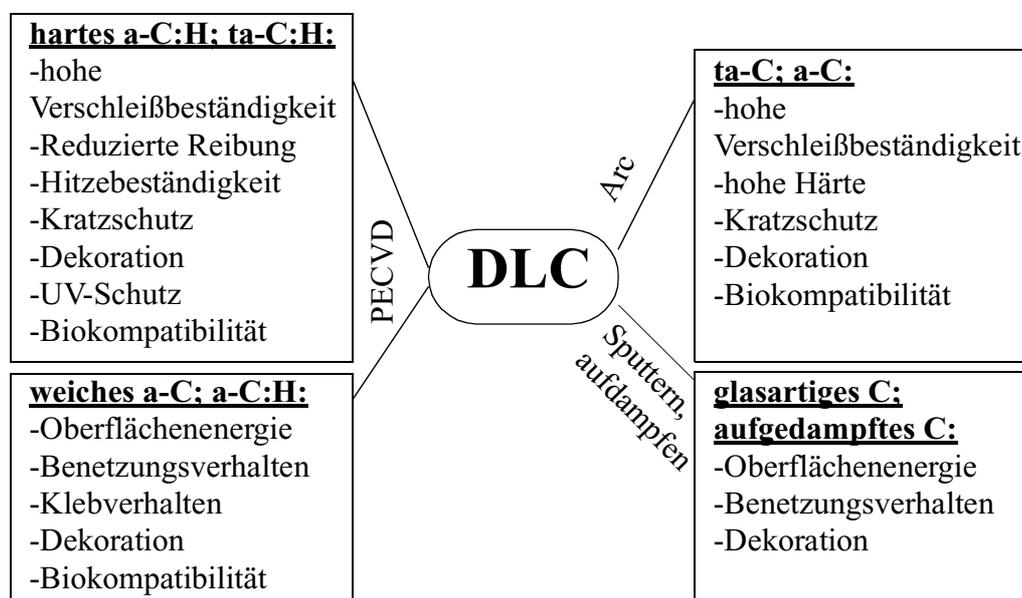


Abb. 3.5: Anwendungen von Kohlenstoffschichten.

komplexe Substratgeometrie die Sputtermethoden ungeeignet sind, und nur PECVD- Abscheidungsverfahren (siehe Abschnitt 2.6.) machen die Beschichtung so komplexer Substrate wie z.B. Stents innen und außen möglich. Die auf den Stent aufgebraute Kohlenstoffschicht soll den Stent allseitig umfassen und auch sehr hart sein, um bei der Einsetzung des Stents nicht beschädigt zu werden. Aus dieser Sicht sind mittels PECVD abgeschiedene, harte a-C:H-Schichten am besten geeignet. Trotz hoher Härte sind a-C:H-Schichten bei einer Schichtdicke von ca. 60 nm flexibel genug, um eine Ausdehnung des Stents ohne Beschädigungen zu überstehen [70]. Im Gegensatz dazu kann weiches a-C:H schon beim Aufsetzen des Stents auf einen Katheter leicht beschädigt werden. Sehr harte ta-C:H-Schichten sind aber sehr spröde und für diesen Zweck auch nicht gut geeignet. So wurden in dieser Arbeit harte a-C:H-Schichten abgeschieden, und DLC wurde als Überbegriff genutzt.

3.2 Schichtwachstum und Stress

Für die Beschreibung des Schichtwachstums existieren verschiedene Modellvorstellungen, die sich zum Teil auch experimentell bestätigen ließen [71]. Allerdings sind eine ganze Reihe von Voraussetzungen zu erfüllen, wie z.B. ideale einphasige Substrat-Oberfläche, keine Legierungs- oder Verbindungsbildungen der abgeschiedenen Atome mit dem Substratmaterial usw. Unter technisch üblichen Bedingungen ist aber immer mit Reaktionen zwischen Schicht- und Substratmaterial oder zwischen Restgasatmosphäre und Substrat und Schicht vor und während der Abscheidung zu rechnen. Bei allen Prozessen der Abscheidung von DLC-Schichten mittels PECVD kommt die Reaktivgasatmosphäre bzw. der Reaktivgaspartialdruck hinzu. Diese weist wie auch das plasmaunterstützende Inertgas oder das Sputtergas noch Verunreinigungen auf, die zu Nebenreaktionen führen und die Prozesse auf der Substratoberfläche beeinflussen können. Weiterhin wirken sich die Parameter der Abscheidungsprozesse wesentlich auf Keimbildung und Schichtwachstum bzw. -morphologie aus. Für das Substrat sind die mechanischen Oberflächenpräparationen und die chemischen Reinigungsbehandlungen von Bedeutung. Schließlich führt das häufig durchgeführte Sputtercleaning zu einer weiteren Veränderung der Substratoberfläche. Die Substrat- bzw. Schichtoberfläche wird bei der Abscheidung nicht nur von den abzuscheidenden Atomen sowie den Atomen und Molekülen des Inert-, Reaktiv- und Restgases getroffen, sondern auch von Ionen und Elektronen.

In Abbildung 3.2 sind schematisch die grundlegenden Reaktionen auf der Substratoberfläche

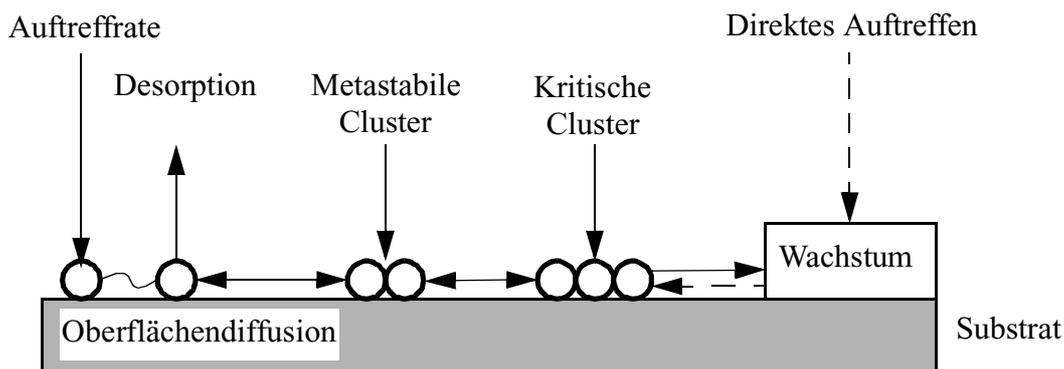


Abb. 3.2: Grundlegende Reaktionen auf der Substratoberfläche [72].

wiedergegeben [72]. Aus der Gasphase treffen Atome mit der Auftretrate auf. Dort werden sie

adsorbiert oder desorbiert. Auf der Oberfläche können sie eine bestimmte Strecke diffundieren und dann eventuell wieder desorbieren. Die Aufenthaltsdauer und damit die zurückgelegte Strecke hängt von den Desorptions- und Diffusionsenergien ab. Bei sehr kleinen Auftreffraten kann sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellen, bei dem die Belegung so klein ist, dass keine Keim- bzw. Schichtbildung erfolgen kann. Bei höheren Auftreffraten können sich metastabile und stabile Cluster bilden, die durch Anlagerung weiterer Atome oder durch direktes Auftreffen von Atomen und Radikalen wachsen. Bei hohen Übersättigungen sind die kritischen Keime sehr klein und können nur aus zwei oder drei Atomen bestehen. Die Bildungsrate solcher stabiler Aggregate wird als *Keimbildungsgeschwindigkeit* bezeichnet. Das weitere Wachstum der Keime führt dann zur gegenseitigen Berührung und zum Zusammenwachsen (Koaleszenz) der Keime und schließlich zu einer kontinuierlichen Schicht.

Bei der PECVD sind die Verhältnisse insofern kompliziert, weil verschiedene gasförmige Spezies auf der Substratoberfläche adsorbiert werden und dort reagieren. Prinzipiell können diese Reaktionen auch in der Gasphase ablaufen, aber die Reaktionswahrscheinlichkeit ist hier wesentlich kleiner als auf der Substratoberfläche. Die adsorbierten Atome und Moleküle können weiter desorbieren, auf der Oberfläche diffundieren, metastabile Keime und schließlich stabile Keime bilden. Die quantitative Behandlung dieser Reaktionsschritte ist sehr komplex, weil die adsorbierten Radikale zahlreiche Formen aufweisen können. Beim PECVD-Prozess liegt eine hohe Übersättigung der abzuscheidenden Spezies vor, woraus folgt, dass die kritische Keimgröße sehr klein ist und schnell eine hohe Keimdichte erreicht wird [72]. Nach Erreichen der maximalen Keimdichte bleibt diese über eine gewisse Zeit konstant. Es werden keine neuen Keime mehr gebildet, sondern die abgeschiedenen Atome lagern sich an vorhandenen Keimen an. Bei längeren Prozesszeiten erfolgt dann die Koaleszenz.

Bei der Herstellung von weichen Kohlenstoffschichten können Kohlenstoffteilchen mit einer niedrigen Energie von einigen Elektronvolt an der Oberfläche als Polymer grafitischer Strukturen abgeschieden werden [43]. Die Schicht wächst ohne Verspannungen. Erfolgt jedoch die Abscheidung bei angelegtem Bias, so können die Kohlenstoffteilchen mit kinetischen Energien von einigen zehn Elektronvolt einige Atomlagen in die wachsende Schicht eindringen. Unter dem Zwang der von ihnen beiseite gedrückten Umgebung bilden sich bevorzugt diamantähnliche Bindungen aus [43]. In der Schicht entsteht eine Verspannung, welche man als *Stress* bezeichnet. Die hoch verspannten Kohlenstoffatome versuchen, sich durch Diffusion zur Oberfläche zu entspannen. Die damit verbundene Relaxation der diamantähnlichen sp^3 -Bindungen in grafitische sp^2 - Bindungen kann durch hinreichend niedrige Beschichtungstemperatur verhindert werden [43]. So können bei Beschichtungstemperaturen unter 200°C die DLC-Schichten mit hohem Anteil von sp^3 - Bindungen und hohem Stress abgeschieden werden

[3]. Hoher Stress beeinflusst die Adhäsion negativ und führt im Endeffekt zum Abplatzen der Schicht [73]. Also muss der Stress in den abgeschiedenen DLC-Schichten möglichst gering gehalten werden, um gute Adhäsion zwischen Kohlenstoffschicht und Substrat zu gewährleisten (siehe Abschnitte 6.2 und 7.3).

3.2.1 Wechselwirkung der Ionen mit der Wachstumsschicht

Die Modellierung der Schichtabscheidung steht im Gegensatz zur immer weiter zunehmenden Anwendung der DLC-Schichten erst am Anfang. Im Plasma finden z.B. neben der Anregung, Dissoziation und Ionisation durch die Plasmaelektronen auch chemische Reaktionen statt [49,74]. Methan ist der „einfachste“ Kohlenwasserstoff, und im Gegensatz zu anderen Kohlenwasserstoffen als Arbeitsgase steht hierfür eine umfangreiche Datenbasis zur Verfügung. Für die Modellierung des Schichtwachstums ist die Wechselwirkung des Plasmas mit den umgebenden Oberflächen von größter Bedeutung. Die aus dem Plasma austretenden verschiedenen Teilchenspezies (Ionen und Radikale) unterliegen beim Auftreffen auf die Wand und das Substrat unterschiedlichsten Prozessen, die darüberhinaus von der Teilchenenergie, der Temperatur und der Bedeckungsdichte mit freien Bindungen der betreffenden Oberfläche abhängen.

Die aus Methan abgeschiedenen DLC-Schichten enthalten maximal 60 Atomprozent Wasserstoff, d.h. sie haben ein H/C- Atomverhältnis von maximal 1.5. Methan enthält aber vier Wasserstoffatome pro Kohlenstoffatom. Bisherige Wachstumsmodelle gehen von CH_3^+ - Ionen und CH_3 -Radikalen als dominante Wachstumsspezies aus (H/C- Verhältnis jeweils 3) [46]. Diese auftreffenden Wachstumsspezies tragen aber nicht immer einen großen Überschuss an Wasserstoff in die Schicht ein. Das Schichtwachstum ist deshalb durch den Kohlenstoffeintrag in die Schicht beschränkt. Der überzählige Wasserstoff kann nicht in der Schicht gebunden werden und verlässt die Schicht wieder als molekularer Wasserstoff.

Unterschiedliche Ionen unterliegen beim Auftreffen auf die aufwachsende Schicht verschiedenen Wechselwirkungen. Z.B. ist die Eindringtiefe eines Ions in ein bestimmtes Material abhängig von der Ionenenergie und Ionenmasse. Leichtere Ionen haben eine größere Eindringtiefe. Die auf die Schicht einfallenden Ionen stellen auch einen Teil des Materials für deren Wachstum bereit. Jedoch ist das Schichtwachstum durch den Kohlenstoffeintrag beschränkt. Wenn man die Wirkung des Ionenflusses auf die aufwachsende Schicht modellieren will, ist es notwendig, zu wissen, welche Ionen mit welcher Energie auf die aufwachsende Schicht treffen. Der Ionenfluss muss quantitativ, aufgelöst nach Masse, Energie und die Richtung, bestimmt werden. So kann auch der Kohlenstoffeintrag auf die aufwachsende Schicht bestimmt und die

Aussagen der aktuellen Plasmamodelle überprüft werden.

Aktuelle Plasma- und Schichtdepositionsmodelle gehen neben Ionen auch von Radikalen, die direkt an freien Oberflächenbindungen chemisorbieren, als Wachstumsprecursor aus [47,49,75]. Das häufigste Radikal ist nach den Plasmamodellierungen CH_3 . In [76] wurde gezeigt, dass für Gleichspannungsplasmen der Kohlenstoffeintrag durch Ionen zusammen mit dem abgeschätzten Fluss an schnellen Umladungsneutralen nicht ausreicht, um die Schichtwachstumsraten zu erklären. Folglich müssen am Schichtwachstumsprozess in Methan- Gleichspannungsplasmen auch Radikale beteiligt sein, wobei der Fluss an Methylradikalen zusammen mit den oben genannten Komponenten gerade die Wachstumsrate erklären könnte. Die bei der Deposition gleichzeitig auftretende Konkurrenzreaktion, nämlich die Erosion durch atomaren Wasserstoff, die zu einer Reduktion der effektiven Depositionsrate führt, ist dabei allerdings noch nicht berücksichtigt. Dies deutet darauf hin, dass neben CH_3 auch noch andere, größere C_xH_y -Radikale eine gewisse Rolle beim Wachstum spielen können [46,77]. Die ablaufenden mikroskopischen Prozesse, bei denen Radikale beteiligt sind, sind weitgehend unbekannt.

Während der DLC-Schichtabscheidung in einem Depositionsreaktor laufen gleichzeitig viele ineinandergreifende Prozesse ab (Ionisation, Anregung, Dissoziation, Strahlung und Plasma-chemie). Hinzu kommt noch die Wechselwirkung des Plasmas mit der Wand, die Prozesse der Schichtabscheidung und auch die Komplexität der Kohlenstoffchemie und der zugehörigen Ionenbildung mit einer Vielzahl möglicher Reaktionen. Atomarer Kohlenstoff sowie Kohlenstoffionen und -radikale können sich durch Adsorption und chemische Reaktionen auf der Oberfläche absetzen oder in das Plasma zurückkehren. Atomarer Wasserstoff und Edelgasionen sind hauptsächlich für die freien Bindungen auf der Oberfläche verantwortlich. Der schematische DLC-Abscheidungsprozess ist in Abbildung 3.3 dargestellt [50].

Ionen können in verschiedener Weise den Wachstumsprozess beeinflussen: Sie können beim Auftreffen auf die aufwachsende Schicht zurückgestreut oder direkt eingebaut werden, Atome verlagern oder zerstäuben, sowie freie Bindungen an der Oberfläche schaffen. Die Wechselwirkung der Ionen mit der Wachstumsschicht ist dabei abhängig von Energie und Masse des Ions. Verschiedenen Ionen wie H^+ , C^+ , CH^+ , CH_y^+ , C_xH_y^+ haben folglich eine unterschiedliche Wechselwirkung [50]. Beispielsweise werden Kohlenwasserstoffionen bei hinreichend hoher Einfallenergie (deutlich höher als die Ionenbindungsenergie) fragmentiert, wobei örtlich und zeitlich korreliert verschiedene Teilchen freigesetzt werden und sich die Energie entsprechend der Bruchstückmassen aufteilt. H^+ - Ionen haben bei gleicher Ionenenergie die größte Eindringtiefe und bestimmen so die Dicke der Wachstumsschicht [51,78].

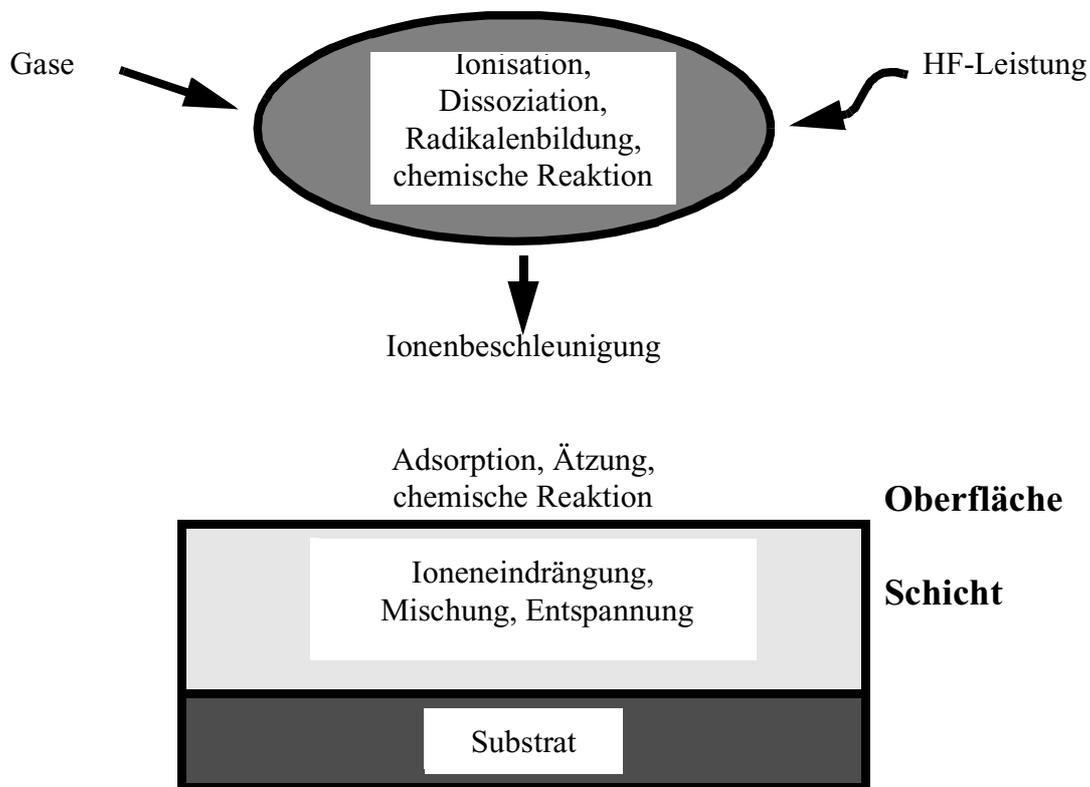


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Schichtabscheidungsprozesses [50].

3.2.2 Oberflächenreaktionen von Neutralteilchen

Neutrale Teilchen, die auf eine Oberfläche treffen, können dort adsorbieren. Denkbar ist eine Physisorption durch induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, deren Bindungsenergie (einige meV) aber sehr schwach ist. Möglich ist auch eine Adsorption in einem sog. „schwach gebundenen Zustand“ [46] mit einer Oberflächenbindungsenergie kleiner 0.5 eV ohne kovalenten Charakter. Die dritte Möglichkeit ist eine Chemisorption, bei der das auftreffende Teilchen chemisch gebunden wird, z.B. wenn ein Radikal auf eine freie Oberflächenbindung trifft bzw. ein adsorbiertes Teilchen von einem einfallenden Ion getroffen wird und mit der hierdurch übertragenen Energie chemisorbiert wird. Adsorbierte Teilchen können von der Oberfläche wieder desorbieren. Die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der hierfür benötigten Aktivierungsenergie und der Substrattemperatur. Die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption wird als *Sticking-Koeffizient* bezeichnet, während die Wahrscheinlichkeit für den Einbau des adsorbierten Teilchens in die Schicht *effektiver Sticking-Koeffizient* genannt wird [50]. Letzterer resul-

tiert aus einem Adsorptions-Desorptions-Zerstäubungs-Gleichgewicht.

3.2.3 Erosion durch atomaren Wasserstoff

Die elementaren Reaktionsschritte bei der Erosion dünner C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff H^0 wurden in [79,80] beschrieben. sp^2 -hybridisierte Bindungen im Kohlenstoffnetzwerk werden durch atomaren Wasserstoff aufhydriert, wobei sp^3 -Bindungen entstehen. Nach [81] führt der atomare Wasserstoff einerseits zu einer Aufhydrierung von sp^2 - zu sp^3 -Bindungen und andererseits - im Gleichgewicht zwischen Wasserstoff-Abstraktion und Absättigung von offenen Bindungen - zu einer bestimmten Oberflächenbedeckung von sp^x -Zentren, d.h. von freien Bindungen. Die Erosionsrate ist abhängig von der Schichtstruktur; sie sinkt mit zunehmender Härte der Schichten. Zusätzlicher Ionenbeschuss der Oberfläche erhöht bei Raumtemperatur und nicht zu hohen Ionenenergien die Erosionsrate [46].

3.2.4 Wachstumsmodelle

Als Wachstumsmodell für hohe Ionenenergien wird häufig das Subplantationsmodell verwendet [53]. Dieses geht davon aus, dass unter die erste Atomlage in die Schicht eindringende Ionen dort Atome verlagern. Dies führt in einer Wachstumsschicht zum Einbau von Atomen auf Zwischenplätzen und somit zu einer Dichteerhöhung sowie zu einer erhöhten lokalen Temperatur durch die Energiedeposition. Es bildet sich eine sp^3 -hybridisierte Struktur aus, da dies der höchsten kristallinen Packungsdichte entspricht. Ist die deponierte Energie jedoch zu groß, so wird die thermodynamisch stabile sp^2 -Grafitstruktur realisiert. Dieses Modell geht von einer dominanten Rolle der Ionen beim Schichtwachstum aus. Aber in einem Methanplasma sind sowohl neutrale Teilchen als auch verschiedene Radikale vorhanden. Deswegen ergeben alle Modellierungen von Methanplasmen CH_3 als dominantes Radikal, das aber auf einer wasserstoffterminierten Oberfläche nicht adsorbieren kann. Experimentell wurde der sehr geringe effektive Sticking-Koeffizient von CH_3 auf metallischen oder mit dünner C:H-Schicht bedeckten Oberflächen, die keinem Ionenbeschuss ausgesetzt sind, nachgewiesen [52,76]. Einige Wachstumsmodelle beziehen die Adsorption von Radikalen in einen hypothetischen, schwach gebundenen Oberflächenzustand mit ein [50,82]. Damit ließen sich Aufwachsrate von C:H-Schichten erfolgreich modellieren [51].

Die meisten Modelle gehen von einer Chemisorption von C_2H_2 -Molekülen und / oder CH_3 -Radikalen aus [83-85]. Bei der Chemisorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe können Mehrfachbindungen aufbrechen und neue freie Bindungen an der Oberfläche entstehen [86]. Auch andere Radikale werden als mögliche Kandidaten für das Wachstum aus der Gasphase angesehen: C_2H_y - [49] und C_3H_y - [77] Radikale. Möglicherweise kann das Wachstum auch über positiv geladene Zentren auf einer Oberfläche erfolgen. Die Vernetzung der chemisorbierten Kohlenstoffatome zu einem Netzwerk geschieht vermutlich durch Relaxation offener Bindungen untereinander bzw. durch das Aufbrechen von Mehrfachbindungen [85]. Der atomare Wasserstoff H^0 verhindert die Bildung aromatischer Verbindungen in der Gasphase und das Grafitwachstum in der Schicht [86].

Das in [52,75] diskutierte Modell umgeht die Annahme eines Oberflächenzustandes zur Adsorption durch die Vorstellung, dass Radikale mit ihrer freien Bindung an vorhandenen freien Bindungen, sog. „active sites“, der Oberfläche direkt chemisorbieren. Hierzu wird keine Aktivierungsenergie benötigt, und der Wirkungsquerschnitt ist hoch. Die freien Bindungen an der Oberfläche werden durch Verlagerung von Atomen aufgrund von Ionenbeschuss, Ätzen der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff oder durch aufbrechende Mehrfachbindungen bereitgestellt und müssen eine hinreichend lange Lebensdauer besitzen. Das Modell beschreibt die Dichte der freien Oberflächenbindungen n_{act} bzw. die dynamische Bedeckung $\Theta = n_{act}/n_{Pl}$ bei insgesamt n_{Pl} Oberflächenplätzen. Änderungen werden durch Teilchenflüsse von Ionen j_{Ionen} (kohlenstofftragenden) Radikalen $j_{Radikale}$ und atomarem Wasserstoff j_H verursacht, wobei Ionen mit einer energieabhängigen Verlagerungsausbeute $Y_{Verlagerung}$ freie Bindungen erzeugen. Atomarer Wasserstoff kann freie Bindungen sowohl mit der Wahrscheinlichkeit g absättigen als auch mit der Wahrscheinlichkeit z durch Abstraktion erzeugen. Weiterhin können die an der Schichtoberfläche ankommende Radikale durch Chemisorption freie Oberflächenbindungen mit einer Wahrscheinlichkeit f_a absättigen. Dadurch ergibt sich die Ratengleichung [46]:

$$\frac{dn_{act}}{dt} = j_{Ionen} Y_{Verlagerung} (1 - \Theta) - j_{Radikale} \Theta f_a - j_H (g - z). \quad 3.1$$

Die Wachstumsrate Ψ_W ergibt sich mit dem Fluss kohlenstofftragender Ionen $j_{C-Ionen}$ und der Erosionswirkung $Y_{Erosion}$ durch atomaren Wasserstoff zu [46]:

$$\Psi_W = j_{C-Ionen} + j_{Radikale} \Theta f_a - j_H Y_{Erosion}(T_{Substrat}, Schichteigenschaften). \quad 3.2$$

Zusammenfassend beschreibt das Modell das DLC-Schichtwachstum durch Ionen, die direkt in die Schicht eingebaut werden sowie freie Oberflächenbindungen erzeugen, an denen Radikale chemisorbieren können. Atomarer Wasserstoff führt im wesentlichen zu einer chemischen Erosion der Schicht und zur Beschaffung der freie Bindungen auf der Schichtoberfläche.

Kapitel IV

Abscheidung von DLC-Schichten: Stand der Technik

In diesem Kapitel wird ein Überblick über Methoden zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten gegeben. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Darstellung der entsprechenden Depositionsbedingungen, die in Zusammenhang mit der jeweiligen Depositionsmethode bevorzugt verwendet werden (soweit von Autoren angegeben), der Depositionsrate sowie der erzielten Schichteigenschaften. Da sehr viele Veröffentlichungen zur Deposition von DLC-Schichten existieren, erhebt diese Übersicht nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

4.1 Magnetron-Sputtern

Beim Magnetron-Sputtern wird grundsätzlich das Schichtmaterial, in diesem Fall Kohlenstoff, aus dem festen Zustand durch Zerstäuben in die Gasphase überführt. Als Quelle des Kohlenstoffs wird ein Grafit-Target benutzt. Das Target wird als Kathode geschaltet (DC oder HF), und der Probenhalter und der Rezipient dienen als Anode. Das Anbringen eines Permanentmagneten hinter dem Target verursacht eine Konzentration der im Plasma vorhandenen Elektronen vor der Targetoberfläche und bewirkt damit eine Erhöhung der Ionisationsrate des Sputtergases. Als Sputtergas wird meistens Ar benutzt. Argon-Ionen werden während des Prozesses zur Kathode hin beschleunigt und schlagen hierbei Atome und Cluster des Targetmaterials heraus. Die Kondensation dieser Teilchen auf dem Substrat führt zur Schichtbildung. Der Prozessdruck liegt in den meisten Fällen zwischen 10^{-3} und 10^{-1} mbar, und die Abscheideraten erreichen zirka 30-40 nm/min.

In [87-93] wurden die a-C Schichten mittels HF-Magnetron-Sputtern abgeschieden. Der ange-

legte Bias wurde im Bereich zwischen 10 und 1600 V gewählt, was einer Ar-Ionenenergie von 30 bis 450 eV entspricht. Die abgeschiedenen Schichten erreichen eine Mikrohärtigkeit von bis zu 32 GPa [87] und haben einen niedrigen Reibungskoeffizienten von etwa 0.1 [88]. In [88,89,93] wurden zusätzlich zu Ar als Arbeitsgas auch kohlenstoffhaltige Gase sowie Methan und Acetylen benutzt. So wird der Kohlenstoff auch direkt aus der Gasphase abgeschieden. Bei der Verwendung eines Metall-Targets [89] in Kombination mit kohlenstoffhaltigem Arbeitsgas ist es möglich, eine metallhaltige DLC-Schicht abzuscheiden. Die Mikrohärtigkeit metallhaltiger DLC-Schichten erreicht zwar nur bis zu 15 GPa, jedoch ermöglicht dieses Verfahren die Abscheidung von bis zu 3-4 µm dicken Schichten auf verschiedenen Metallsubstraten.

Obwohl das Magnetron-Sputtern oft zur DLC-Schichtabscheidung verwendet wird, kann man als wesentlichen Nachteil dieses Verfahrens die niedrigen Abscheideraten nennen.

4.2 Bogenentladung

Bei der Bogenentladung (engl. arc discharge) nutzt man eine elektrische Entladung, die zwischen einer Kohlenstoff-Kathode und einer Anode brennt, um ein Kohlenstoff-Plasma zu erzeugen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, DLC-Schichten mit einem hohen sp^3 - Bindungsanteil von bis zu 88 % [59-62] und hoher Depositionsrate von bis zu 300 nm/min [56] abzuscheiden. Einer der größten Nachteile dieses Verfahrens ist die Emission von Kathodenmaterialpartikeln, die in die aufwachsende Schicht eingebaut werden und dadurch die Schicht beschädigen. Dieses wird durch die Bewegung der Brennpunkte der Bogenentladung auf der Kathode zu einer ungleichmäßigen Abtragung des Kathodenmaterials und zum Aufschmelzen von lokalen Bereichen der Kathode verursacht. So können von der Kathode abgetragene Makroteilchen an der Substratoberfläche ankommen, was im Endeffekt zu relativ hoher Rauigkeit der abgeschiedenen Schichten führt. Um dies zu vermeiden, wird das sogenannte „filtered cathodic arc discharge“ verwendet [57,63,94,95]. Das gesputterte Material wird durch ein Magnetfeld zum Substrat geleitet. Als Folge werden nur die geladenen Teilchen und keine neutralen Erosionsprodukte das Substrat erreichen. Neutrale Teilchen und Kathodenmaterialpartikel landen an der Wand der Vakuumkammer. Einige geladene Teilchen im arc-Plasma können eine relativ hohe Masse besitzen und bei der Abscheidung eine zu hohe Materialzufuhr an lokalen Stellen leisten, was, wie schon erwähnt, zur Rauigkeit der DLC-Schicht führt. Eine andere Möglichkeit, die Emission von Partikeln zu vermeiden, besteht darin, die Entladung durch einen Laser zu zünden und sie dann wieder auszuschalten, ehe die stochastische Bewegung des Brennpunktes beginnt [96]. Durch die Wahl geeigneter Pulsparameter kann bei einer rotierenden Kathode ein kontrollierter

Abtrag des Kathodenmaterials erreicht werden. Als Depositionsdruck bei der Bogenentladung wird ein recht niedriger Druck von 10^{-6} - 10^{-4} mbar angegeben [97,98].

4.3 Laserverdampfung

Eine Alternative zur Bogenentladung ist die Laserverdampfung. In diesem Verfahren wird das Grafit-Target mittels fokussiertem Laserstrahl verdampft. Dafür werden gepulste Hochleistungs XeCl-, ArF-, Nd:YAG- und CO₂-Laser [99,100] verwendet. Der energiereiche Laserpuls auf dem Grafit-Target erzeugt ein Plasma mit hoher Ionen- und Elektronendichte. Das Laser-Erosionsplasma hat eine sehr komplizierte Struktur [101] und besteht aus einem Plasmakern (enthält bis zu 90 % der Erosionsprodukte), einer Zone mit hoher Ionendichte, einer Zone mit neutralem Potential und einer Außenzone mit hoher Elektronendichte. Die Ionen- und Elektronendichten sind von Lasertyp, Impulsdauer und verdampftem Material abhängig und erreichen nach [100,101] bis zu $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Die Abscheidung der DLC-Schichten verläuft durch Wechselwirkung zwischen allen obengenannten Plasmakomponenten. Daher ist dieses Verfahren sehr empfindlich, was die Laser-Impulsparameter, den Abstand zwischen Probe und Target und den Depositionsdruck betrifft. Die Erosionsprodukte enthalten, wie auch bei der Bogenentladung, eine große Menge von Kathodenmaterialpartikeln, was auch zur relativ hohen Rauigkeit der abgeschiedenen Schicht führt. Um dies zu minimieren, wurden in [102,103] die Erosionsprodukte mittels eines Ionenextraktors zum Substrat beschleunigt, was zur Reduzierung der Rauigkeit und des sp^2 - Bindungsanteils in der Schicht führt. Der Depositionsdruck bei der Laserabscheidung wird von 10^{-7} bis 10^{-4} mbar angegeben [104,105]. Die Depositionsraten erreichen bis zu 180- 320 nm/min [106,105]. Die abgeschiedenen Schichten haben einen recht hohen Anteil, bis zu 90 %, sp^3 - Bindungen und eine hohe Mikrohärtigkeit von bis zu 26-60 GPa [99,107]. Für die DLC-Schichtabscheidung werden sowohl Single-Pulslaser [108-110] als auch Pulslaser Frequenzen im Bereich 10-20 Hz [111,112] verwendet.

Trotz guter DLC-Schichtqualität werden bei der einfachen Laserverdampfung nur relativ kleine Substratoberflächen mit guter Homogenität beschichtet.

4.4 Ionenstrahlabscheidung

Bei der Ionenstrahl-Abscheidung wird mittels verschiedener Techniken (Gleichspannung, HF)

zunächst ein Plasma innerhalb einer Ionenquelle erzeugt. Die Ionen werden dann über eine Beschleunigungsspannung durch netzförmige Elektroden aus der Plasmaquelle in die Vakuumkammer extrahiert. Zur Intensivierung und Lenkung des Plasmas können Magnetfelder verwendet werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Ionen mit definierter Energie zu erzeugen. Die ionisierten Kohlenstoffionen werden zum Substrat beschleunigt, wo sich unter konkurrierenden Abscheidungs-Ätz-Prozessen eine diamantähnliche Schicht bildet.

DLC-Abscheidung mittels Ionenquellen kann man in zwei Gruppen unterteilen: direkte Ionenstrahlabscheidung [113,114] und Ar^+ -assistierende Ionenstrahlabscheidung [115-117]. Bei der direkten Ionenstrahlabscheidung wird die DLC-Schicht zumeist aus einer Ar/Methan-Mischung auf ein gegenüber von der Quelle aufgestelltes Substrat abgeschieden. Bei der assistierenden Ionenstrahlabscheidung wird das Substrat unter einem Winkel angebracht und mittels einer zusätzlichen Quelle während der Schichtabscheidung mit Ar-Ionen bombardiert. Dies ermöglicht, den sp^2 - Bindungsanteil in der wachsenden Schicht zu verringern. Die Depositionsraten bei diesem Verfahren sind recht niedrig (15- 40 nm/min) [114], was durch den bei Hochvakuum (10^{-6} - 10^{-4} mbar) [118] notwendigen geringen Materialdurchsatz verursacht wird. Die abgeschiedenen Schichten erreichen eine Mikrohärtigkeit bis zu 30 GPa [119].

4.5 Mikrowellenplasma

Für DLC-Abscheidung wird häufig auch ein Mikrowellen-ECR-Plasma genutzt. Die Mikrowelle (2.45 GHz) wird mittels Mikrowellenleiter durch ein Quarzfenster zum ECR (electron cyclotron resonance) Reaktor geleitet. Im ECR- Reaktor wird bei einem Druck zwischen 10^{-3} [120] und 10^{-2} mbar [121] ein Plasma gezündet. Als Reaktivgas für die DLC-Abscheidung wird Methan [122], Acetylen [123] oder deren Mischung mit Ar [124] oder Wasserstoff [125] verwendet. Das Plasma, das in den Vakuum-Rezipienten zu dem Probenhalter expandiert, wird durch ein Magnetfeld gebündelt. An den Probenhalter wird zumeist ein zusätzlicher HF- oder DC-Bias [126,127] angelegt.

Eine andere Möglichkeit, ein Mikrowellenplasma für die DLC-Abscheidung auszunutzen, ist in [128-130] beschrieben. Die Mikrowelleneinkopplung erfolgt über Schlitzantennen (slot antenna SLAN [131,132]), die in äquidistanten Abständen auf der Innenseite eines Ringresonators angebracht sind. Die Schlitze strahlen in den Innenraum ab und erzeugen dort innerhalb eines im Zentrum positionierten zylindrischen Quarzglases ein Plasma. Das Reaktivgas Methan oder Acetylen wird am Ende des Quarzglases zugegeben, um dessen Kontamination zu vermeiden.

An den Probenhalter wird ebenfalls ein HF-Bias angelegt. Methan- oder Acetylenmoleküle werden im Mikrowellenplasma angeregt und zum Substrat geliefert. Dort bildet sich bei der Wechselwirkung zwischen Plasma und Substratoberfläche und unter ständigem Ionenbeschuss eine DLC-Schicht.

Die mittels Mikrowellenplasma abgeschiedenen Schichten enthalten bis zu 60 % sp^3 - Bindungen [133,134] und erreichen eine Mikrohärtigkeit von bis zu 20 GPa [126,135].

4.6 Hochfrequenzplasma

Ein Hochfrequenzplasma ist eine häufig genutzte Methode zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten. Bei der Abscheidung mittels HF-Plasma geschieht die Leistungseinkopplung in das Plasma entweder induktiv [136,137] oder zumeist kapazitiv [138-140]. Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, die Form der Elektroden zu gestalten und dem jeweiligen Anwendungsfall anzupassen. Das beschichtete Substrat wird zumeist auf der Kathode plaziert während die geerdete Vakuumkammer als Anode geschaltet wird. Durch die angelegte HF-Leistung wird ein Plasma erzeugt. Kohlenstoffionen werden durch den Bias (siehe Abschnitt 2.3.2) zum Substrat beschleunigt und in Form einer DLC-Schicht abgeschieden. Der Parameterbereich der Depositionsbedingungen ist aufgrund der Vielfalt von Gestaltungsmöglichkeiten der HF-Plasmen insbesondere durch die Elektrodenform besonders weit. So liegen typische Drücke während des Depositionsprozesses zwischen 10^{-3} mbar [141] und 3 mbar [142]. Zahlreiche kohlenstoffhaltige Gase wie Methan (CH_4), Acetylen (C_2H_2), Ethan (C_2H_6), Ethylen (C_2H_4) usw. [3,143,144] werden für die DLC-Abscheidung verwendet. Mittels Hochfrequenzplasma abgeschiedene DLC-Schichten enthalten bis zu 60 % sp^3 - Bindungsanteil [145] und weisen eine relativ hohe Mikrohärtigkeit zwischen 20 [146] und 32 GPa [2] auf. Die maximale Abscheiderate liegt bei etwa 30-40 nm/min [147,148].

4.7 Hohlkathodenentladung

Die Abscheidung diamantähnlicher Schichten mittels Hohlkathodenentladung ist eine noch relativ wenig verbreitete Methode. Ein Ar- [149] oder He- [150] Plasma wird in einer Hohlkathoden-Jet-Quelle mittels Gleichspannung erzeugt. Am Ende der Quelle wird ein kohlenstoffhaltiges Gas, meist Methan und Acetylen, zugegeben. Das zu beschichtende Sub-

strat befindet sich direkt vor der Quelle und liegt an Gleichspannungs- oder HF-Bias. Die Kohlenwasserstoffmoleküle werden in einem von Hohlkathodenquellen erzeugten Plasma angeregt und zur Probe geliefert. Dort bildet sich bei konkurrierenden Ätzungs-Abscheidungs Prozessen die DLC-Schicht. Der Arbeitsdruck liegt bei diesem Beschichtungsverfahren zwischen 10^{-2} und 2 mbar [151]. Die Abscheiderate liegt bei etwa 50 nm/min für Methan und bei etwa 200 nm/min für Acetylen [149] als Prozessgas. Das Arbeitsgas hat auch Auswirkungen auf die Mikrohärtigkeit. Mit Acetylen bzw. Methan als Arbeitsgas abgeschiedene Schichten erreichen eine Mikrohärtigkeit von ca. 15 GPa bzw. 20 GPa [149].

Die Hohlkathoden-Jet-Quellen in [149-151] bestehen aus einem einzelnen Jet, was folglich die Durchmesser der zu beschichteten Proben sehr begrenzt. Also besteht ein Bedarf zur Entwicklung von Hohlkathoden-Jet-Quellen mit größerem Durchmesser. Dies soll die Abscheidung von DLC-Schichten mit hoher Homogenität auf Substraten bis zu 5“ ermöglichen.

4.8 DLC-Schichten für die Medizintechnik

In der Medizintechnik sind - neben der Plasmasterilisation, die da zum Zuge kommt, wo sich thermisch empfindliche Güter nicht in heißem Dampf sterilisieren lassen - die Modifizierung und Beschichtung unterschiedlicher Implantatoberflächen vielversprechende Anwendungen der Plasmatechnologie. Eine zur Zeit sehr verbreitete Anwendung von DLC-Schichten ist die Beschichtung orthopädischer Materialien und Implantate [152-154]. Dank des sehr niedrigen Reibungskoeffizienten von DLC-Schichten wird die Tragedauer dieser Implantate stark erhöht. Zusätzlich haben die Schichten eine hohe Biokompatibilität und antibakterielle Wirkung [155-157], was Entzündungen nach dem Einbringen des Implantates in den menschlichen Körper verhindert.

Eine weitere Anwendung von DLC-Schichten in der Medizintechnik ist die Beschichtung von Stents [70], Spiraldrahtprothesen zur Offenhaltung von Adern, die eine Herz-Bypass-Operation ersparen können. Bei den bisher verwendeten Systemen gibt es manchmal Komplikationen durch die Wechselwirkung des Stentmaterials mit den Aderinnenflächen; dadurch liegt die Gefahr der Restenose (wieder Zuwachsen des Gefäßes) bei 20-25 %. Durch die DLC-Schicht wird die Restenoserate deutlich gesenkt, die Entzündungsreaktion reduziert und generell die Biokompatibilität des Implantates erhöht.

Die extrem dünnen DLC-Schichten können zusätzlich mit Fremdatomen (z. B. Stickstoff oder Sauerstoff) dotiert werden. Dadurch können medizinisch interessante Schichteigenschaften er-

zeugt werden [158]. Ein Beispiel ist die Beschichtung von Kontaktlinsen aus Polymethylmethacrylate (PMMA) und Polyhydroxymethylmethacrylate (HEMA) [159]. Durch Aufbringen einer extrem dünnen sauerstoff- oder stickstoffdotierten DLC-Schicht wird die Linsenoberfläche hydrophylisiert. Dies erhöht wesentlich den Tragekomfort und die Tragezeit der Linsen. So können DLC-beschichtete Kontaktlinsen im Prinzip länger getragen werden als herkömmliche.

Je nach Anwendung werden DLC-Schichten für medizinische Zwecke mittels fast aller in dieser Übersicht genannten Technologien abgeschieden. Allerdings werden heutzutage immer mehr sehr komplexe medizinische Implantate und Instrumente entwickelt und hergestellt. Um deren Biokompatibilität zu erhöhen, müssen sie auf unterschiedliche Art und Weise behandelt bzw. beschichtet werden. Deswegen besteht ein Bedarf an der Entwicklung technologischer Verfahren zur Beschichtung komplexer medizinischer Implantate und Instrumente.

Kapitel V

Experimenteller Aufbau

In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben die Verfahren zur Abscheidung von Hartstoffschichten aus der Gasphase große Fortschritte hinsichtlich der industriellen Anwendung erzielt. Die Abscheideverfahren lassen sich prinzipiell in CVD bzw. PECVD- und PVD- Verfahren unterteilen. Bei den ersten Prozessen werden die Schichten durch chemische Reaktion von aus der Gasphase auftreffenden Molekülen der Ausgangsstoffe erzeugt. Bei der PVD werden die Schichten durch Verdampfung oder Zerstäubung der Ausgangsstoffe erzeugt.

In diesem Kapitel wird die Beschreibung von Plasmawerkzeugen für PECVD-Prozesse gegeben. Sowohl ein neu entwickelter Plasmareaktor und eine neu entwickelte Plasmaquelle für den Einsatz in der DLC-Schichtabscheidung als auch die komplette Anlage werden detailliert beschrieben. Die Anwendung einer Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics (CFD), Programmpaket der Firma Fluent Inc.) zur Optimierung des Plasmareaktors und der Plasmaquelle in Bezug auf die Homogenität der abgeschiedenen Schichten wird ebenfalls demonstriert.

5.1 Versuchsanlage

Das *fmt* besitzt eine mehrjährige Erfahrung im Bau von kapazitiv gekoppelten Hochfrequenz-Hohlkathodenentladungen. Z.B. wurde eine HF-HCD-Plasmaquelle für beidseitige Folienbehandlung entwickelt und charakterisiert [22,33]. Um unerwünschte Ausströmungen des Plasmas in die Prozesskammer zu vermeiden, wurden Untersuchungen des Plasma-Durchgriffs aus der HCD-Quelle durchgeführt. Im Laufe dieser Untersuchungen konnte der Effekt des HCD-

Plasmajets, siehe Abschnitte 2.4; 2.5, beobachtet und gezielt genutzt werden, um eine lineare HF-Plasmaquelle zu entwickeln [34]. Diese Erfahrung wurde weiterhin zur Entwicklung einer neuartigen *PlasCon HCD* Plasmaanlage ausgenutzt. In Abbildung 5.1 ist die PlasCon HCD An-

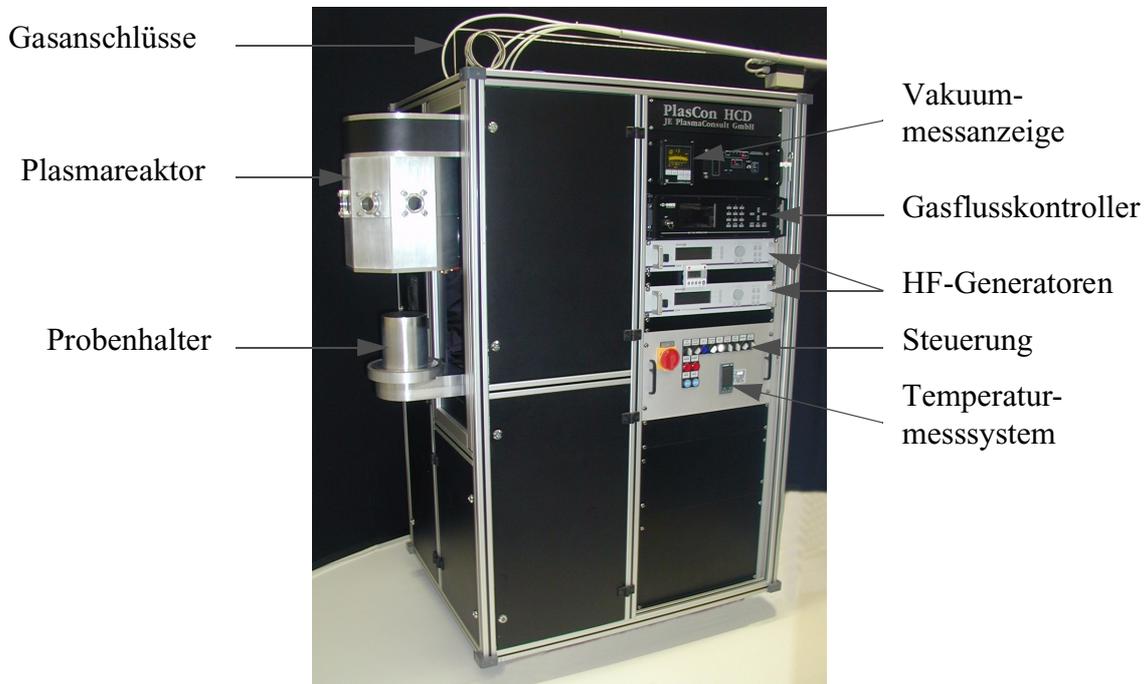


Abb. 5.1: PlasCon HCD Plasmaanlage.

lage dargestellt. Die Anlage ist so konzipiert, dass man sie in Reinraumtechnologie verwenden kann. Der Rezipient befindet sich an der Seite der Anlage und kann bei Bedarf auf der Frontseite der Anlage angebracht werden, so dass der Rezipient, die Steuerung innen und der Rest der Anlage außerhalb des Reinraums bleiben. Auf dem Steuerungspanel sind folgende Geräte angeordnet: Vakuummessanzeige, Gasflusskontroller, zwei HF-Generatoren, Temperaturmesssystem und Schalter zur Steuerung des Pumpstands und des Öffnens bzw. Schließens des Rezipienten Absenkung durch des Probenhalters. Der Pumpstand ist im Gehäuse der Anlage untergebracht, so dass die Anlage sehr kompakt bleibt und zur Inbetriebnahme nur Strom-, Wasser- und Gasanschlüsse benötigt.

Um Proben in den Rezipienten einzubringen, wird der ganze Probenhalter, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, hinuntergefahren. Nachdem der Probenhalter wieder hochgefahren wurde, kann der Vakuumpumpstand eingeschaltet werden, und der Rezipient wird abgepumpt. Die Einschaltung des Pumpstands erfolgt automatisch, sobald der Probenhalter die oberste Position erreicht und der Rezipient geschlossen wird. Wenn der Rezipient offen ist oder der Pump-

stand ausgeschaltet ist, werden alle Gase durch ein zusätzliches Ventil geschlossen. Dies verhindert eine mögliche Ausströmung der Gase, wenn die Anlage nicht in Betrieb ist. Das Absperrventil wird wieder geöffnet, wenn der Rezipient geschlossen ist und ein Vakuum von mindestens 100 mbar erreicht wird. Diese Maßnahme ist bei der Prozessdurchführung mit giftigen und explosiven Gasen notwendig.

5.1.1 Vakuumsystem

Zur Erzeugung des Vakuums wurde der Pumpstand „RUTA WAU 251“ der Firma LEYBOLD-VAKUUM GmbH verwendet. Dieser Pumpstand erzeugt mit einer Saugleistung von ca. 210 m³/h einen Endpartialdruck $< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar ohne und $< 8 \cdot 10^{-4}$ mbar mit Gasballast. Ein Gasballast ist nötig, wenn die Plasmaprozesse mit giftigen oder explosiven Gasen durchgeführt werden. Dies wird mit einem „Wächter“ kontrolliert. Bei Spülgasmangel werden die Absperrventile mit gefährlichen Gasen geschlossen. Allerdings ist es weiterhin möglich, die Anlage mit Edelgasen zu betreiben.

Der Rezipient ist durch einen DN 63 ISO-K Flansch mit dem Pumpstand verbunden. Dank hoher Saugleistung der Pumpen und des relativ großen Vakuumflansches für diesen Rezipienten ist es möglich, ein Vakuum von 10^{-3} mbar in weniger als 2 min zu erreichen. Das Vakuumsystem erlaubt die Durchführung von Plasmaprozessen mit einem hohen Gasfluss (einigen hundert sccm¹) bei einem Druck von ~ 0.1 mbar.

5.1.2 HF-Versorgung

Zur Plasmaerzeugung werden HF-Generatoren „CESAR 1310“ der Firma DRESSLER Hochfrequenztechnik GmbH verwendet. Die Ausgangsleistung von bis zu 1 kW wird über ein automatisches Abstimmnetzwerk (Match-Box) jeweils für die Quelle und den Probenhalter in den Plasmareaktor eingespeist. Die beiden Generatoren werden durch ein für diesen Zweck vorgesehenes Interface synchronisiert.

Die Dressler-Generatoren haben unterschiedliche Leistungskontrollmodi: i) forward (vorwärts) HF-Leistung; ii) real (resultierende Leistung: Vorwärts-Leistung minus reflektierte Leistung)

1. sccm ist die Abkürzung für die englische Bezeichnung „standard cubic centimeter per minute“.

HF-Leistung; iii) DC-Bias. Im Verlauf aller Versuche wurde der erste Modus mit Vorwärts-HF-Leistung benutzt. Dieser Modus erlaubt eine direkte Kontrolle sowohl der Vorwärts- als auch der reflektierten Leistung sowie der Bias-Spannung. Generatoren dieses Typs haben weiterhin einen internen Pulsmodus mit programmierbarer *Pulsfrequenz* (f) und programmierbarem *Tastverhältnis*¹. Die Verwendung gepulster HF-Leistung bei den Abscheidungsprozessen wird in Kapitel VII an konkreten Beispielen erläutert.

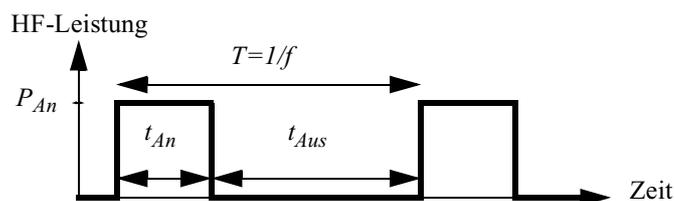
5.1.3 Gasversorgung

Bei der Durchführung von PECVD-Prozessen ist es sehr wichtig, den benötigten Gasfluss und Druck beizubehalten. Der Gasflusskontroller Typ 647B der Firma MKS Instrument GmbH ist ein Steuergerät für die komplexe Ansteuerung des Prozesses. Der Kontroller kann bis zu 8 Gasflussregler steuern. Weiterhin ist eine Druckregelung bei konstantem Gasflussverhältnis möglich. Dies erfolgt folgendermaßen: Zwischen dem Rezipienten und der Pumpe wird ein Schmetterlingventil eingebaut, welches die Saugleistung der Pumpe nach Bedarf verringern kann. Der tatsächliche Druck im Rezipienten wird mit dem Druckmessgerät „Baratron 152“ gemessen. Die Regelung des Drucks erfolgt über den Sollwert (der gewünschte Druck in der Vakuumkammer) und zwei Modi: OFF: Die automatische Druckregelung auf den Sollwert ist ausgeschaltet; AUTO: Die automatische Druckregelung auf den Sollwert ist eingeschaltet. Der tatsächliche Druck im Rezipienten und der eingestellte Sollwert werden ständig verglichen, und dementsprechend wird die Pumpensaugleistung mittels des Schmetterlingventils verringert oder vergrößert.

In dieser Arbeit wurden folgende Gasflussregler mit maximalen Gasflüssen in sccm benutzt: 50 oder 200 sccm für CH_4 und C_2H_2 ; 1000 sccm für He und Ar; 500 sccm für H_2 und 200 sccm für O_2 . Alle Gasflussregler wurden mit Stickstoff kalibriert. Umrechnungen auf andere Gasarten sind definiert und im Gasflusskontroller vorgegeben. Mit dem 647B Gasflusskontroller ist

1. Das Tastverhältnis ist das folgende Verhältnis zwischen den Zeiten in An- und Ausphase:

$$\text{Tastverhältnis} = \frac{t_{An}}{t_{An} + t_{Aus}}. \text{ Das Tastverhältnis wird in der Regel in \% angegeben.}$$



es möglich, beliebige Gasmische zu definieren. Dies wurde für die Durchführung verschiedener Plasmaprozesse sowie für die Abscheidung oder Ätzung benutzt.

5.2 HCD-P Plasmaquelle

In Abschnitt 2.5 wurde das Funktionsprinzip eines Hohlkathoden Plasmajets erläutert. Die Möglichkeit der Kombination mehrerer Plasmajets wurde bei der Konstruktion einer neuartigen Hochfrequenz *HCD-P Plasmaquelle* ausgenutzt. Die HCD-P Plasmaquelle besteht aus 48 hexagonal angeordneten Plasmajets (siehe Abbildung 5.2) und hat einen äußeren Durchmesser



Abb. 5.2: HCD-P Plasmaquelle.

von 15.8 cm. Um einen langzeitstabilen Betrieb der aus Aluminium gefertigten Quelle bei HF-Leistungen von bis zu 1 kW zu gewährleisten, wird die HF-Kathode mit Wasser gekühlt. Die HCD-P Plasmaquelle wurde speziell für Remote-Plasmaprozesse entwickelt. Dazu ist neben dem Entladungsgasverteilungssystem noch ein Prozessgasverteilungssystem in die Quelle integriert. Das Prozessgasverteilungssystem besteht aus 24 Öffnungen, welche das Prozessgas jeweils zu zwei Jets liefern.

Eine wichtige Eigenschaft derartiger Quellen ist die homogene Gasströmung aus den Jets. Eine

höhere Gasausströmung aus einigen Einzel-Jets kann dazu führen, dass bei Zündung der Quelle nur diese Jets zünden und der Rest ungezündet bleibt. Ein geringerer Gasdurchfluss durch die Jets bei bestimmtem Druck könnte unter Umständen nicht für die Zündung einer Hohlkathodenentladung ausreichen. Um dies zu vermeiden, muss eine gleiche Gaszufuhr zu jedem Einzel-Jet gewährleistet sein. Dazu wurde ein neuartiges „fraktales“ Gasverteilungssystem entwickelt [35]. Die schematische Darstellung des „fraktalen“ Gasverteilungssystems ist in Abbildung 5.3 dar-

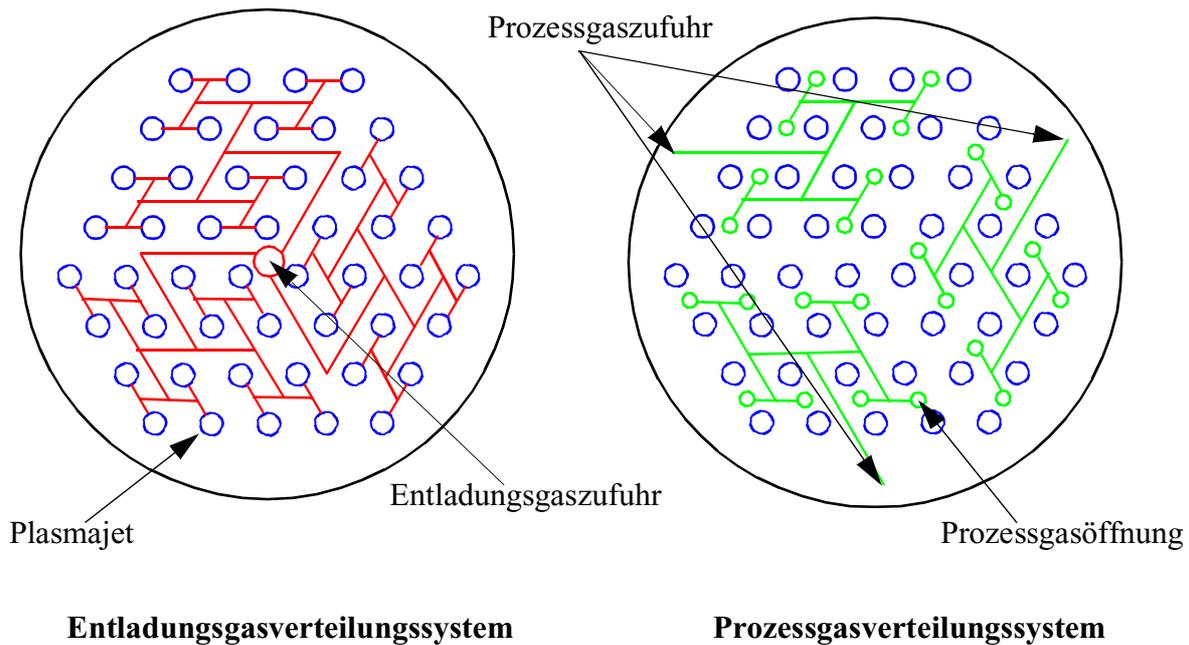


Abb. 5.3: HCD-P Plasmaquelle: „fraktale“ Gasverteilung.

gestellt. Dieses Gasverteilungssystem besteht aus zwei einzelnen Verteilungssystemen: Entladungsgas- und Prozessgasverteilungssystem. Wie man in Abbildung 5.3 sieht, besteht jedes Verteilungssystem aus drei Teilen, d.h. das Gas wird zuerst auf drei Leitungen verteilt und dann weiter zu den Jets geleitet. Der vom Gas zurückgelegte Weg vom Zufuhrpunkt bis zu jedem Einzeljet oder jeder Prozessgasöffnung ist gleich lang. Dies hat zur Folge, dass die gleiche Gasmenge die Öffnungen gleichzeitig erreicht, was das Zündverhalten der Quelle und Homogenität des Plasmas positiv beeinflusst.

5.2.1 Strömungssimulation der „fraktalen“ Gasverteilung

Gleiche Wege zwischen Gaszufuhr- und Austrittsöffnungen garantieren allerdings keine homogene Gasgeschwindigkeitsverteilung. Einige weitere Faktoren wie Geometrie oder Verwirbelung bei der Gasleitungstrennung spielen ebenfalls eine wichtige Rolle für die homogene Gasverteilung. Um alle möglichen Einflussfaktoren beim „fraktalen“ Gasverteilungssystem zu berücksichtigen, wurde eine numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics (CFD)) dieses Systems durchgeführt [160]. Das durch die Strömungssimulation optimierte Gasverteilungssystem versorgt mittels einer „fraktalen“ Geometrie (Abbildung 5.4) jeden einzel-

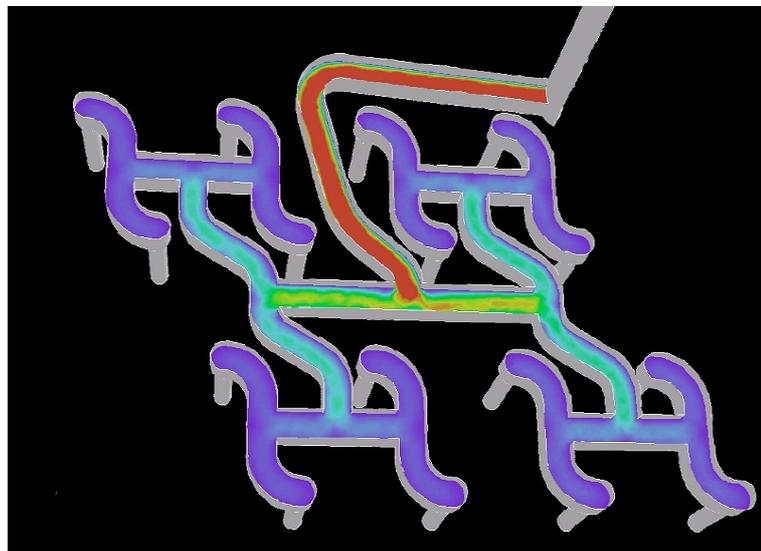


Abb. 5.4: Strömungssimulation der „fraktalen“ Geometrie des Gasverteilungssystems. Gleicher Farbverlauf entspricht gleicher Gasgeschwindigkeitsverteilung.

nen Plasmajet mit der gleichen Menge des Entladungsgases. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für ein gutes Zündverhalten der Quelle und für eine homogene Schichtabscheidung. Wie man in Abbildung 5.4 sieht (gleicher Farbverlauf), verteilt sich das Gas nach jeder Gasleitungstrennung gleich, was im Endeffekt zur gleichen Menge der Gaszufuhr für jeden Jet führt. Dies ist noch deutlicher in Abbildung 5.5 zu sehen. Dort ist die Gasgeschwindigkeitsverteilung am Ausgang der einzelnen Plasmajets dargestellt. Man sieht, dass jeder Jet die gleiche Gasgeschwindigkeit bei der Ausströmung aus der Quelle hat (gleicher Farbverlauf). Dies führt dazu, dass für jeden Jet der Plasmaquelle die Zündung unter gleichen Bedingungen erfolgt (siehe auch Abschnitt 2.5). Die Prozessgaszuführung erfolgt ebenfalls über ein „fraktales“ Gasver-

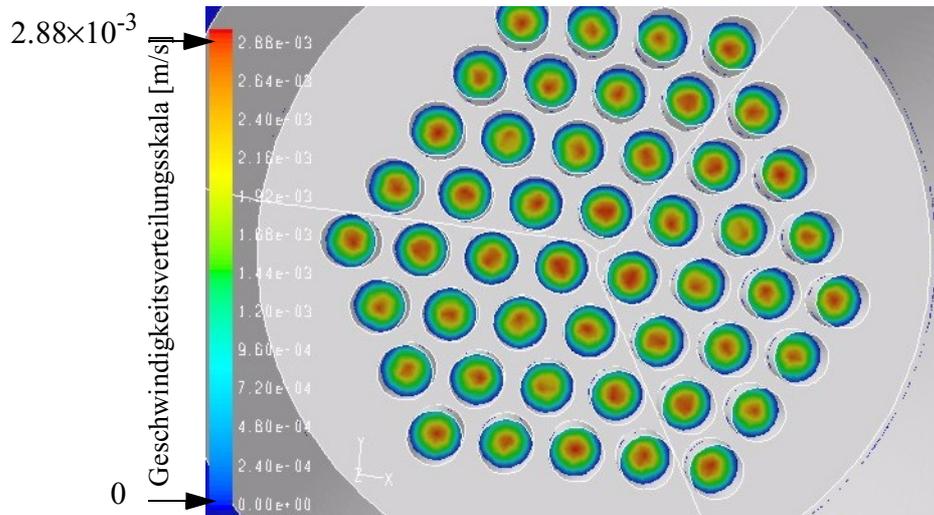


Abb. 5.5: Gasgeschwindigkeitsverteilung bei der Ausströmung aus der HCD-P Plasmaquelle.
Gleicher Farbverlauf entspricht gleicher Gasgeschwindigkeitsverteilung.

teilungssystem und gewährleistet so eine homogene Gaszufuhr in die Entladungszone, was eine wichtige Voraussetzung für eine homogene Schichtabscheidung ist.

5.2.2 Kontamination

Ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung einer Plasmaquelle für die Schichtabscheidung ist die Kontamination. Da die HCD-P Plasmaquelle komplett aus Aluminium gefertigt wurde, besteht die Möglichkeit, dass beim Betrieb dieser Quelle größere Mengen Al auf den Substraten abgeschieden werden.

Um die Al-Kontamination zu bestimmen, wurde folgender Versuch durchgeführt: Ein GaAs-Wafer wurde im Plasma 2 Stunden behandelt. Die HCD-P Quelle wurde bei 1 mbar mit dem Edelgasfluss 300 sccm und einer HF-Leistung von 400 W betrieben. Der Abstand zwischen der Quelle und dem Wafer betrug 6 cm. Als Edelgase wurden Ar und He ausgewählt. Bei der Auswahl dieser Gase wurden mehrere Abscheidungs- und Behandlungsprozesse berücksichtigt. So wird Ar meist für die Durchführung von Plasmareinigungsprozessen benutzt, und He wird oft für die DLC-Schichtabscheidung verwendet. Für jeden Versuch wurde ein neuer, unbehandelter

Wafer verwendet.

Nach einer zweistündigen Behandlungszeit wurden die Wafer mittels TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) analysiert. TOF-SIMS ermöglicht eine quantitative Analyse [161] der Al-Kontamination auf dem Substrat. Nach der Behandlung des GaAs-Wafers mit einer Oberflächenbedeckung von 10^{15} Atome/cm² in einem reinen Ar-Plasma wurden nur 0.2 % Al-Atome auf der Waferoberfläche detektiert. Allerdings nimmt der prozentuale Anteil von Al-Atomen auf der Waferoberfläche bei der Behandlung in reinem He-Plasma zu und liegt bei ungefähr 12 %. Eine Erklärung dafür könnte der Ablauf von zwei konkurrierenden Prozessen auf den Waferoberfläche sein: Al-Auftragung und -Sputtern. Der Probenhalter befindet sich auf Floating-Potential (~ 10 -20 V). Daher können Ar bzw. He Ionen die Waferoberfläche mit Energien von bis zu einigen 10 eV erreichen. Da Ar eine wesentlich höhere Masse hat, erreicht die Sputter-Ausbeute bei Ar-Ionen höhere Werte als bei He-Ionen (siehe TRIM-Rechnung, Abbildung 5.6). Also könnte bei der Waferbehandlung im Ar-Plasma mehr Aluminium von der

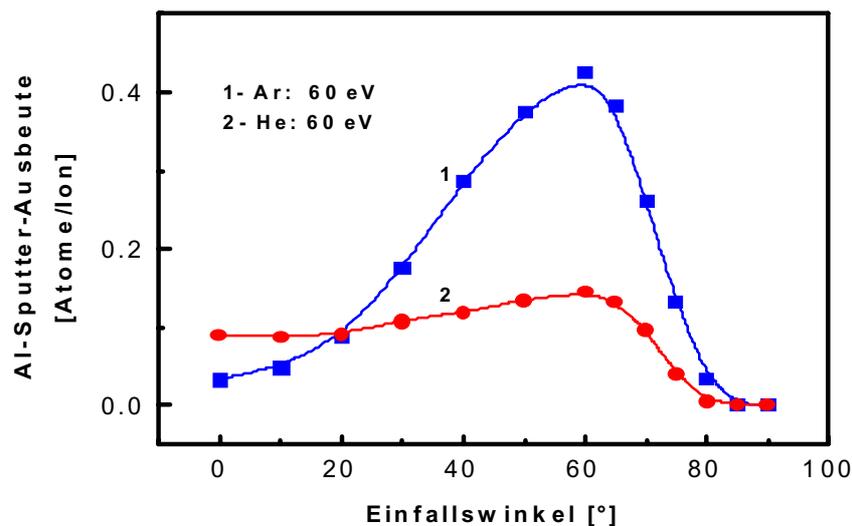


Abb. 5.6: Al-Sputter-Ausbeute für Ar und He bei Ionenenergien von 60 eV in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Waferoberfläche abgesputtert als aufgetragen werden. So bleibt die Waferoberfläche fast unverändert. Im Gegensatz dazu könnten im reinen He-Plasma Auftragsprozesse dominieren. Folglich wurde bei der SIMS-Untersuchung in reinem Ar-Plasma eine deutlich geringere Al-Kontamination als in reinem He-Plasma festgestellt. Die Kontamination durch andere Metalle wurde nicht nachgewiesen.

Obwohl die Al-Kontamination in reinem He-Plasma relativ hoch zu sein scheint, ist der Einbau von Al in eine aufwachsende DLC-Schicht gering. Das liegt zum einen an den kurzen Prozessdauern (wenige Minuten) und zum anderen evtl. an der Wechselwirkung von Al und Methan. So wurde bei den SIMS-Messungen kein Al in einer mittels He:CH₄-Plasma abgeschiedenen DLC-Schicht (Abscheidezeit 15 min) nachgewiesen.

5.3 Plasmareaktor

Eine derartige HCD-P Plasmaquelle bildet auch die Basis des *PlasCon HCD Plasmareaktors* für die DLC-Schichtabscheidung (siehe Abbildung 5.7). Die Reaktorkammer einschließlich der

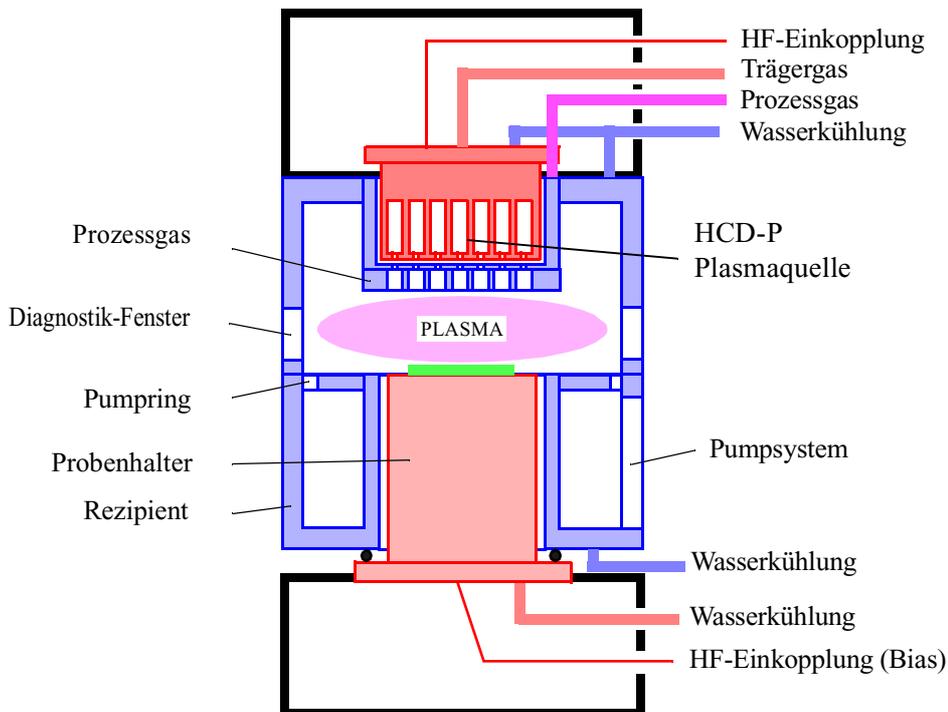


Abb. 5.7: PlasCon HCD Plasmareaktor auf der Basis der HCD-P Plasmaquelle.

HCD-P Plasmaquelle sowie der Probenhalter sind aus Aluminium hergestellt. Der im Durchmesser 12.5 cm große Probenhalter befindet sich auf einem verstellbaren Sockel, der zum Zweck des Substrathandlings herabgesenkt werden kann. Der Probenhalter sowie die Plasma-

quelle und der Rezipient sind wassergekühlt. Der Abstand zwischen der Plasmaquelle und dem Probenhalter beträgt 6 cm. Ein Pumping, welcher sich auf dem Niveau des Probenhalter befindet, ist so konstruiert, dass die gleiche Pumpensaugleistung am Probenhalter erreicht wird. Dies verspricht eine weitere Verbesserung der Symmetrie des Gasflusses. Auf dem Niveau zwischen Probenhalter und Plasmaquelle sind am Rezipienten fünf Diagnostikfenster angebracht (siehe Abbildung 5.1). Durch die Fenster erfolgen sowohl die Sonden- und Temperaturmessungen als auch die visuelle Beobachtung des Prozessverlaufs. Im Plasmareaktor können Substrate mit einem Durchmesser bis zu 5'' behandelt werden.

Für die DLC-Abscheidung ist die Optimierung der Ionenenergie von großer Bedeutung [162]. Daher wird der Probenhalter, der sich im unteren Teil des Reaktors befindet, mit einem separaten HF-Bias (Leistung bis zu 1000 W) beaufschlagt. Somit kontrolliert man (in erster Näherung) die Ionen- und Radikalkonzentration über die HF-Leistung der HCD-P Plasmaquelle, während die Ionenenergie unabhängig hiervon über den Bias des Probenhalters gesteuert wird. Die Abhängigkeit zwischen an dem Probenhalter angelegter HF-Leistung und dem sich einstellenden Bias des Probenhalters ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die negative Bias-Spannung nimmt

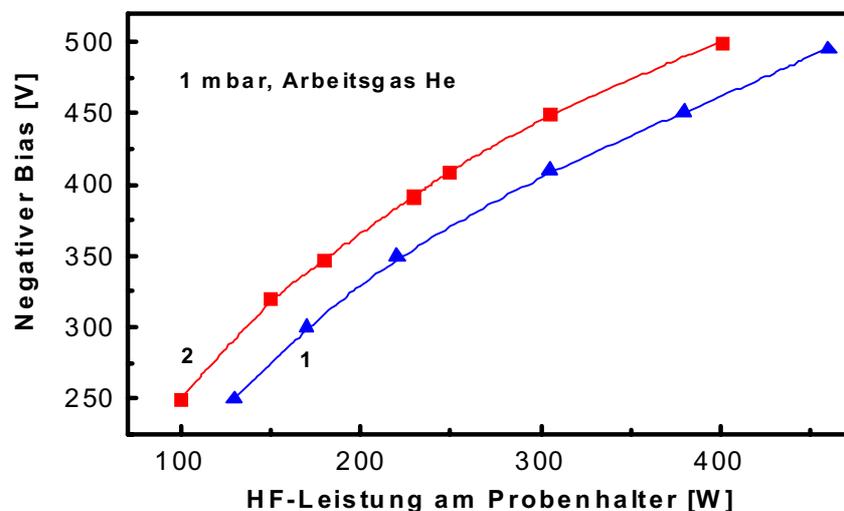


Abb. 5.8: Betrag der negativen Bias-Spannung in Abhängigkeit von der HF-Leistung am Probenhalter
 1: HCD-P Plasmaquelle aus, HF-Bias an
 2: HCD-P Plasmaquelle an (400 W), HF-Bias an.

mit zunehmender HF-Leistung ebenfalls zu. Kurve 1 zeigt die Abhängigkeit der Bias-Spannung von der Bias-Leistung bei Betrieb des PlasCon HCD Plasmareaktors mit ausgeschalteter Plas-

maquelle. Das Plasma wurde durch die an den Probenhalter angelegte HF-Leistung erzeugt. Bei der Kurve 2 handelt es sich um den Betrieb des Plasmareaktors mit eingeschalteter HCD-P Plasmaquelle (Leistung 400 W) und an den Probenhalter angelegte HF-Leistung. Wie man in Abbildung 5.8 sieht, führt das Einschalten der Plasmaquelle zusammen mit dem Probenhalter zur Erhöhung der negativen Bias-Spannung. Dies wurde bei der DLC-Schichtabscheidung ausgenutzt, um eine hohe Abscheiderate zu erreichen (siehe Kapitel VI). Allerdings gilt die dargestellte Abhängigkeit zwischen HF-Leistung am Probenhalter und negativer Bias-Spannung nur für die Geometrie des PlasCon HCD Plasmareaktors (siehe Abschnitt 2.3.2). Jede Veränderung der Reaktorgeometrie würde zur Veränderung des Kurvenverlaufs führen.

5.3.1 Radiale Plasmadichteverteilung im Plasmareaktor

Ein weiterer sehr wichtiger Parameter für die Charakterisierung eines Plasmareaktors ist die Plasmadichte. Die Bestimmung der Plasmadichte im Plasmareaktor sowohl bei angelegtem Bias als auch bei angeschalteter HCD-P Plasmaquelle und angelegtem Bias ist von großer Bedeutung für die Charakterisierung des Plasmareaktors. Für die Plasmadichtemessungen in Hochfrequenzplasmen hat sich die Doppel-Langmuirsonde bewährt (siehe Anhang A.1). In Abbildung 5.9 ist die radiale Plasmadichteverteilung im PlasCon HCD Plasmareaktor dargestellt.

Die Messungen wurden bei einem Druck von 1 mbar bei einem He- Gasfluss von 400 sccm mit einer HF-Leistung von 400 W bzw. 230 W an der HCD-P Plasmaquelle und dem Probenhalter durchgeführt. Die Plasmadichte wurde beim Betrieb des Plasmareaktors nur mit angelegtem Bias sowie bei Betrieb mit eingeschalteter HCD-P Plasmaquelle und angelegtem Bias gemessen. Wie man in Abb. 5.9 sieht, hat die Plasmadichte ein Maximum in der Mitte des Probenhalters und nimmt zum Rand hin ab. Die Messkurven 2 und 3 wurden mit dem Abstand von 1.7 cm zwischen der Doppelsonde und dem Probenhalter aufgenommen. Bei den Kurven 1 und 4 wurden die Messungen mit dem Abstand 4.5 cm über dem Probenhalter durchgeführt. Wenn nur die HF-Bias-Leistung an den Probenhalter angelegt wird, nimmt die Plasmadichte mit zunehmendem Abstand zwischen Probenhalter und Doppelsonde ab. So beträgt die Plasmadichte in der Mitte des Probenhalters $\sim 4.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei dem Abstand 4.5 cm und $\sim 6.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bei dem Abstand 1.7 cm zwischen Sonde und Probenhalter. Wenn aber die Plasmaquelle und der Probenhalter eingeschaltet sind, verändert sich das Verhalten der Plasmadichteverteilung im Plasmareaktor. Wie in Abbildung 5.9 gezeigt wurde, nimmt jetzt die Plasmadichte mit zunehmendem Abstand zwischen Probenhalter und Doppelsonde zu. Dies deutet definitiv dar-

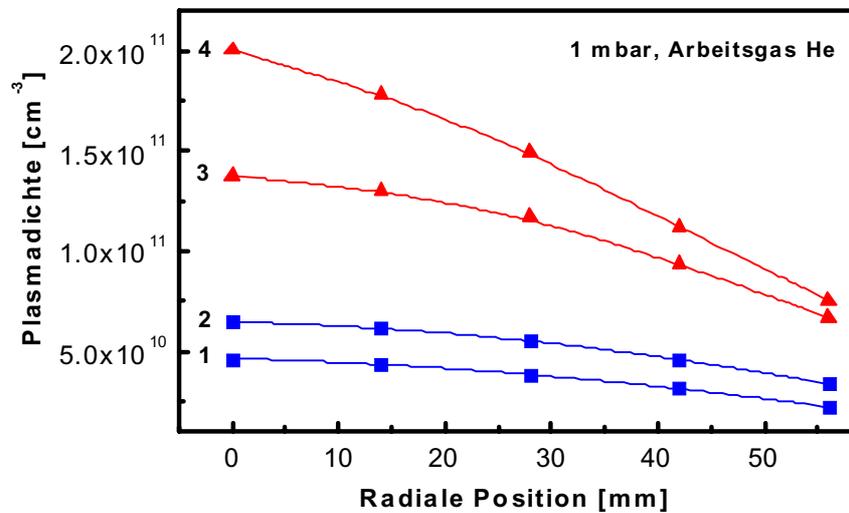


Abb. 5.9: Radiale Plasmadichteverteilung im PlasCon HCD Plasmareaktor:
 1 und 2: HCD-P Plasmaquelle aus, HF-Bias an (230 W),
 Abstand Probenhalter - Doppelsonde 4.5 cm (1) bzw. 1.7 cm (2);
 3 und 4: HCD-P Plasmaquelle an (400 W), HF-Bias an (230 W),
 Abstand Probenhalter - Doppelsonde 4.5 cm (4) bzw. 1.7 cm (3).

auf hin, dass die HCD-P Plasmaquelle einen großen Einfluss auf die gesamte Plasmadichteverteilung im PlasCon HCD Plasmareaktor hat. Bei der kleineren Entfernung der Doppelsonde vom Probenhalter erreicht die Plasmadichte jetzt $\sim 1.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Die maximale Plasmadichte von $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ wurde bei dem Abstand 4.5 cm vom Probenhalter gemessen.

Die hohen Werte der Plasmadichte und deren Verteilung im PlasCon HCD Plasmareaktor zeigen, dass dieser Reaktor für verschiedene Plasmaprozesse, auch für DLC-Schichtabscheidung, gut geeignet ist [35,163,164].

5.3.2 Beschichtungshomogenität

In Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass die HCD-P Plasmaquelle mittels Strömungssimulation optimiert wurde. An den Jetöffnungen wurde die gleiche Gasgeschwindigkeitsverteilung über die gesamte Quelle erreicht. Dies sollte sich positiv auf die Schichthomogenität auswirken. Allerdings zeigen die Plasmadichtemessungen in Abschnitt 5.3.1, dass die Plasmadichteverteilung

über den Probenhalter nicht homogen ist. Diese hat ihr Maximum in der Mitte des Probenhalters und nimmt zum Rand hin ab. Also sollten sich die Plasmadichteverteilung und die Gasgeschwindigkeitsverteilung unterschiedlich auf die Homogenität der Beschichtung auswirken.

Um dies zu untersuchen, wurden folgende Versuche durchgeführt: Ein 5'' Si-Wafer wurde mit einer DLC-Schicht im PlasCon HCD Plasmareaktor beschichtet und danach wurde die Schichtdicke mittels Profilvermessung und Ellipsometrie vermessen. Die DLC-Schicht wurde bei 0.9 mbar Druck, mit 400 sccm He-Gasfluss und 100 sccm CH₄ Gasfluss bei einer HF-Leistung von 400 W der HCD-P Plasmaquelle und von 10 W auf dem Probenhalter abgeschieden. Um unerwünschte Ätzprozesse während der Schichtabscheidung zu vermeiden, wurde die Bias-Leistung absichtlich so niedrig gewählt.

In Abbildung 5.10 ist die Schichtdickenverteilung über einen 5'' Si-Wafer dargestellt. Die ab-

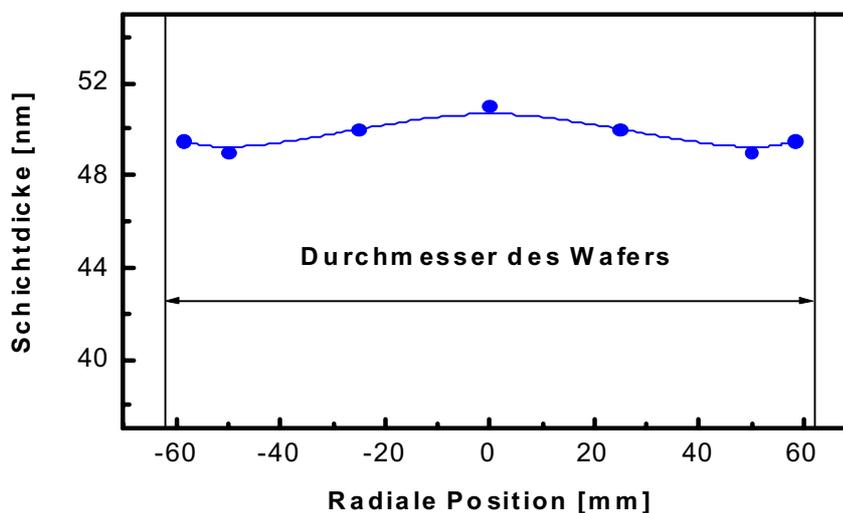


Abb. 5.10: Radiale DLC-Schichtdickenverteilung oberhalb eines 5'' Si-Wafers. PlasCon HCD Plasmareaktor in nichtoptimierter Ausführung.

geschiedene Schicht ist relativ homogen. In der Mitte des Wafers ist die Schichtdicke etwas höher und nimmt zum Rand ab. Dies korreliert gut mit der Plasmadichteverteilung. Bei den höheren Plasmadichten ist die Ionen- und Radikalenbildung im Plasma höher. Folglich ist die Abscheiderate in der Wafermitte höher als am Rand des Wafers. Andererseits ist die kleine Schichtdickenerhöhung am Rand des Wafers auf solche Art und Weise nicht zu erklären.

5.3.3 Optimierung des Plasmareaktors

Um einen Beschichtungsprozess genauer verstehen zu können, wurde eine Strömungssimulation des gesamten PlasCon HCD Plasmareaktors durchgeführt [160]. Für die Simulation wurden die gleichen Werte für Druck und Gasfluss genommen wie für den Beschichtungsversuch im Abschnitt 5.3.2. Der Druck betrug 0.9 mbar und der He-Gasfluss 400 sccm. Der Simulationvorgang wurde nur für ein primäres Entladungsgas durchgeführt. Da das Prozessgasverteilsystem praktisch genau so aussieht wie das Verteilungssystem des Primärgases, kann eine identische Gasgeschwindigkeitsverteilung der beiden Gase angenommen werden.

Das Simulationsergebnis ist in Abbildung 5.11a zu sehen. Die Gasgeschwindigkeit am Rand

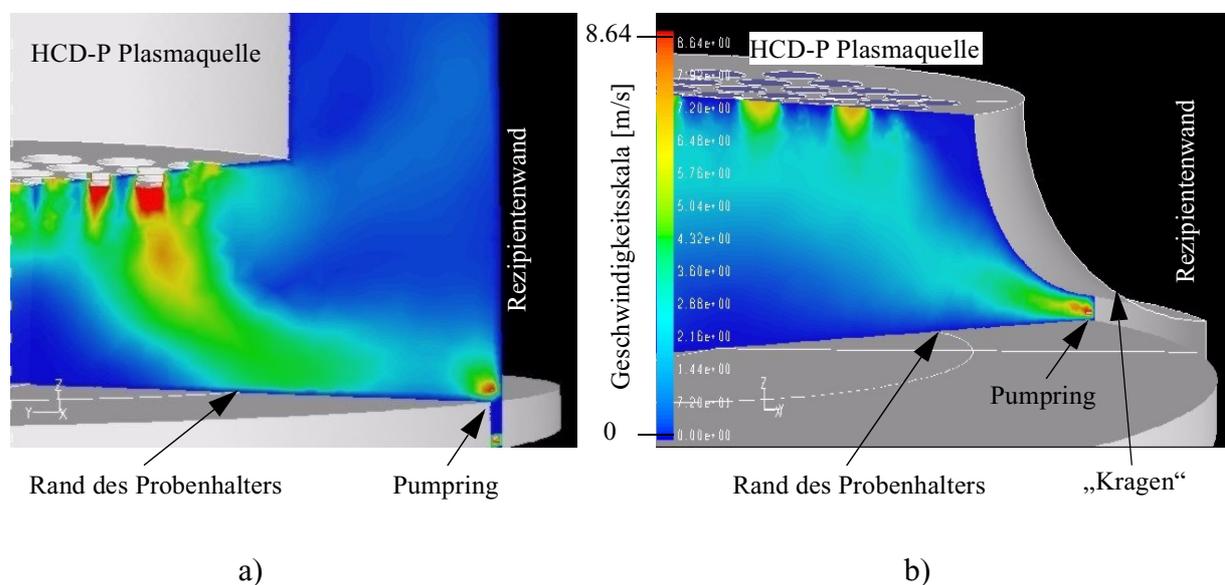


Abb. 5.11: Ergebnisse der Strömungssimulation des PlasCon HCD Plasmareaktors
a) nichtoptimierter und b) optimierter Reaktorausführung.
Gleicher Farbverlauf entspricht gleicher Gasgeschwindigkeitsverteilung.

des Wafers ist wesentlich höher als über dem Rest des Wafers (unterschiedlicher Farbverlauf). Dies entsteht durch die Verwirbelung im Bereich zwischen Plasmaquelle und Rezipientenwand. Höhere Gasgeschwindigkeiten am Rand des Wafers bedeuten, dass die Prozessgaszufuhr am Rand des Wafers größer wird, was in Folge zur Erhöhung der Abscheiderate am Rand des

Wafers führen kann.

Um Verwirbelung zwischen Plasmaquelle und Rezipientenwand zu vermeiden, wurde eine neue Konstruktion des Plasmareaktors entworfen. Der Hohlraum zwischen Quelle und Rezipientenwand wurde durch einen konusförmige „Kragen“ abgedeckt. Dies soll die Verwirbelung vermeiden und die homogene Gasgeschwindigkeitsverteilung über den Probenhalter gewährleisten. Das zugehörige Simulationsergebnis ist in Abbildung 5.11b dargestellt. In diesem Fall unterscheidet sich die Geschwindigkeitsverteilung deutlich von der im nicht optimierten Plasmareaktor. Die Verwirbelung im Bereich zwischen Quelle und Rezipientenwand wird durch den angebrachten „Kragen“ verhindert. Das führt zur homogenen Gasgeschwindigkeitsverteilung über den gesamten Probenhalter.

Indirekt wurde dies durch einen weiteren Beschichtungsversuch bestätigt (siehe Abbildung 5.12). Die abgeschiedene DLC-Schicht hat nun ihre maximale Dicke in der Mitte

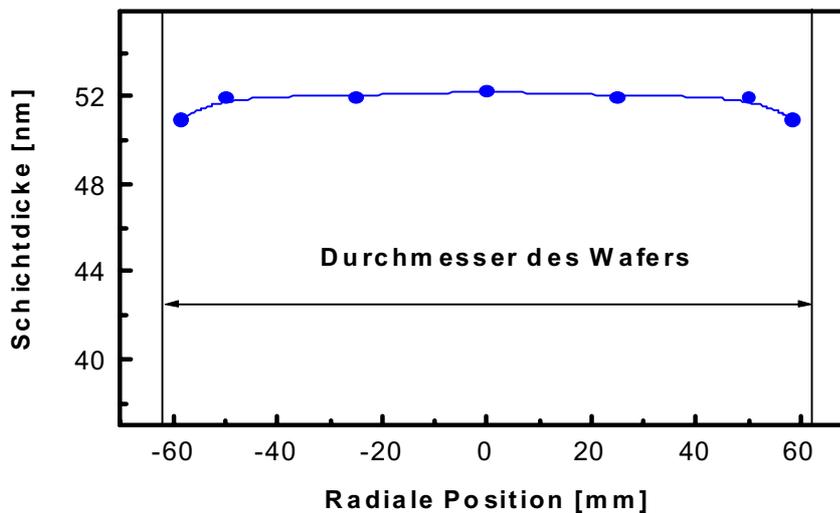


Abb. 5.12: Radiale DLC-Schichtdickenverteilung oberhalb eines 5'' Si-Wafers. PlasCon HCD Plasmareaktor in optimierter Ausführung.

des Wafers, korrelierend mit der höheren Plasmadichte im Zentrum. Ganz am Rand nimmt die Schichtdicke etwas ab. Trotz wesentlich komplexerer Verhältnisse zwischen der Plasmadichteverteilung, der Gasgeschwindigkeitsverteilung und der Beschichtungshomogenität kann man sagen, dass durch die Optimierung des PlasCon HCD Plasmareaktors und des Gasverteilungssystems der HCD-P Plasmaquelle die Schichthomogenität verbessert wurde. Die Homogenität

der im optimierten PlasCon HCD Plasmareaktor abgeschiedenen DLC-Schichten beträgt längs eines 5'' Wafers $\pm 3.5\%$, was für einen stationären Beschichtungsvorgang sehr hoch ist.

Kapitel VI

DLC-Schichten: Abscheidung und Charakterisierung

In diesem Kapitel wird der DLC-Schichtabscheidungsprozess detailliert beschrieben. Es wird untersucht, welche Auswirkung die Depositionsparameter auf die Schichteigenschaften haben und welche Parameter bei der Abscheidung diamantähnlicher Schichten eine entscheidende Rolle spielen. Weiterhin werden die abgeschiedenen Schichten mittels Ellipsometrie, Mikrohärtmessungen, Raman und FTIR Spektroskopie charakterisiert.

6.1 Substratvorbereitung

Als Substrate wurden für DLC-Schichtuntersuchungen hauptsächlich fertig polierte Si-Wafer der Firma Wacker Chemie für die Mikroelektronikfertigung verwendet. Als weitere Substrate wurden Quarz, Ge, Al, Edelstahl, Polycarbonat, Silikonkautschuk u.a. in Anspruch genommen.

Der Einsatz der Hartstoffbeschichtung als Schutzschicht auf unterschiedlichen Substraten erfordert eine hohe Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat. Aus diesem Grund ist die Adhäsion von besonderer Bedeutung bei der Abscheidung dünner Schichten.

Um eine gute Adhäsion zu erreichen, müssen alle Substrate vor der Beschichtung gründlich gereinigt werden. Dafür wurden die Substrate zuerst 5 min in Aceton (Reinheit 98.9 %) und danach 5 min in Isopropanol (Reinheit 99.8 %) in einem Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die Substrate in destilliertem Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff abgetrocknet. Dieser Reinigungsvorgang sollte die Proben von möglichen organischen Verunreinigungen befreien.

Trotzdem verspricht dieser Reinigungsvorgang allein nicht unbedingt eine gute Adhäsion. Wegen des Kontakts mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff kann die Substratoberfläche oxidieren, was einen negativen Einfluss auf die Adhäsion hat. Um die Substrate von der Oxidschicht zu befreien, wurde vor Beginn des Abscheidungsprozesses ein Plasmareinigungsprozess durchgeführt. Während dieses Prozesses werden die Proben von der Oxidschicht befreit. Somit werden freie Bindungen auf deren Oberfläche geschaffen, weswegen der Plasmareinigungsprozess oft Plasmaaktivierungsprozess genannt wird. Es wurde experimentell festgestellt, dass folgende Parameter einen effektiven Reinigungsvorgang erlauben: Als Arbeitsgase wurden Wasserstoff (Reinheit 99.999 %) und Argon (Reinheit 99.999 %) im Verhältnis 1:1 bei einem gesamten Gasdurchfluss von 400 sccm verwendet. Der Prozessdruck wurde für den Reinigungsvorgang auf 0.2 mbar gesetzt. Die HCD-P Plasmaquelle und der Probenhalter wurden mit einer HF-Leistung von 400 W und 250 W gespeist. So wurden die Proben im Plasma mindestens 5 Minuten gereinigt, und erst danach wurde der Beschichtungsvorgang durchgeführt.

6.2 Remote-Prozess zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten

Für die DLC-Schichtabscheidung wurde in dieser Arbeit ein Remote-Plasmaprozess benutzt. Alle Beschichtungsversuche wurden im PlasCon HCD Plasmareaktor durchgeführt.

Als Trägergas für die Abscheidungsprozesse wurde Argon oder Helium ausgewählt. Für die meisten der durchgeführten Versuche erwies sich He als besser geeignetes Primärgas zur DLC-Schichtabscheidung (siehe Abschnitt 6.2.1). Die mit He abgeschiedenen Schichten hatten niedrigeren Stress und eine bessere Adhäsion. Dies wurde durch einfache Vergleichsversuche festgestellt. Zwei gleiche Si-Wafer wurden bei ansonsten identischen Beschichtungsparametern mit Ar bzw. He als Trägergasen beschichtet. Die DLC-Schicht, welche mit He als Trägergas abgeschieden wurde, haftete gut. Im Gegensatz dazu platzte die mit Ar als Trägergas aufgebraachte Schicht schon während des Beschichtungsvorgangs ab. Aus diesem Grunde wurden weitere Beschichtungen überwiegend mit He als Trägergas durchgeführt.

Das Trägergas strömt direkt durch die HCD-P Plasmaquelle. Das Zündverhalten der Quelle hängt stark vom Trägergasdurchfluss ab. Es wurde experimentell festgestellt, dass die Zündung der HCD-P Plasmaquelle am besten bei einer Trägergasflussrate von 400 sccm erfolgt. Daher wurde diese Trägergasflussrate für alle Beschichtungsversuche festgelegt.

Ein weiterer Parameter, welcher bei der Zündung der Plasmaquelle eine große Rolle spielt, ist

die HF-Leistung, mit welcher die Quelle gespeist wird. Bei der Durchführung mehrerer Zündversuche hat sich herausgestellt, dass sich die HCD-P Plasmaquelle bei der HF-Leistung von 400 W am besten zünden lässt. So wurde ein weiterer für die Beschichtungsversuche wichtiger Parameter festgelegt. Das optimale Zündverhalten der HCD-P Plasmaquelle bei 400 sccm Trägergasfluss und 400 W HF-Leistung wurde experimentell ermittelt und bezieht sich nur auf den PlasCon HCD Plasmareaktor. Das Zündverhalten der HCD-P Plasmaquelle in einer anderen Rezipientengeometrie könnte sich ändern, und dementsprechend ändert sich die optimale Zündleistung und der Gasfluss.

Das Reaktivgas Methan oder Acetylen wird durch den Prozessgasverteiler in den Plasmareaktor geleitet. Das Prozessgas strömt zwischen den Plasmajets der HCD-P Plasmaquelle aus. Der Plasmajet kann außerhalb der Hohlkathodenentladung, auch in einer relativ großen Entfernung (~ 10 cm) vom Extraktionsloch, die Dissoziation von molekularen Gasen, in unserem Fall Methan oder Acetylen, bewirken. Die Prozessgasmoleküle werden aufgrund der Zusammenstöße mit angeregten Atomen des Trägergases bevorzugt angeregt und ionisiert. Die Kohlenstoffionen werden durch den angelegten Bias zum Substrat beschleunigt. Dort bildet sich eine diamantähnliche Schicht.

Ein sehr wichtiger Parameter, auf welchen bei DLC-Abscheidungsprozessen geachtet werden muss, ist die Abscheiderate. Die Abscheiderate entscheidet darüber, ob ein entwickelter Prozess überhaupt wirtschaftlich ist, d.h. ob sich die Qualitätsvorteile eines DLC-beschichteten Produkts nicht durch die wesentlich höheren Herstellungskosten wieder relativieren. Um die Auswirkung der Plasmaquelle auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurden mehrere Beschichtungsversuche bei ausgeschalteter HCD-P Quelle nur mit angelegtem Bias durchgeführt. Die Brechungsindexwerte von DLC-Schichten, welche mit angeschalteter und ausgeschalteter Plasmaquelle abgeschieden wurden, blieben fast identisch. Allerdings wird in Abschnitt 6.2.4 gezeigt, dass das *Einschalten* der Quelle während des Beschichtungsvorgangs zu einer deutlichen *Erhöhung der Abscheiderate* und zur *Senkung des Wasserstoffgehaltes* in der Schicht (Abschnitt 6.2.5) führt. Also wurden weiterhin alle Beschichtungsversuche mit eingeschalteter HCD-P Plasmaquelle durchgeführt. In der Tabelle 6.1 sind die Parameter zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten zusammengefasst.

6.2.1 Plasmakinetik

Die Energieübertragung vom He- (Ar) Plasma auf die Methan- oder Acetylenmoleküle ist über mehrere Stöße möglich (siehe Tabelle 2.1). Hier ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Bin-

Prozessdruck	0.1-2 mbar
Trägergasfluss	400 sccm
Methan-Gasfluss	6-150 sccm
Acetylen-Gasfluss	15-100 sccm
HF-Leistung an der HCD-P Plasmaquelle	400 W
Negative Bias-Spannung am Probenhalter	15-500 V (10-600 W HF)

Tabelle 6.1: Abscheidungsparameter bei der DLC-Schichtabscheidung im PlasCon HCD Plasmareaktor (cw Betrieb).

dungsenergien für verschiedene C-C und C-H Bindungen in Methan- und Acetylenmolekülen zwischen 2 eV und 25 eV liegen [78,165]. So können also bereits bei Teilchenenergien um 2 eV Bindungen aufgebrochen werden und Radikale entstehen. Weiterhin sind weitere Reaktionen möglich, die ebenfalls nur geringe Aktivierungsenergien erfordern. Insgesamt erfolgen während der Schichtabscheidung im Plasma zahlreiche Reaktions- und Ionisationsprozesse (siehe Tabelle 6.2) [166,167].

Bei der Schichtabscheidung ohne HF-Bias liegt der Probenhalter auf Floating-Potential. Daher ist die Energie der auf den Probenhalter auftreffenden Ionen zu gering, um Bindungen mit sp^3 -Hybridisierung zu bilden [162]. Dies führt dazu, dass die Kohlenwasserstoff-Ionen und Radikale durch Volumen- und überwiegend Oberflächenrekombination Polymerketten bilden. Als Folge wird eine Polymerschicht abgeschieden. Insbesondere ist dies bei der Abscheidung aus einem Acetylenplasma zu beobachten [168]. Aus diesem Grund wurden alle Schichten mit angelegtem HF-Bias abgeschieden.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, welches Entladungsgas für die Plasmaerzeugung benutzt wird. Zur Erzeugung von CH_4^+ - bzw. CH_3^+ -Ionen aus CH_4 -Molekülen wird eine Ionisierungsenergie von 12.6 eV bzw. 14.3 eV benötigt [49,46]. Die Ionisierungsenergien von Ar bzw. He liegen bei 15.8 eV und 24.6 eV, also ausreichend hoch, um Methanmoleküle über Ladungsaustauschstöße zu ionisieren. Auf Grund kleinerer Ionisierungsenergie kann Ar leichter ionisiert werden und könnte als Entladungsgas besser für die Schichtabscheidung geeignet sein. Dies gilt aber nur für den Fall, dass im Plasma keine Penning-Ionisation stattfindet. Allerdings muss nach [49] die Penning-Ionisation in einem He-Methanplasma berücksichtigt werden. Metastabiles

Kollisionsprozesse im He:CH ₄ bzw. Ar:CH ₄ Plasma	Kollisionsprozesse im He:C ₂ H ₂ bzw. Ar:C ₂ H ₂ Plasma
Ar → Ar ⁺ + e He → He ⁺ + e	Ar → Ar ⁺ + e He → He ⁺ + e
e + Ar → Ar [*] + e [169] e + He → He [*] + e	e + Ar → Ar [*] + e [169] e + He → He [*] + e
e + CH ₄ → CH ₃ + H + e [166]	e + C ₂ H ₂ → C ₂ H + H + e [130]
e + CH ₄ → CH ₂ + H ₂ + e [166]	e + C ₂ H ₂ → CH + CH + e [130]
e + CH ₄ → CH + H + H ₂ + e [166]	e + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ + e [130]
e + CH ₄ → CH ₄ ⁺ + 2e [166]	e + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ ⁺ + 2e [*]
e + CH ₄ → CH ₃ ⁺ + H + 2e [166]	e + C ₂ H ₂ → C ₂ H ⁺ + H + 2e [*]
CH ₃ ⁺ + CH ₄ → C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂ [166]	e + H ₂ → H + H + e [166]
e + H ₂ → H + H + e [166]	Ar ⁺ + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ ⁺ + Ar [167] He ⁺ + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ ⁺ + He
Ar ⁺ + CH ₄ → CH ₄ ⁺ + Ar [*] He ⁺ + CH ₄ → CH ₄ ⁺ + He	Ar ⁺ + C ₂ H ₂ → C ₂ H ⁺ + H + Ar [*] He ⁺ + C ₂ H ₂ → C ₂ H ⁺ + H + He
Ar ⁺ + CH ₄ → CH ₃ ⁺ + H + Ar [*] He ⁺ + CH ₄ → CH ₃ ⁺ + H + He	He [*] + C ₂ H ₂ → C ₂ H ₂ ⁺ + He + e [*]
He [*] + CH ₄ → CH ₄ ⁺ + He + e [49]	He [*] + C ₂ H ₂ → C ₂ H ⁺ + H + He + 2e [*]
He [*] + CH ₄ → CH ₃ ⁺ + H + He + 2e [49]	

Tabelle 6.2: Wichtige Kollisionsprozesse in Methan- und Acetylenplasmen.

[*]- Ein möglicher Kollisionsprozess, welcher analog zu [49,130,166,167,169] im Methan- bzw. Acetylenplasma vorkommen kann.

He^{*} (2³S) mit einer Anregungsenergie von 19.8 eV [49,169] hat eine theoretische (ohne Stöße) Lebensdauer von 6 · 10⁵ s. Im Vergleich dazu weist metastabiles Ar^{*} (4³P₂) mit einer Anregungsenergie von 11.55 eV eine wesentlich kürzere Lebensdauer von >1.3 s auf [169]. Also dürfte metastabiles He^{*} eine entscheidend wichtige Rolle bei der Erzeugung von CH₄⁺- bzw.

CH_3^+ -Ionen in einem He-Methanplasma spielen. Im Ar-Methanplasma hat metastabiles Ar^* wegen nicht ausreichender Anregungsenergie und der kürzeren Lebensdauer [169] einen unbedeutenden Einfluss auf die Plasmakinetik. Möglicherweise führt die zusätzliche Penning-Ionisation durch metastabiles He^* im He-Methanplasma im Endeffekt zu höherer Prozessgasdissoziation und kann dadurch die Schichteigenschaften positiv beeinflussen.

Im Plasma wird das *Methanmolekül* in CH_3 (CH_x)-Radikale und atomaren Wasserstoff gespalten [170]. Insbesondere CH_3 -Radikale sind sehr stabil [171,172]. Bei Absetzung eines CH_3 -Radikals an der Schichtoberfläche werden die existierenden freien Bindungen neutralisiert. Das heißt, dass an der Oberfläche keine weiteren freien Bindungen entstehen. In dieser Situation spielt atomarer Wasserstoff eine entscheidende Rolle und sorgt dafür, dass an der Schichtoberfläche weitere freie Bindungen geschaffen werden [171,172] (siehe Abb. 6.1a). Also wird in der

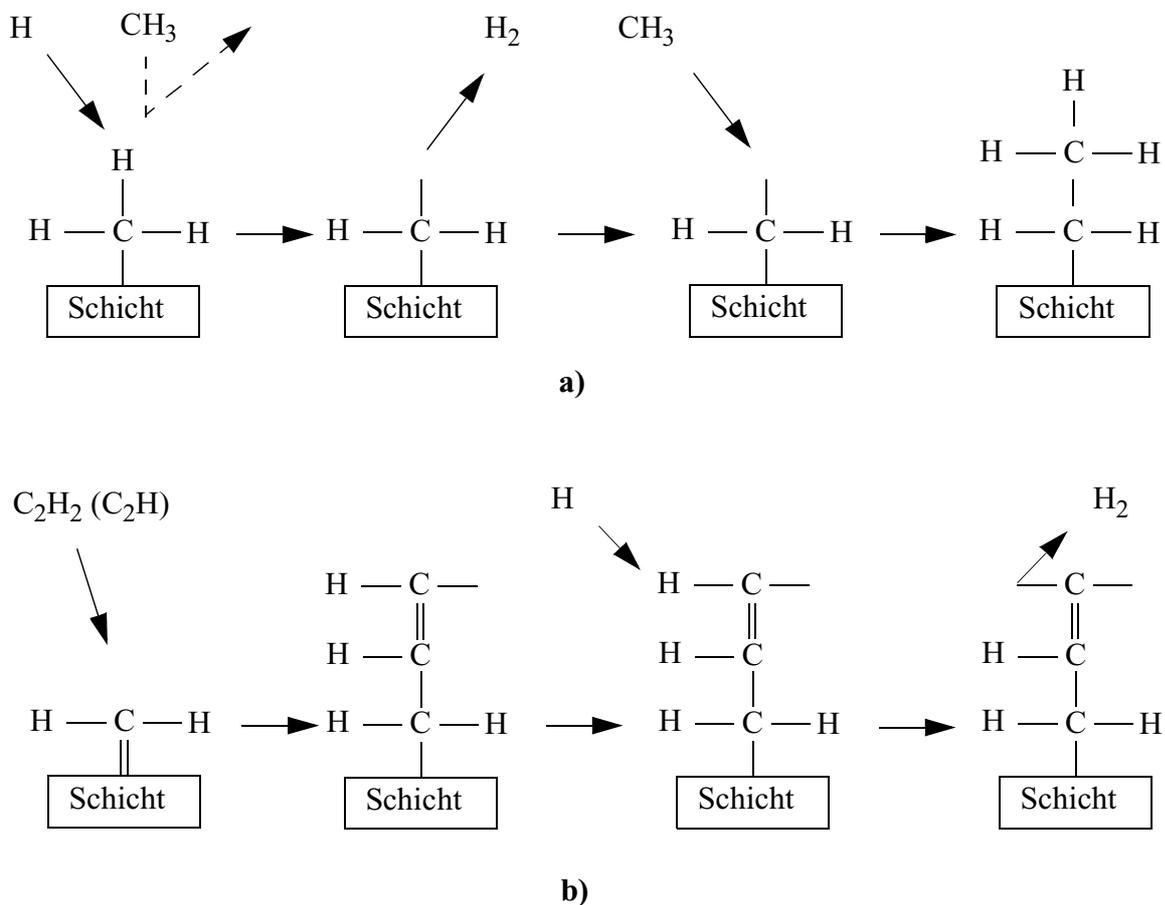


Abb. 6.1: Bildung von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff während der DLC-Schichtabscheidung in a) Methan- bzw. b) Acetylenplasma.

Schicht eine große Menge von Wasserstoffatomen eingebaut.

Die Dreierbindungen in *Acetylenmolekülen* sind leicht aufzubrechen [130]. So werden in Acetylenplasma hauptsächlich C_2H_2 (C_2H)-Radikale und relativ wenig atomarer Wasserstoff entstehen [173]. Der atomare Wasserstoff spielt jetzt nicht so eine große Rolle wie bei der Methanabscheidung. Die Zweier- und Dreierbindungen in C_2H_2 -Radikalen sind im Vergleich zum CH_3 -Radikal leicht aufzubrechen. Dies bedeutet, dass atomarer Wasserstoff nicht unbedingt nötig für die Schichtabscheidung im Acetylenplasma ist. Freie Bindungen können jetzt durch das Aufbrechen von Zweier- bzw. Dreierbindungen erzeugt werden (siehe Abb. 6.1b). Daher werden im Vergleich zum Methanplasma deutlich mehr auf die Oberfläche treffende C_2H_2 (C_2H)-Radikale direkt in die Schicht eingebaut. Dies führt im Endeffekt zu höherer Wachstumsrate und zu niedrigerem Wasserstoffgehalt in der Schicht.

Weiterhin spielt der Bias während des Abscheidungsprozesses eine entscheidene Rolle. Durch die angelegte Bias-Spannung werden im Plasma vorhandene Kohlenstoff- und Edelgasionen zum Probenhalter beschleunigt. Der entscheidende Mechanismus, durch den Ionen zum Schichtwachstum beitragen und die Schichteigenschaften beeinflussen, ist das Eindringen des Ions in die Schicht, wobei das Ion elastischen und inelastischen Energieverlust erleidet und in die Schicht eingebaut wird. Der inelastische Energieverlust kommt durch die elektronische Wechselwirkung des energetischen Teilchens mit dem Festkörper zustande. Das Teilchen wird dadurch gleichförmig abgebremst, und die abgegebene Energie wird zum größten Teil in Wärme umgesetzt. Dieser Mechanismus führt zur Verlagerung von Atomen in der Schicht bis in eine Tiefe, die durch die Reichweite des Ions gegeben ist. Diese beträgt z.B. für Kohlenstoffionen mit einer Energie von 200 eV in einer C:H-Schicht ca. 1.2 nm [78]. Der maximale Energieübertrag beim Stoß zwischen zwei Teilchen mit den Massen M_1 und M_2 ist bestimmt durch den kinematischen Faktor $g_{kin} = 4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$. Kohlenstoffatome werden aufgrund des kinematischen Faktors viel effektiver von C^+ - als von H^+ - Ionen verlagert. Dies führt letztendlich zu einer verstärkten Ausdiffusion von in der Schicht gebildeten Wasserstoffmolekülen und damit zu einem niedrigen H/C- Verhältnis der Schicht, das mit einem höheren Brechungsindex, höheren sp^3 -Bindungsanteil und größerer Härte einhergeht. Ein weiterer wesentlicher Aspekt der ioneninduzierten Verlagerung ist die Bildung von freien Bindungen an der Oberfläche. Dies erhöht die Reaktionswahrscheinlichkeit für kohlenstofftragende Radikale und atomaren Wasserstoff [78,51].

Wie man sieht, spielt die Plasmachemie während der DLC-Schichtabscheidung eine wichtige Rolle. Um das Schichtwachstum gezielt zu steuern, müssen Kollisionsprozesse sowohl im Volumen als auch auf der Schichtoberfläche berücksichtigt werden. Geringe Veränderungen von Depositionsparametern können die Schichteigenschaften stark beeinflussen. Daher wurde die Abhängigkeit der DLC-Schichteigenschaften von Druck, Prozessgasfluss und Bias-Spannung

untersucht.

6.2.2 Druckabhängigkeit der Abscheiderate

Aus der Fachliteratur ist im allgemeinen bekannt, dass der Prozessdruck bei PECVD DLC-Abscheidung hohen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat [73,174]. Bei ansonsten gleichen Depositionsparametern nimmt die Abscheiderate mit zunehmendem Druck bis zu einem bestimmten Druck zu und bleibt danach im wesentlichen unverändert oder nimmt wieder ab. Um dies für den PlasCon HCD Plasmareaktor festzulegen, wurden folgende Versuche durchgeführt: Die DLC-Schichten wurden bei den Prozessdrücken von 0,5, 1 und 2 mbar abgeschieden. Die Versuche wurden mit Methan bei 100 sccm und Acetylen bei 60 sccm durchgeführt. Die negative Bias-Spannung wurde bei allen Beschichtungsvorgängen auf -350 V gesetzt. Bei der Auswertung von Ergebnissen wurde in erster Linie auf die Abscheiderate geachtet. Dies ist ein wichtiger Prozessparameter, der bestimmt, ob ein Beschichtungsprozess bei entsprechender Schichtqualität konkurrenzfähig ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Bei Me-

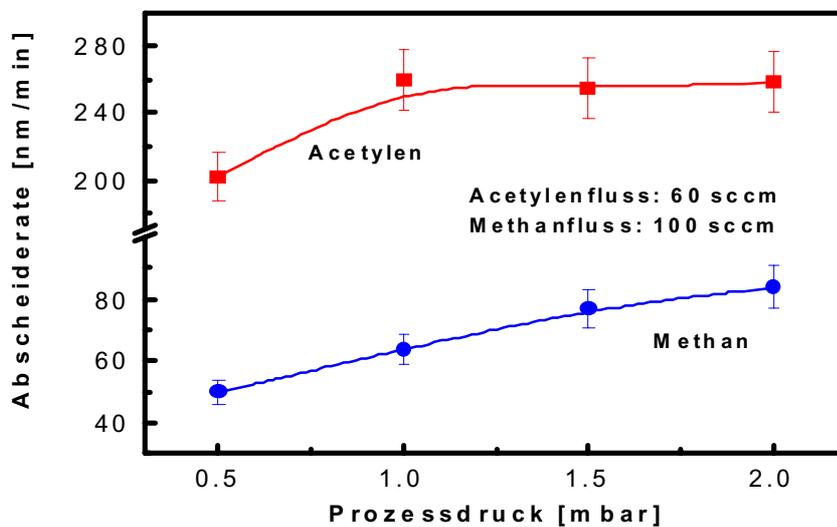


Abb. 6.2: Einfluss des Prozessdruckes auf die Abscheiderate (HCD-P Plasmaquelle 400W; Bias-Spannung -350V).

than als Prozessgas steigt die Abscheiderate mit zunehmendem Druck linear an. Bei Acetylen

als Prozessgas erreicht die Abscheiderate im Bereich zwischen 0.5 und 1 mbar eine Sättigung. Als eine mögliche Ursache dafür kann die Erhöhung der Stoßfrequenzen zwischen angeregten Trägergasatomen oder Elektronen mit den Prozessgasmolekülen genannt werden [175]. Durch die Stöße können die Bindungen der Methan- oder Acetylenmoleküle aufgebrochen werden. Bei höherem Druck kann es aber zur Volumenrekombination bereits dissoziierter Kohlenwasserstoffradikale kommen, so dass es auch zu Staubbildung führen kann. Bei diesem Beschichtungsexperiment wurde die Staubbildung bereits bei einem Druck von 2 mbar beobachtet. Daher kommt dieser oder ein höherer Prozessdruck bei weiteren Versuchen nicht in Frage. Weiterhin ist die DLC-Abscheidung mit Methan als Prozessgas bei dem Druck von 0.5 mbar wegen der relativ niedrigen Abscheiderate auch nicht mehr interessant. Daher wurde der Prozessdruck von 1 mbar für alle weiteren Versuche mit Methan als Prozessgas festgesetzt. Bei Acetylen als Prozessgas kommt der Druck von 0.5 mbar aber bei der Beschichtung medizinischer Instrumente in Frage. Die Einzelheiten dazu werden in Kapitel VII erläutert.

6.2.3 Abhängigkeit vom Prozessgasfluss

Ein weiterer Prozessparameter, welcher einen hohen Einfluss auf die Abscheiderate hat, ist der Prozessgasfluss. Da der Trägergasfluss auf 400 sccm festgelegt wurde, führt die Änderung des Prozessgasflusses zur Änderung des Volumenverhältnisses zwischen den Träger- und Prozessgasen. Wie man in Abbildung 6.3 sieht, nimmt die Abscheiderate bei zunehmendem Prozessgasfluss zunächst zu, geht dann aber in Sättigung [176]. Diese Steigung der Abscheiderate kann man durch die Erhöhung des Materialdurchsatzes erklären. Dadurch lässt sich auch die Sättigung ab einem Fluss von 80 sccm für Acetylen und von 150 sccm für Methan erklären. Die Erhöhung des Prozessgasflusses führt hauptsächlich zu einer höheren Konzentration der Kohlenstoffradikale im Plasma. Als Folge wird eine größere Menge von Kohlenstoffradikalen zum Substrat gefördert, wo sie sich absetzen können. Ab einem bestimmten Prozessgasfluss wird die plasmaanregende Leistung jedoch nicht mehr ausreichen, um die zugefügte Menge der Prozessgasmoleküle in Radikale oder Ionen zu zerlegen. So bleibt eine große Anzahl neutraler, nicht angeregter Prozessgasmoleküle im Plasma. Die neutralen Moleküle können sich nirgendwo absetzen und werden deshalb mit der Pumpe aus dem Rezipienten abgesaugt. Also liegt für den Prozessdruck von 1 mbar und einer Bias-Spannung von -350 V der optimale Acetylenfluss bei 80 sccm und der Methanfluss bei etwa 100 sccm (siehe Abb. 6.3). Kleinere Prozessgasflüsse sind wegen zu niedriger Abscheiderate in den meisten Fällen auch nicht von Interesse. Allerdings gibt es Beschichtungsprozesse, für die ein geringerer Prozessgasfluss sogar erwünscht ist.

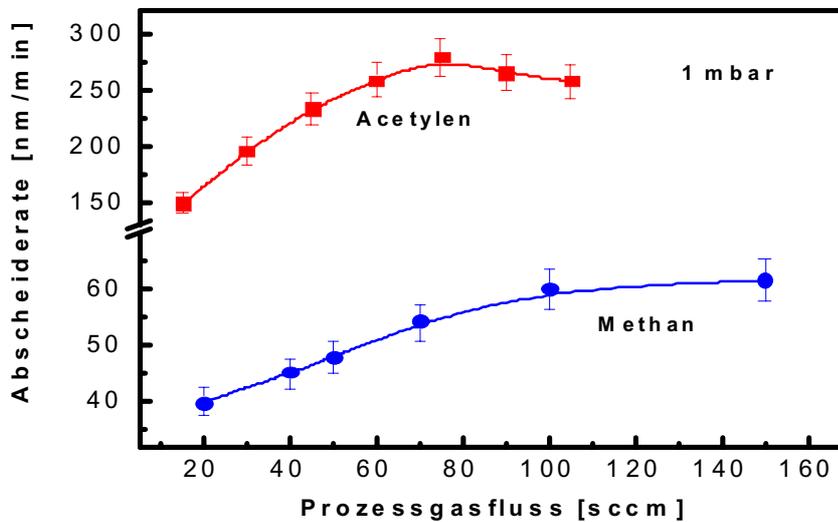


Abb. 6.3: Einfluss des Prozessgasflusses auf die Abscheiderate (HCD-P Plasmaquelle 400W; Bias-Spannung -350V).

Insbesondere ist dies für die Beschichtung medizinischer Implantate der Fall. Beschichtungsvorgänge, bei denen die aufgetragenen Schichten nicht dicker als 40-60 nm sein dürfen, sind schon für Abscheideraten ab 60-80 nm/min aus zeitlichen Gründen relativ schwierig durchzuführen. Also wird die Abscheiderate durch Wahl eines niedrigeren Prozessgasflusses reduziert (konkrete Beispiele siehe im Kapitel VII).

Um die Wahl des Prozessgasflusses weiterhin zu optimieren, wurden ellipsometrische Messungen von abgeschiedenen DLC-Schichten durchgeführt (siehe Abbildung 6.4). Wie in der Literatur angegeben, hat natürlicher Diamant einen Brechungsindex von ~ 2.4 bei einer Wellenlänge von 632 nm und eine Dichte von 3.52 g/cm^3 [69,177-179]. Entsprechend [43,44] erreicht der Brechungsindex von DLC-Schichten mit sehr hoher Härte ($> 70 \text{ GPa}$) ~ 2.4 - 2.6 . Also je höher der Brechungsindex einer DLC-Schicht ist, desto höher ist die Schichtdichte und die Härte. Wie man in Abbildung 6.4 sieht, bleibt der Brechungsindex mit zunehmendem Methanfluss bis zu 100 sccm fast unverändert und nimmt danach langsam ab. Bei Acetylen sind die Brechungsindexwerte zwar etwas niedriger als für Methan, aber deren Verlauf ist ähnlich. Allerdings nimmt der Brechungsindex schon ab etwa 90 sccm Acetylenfluss stark ab. Dies bedeutet, dass ab 100 sccm Methanfluss und 90 sccm Acetylenfluss in der wachsenden Schicht immer mehr Kohlenstoffradikale mit sp^2 - Bindungen angebaut werden, was im Endeffekt zur Polymerisation oder Grafitisierung der wachsenden DLC-Schicht führt. Folglich sinkt die Schichtdichte und

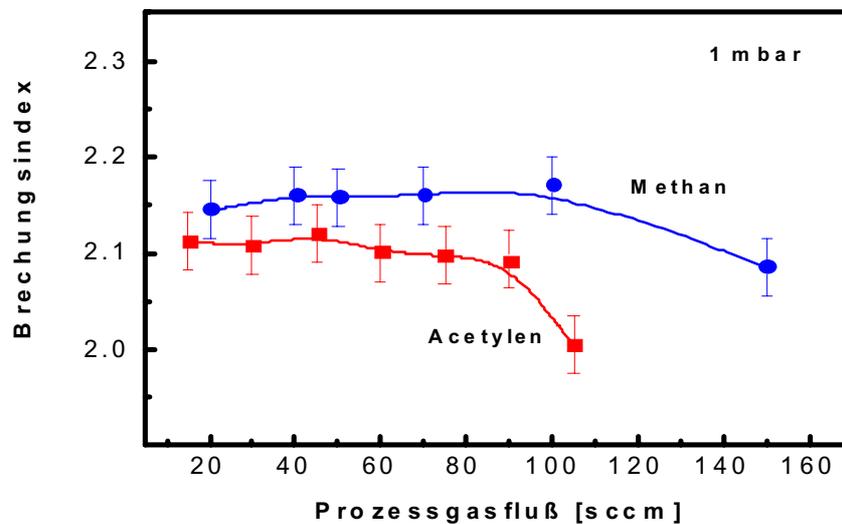


Abb. 6.4: Einfluss des Prozessgasflusses auf den Brechungsindex (HCD-P Plasmaquelle 400W; Bias-Spannung -350V).

dementsprechend der Brechungsindex.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der optimale Prozessgasfluss in Bezug auf die Abscheiderate und den Brechungsindex bei ca. 60-100 sccm für Methan und bei ca. 40-80 sccm für Acetylen als Prozessgase liegt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass zur Abscheidung von DLC-Schichten mit ganz bestimmten Eigenschaften die Prozessgasflüsse entweder reduziert oder erhöht werden können.

6.2.4 Einfluss der Bias-Spannung auf die Abscheiderate

Wie schon in Abschnitt 6.2.2 und 6.2.3 erwähnt wurde, gibt es für die DLC-Schichtabscheidung bestimmte Ursachen, welche die Abscheiderate begrenzen. Um genauer zu untersuchen, welche Vorteile der neu entwickelte PlasCon HCD Plasmareaktor bei der DLC-Schichtabscheidung hat, wurden folgende Versuche durchgeführt: Die DLC-Schichten wurden im Plasmareaktor nur mittels angelegter Bias-Spannung und mit eingeschalteter HCD-P Plasmaquelle bei der HF-Leistung von 400 W und angelegtem Bias abgeschieden. Das Ganze verlief bei einem Prozessgasfluss von 100 sccm für Methan und 60 sccm für Acetylen. Die Bias-Spannung wurde zwischen -170 V und -540 V variiert. Die Auswirkung der HCD-P Plasmaquelle auf die

Abscheiderate und die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Bias-Spannung sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Bias-Spannung linear

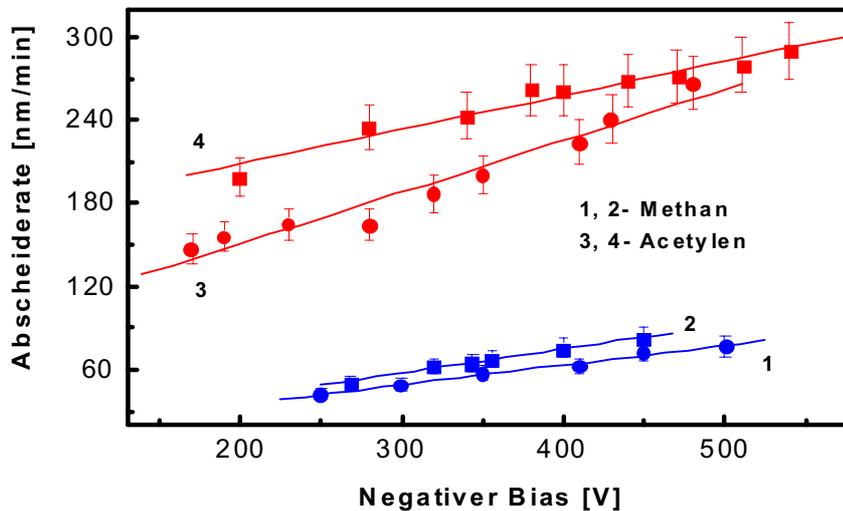


Abb. 6.5: Auswirkung der HCD-P Plasmaquelle auf die Abscheiderate von DLC-Schichten

1 und 3: HCD-P Plasmaquelle aus, nur HF-Bias an;

2 und 4: HCD-P Plasmaquelle an (400 W), HF-Bias an.

zu. Bei der Abscheidung nur mit angelegtem Bias steigt die Abscheiderate für Methan als Prozessgas von 41 nm/min bei -250 V Bias-Spannung bis 79 nm/min bei -500 V Bias-Spannung (siehe Kurve 1, Abb. 6.5). Für Acetylen als Prozessgas ist die Abscheiderate etwa um den Faktor drei bis vier höher und steigt von 165 nm/min bis 255 nm/min (siehe Kurve 3, Abb. 6.5). Schaltet man die HCD-P Plasmaquelle zu, so steigen die Abscheideraten für Methan von 52 nm/min bis auf 93 nm/min (siehe Kurve 2, Abb. 6.5) und für Acetylen von 200 nm/min bis auf 285 nm/min (siehe Kurve 4, Abb. 6.5) bei einer Zunahme der Bias-Spannung von -250 V bis -500 V. Also führt das Einschalten der HCD-P Plasmaquelle dazu, dass die Abscheiderate um den Faktor 1.15 bis 1.4 ansteigt. Damit erreichen die Abscheideraten im Vergleich zu ähnlichen Depositionsprozessen [147-149] wesentlich höhere Werte. Somit ist der beschriebene Abscheidungsprozess durchaus konkurrenzfähig.

6.2.5 Raman-Spektroskopie

Für die Raman-Spektroskopie von DLC-Schichten (siehe Anhang A.2.1) ist es üblich, zwei Gaußkurven an die Spektren anzupassen (siehe Abb. 6.6) [180]. Als Fitparameter erhält man die

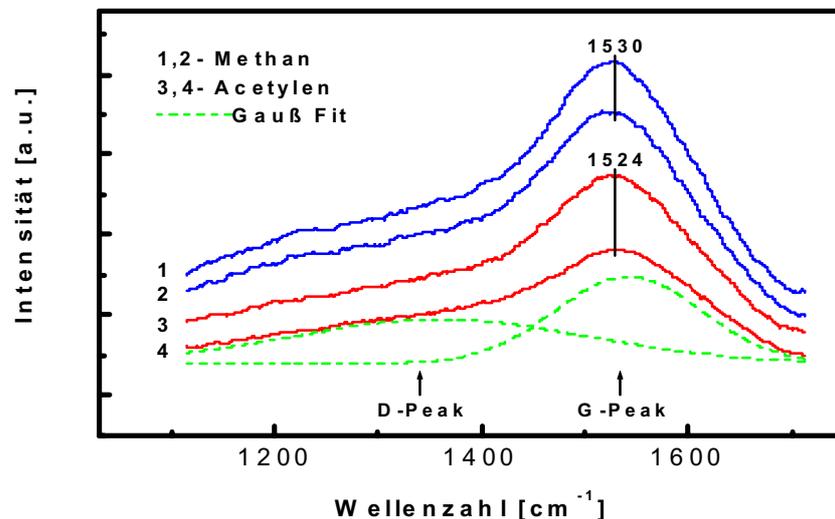


Abb. 6.6: Auswirkung der HCD-P Plasmaquelle auf das Raman-Spektrum von DLC-Schichten
 1 und 3: HCD-P Plasmaquelle aus, nur HF-Bias an (-360 V);
 2 und 4: HCD-P Plasmaquelle an (400 W), HF-Bias an (-360 V).

integrierte Intensität der Kurven, welche als I_D und I_G bezeichnet wird sowie die Position des Maximums (siehe Anhang A.2.1). Die Interpretationsmöglichkeiten dieser Parameter sind recht komplex und nicht immer eindeutig, zumal sie zumeist empirisch durch Vergleich mit anderen Messmethoden an DLC-Schichten ermittelt werden. Das Verhältnis I_D/I_G ist mit den Bindungszuständen in der Schicht korreliert. Mit sinkendem I_D/I_G -Verhältnis steigt der Anteil an sp^3 -Bindungen [67,180-184]. Die Position der Peaks ist abhängig von der lokalen Umgebung. So kann ein höherer Wasserstoffgehalt [93,122,185,187] sowie eine Verkleinerung des sp^2/sp^3 -Verhältnisses [130,135,188] einen „Shift“ des G-Peaks zu kleineren Wellenzahlen verursachen. Auch geringerer Stress der DLC-Schichten kann einen „Shift“ zu kleineren Wellenzahlen bewirken [130]. Eine weitere Information bekommt man von der Grundlinie des Raman-Spektrums. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt in der Schicht steigt das Grundlinieniveau [186,189], was auf Polymerisierung der abgeschiedenen Schicht hindeutet.

In Abbildung 6.6 sind Raman-Spektren von DLC-Schichten dargestellt. Die DLC-Schichten wurden mit Methan (Kurven 1 und 2) und mit Acetylen (Kurven 3 und 4) als Prozessgase bei dem Substratbias von - 360 V abgeschieden. Der Prozessdruck betrug 1 mbar. Um festzustellen, welche Auswirkung die HCD-P Plasmaquelle auf die Eigenschaften abgeschiedener Schichten hat, wurden die Schichten mit angeschalteter Plasmaquelle bei der HF-Leistung von 400 W (Kurven 1 und 3) und mit ausgeschalteter Quelle (Kurven 2 und 4) deponiert.

Bei *Methan* als Prozessgas (siehe Abbildung 6.6) unterscheiden sich die Kurven 1 und 2 nur wenig, da die G-Peak Position unverändert bleibt. Allerdings ist das Grundlinienniveau von Kurve 2 niedriger als von Kurve 1. Dies bedeutet, dass DLC-Schichten, welche mit eingeschalteter Plasmaquelle abgeschieden wurden, einen niedrigeren Wasserstoffgehalt aufweisen [186,189]. Weiterhin sinkt bei der Abscheidung mit der Plasmaquelle, im Vergleich zur Abscheidung nur mit angelegtem Bias, das I_D/I_G -Verhältnis von 0.65 auf 0.61, was auf die Erhöhung des sp^3 -Bindungsanteils in der Schicht hindeutet [67,135,180]. Also hat Einschalten der HCD-P Plasmaquelle während der DLC-Schichtabscheidung mit Methan als Prozessgas positive Auswirkung auf die Schichtqualität.

Generell haben die mit *Acetylen* als Prozessgas abgeschiedenen DLC-Schichten einen niedrigeren Wasserstoffgehalt. Das Einschalten der HCD-P Plasmaquelle bei Verwendung von Acetylen führt auch wie bei Methan zu einem niedrigeren Grundlinienniveau (Kurve 4). Dies bedeutet, dass die abgeschiedene Schicht einen niedrigeren Wasserstoffgehalt hat, was mit der Erhöhung des sp^3 -Bindungsanteils korreliert [130,180]. Die Verkleinerung des I_D/I_G -Verhältnisses von 0.45 auf 0.42 bestätigt dies auch. Also wirkt sich bei Acetylen als Prozessgas das Einschalten der HCD-P Plasmaquelle während der Schichtabscheidung auch positiv auf die Schichtqualität aus.

Die Verbesserung der Schichteigenschaften bei Abscheidung mit eingeschalteter HCD-P Plasmaquelle und die wesentliche Erhöhung der Abscheiderate zeigen, dass für eine effiziente Nutzung des Plasmareaktors die Quelle während des Beschichtungsprozesses eingeschaltet werden muss. So wurden alle weiteren Beschichtungsversuche im PlasCon HCD Plasmareaktor immer mit eingeschalteter Plasmaquelle durchgeführt.

In Abbildung 6.6 ist zu sehen, dass die Raman-Spektren der mit Methan und mit Acetylen abgeschiedenen Schichten bei gleichen Depositionsparametern unterschiedlich sind. Die Spektren unterscheiden sich im wesentlichen im Grundlinienniveau und in der Position der G-Peaks. Eine Erklärung hierfür ist hauptsächlich der unterschiedliche Verlauf der Abscheidung bei Methan und Acetylen (siehe Abschnitt 6.2.1). In Abbildung 6.6 ist gut zu sehen, dass das Grundlinienniveau für Acetylen (Kurven 3 und 4) im Vergleich zu Methan (Kurven 1 und 2) stark

gesunken ist. Dies deutet entsprechend [186,189] auf die Senkung des Wasserstoffgehalts in der Schicht hin. Die G-Peak Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bei der mit Acetylen abgeschiedenen DLC-Schicht (Kurven 3 und 4) hat seine Ursache höchstwahrscheinlich in der Zusammensetzung der Schichten [190,191]. Bei der Schichtabscheidung im Acetylenplasma befindet sich der G-Peak bei $\sim 1515\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ [130] und liegt grundsätzlich in einem niedrigeren Wellenlängenbereich als bei der Schichtabscheidung im Methanplasma ($\sim 1520\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$) [67,135]. Dies kann sowohl auf eine Erhöhung des sp^3 -Bindungsanteils [180] und der Schichtdichte [173] als auch auf eine Senkung des Stresses [130] und des Wasserstoffgehalts in der Schicht [173] hindeuten. Allerdings ist eine qualitative Aussage zum Vergleich der in Methan- und Acetylenplasmen abgeschiedenen DLC-Schichten sehr schwer zu treffen. Dies liegt in erster Linie nicht an der Schichtzusammensetzung, sondern an den je nach Anwendung unterschiedlichen Anforderungen an die Schicht. Aus diesem Grunde werden die mit Methan und Acetylen abgeschiedenen DLC-Schichten anhand konkreter Anwendungsbeispiele verglichen (siehe Kapitel VII).

Wie schon erwähnt, hat die Bias-Spannung im Vergleich zu allen anderen Depositionsparametern den größten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung und die Schichteigenschaften. Um feststellen zu können, bei welcher Bias-Spannung die abgeschiedenen DLC-Schichten eine bessere Qualität aufweisen, wurden DLC-Schichten in Methan- und Acetylenplasmen abgeschieden und anschließend analysiert. In Abbildung 6.7 ist dargestellt, wie sich die Raman-Spektren

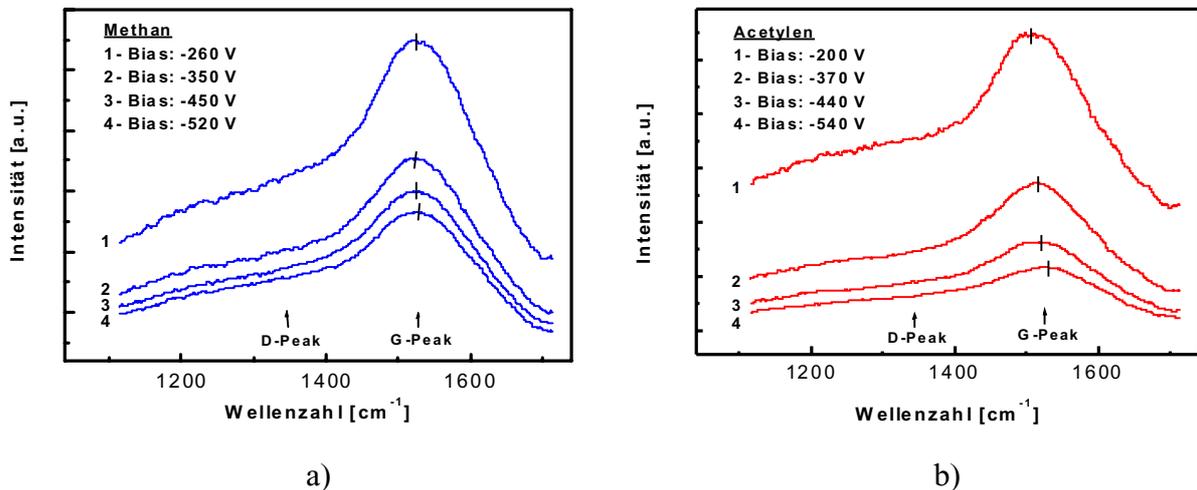


Abb. 6.7: Raman-Spektrum von mit unterschiedlichem Bias abgeschiedenen DLC-Schichten: a)- Methanplasma; b)- Acetylenplasma.

von mit unterschiedlichem Bias abgeschiedenen DLC-Schichten unterscheiden. Das Grundli-

nieniveau sinkt mit zunehmender Bias-Spannung. Dies gilt sowohl für die Abscheidung im Methanplasma (Abb. 6.7a) als auch für die Abscheidung im Acetylenplasma (Abb. 6.7b). Nach [186,189] deutet diese Änderung im Raman-Spektrum auf eine Senkung des Wasserstoffgehalts in der Schicht hin. Andererseits führt eine Bias-Spannungserhöhung zur Verschiebung der G-Peak Position in Richtung höherer Wellenzahlen (Abb. 6.8a) und zur Erhöhung des I_D/I_G -Ver-

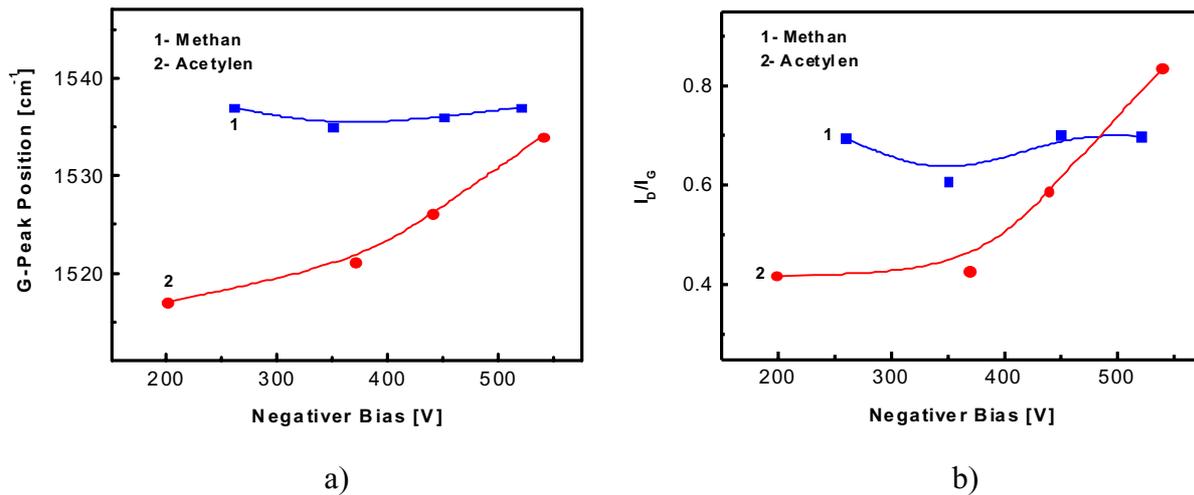


Abb. 6.8: Einfluss der Bias-Spannung auf die (a) G-Peak Position und das (b) I_D/I_G Verhältnis in der Schicht.

hältnisses (Abb. 6.8b). Insbesondere ist dies bei DLC-Schichtabscheidung mit Acetylen als Prozessgas zu sehen. Das I_D/I_G -Verhältnis steigt von 0.42 auf 0.83 mit zunehmender Bias-Spannung (Abb. 6.8b). Eine G-Peak-Verschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen ist ebenfalls deutlich zu beobachten (Abb. 6.8a und Abb. 6.7b). Dies deutet darauf hin, dass der sp^2 -Bindungsanteil erhöht wird [67,135,188]. Bei der Schichtabscheidung mit Methan als Prozessgas bleiben die G-Peak Position und das I_D/I_G -Verhältnis fast unverändert. Nur im Bereich der Bias-Spannung von etwa -350 V ist eine Abnahme des I_D/I_G -Verhältnisses zu sehen (Abb. 6.8b), was auf die Senkung des sp^2 -Bindungsanteils bei der Schichtabscheidung mit dieser Bias-Spannung hindeuten kann.

Die G-Peak Position und das I_D/I_G -Verhältnis korrelieren entsprechend [180] mit einem bestimmten sp^3 -Bindungsanteil in der DLC-Schicht. Bei der G-Peak Position zwischen 1515 cm^{-1} und 1540 cm^{-1} und einem I_D/I_G -Verhältnis von ~ 0.4 - 0.7 liegt der sp^3 -Bindungsanteil in der Schicht zwischen 65 % und 45 % [180].

6.2.6 FTIR

Bei der FTIR-Analyse im Wellenzahlbereich zwischen 2800 und 3200 cm^{-1} sind meist C-H-Streckschwingungen in der DLC-Schicht zu beobachten (siehe Anhang A.2.2, Tabelle A.1.1). Je mehr Wasserstoffatome in die Schicht eingebaut werden, desto höher ist die Absorption in diesem Bereich [173,192,193]. So sieht man (Abb. 6.9), dass bei der Abscheidung in Methan-

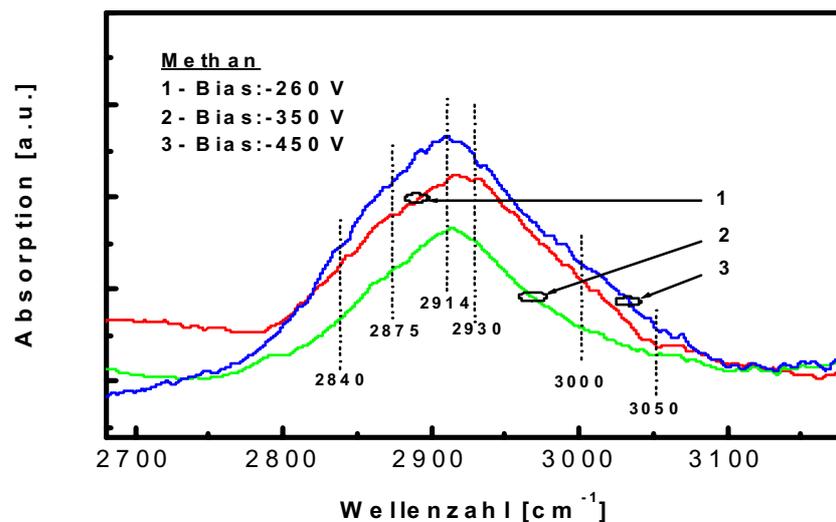


Abb. 6.9: Einfluss der Bias-Spannung auf die IR-Absorption der DLC-Schicht. Prozessgas: Methan.

plasma die Absorption zuerst mit zunehmendem Betrag der Bias-Spannung abnimmt (siehe Kurven 1 und 2) und bei weiterer Steigung der Bias-Spannung wieder zunimmt (Kurve 3). Also erweist die Schicht, welche mit der Bias-Spannung von -350 V abgeschieden wurde, eine minimale Absorption (Kurve 2, Abb. 6.9). Wie man in Abbildung 6.9 sieht, liefern die C-H symmetrischen Streckschwingungen der sp^3 -hybridisierten CH_3 -Methylgruppen bei Wellenzahlen von 2840 und 2875 cm^{-1} und die C-H-symmetrischen und -asymmetrischen Streckschwingungen der sp^3 -hybridisierten C-H- und CH_2 -Gruppen bei Wellenzahlen von 2914 und 2930 cm^{-1} den Hauptbeitrag der Absorption. Im Bereich der Wellenzahl von 3000 und 3050 cm^{-1} liegen die C-H-symmetrischen Streckschwingungen der sp^2 -hybridisierten Bindungen, welche bei hoher Bias-Spannung (Kurve 3) zu höherer Absorption beitragen.

Die IR-Absorption von mit Acetylen abgeschiedenen DLC-Schichten unterscheidet sich von in

Methanplasma abgeschiedenen Schichten nur wenig (siehe Abb. 6.10). Die Absorption nimmt

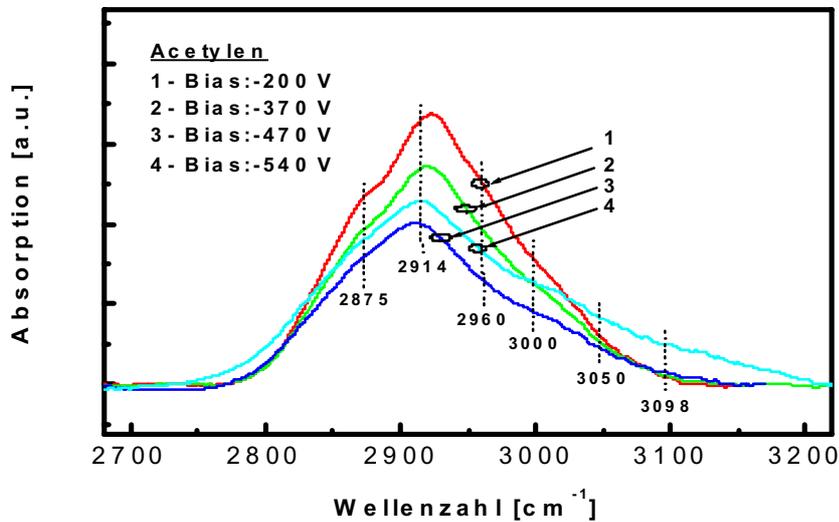


Abb. 6.10: Einfluss der Bias-Spannung auf die IR-Absorption der DLC-Schicht. Prozessgas: Acetylen.

mit zunehmendem Betrag der Bias-Spannung bis zu -470 V ab (siehe Kurve 3) und nimmt bei weiterer Steigerung der Bias-Spannung wieder zu (siehe Kurve 4). Genauso wie bei der Schichtabscheidung im Methanplasma liefern die C-H-symmetrischen Streckschwingungen der sp^3 -hybridisierten CH_3 -Methylgruppen bei der Wellenzahl 2875 cm^{-1} und die C-H-symmetrischen und -asymmetrischen Streckschwingungen der sp^3 -hybridisierten C-H-, CH_2 -Gruppen bei Wellenzahlen von 2914 und 2930 cm^{-1} den Hauptbeitrag der Absorption. Dazu kommen noch C-H-asymmetrische Streckschwingungen von sp^3 -hybridisierten CH_3 -Gruppen im Bereich 2960 cm^{-1} . Allerdings ist die Absorption der C-H-symmetrischen Streckschwingungen von sp^2 -hybridisierten Bindungen bei den Wellenzahlen von 3000 und 3050 cm^{-1} höher bei der Abscheidung in Acetylenplasma. Insbesondere ist dies bei hoher Bias-Spannung zu sehen (Kurve 4, Abb. 6.10). Die hohe Bias-Spannung führt in diesem Fall zum Einbau von Kohlenwasserstoffradikalen mit Doppelbindungen in die Schicht, was zur Absorption von $CH=CH$ - oder $>C=CH$ -Schwingungen im Bereich von 3098 cm^{-1} beiträgt.

Also existiert für die DLC-Abscheidung in Methan- und Acetylenplasmen ein optimaler Bias-Spannungsbereich, bei welchem die IR-Absorption von C-H-Schwingungen minimal ist.

6.2.7 Ellipsometrie

Der Einfluss der Bias-Spannung auf den Brechungsindex (siehe Anhang A.2.3) ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die Brechungsindizes von mit Methan und Acetylen als Prozessgas

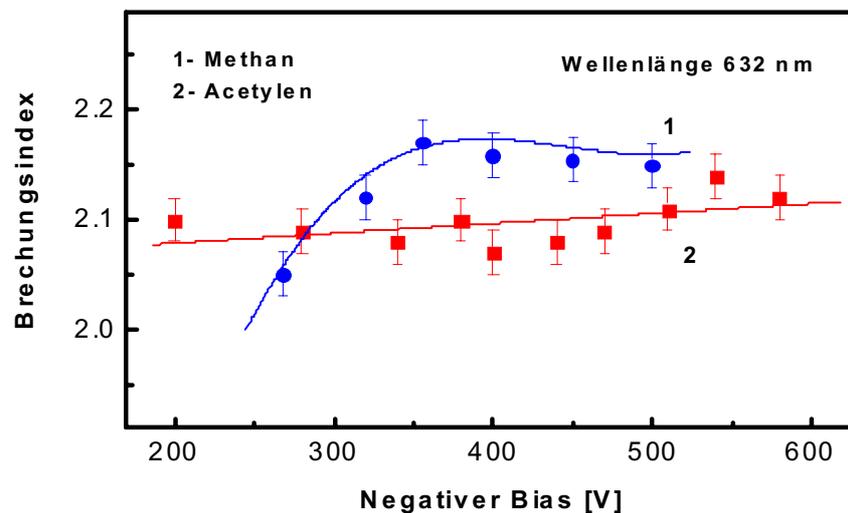


Abb. 6.11: Brechungsindex in Abhängigkeit der Bias-Spannung.

abgeschiedenen DLC-Schichten liegen nahe beieinander. Allerdings hat der angelegte Bias bei der Abscheidung in Acetylenplasma nicht so starken Einfluss auf den Brechungsindex (Kurve 2) wie bei Abscheidung in Methanplasma (Kurve 1). Für die Schichtabscheidung mit Acetylen bleibt der Brechungsindex im Bias-Spannungsbereich von -200 V bis -570 V fast unverändert und liegt bei ~ 2.1 . Im Gegensatz dazu nimmt bei der Abscheidung mit Methan als Prozessgas der Brechungsindex bei Reduzierung der Bias-Spannung ab -260 V sehr stark ab. Aus diesem Grunde wurden keine DLC-Schichten mit Bias-Spannungen kleiner als -250 V in Methanplasma abgeschieden. Bei zunehmendem Bias erreicht der Brechungsindex einen maximalen Wert von ~ 2.16 bei einer Bias-Spannung von -350 V und bleibt weiterhin fast unverändert (Kurve 1) [194]. Also unterscheiden sich die Brechungsindizes von mit Methan und Acetylen abgeschiedenen DLC-Schichten nicht stark. Dies bedeutet, dass die Schichtdichten nahe beieinander liegen und entsprechend [173,195,196] eine Dichte von $1.8\text{-}2.4\text{ g/cm}^3$ erreichen.

6.2.8 Mikrohärte

Die Mikrohärte ist ein wichtiger Parameter bei der DLC-Schichtcharakterisierung (siehe Anhang A.2.5). Die Eigenschaften von Hartstoffschichten hängen von deren Morphologie und Zusammensetzung ab, was wiederum durch die Prozessparameter bestimmt wird. Der Einfluss der angelegten Bias-Spannung auf die Vickers-Mikrohärte von abgeschiedenen DLC-Schichten ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Mikrohärte von in Methanplasma abgeschiedenen Schichten

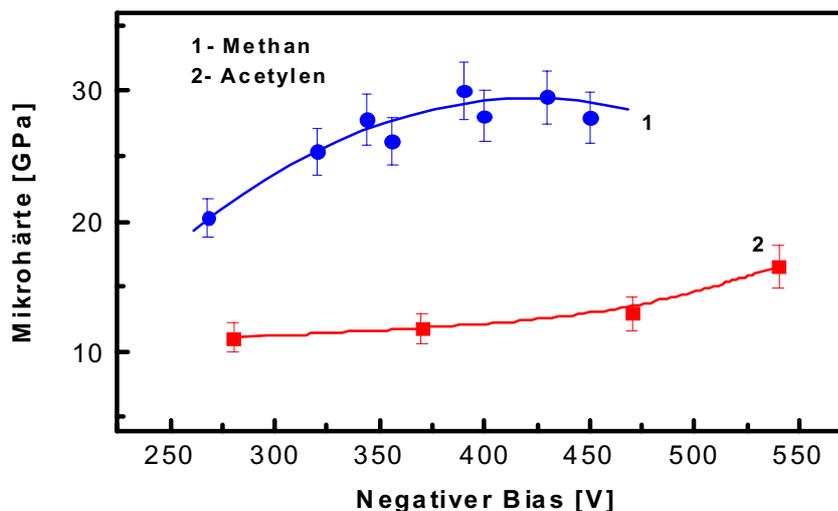


Abb. 6.12: Einfluss der Bias-Spannung auf die Mikrohärte von DLC-Schichten.

nimmt zuerst mit zunehmendem Bias zu und erreicht den maximalen Wert von ~30 GPa bei einer Bias-Spannung von -360 V. Bei weiter zunehmendem Bias bleibt die Mikrohärte fast unverändert und liegt bei ~28 GPa [163,164]. D.h. dass für die Abscheidung von DLC-Schichten mit hoher Mikrohärte im Methanplasma eine Bias-Spannung von ca. -360 V optimal ist.

Bei der Abscheidung in Acetylenplasma nimmt die Mikrohärte mit zunehmender Bias-Spannung kontinuierlich zu. So erreicht die Mikrohärte ca. 11 GPa bei einer Bias-Spannung von -280 V und steigt bis zu ca. 17 GPa bei einer Bias-Spannung von -540 V. Um eine hohe Mikrohärte zu erreichen, muss also die DLC-Abscheidung in Acetylenplasma bei einem recht hohen Bias von ca. -500 V verlaufen.

Für die Mikrohärtemessungen von DLC-Schichten liegen eine Vielzahl von Veröffentlichungen über deren grundlegenden und anwendungsorientierten Eigenschaften vor. Die in dieser Ar-

beit abgeschiedenen DLC-Schichten erreichen eine Vickers-Mikrohärte von 11-17 GPa für die Abscheidung in Acetylenplasma und 20-30 GPa für die Abscheidung in Methanplasma, was mit anderen Hochfrequenzplasma-Verfahren [2,146,149] vergleichbar ist.

6.3 Optimale Depositionsparameter

Die in Abschnitt 6.2 durchgeführte Schichtanalyse zeigt eindeutig, dass für die Schichtabscheidung mit Methan und Acetylen als Prozessgase ein optimaler Prozessparameterbereich existiert, bei welchem die abgeschiedenen Schichten eine bessere Qualität aufweisen. Um diesen Bereich zu definieren, muss man nicht nur auf die Qualität der abgeschiedenen Schichten achten. Ein Depositionsprozess muss auch konkurrenzfähig sein, d.h eine möglichst hohe Abscheiderate und einen möglichst geringen Beschichtungsaufwand haben. Aus dieser Sicht wurden die in Tabelle 6.1 genannten Beschichtungsparameter für Methan- und Acetylen-Prozessgase genauer definiert.

Der Prozessdruck (Abschnitt 6.2.1) wurde auf 1 mbar für Methan und auf 0.5 mbar für Acetylen als Prozessgase festgelegt. Nach Abschnitt 6.2.2 betragen die Methan- und Acetylen-Gasflüsse 100 bzw. 60 sccm. Wie in den Abschnitten 6.2.3 bis 6.2.7 gezeigt wird, beeinflusst die an den Probenhalter angelegte Bias-Spannung im Vergleich zu allen anderen Depositionsparametern am meisten die DLC-Schichteigenschaften. Entsprechend der durchgeführten Schichtanalyse wurde gezeigt, bei welcher Bias-Spannung die abgeschiedenen Schichten bessere optische und mechanische Eigenschaften aufweisen. Daher wurde die Bias-Spannung für die DLC-Schichtabscheidung in Methan- und Acetylenplasmen auf -360 V bzw. -500 V eingestellt.

Alle obengenannten Depositionsparameter wurden experimentell festgestellt und beziehen sich auf die DLC-Schichtabscheidung im PlasCon HCD Plasmareaktor. Es ist davon auszugehen, dass andere Reaktorgeometrien bzw. andere HF-Plasmaquellen optimale DLC-Schichten bei anderen Parametern liefern werden.

Kapitel VII

Medizinische Anwendungen diamantähnlicher Schichten

DLC-Schichten in der Medizintechnik müssen je nach Anwendung ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen. Hier spielen die Prozessparameter eine entscheidende Rolle. Je nach Schichteigenschaften müssen die Depositionsparameter entsprechend geändert und angepasst werden, so dass die Schichtqualität an die gewünschten Anforderungen angepasst ist.

In diesem Kapitel werden einige Anwendungsbeispiele von DLC-Beschichtungen für die Medizintechnik gegeben. Die gewünschten Anforderungen an die Schichteigenschaften und die entsprechenden Änderungen in den Depositionsprozessen werden erläutert.

Alle beschichteten medizinischen Implantate und Instrumente wurden vom Hersteller getestet und begutachtet. Aus diesem Grunde werden hier nur die Endergebnisse mehrerer Versuchsreihen präsentiert und beschrieben.

7.1 Stent Beschichtung

Der Einsatz von Stents zur Gefäßstabilisierung gewinnt in der Behandlung von Gefäßverengungen und -verschlüssen immer mehr an Bedeutung. Ein Großteil dieser Stents ist aus Edelstahl gefertigt, da für diesen Werkstoff die wesentlichen technologischen und wirtschaftlichen Aspekte eingehend untersucht wurden- z.B. eine bekannte und prozesssichere Fertigung sowie medizinisch zugelassene Nachbearbeitungsverfahren. Ein Nachteil beim Einsatz von Edelstahl ist die begrenzte Biokompatibilität des Werkstoffs. Medizinisch ist meist nur eine Verweildauer von einigen Monaten erforderlich, aber da eine postoperative Entfernung der Stents in der Regel

nicht möglich ist, verbleibt das Implantat dauerhaft, was zu Reizungen der Gefäßinnenwand und somit zur Bildung gutartiger Wucherung von Muskelzellen (Restenose) oder Entzündungen führen kann. Die hohe Restenoserate bei Edelstahlstents stellt die Medizin derzeit noch vor ein Problem. Um diese Körperreaktion zu unterdrücken, werden die Stentoberflächen mit Substanzen überzogen, welche die oben erwähnte Reaktion verhindern oder unterdrücken. Dabei soll die erzeugte Biokompatibilität möglichst lange erhalten bleiben.

Wie aus der Literatur bekannt ist [152-157], weisen die DLC-Schichten eine hohe Biokompatibilität auf. Das Aufbringen einer biokompatiblen DLC-Schicht auf die Stentoberfläche soll den direkten Kontakt der Stentoberfläche mit der Gefäßwand verhindern. So wird das Eindringen von Metallatomen des Edelstahlgeflechtes in den Körper verhindert und die Bioverträglichkeit erhöht [70]. Es ist aber wichtig zu beachten, dass der Stent beim Einsatz in das Gefäß von dem Beschichtungszustand mit einem Durchmesser von ~ 1.2 mm auf ~ 2.4 mm expandiert wird. Also muss die aufgetragene Schicht flexibel genug sein, um diese Ausdehnung auszuhalten, andernfalls findet beim Aufbrechen der Schicht eine Metallionendiffusion in den Körper statt, was zu allergischen und anderen unerwünschten Reaktionen führen kann. Experimentell wurde festgestellt, dass die auf den Stent aufgebrachte DLC-Schicht ab einer Dicke von ca. 80-90 nm die Ausdehnung des Stents nicht unbeschädigt übersteht und an besonders belasteten Stellen bricht. Andererseits darf die Schicht auch nicht zu dünn werden, da sie dann keine Schutzeigenschaften mehr aufweist. Aus [70] ist bekannt, dass eine aufgebrachte DLC-Schicht schon ab einer Schichtdicke von ~ 10 nm die gewünschten Eigenschaften erreichen kann. Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, dass die DLC-Schichten das beste Verhältnis zwischen Schutzeigenschaften bei gleichzeitiger Flexibilität bei einer Schichtdicke zwischen 40-60 nm zeigen. In Abbildung 7.1 ist eine REM-Aufnahme von DLC-beschichteten Stents nach der Ausdehnung dargestellt. In der Abbildung sind die bei der Stentausdehnung am meisten belasteten Stellen zu sehen. Wie man erkennt, umfasst die Schicht die Stentoberfläche allseitig und hält die Ausdehnung, ohne gebrochen oder abgeplatzt zu sein. Dies wurde auch bei der Durchführung eines Materialermüdungstests (DIN-EN 12006-3:1999-01 In-vitro Fatigue Stent (Pi-15:1998-02)) bestätigt. Ein expandierter DLC-beschichteter Stent wurde durch Dehnung in PVC-Schläuchen einer Belastung ausgesetzt, die ähnlich dem Herzschlag ist, allerdings ca. 2000 Zyklen pro Minute aufweist. Nach etwa 4 Monaten werden so ca. 400 Millionen Zyklen erreicht, entsprechend einer 10-jährigen physiologischen Belastung. Danach wurden die Stents im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Nach diesem Test wurden keine Ritzen und Bruchstellen auf den beschichteten Stentoberflächen festgestellt. Dies bestätigt eine hohe Qualität und passende Schichtdicke der auf den Stent aufgebrachten DLC-Schicht.

Um die Stentbeschichtung durchführen zu können, wurde ein spezieller Stenthalter angefertigt.

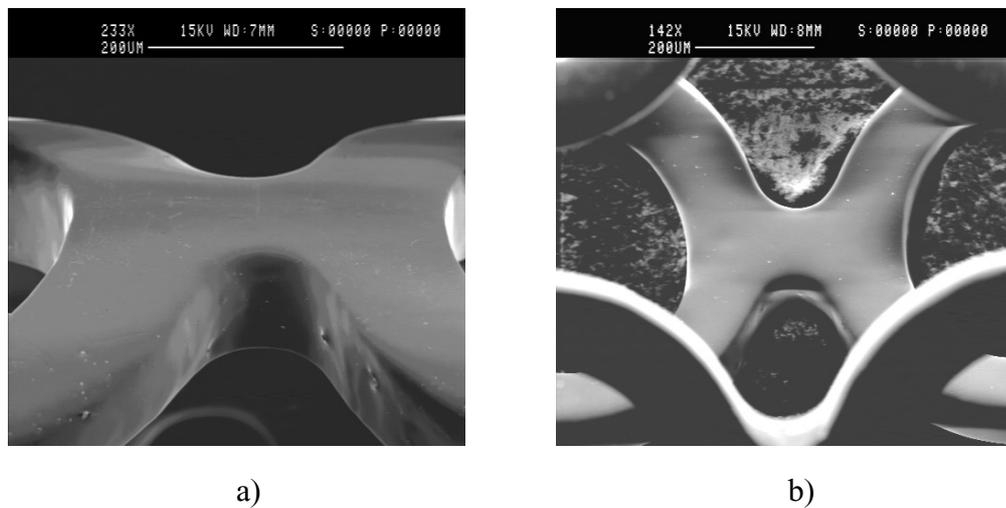


Abb. 7.1: REM-Aufnahme von DLC-beschichteten Stents nach der Ausdehnung (Schichtdicke ~50 nm) a: Ansicht von außen; b: Ansicht von innen.

37 Pins mit ~1.2 mm Durchmesser und 1.5 mm Höhe sind in radialer Anordnung aus einer Al-Scheibe mit 12.5 cm Durchmesser gefräst. Der Abstand zwischen den Pins beträgt 1.5 cm und die gesamte Halterdicke 4 mm. Der Stenthalter wird auf dem Probenhalter des HCD-P Plasma-reaktors plaziert. Vor der Beschichtung werden die Stents in Isopropanol 10 min gereinigt und danach auf die Pins des Stenthalters aufgesetzt (siehe Abbildung 7.2). Nach dem Aufsetzen

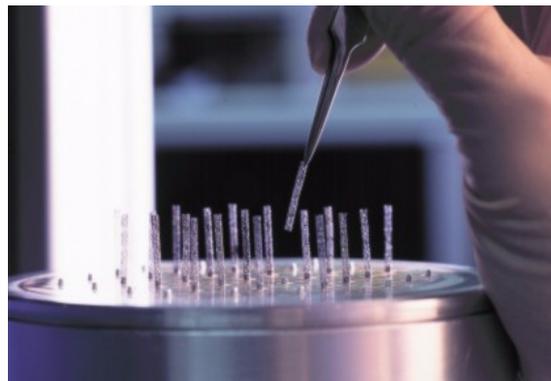


Abb. 7.2: Aufsetzen von Stents auf den Stenthalter.

wird ein in Kapitel VI beschriebener Beschichtungsvorgang durchgeführt. Um eine Überhitzung der Stents zu vermeiden, wird der Plasmareinigungsprozess nur für 2 min durchgeführt.

Als Prozessgas für die Stentbeschichtung wurde Methan verwendet. Acetylen wurde wegen der hohen Abscheiderate nicht in Anspruch genommen. Wie bereits erwähnt, muss die Dicke der auf die Stents aufgebrachten DLC-Schicht im Bereich von 40-60 nm liegen. Bei der DLC-Abscheidung im Methanplasma beträgt die Abscheiderate $\sim 60-80$ nm/min, dementsprechend muss die Depositionszeit bei etwa 40 s liegen. Um die Stützseite der Stents beschichten zu können, wird nach ca. 20 s Beschichtungszeit der Prozess unterbrochen, und die Stents werden umgedreht. Danach wird der Beschichtungsvorgang erneut für 20 s wiederholt. Nach einer Gesamtbeschichtungszeit von 40 s beträgt die Schichtdicke auf der Stentoberfläche ~ 50 nm. Die Tatsache, dass die Stents eine gitterartige Struktur haben, macht die Stentbeschichtung von innen möglich (siehe Abschnitt 2.6). Dies wurde im REM und mittels Mikro-Raman-Spektroskopie nachgewiesen.

Im Beschichtungsverfahren, das im Patent [70] beschrieben ist, beträgt die komplette Prozesszeit ca. 1 Stunde bei gleichzeitiger Behandlung von 21 Stents. Also sind die Vorteile des hier verwendeten Verfahrens eindeutig: kürzere Gesamtbeschichtungszeit (ca. 5 min) bei größerer Stückzahl gleichzeitig behandelter Stents (37 St.).

Die DLC-beschichteten Stents wurden klinisch getestet. Es wurde nachgewiesen, dass die Restenose bei den DLC-beschichteten Stents unter 5 % liegt, was deutlich niedriger ist als bei den unbeschichteten Stents, bei denen die Restenose ca. 20-25 % beträgt.

Die beschriebene Technologie wird inzwischen erfolgreich bei der Herstellung von Stents eingesetzt.

7.2 Kontaktlinsenbeschichtung

Die im Einzelfall extrem dünnen DLC-Schichten können auch zusätzlich mit Fremdatomen (z.B. Stickstoff oder Sauerstoff) dotiert werden. Damit lassen sich medizinisch interessante Schichteigenschaften züchten [158]. Als Beispiel kann man die Einstellung der Hydrophilität von hydrophil bis hydrophob nennen. Eine Anwendung ist die Beschichtung von Kontaktlinsen aus Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyhydroxymethylmethacrylate (HEMA) [159] oder Silikonkautschuk [197], die im Prinzip länger getragen werden können als herkömmliche Kontaktlinsen. Allerdings ist die Oberfläche der obengenannten Linsen hydrophob. Durch Aufbringen einer extrem dünnen und damit transparenten DLC-Schicht ist es gelungen, die Oberfläche hydrophil zu machen und die Tragbarkeit der Linsen wesentlich zu erhöhen.

In [159] ist ein Verfahren zur Abscheidung von Kohlenstoffschichten auf Kontaktlinsen aus PMMA und HEMA mittels Hochfrequenz-Magnetron-Abscheidung und direkter Ionenabscheidung beschrieben. Nachteil dieses Verfahrens ist der relativ hohe Wasserkontaktwinkel (53.2° - 71°), welcher sich negativ auf die Benetzungsfähigkeit der beschichteten Linsenoberflächen mit Wasser oder Tränenflüssigkeit auswirkt. Dies reduziert in erheblichem Maße den Tragekomfort und kann in Extremfällen zu gesundheitlichen Schäden führen. Ein weiterer Nachteil ist das ziemlich komplizierte Verfahren zur Abscheidung einer Kohlenstoffschicht mittels HF-Magnetron und direkter Ionenabscheidung. Diese Verfahren benötigen ein Hochvakuum und haben relativ niedrige Abscheideraten.

Um obengenannte Nachteile zu bewältigen, wurde ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen hydrophilen DLC-Schicht auf Silikonkautschuk entwickelt. Der Beschichtungsvorgang erfolgt im HCD-P Plasmareaktor und verläuft folgendermaßen:

Vor der eigentlichen Schichtabscheidung wird die zu beschichtende Kontaktlinse in einem Argon-Sauerstoff-Plasma für ca. 1 min gereinigt, um die Haftung der nachfolgend aufzubringenden DLC-Schicht zu erhöhen. Typische Verfahrensparameter für die Reinigung und die gleichzeitige Haftungsoptimierung sind: Druck: 0.2 mbar; Gasflussverhältnis $\text{Ar}:\text{O}_2 = 67:33$; HCD-P HF-Leistung: 40 W; Probenhalter-HF-Leistung: 40 W. Nach dem Reinigungsvorgang wird eine Mischung aus den Gasen Methan, Argon und Sauerstoff in einem Gasflussverhältnis $\text{CH}_4:\text{Ar}:\text{O}_2$ von 23:75,5:1,5 in den Plasmareaktor gegeben, die anderen Parameter bleiben unverändert. Dieser Beschichtungsschritt dauert ca. 7 min bei Abscheideraten von ~ 1.5 nm/min. Es wird eine DLC-Schicht mit einer Dicke von ca. 10 nm aufgebracht. Da die Kontaktlinsen beidseitig zu beschichten sind, werden die Kontaktlinsen nach Belüftung des Reaktors gewendet. Bei der nachfolgenden Beschichtung der anderen Oberfläche der Kontaktlinse werden die gleichen Prozessparameter verwendet.

Die aufgeführten Verfahrensschritte und genannten Prozessparameter beziehen sich auf den bevorzugten Verfahrensablauf zur funktionalen Beschichtung flexibler Kontaktlinsen. Die Einstellung davon abweichender Parameter ist je nach gewünschter Beschichtungseigenschaft möglich.

Die abgeschiedenen DLC-Schichten wurden mittels Kontaktwinkelmessungen und XPS charakterisiert. In Abbildung 7.3 sind zum Vergleich eine DLC-beschichtete und eine unbehandelte Silikonkautschuk-Kontaktlinse dargestellt. Die beschichtete Kontaktlinse hat eine hydrophile Oberfläche und ist mit Wasser gut benetzbar. Im Gegensatz dazu weist die unbehandelte Linse eine hydrophobe Oberfläche mit schlechter Wasserbenetzung auf. Durch die DLC-Beschichtung wurde der Wasserkontaktwinkel auf $23.2 - 43.8^\circ$ reduziert, ein Wert, der wesentlich klei-



Abb. 7.3: Fotoaufnahme von Silikonkautschuk Kontaktlinsen.
Links: DLC-beschichtete Kontaktlinse; rechts: unbeschichtete Kontaktlinse.

ner ist als bei [159] ($53.2^\circ - 71^\circ$). Da die aufgebraachte DLC-Schicht sehr dünn ist, sind die beschichteten und unbehandelten Linsen optisch kaum zu unterscheiden. Um zu bestimmen, wie sich die Oberflächen beschichteter und un behandelter Linsen unterscheiden, wurde eine XPS-Analyse durchgeführt (siehe Abbildung 7.4). Die Intensität von Sauerstoff 1s und Kohlen-

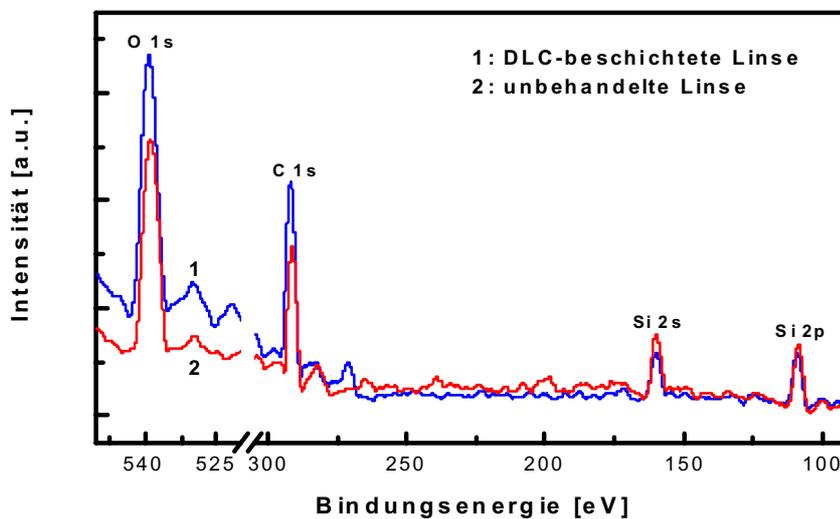


Abb. 7.4: XPS-Analyse DLC-beschichteter und un behandelter Silikonkautschuk-Kontaktlinsen.

stoff 1s ist bei DLC-beschichteten Linsen höher als bei den unbeschichteten Linsen. Dies bedeutet, dass auf der Linsenoberfläche eine Kohlenstoffschicht mit relativ hohem Sauerstoffgehalt aufgebracht worden ist.

Derartig dauerhaft volumenmodifizierte, dünne DLC-Schichten zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften wie extreme Flexibilität und Widerstandsfähigkeit gegen alternierende Trocknungs- und Wässerungszyklen aus. Letzteres ist im Zusammenhang mit Lagerung und Reinigung zu sehen. Also ermöglicht das entwickelte Verfahren:

- i) Den Einbau von Sauerstoff oder funktionellen Gruppen in die DLC-Matrix bei extrem niedrigen Anregungsleistungen des Plasmas mit Flächenleistungswerten von unter 1 W/cm^2 ;
- ii) Kontrollierte, dauerhafte Volumenmodifikation auch bei extrem dünnen Schichten im Bereich einiger 10 nm;
- iii) Volumenmodifizierte dünne DLC-Schichten, die sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften wie extreme Flexibilität, Widerstandsfähigkeit gegen alternierende Trocknungs- und Wässerungszyklen auszeichnen;
- iv) DLC-Schichten mit dauerhaften, stabilen Oberflächeneigenschaften: Wasserkontaktwinkel von 23.2° - 43.8° ;
- v) Beschichtete Kontaktlinsen bleiben auch nach langer trockener Lagerung weiterhin hydrophil.

Weitere Untersuchungen DLC-beschichteter Kontaktlinsen wurden bei der Linsenhersteller-Firma durchgeführt. Die beschichteten Silikonkautschuk-Kontaktlinsen haben alle an solche Produkte gestellten Anforderungen erfüllt und alle durchgeführten Tests erfolgreich bestanden. Also kann die entwickelte Technologie bei der Herstellung von Kontaktlinsen eingesetzt werden.

7.3 DLC-Schichten auf chirurgischen Instrumenten

Ein weiteres Anwendungsgebiet der DLC-Schichten ist die Beschichtung chirurgischer Instrumente. Die mechanischen Eigenschaften von DLC-Schichten wie hohe Mikrohärtigkeit und niedriger Reibungskoeffizient könnten hier ausgenutzt werden, um die Eigenschaften von Spritznadeln, Skalpellens usw. zu verbessern.

Allerdings ist die Abscheidung einer DLC-Schicht (dicker als $1 \mu\text{m}$) auf metallischen Substra-

ten wegen des hohen Stresses in der Schicht [3,73,198] relativ schwierig. Zur Verbesserung der Haftung werden oft Zwischenschichten aus Al, Ti, TiN u.a. [199-202] oder eine Dotierung der DLC-Schicht mit Si, F oder Metallatomen [203-208] verwendet. Die Dotierung führt außerdem zur Stressreduzierung in der Schicht, was einen positiven Einfluss auf die Haftung hat. Gepulstes Plasma wurde in [137,152,209] verwendet, um den Stress in der DLC-Schicht zu reduzieren und die Adhäsion zu verbessern.

Die Aufbringung einer DLC-Schicht mit niedrigen Reibungskoeffizienten und hoher Biokompatibilität auf chirurgische Instrumenten kann deren Eigenschaften verbessern. Die Abscheidung einer DLC-Schicht auf Stahlsubstraten mit den in Kapitel VI beschriebenen Beschichtungsverfahren war zunächst nicht erfolgreich. Die aufgebraute DLC-Schicht platzte insbesondere an scharfen Kanten und Spitzen beschichteter Instrumente ab. Als Ursachen dafür können Feldüberhöhung und die hohe thermische Belastung an diesen Stellen genannt werden. Um diese Probleme zu bewältigen, wurden Beschichtungsversuche mit leistungsmoduliertem (gepulstem) Plasma durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass die Anwendung eines gepulsten Plasmas zur DLC-Abscheidung auf metallischen Substraten erlaubt, eine $>1 \mu\text{m}$ dicke DLC-Schicht auf scharfen Kanten und Spitzen mit guter Adhäsion aufzubringen (siehe Abbildung 7.5). Eine ca. $1 \mu\text{m}$ dicke DLC-Schicht wurde auf der Spritznadel, dem Skalpell und



Abb. 7.5: Fotoaufnahmen von Spritznadel, Skalpell und Dentalinstrumenten mit DLC-Schicht.

den Dentalinstrumenten aufgebracht und umfasst komplett die Spitzen und Kanten.

Aus der Literatur ist bekannt [137], dass das Tastverhältnis einen großen Einfluss auf die

Schichteigenschaften während der Abscheidung in gepulstem Plasma hat. So wurde in [137] die DLC-Schicht mit einer Härte von 25-30 GPa bei einem Tastverhältnis von 20-30 % abgeschieden. Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Tastverhältnis auf die Schichteigenschaften hat, wurden folgende Versuche durchgeführt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 7.1 zusammen-

Prozessdruck	0.2-1 mbar
Trägergasfluss	200 sccm
Methan-Gasfluss	100 sccm
Acetylen-Gasfluss	40 sccm
cw-HF-Leistung an der HCD-P Plasmaquelle	400 W
Tastverhältnis der HF-Bias- Leistung	20-70 %
Pulsfrequenz	100 Hz
Mittlere HF-Leistung am Probenhalter	240 W
DC-Bias-Spannung	- (300-380) V

Tabelle 7.1: Abscheidungsparameter bei der DLC-Schichtabscheidung in gepulstem Plasma.

gefasst. Die HCD-P Plasmaquelle und der gebiaste Probenhalter sind separat ansteuerbar. So können beide HF-Generatoren unabhängig voneinander sowohl im cw- als auch im gepulsten Modus arbeiten. Der PlasCon HCD Plasmareaktor erlaubt aus diesem Grunde mehrere Kombinationen zwischen cw- und gepulsten Plasmen, z.B:

- i) cw-Betrieb der HCD-P Plasmaquelle und gepulster Betrieb des Probenhalters;
- ii) gepulster Betrieb der HCD-P Plasmaquelle und cw-Betrieb des Probenhalters;
- iii) gepulster Betrieb von HCD-P Plasmaquelle und Probenhalter;
- iv) gepulster Betrieb des Probenhalters oder HCD-P Plasmaquelle.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse über DLC-Beschichtungen mit leistungsmoduliertem Plas-

ma sollen in diesem Abschnitt nur kurz an den Beispielen Spritznadel, Skalpell und Dentalinstrumenten erläutert werden. Weitere detaillierte Untersuchungen von DLC-Beschichtungen in gepulstem Plasma werden zur Zeit durchgeführt.

Da der Bias einen größeren Einfluss auf die DLC-Schichteigenschaften hat (siehe Kapitel VI), wurden die Beschichtungsversuche mit gepulster Bias-Leistung mit einer Tastverhältnisvariation zwischen 20 % und 90 % durchgeführt. Die HCD-P Plasmaquelle wurde weiterhin im cw-Modus betrieben. Die mittlere HF-Leistung¹ im gepulsten Betrieb wurde unabhängig vom Tastverhältnis auf 240 W eingestellt. Dieser mittleren Leistung entspricht eine DC-Bias-Spannung von ca. -380 V.

In Abbildung 7.6 sind der Brechungsindex und die Abscheiderate in Abhängigkeit vom Tast-

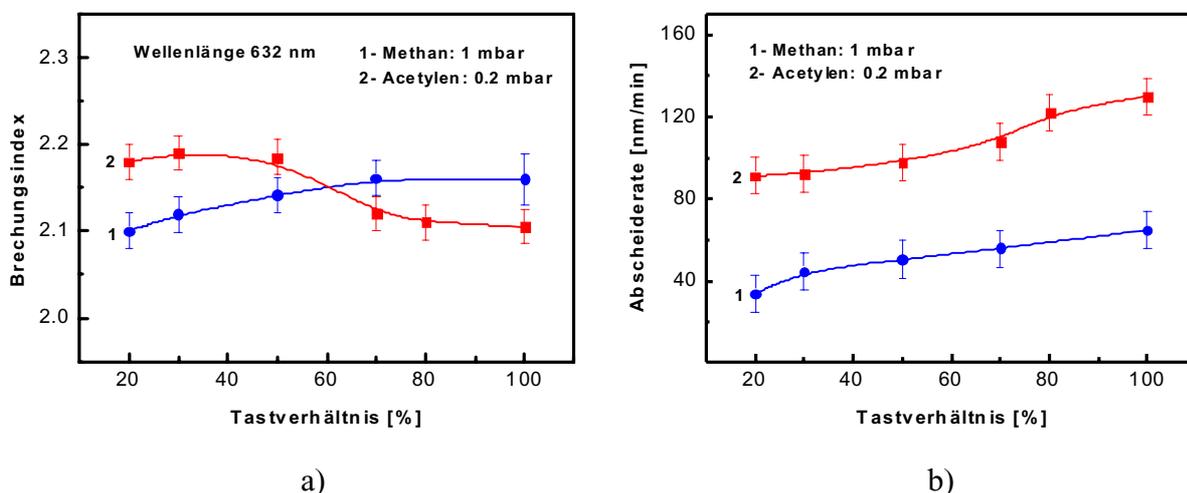


Abb. 7.6: Brechungsindex (a) und Abscheiderate (b) in Abhängigkeit vom Tastverhältnis bei der DLC-Schichtabscheidung mit gepulster Bias-Leistung und cw-Betrieb der HCD-P Plasmaquelle.

verhältnis für Methan und Acetylen als Prozessgase dargestellt. Der Brechungsindex bei Verwendung von Acetylen ändert sich im Bereich zwischen 20 % und 50 % Tastverhältnis fast nicht. Ein maximaler Wert von 2.18 wird bei 30 % Tastverhältnis erreicht. Bei weiter zunehmendem Tastverhältnis sinkt der Brechungsindex bis auf 2.1, ein Wert der auch bei cw-Betrieb erreicht wird (siehe Abb. 6.4). Also hat die Abscheidung im gepulsten Plasma mit Acetylen als

1. Die mittlere Leistung (P_m) beim gepulsten Betrieb wird aus der vorwärts-Leistung (P_f) und dem Tastverhältnis (in %) durch folgendes Verhältnis berechnet
$$P_m = \frac{P_f \cdot \text{Tastverhältnis}}{100}.$$

Prozessgas positive Auswirkung auf den Brechungsindex. Bei der Abscheidung in Methanplasma hat der gepulste Betrieb jedoch einen negativen Einfluss auf den Brechungsindex. So nimmt der Brechungsindex mit zunehmendem Tastverhältnis kontinuierlich zu und erreicht einen Wert von 2.16 im cw-Betrieb (in guter Übereinstimmung mit Abb. 6.4). Wie in Kapitel III erwähnt, spielt der atomare Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei der Verschaffung freier Bindungen auf den Schichtoberflächen bei der DLC-Abscheidung in Methanplasma. Weil ein CH_3 -Radikal sehr stabil ist, reichen hohe Teilchenenergien, welche durch eine hohe Vorwärts-Leistung bei der Pulsanphase erzeugt werden können, nicht aus, um CH_3 -Radikale aufzubrechen. Dafür wird atomarer Wasserstoff benötigt. Im gepulsten Plasma könnte von einem Methanmolekül erzeugter atomarer Wasserstoff in der Zeit der Pulsausphase mit einem anderen Wasserstoffatom ein H_2 -Molekül binden. Dies wird dann zur Reduzierung von atomarem Wasserstoff im Plasma führen. So wird weniger Wasserstoff von der Schichtoberfläche abgebaut, was im Endeffekt zum Einbau kompletter CH_3 -Gruppen in die Schicht und dadurch zur Reduzierung der Schichtdicke und des Brechungsindex führt. Allerdings ist dieser Einfluss sehr gering, weil Brechungsindex und Raman-Spektrum für die Schichtabscheidung mit verschiedenen Tastverhältnissen fast identisch bleiben. Der Kurvenverlauf im Raman-Spektrum unterscheidet sich für alle variierten Tastverhältnisse nur ein wenig, und wird deswegen hier nicht betrachtet.

Bei der DLC-Abscheidung im Acetylenplasma hat atomarer Wasserstoff eine geringere Konzentration und spielt nicht so eine große Rolle wie bei der Abscheidung im Methanplasma. Eine relativ hohe Vorwärts-Leistung in der Pulsanphase kann dazu führen, dass die Ionen mit hoher Energie zum Substrat beschleunigt werden. So können die noch in der Schicht entstehenden Doppel- und Dreifach- C-C-Bindungen gebrochen werden. Dies führt zur Erhöhung der Schichtdicke und dementsprechend des Brechungsindex und korreliert gut mit dem Raman-Spektrum (siehe Abbildung 7.7). Somit führt die Schichtabscheidung bei einem kleinem Tastverhältnis von 20 % zur Polymerisierung der Schicht und dadurch zu etwas höherem Grundlinienniveau (Abb. 7.7, Kurve 1). Bei 30-50 % Tastverhältnis ist die energetische Bilanz im Plasma optimal für die DLC-Schichtabscheidung. Das Grundlinienniveau ist in diesem Fall sogar niedriger als bei der Abscheidung im cw-Plasma (Kurven 2 und 3, Abb. 7.7). Das heißt, dass bei 30-50 % Tastverhältnis DLC-Schichten mit einem niedrigen Wasserstoffgehalt und hohem sp^3 -Bindungsanteil erzeugt werden [186,189]. Bei weiter zunehmendem Tastverhältnis steigt das Grundlinienniveau (Kurven 4,5,6, Abb. 7.7) und erreicht ein Maximum bei der Abscheidung im cw-Plasma.

Die Mikrohärtemessungen zeigen auch, dass bei der Abscheidung mit gepulstem Acetylenplasma, im Vergleich zum cw-Plasma, DLC-Schichten mit höherer Mikrohärtigkeit erzeugt werden können. So weisen die mit 50 % Tastverhältnis abgeschiedenen DLC-Schichten eine Mikrohärtigkeit

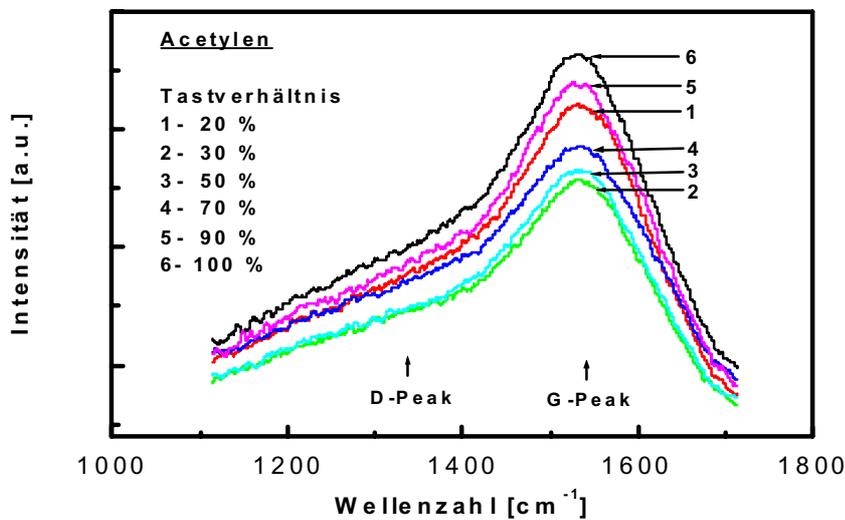


Abb. 7.7: Raman-Spektren von im gepulsten Plasma abgeschiedenen DLC-Schichten. HCD-P Plasmaquellen-Leistung: 400W (cw); mittlere Bias Leistung: 240W.

von ca. 23 GPa auf, was höher ist als bei den im cw-Plasma abgeschiedenen DLC-Schichten (~11-17 GPa).

In gepulstem bzw. cw-Methanplasma abgeschiedene DLC-Schichten haben keinen großen Unterschied in der Mikrohärtigkeit. Die Mikrohärtigkeit liegt hier bei ca. 20 GPa für 20-70 % Tastverhältnis und erreicht ein Maximum von ca. 30 GPa bei 100 % Tastverhältnis.

Ein weiterer Faktor, auf welchen man bei der Abscheidung im gepulsten Plasma Rücksicht nehmen muss, ist die Abscheiderate. Wie man in Abbildung 7.6b sieht, sind die Abscheideraten für Methan und Acetylen im gepulsten Plasma niedriger als im cw-Plasma. Für Methan liegt die Abscheiderate im Bereich von 30-50 nm/min bei einem Tastverhältnis zwischen 20 und 70 %. Also macht die niedrige Abscheiderate bei gleichzeitiger Senkung der Schichtqualität die Abscheidung im gepulsten Methanplasma nicht besonders attraktiv für den industriellen Einsatz.

Für Acetylen als Prozessgas wird die Abscheideratensenkung im gepulsten Betrieb durch eine bessere Schichtqualität kompensiert. Im Bereich zwischen 20-70 % Tastverhältnis liegen die Abscheideraten noch immer auf einem relativ hohen Niveau von ca. 100 nm/min. Dies macht die DLC-Abscheidung mit Acetylen als Prozessgas im gepulsten Plasma sehr attraktiv. Insbesondere hat sich dies bei der Beschichtung von Spritzen, Skalpell, Dentalinstrumenten und Bohrern bewährt.

Kapitel VIII

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt eine neuartige HCD-P Plasmaquelle und den darauf basierenden Plasmareaktor zur Erzeugung von Hohlkathoden-Hochfrequenz-Entladungen und dessen Nutzung zur Abscheidung diamantähnlicher, amorpher Kohlenstoffschichten.

Die neu entwickelte, planare Plasmaquelle zeichnet sich durch Niedertemperatur-Plasmajets mit Ionendichten in der Größenordnung von einigen 10^{11} cm^{-3} aus. Die Quelle besteht aus 48 hexagonal angeordneten Plasmajets und hat 15.8 cm im Durchmesser. Also kann die entwickelte HCD-P Plasmaquelle eine sehr hohe Plasmadichte auf diesem Durchmesser liefern, was bei bereits bekannten HCD-Jetquellen zumeist nicht möglich ist.

Die Plasmaquelle ist mit einem „fraktalen“ Gasverteilungssystem sowohl für Arbeits- als auch für Prozessgase ausgestattet. Die derartige Gasverteilung ermöglicht eine homogene Gaszufuhr zu jedem Plasmajet, was sich positiv auf die Plasmaprozesse auswirkt. Dank hoher Ionendichte und neuartiger Gasverteilung ist die Plasmaquelle zur Durchführung von Remote-Plasmaprozessen besonders gut geeignet. HCD-P Plasmaquellen sind mit sehr geringem apparativen Aufwand in bereits bestehende Vakuumreaktoren zu implementieren.

Eine derartige HCD-P Plasmaquelle bildet auch die Basis des PlasCon HCD Plasmareaktors. Die Plasmaerzeugung im Plasmareaktor erfolgt sowohl durch die Plasmaquelle als auch durch den an den Probenhalter (Durchmesser 12.5 cm) angelegten HF-Bias oder von beiden gleichzeitig. Dies bietet zahlreiche Möglichkeiten zur Plasmaerzeugung mittels Variationen zwischen cw- und gepulsten Plasmen an der HCD-P Plasmaquelle, dem Probenhalter oder an beiden gleichzeitig. Im Plasmareaktor können Substrate mit einem Durchmesser von bis zu 5'' behandelt werden, was in Kombination mit den vielseitigen Möglichkeiten zur Erzeugung des Plasmas den entwickelten PlasCon HCD Plasmareaktor durchaus konkurrenzfähig macht.

Eine Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics) wurde zur Optimierung des Plasmareaktors und der Plasmaquelle in Bezug auf Homogenität der abgeschiedenen Schichten und der Gasverteilung eingesetzt. Die mittels Strömungssimulation optimierte HCD-P Plasmaquelle und der optimierte PlasCon HCD Plasmareaktor gewährleisten eine für den stationären Beschichtungsvorgang sehr hohe Homogenität der abgeschiedenen Schichten, welche für 5'' Wafer $\pm 3.5\%$ beträgt.

Der entwickelte PlasCon HCD Plasmareaktor eignet sich hervorragend zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten. Die durchgeführten Schichtanalysen zeigen eindeutig, dass für die Schichtabscheidung in Methan- und Acetylenplasmen ein optimaler Prozessparameterbereich existiert, bei welchem die abgeschiedenen Schichten eine sehr hohe Qualität (hohe Mikrohärtigkeit, Brechungsindex und Abscheiderate) im Vergleich zu existierenden DLC-Beschichtungsverfahren aufweisen. Es wurden DLC-Schichten mit einem Brechungsindex (bei 632 nm Wellenlänge) von ~ 2.16 für Methan- und ~ 2.1 für Acetylenplasmen bei Mikrohärtigkeiten von bis zu 30 GPa bzw. 17 GPa abgeschieden. Die Depositionsraten lagen bei ca. 79-93 nm/min für Methan- und bei ca. 200-285 nm/min für Acetylenplasmen. Also können mit dem neu entwickelten PlasCon HCD Plasmareaktor qualitativ hochwertige Schichten mit, im Vergleich zu ähnlichen Depositionsprozessen, hohen Raten abgeschieden werden, die für verschiedene Anwendungen geeignet sind.

Einen wichtigen Teilaspekt dieser Arbeit stellt die Entwicklung eines Verfahrens zur Beschichtung medizinischer Implantate (Stents) dar. Hier erfüllt die DLC-Schicht die Funktion einer Barrierschicht und verhindert das Eindringen von Metallatomen der Stents in den Körper, wodurch deren Bioverträglichkeit erhöht wird. DLC-beschichtete Stents wurden klinisch getestet und die entwickelte Technologie schon erfolgreich bei der Herstellung von Stents eingesetzt. Die Stent-Beschichtungstechnologie und der PlasCon HCD Plasmareaktor sind zur Zeit eine der besten bekannten Plasmareaktoren für DLC-Beschichtungen von Gefäßimplantaten. Die hohe Qualität (hohe Mikrohärtigkeit und Brechungsindex) von im PlasCon HCD Plasmareaktor abgeschiedenen DLC-Schichten und die hohe Abscheiderate machen die entwickelten Beschichtungsverfahren konkurrenzfähig zu den existierenden PECVD-Verfahren zur Abscheidung diamantähnlicher Schichten für medizinische Anwendungen.

Weiterhin ermöglicht das entwickelte Verfahren zur DLC-Schichtabscheidung den Einbau von Sauerstoff oder funktionellen Gruppen in die DLC-Matrix bei extrem niedrigen Anregungsleistungen des Plasmas mit Flächenleistungswerten von unter 1 W/cm^2 . Das neue Verfahren zur DLC-Schichtabscheidung zeichnet sich durch:

i) Kontrollierte dauerhafte Volumenmodifikation auch bei extrem dünnen Schichten im Bereich

einiger 10 nm;

ii) Volumenmodifizierte dünne DLC-Schichten, die sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften wie extreme Flexibilität Widerstandsfähigkeit gegen alternierende Trocknungs- und Wässerungszyklen auszeichnen;

iii) DLC-Schichten mit dauerhaften stabile Oberflächeneigenschaften: Wasserkontaktwinkel von 23.2° - 43.8° .

Die mit diesem Verfahren beschichteten Kontaktlinsen bleiben auch nach langer, trockener Lagerung weiterhin hydrophil und können weiterhin über wesentlich längere Zeit getragen werden. Die beschichteten Kontaktlinsen erfüllen alle weiteren an ähnliche Produkte gestellten Anforderungen. Also kann die entwickelte Technologie bei der Herstellung von Kontaktlinsen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wurde eine Anwendung eines leistungsmoduliertem Plasmas zur DLC-Abscheidung auf metallischen Substraten untersucht. Die Beschichtung im gepulsten Plasma ermöglicht, eine $>1 \mu\text{m}$ dicke DLC-Schicht auf scharfe Kanten und Spitzen mit guter Adhäsion aufzubringen. Dies erlaubt die Beschichtung von Spritznadeln, Skalpellern und Dentalinstrumenten. Das Aufbringen einer DLC-Schicht mit niedrigen Reibungskoeffizienten und hoher Biokompatibilität auf chirurgische Instrumente kann deren Eigenschaften verbessern. Für Acetylen als Prozessgas wird die Verringerung der Abscheiderate im gepulsten Betrieb durch eine bessere Schichtqualität kompensiert. So erreicht die Mikrohärtigkeit einen Wert von 23 GPa und der Brechungsindex steigt bis auf 2.18 bei einer Wellenlänge von 632 nm. Dies macht die DLC-Abscheidung im gepulsten Acetylenplasma sehr interessant für die Entwicklung weiterer Beschichtungsverfahren für medizinische Anwendungen.

Ausblick

Technische Konstruktionen oder Verfahren sind nur dann erfolgreich, wenn sie sich aus dem Entwicklungsstadium in einem Forschungslabor weiter hinaus bis zum industriellen Einsatz durchsetzen. Der in dieser Arbeit dargestellte PlasCon HCD Plasmareaktor sowie die HCD-P Plasmaquelle wurden bereits im Gemeinschaftsstand „Forschungsland Nordrhein-Westfalen“ auf der Industriemesse Hannover '99 ausgestellt. Es besteht ein ernstes Interesse vieler industrieller Forschungslabors in Deutschland, Italien und Japan, den entwickelten Plasmareaktor und die Plasmaquelle einzusetzen. Die Vermarktung des PlasCon HCD Plasmareaktors und der HCD-P Plasmaquelle hat bereits die Firma JE PlasmaConsult GmbH übernommen. Dies weist darauf hin, dass der in dieser Arbeit dargestellte PlasCon HCD Plasmareaktor und die HCD-P Plasmaquelle einen wesentlichen Beitrag für die HF-Plasmatechnologie leistet.

Wie in dieser Arbeit bereits gezeigt, eignet sich ein derartiger Plasmareaktor hervorragend zur Durchführung von Remote-PECVD-Plasmaprozessen, welche in der Halbleiter-Industrie eingesetzt werden können. Es sind mehrere Abscheidungsprozesse zu nennen, wie z.B.: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, DLC, Ti usw. Die Anwendung des Plasmareaktors bzw. der Plasmaquelle zur Schichtabscheidung kann zur Entwicklung neuartiger Schichten mit spezifischen Eigenschaften führen. Als zukünftige Entwicklung sind insbesondere Multilayer und Mehrphasen-Mischschichten zu erwarten, die eine große Vielfalt von Eigenschaftskombinationen ermöglichen. Weiterhin ist die HCD-P Plasmaquelle aufgrund ihrer hohen Plasmadichte zur Ätzung von unterschiedlichen Materialien wie z.B. DLC, SiO₂, Si usw. gut geeignet.

Von besonderem Interesse sind die in dieser Arbeit dargestellten Verfahren zur Herstellung von DLC-Schichten für medizinische Zwecke, die auf relativ einfache Weise erzeugt werden können. Die über DLC-Abscheidung in cw- und gepulsten Plasmen gewonnenen Kenntnisse erlauben, die Eigenschaften abgeschiedener DLC-Schichten gezielt zu steuern und können zur Entwicklung weiterer Beschichtungsverfahren auf unterschiedlichen medizinische Implantaten und Instrumenten zur Verbesserung derer spezifischen Eigenschaften und Biokompatibilität eingesetzt werden.

Kapitel A

Anhang

A.1 Plasmadiagnostik

Zur Bestimmung der Plasmaeigenschaften reicht häufig die Kenntnis der äußeren Parameter einer Entladung (Druck, Gasart, -fluss, zugeführte Leistung, Geometrie) nicht aus. Diese äußeren Parameter wirken zusammen und bestimmen die wesentlichen „inneren“ Plasmaparameter wie Elektronendichte $n_e(t)$ und -temperatur $T_e(t)$. Zur Bestimmung der Elektronendichte und -temperatur gibt es aktive und passive Messverfahren. Hierbei sind aktive Diagnostikverfahren diejenigen, welche durch das Einbringen einer externen Spannung, Strahlung etc. in das Plasma Informationen über das Plasma gewinnen. Passive Verfahren hingegen verwerten lediglich die vom Plasma selbst abgegebenen Signale.

Das zeitabhängige Verhalten der Ladungsträger in einem Plasma lässt sich am einfachsten durch den Einsatz aktiver elektrischer Messverfahren ermitteln.

A.1.1 Langmuir-Sondensystem

Die Langmuir-Sonde ist die Diagnostikmethode, die eine gleichzeitige Bestimmung der Elektronendichte und -temperatur aus einer Messung erlaubt. Die höhere Messgenauigkeit der Sondentechnik erlaubt eine genaue Messung der zeitlichen Plasmadichteverteilung. Sondentechniken sind allerdings grundsätzlich invasive Diagnostikmethoden. Im Gegensatz zur Einzelsonde ist es mit einer Doppelsonde möglich, Messungen in Plasmaanlagen mit dielektrischen Kammerwänden durchzuführen. Zur Auswertung der Doppelsondenkennlinie wird

aber eine Maxwell-Verteilung der Elektronenenergie im Plasma vorausgesetzt [210].

Bei der Doppelsonde handelt es sich um zwei Langmuir-Sonden in geringer Entfernung voneinander (Abb. A.1.1a). Der Abstand der beiden Sondendrähte ist so zu wählen, dass sich um

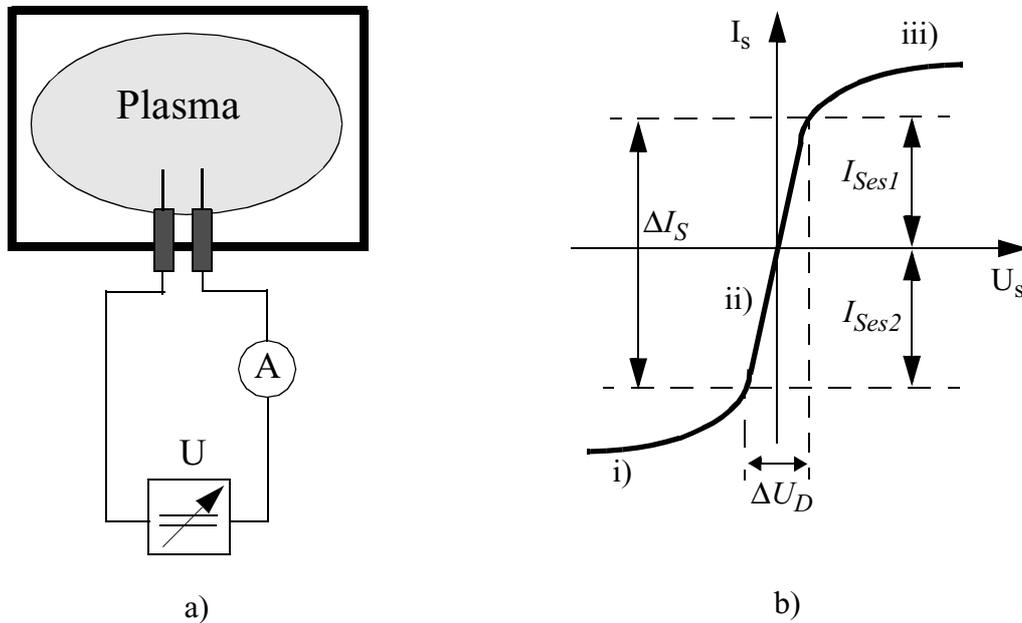


Abb. A.1.1: a) Prinzipieller Messaufbau der Doppelsonde;
 b) Typischer Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf einer Doppelsonde [12]:
 i) Ionensättigungsbereich; ii) Elektronenanlaufstrombereich; iii) Elektronensättigungsbereich.

jeden Sondendraht ein ungestörter Plasmabereich ausbilden kann. Dies bedeutet, dass der Sondenabstand wenigstens der zweifachen Debye-Länge entsprechen muss. Der prinzipielle Verlauf der Zylinderdoppelsondenkennlinie ist in Abb. A.1.1b dargestellt. Die Doppelsondenkennlinie kann man in drei Bereiche unterteilen: i) Ionensättigungsbereich, ii) Elektronenanlaufstrombereich und iii) Elektronensättigungsbereich. Aus der U-I-Charakteristik der Doppelsondenkennlinie lassen sich die Elektronendichte und -temperatur des Plasmas berechnen [12,210].

Wie in Abb. A.1.1a zu erkennen ist, benötigt die Doppelsonde keinen Kontakt zum Rezipienten. Dies ist in vielen Fällen ein großer Vorteil. So können auch elektrodenlose Plasmen wie Ionosphärenplasmen und Hochfrequenzplasmen diagnostiziert werden. Die Doppelsonde ist unempfindlicher gegenüber HF-Oszillationen des Plasmapotentials, welche bei einer nicht HF-kompensierten Einzelsonde zur Beeinflussung der Sondenkennlinie führt.

Aufgrund der obengenannten Vorteile wurde in dieser Arbeit die Langmuir-Doppelsonde zur Bestimmung des räumlichen Verhaltens der Elektronendichte und -temperatur eingesetzt. Alle Sondenmessungen wurden mit einem im Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik entwickelten L2P-Sondenmesssystem durchgeführt [210].

A.2 Analytik der Schichten

In diesem Abschnitt werden die häufig für DLC-Schichtanalytik benutzten Methoden kurz zusammengefasst.

A.2.1 Raman-Spektroskopie

Unter Raman-Streuung versteht man die inelastische Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie. Dabei werden in der betreffenden Materie elementare Anregungen erzeugt oder vernichtet. Man beobachtet neben dem gestreuten Licht der Wellenlänge der eingestrahlten Frequenz ν_o zu beiden Seiten des Spektrums symmetrisch liegende Spektrallinien der Frequenz $\pm \nu_s$ ¹. Die Frequenzen der Raman-Linien ν_R ergeben sich zu [211]:

$$\nu_R = \nu_o \pm \nu_s . \quad \text{A.2.1}$$

Bei Gasen beispielsweise ist ν_s gleich einer Schwingungs- oder Rotationsfrequenz des betreffenden Moleküls. Bei Festkörpern ist ν_s gleich der Frequenz der Gitterschwingungen. Anti-Stokes-Linien entsprechen der Vernichtung von Photonen, während die Stokes-Linien der Erzeugung von Photonen entsprechen.

Der verwendete Versuchsaufbau zur Durchführung der Raman-Messungen ist in Abbildung A.2.1 skizziert. Der Lichtstrahl eines Lasers wird zunächst durch ein Gradsichtprisma und eine Blende geführt. Die beiden Komponenten dienen zur Unterdrückung zusätzlicher Emissionslinien des Lasers, die sich störend im Raman-Spektrum bemerkbar machen würden. Über eine Zylinderlinse wird der Laserstrahl dann in quasirückstreuender Geometrie auf die Probe fokussiert. Die Verwendung einer Zylinderlinse statt einer normalen Linse dient zur Reduzierung der Aufheizung der Probe während der Beleuchtung. Das gestreute Licht wird mit Hilfe eines farbkorrigierten Fotoobjektives gesammelt und auf den Eingangsspalt eines Doppel-

-
1. Betrachtet man das Spektrum der Streustrahlung, so sind die sogenannten *Raman-Linien* zum höherfrequenten Bereich $+\nu_s$ (Anti-Stokes-Linien) oder zum niederfrequenten Bereich $-\nu_s$ (Stokes-Linien) verschoben.

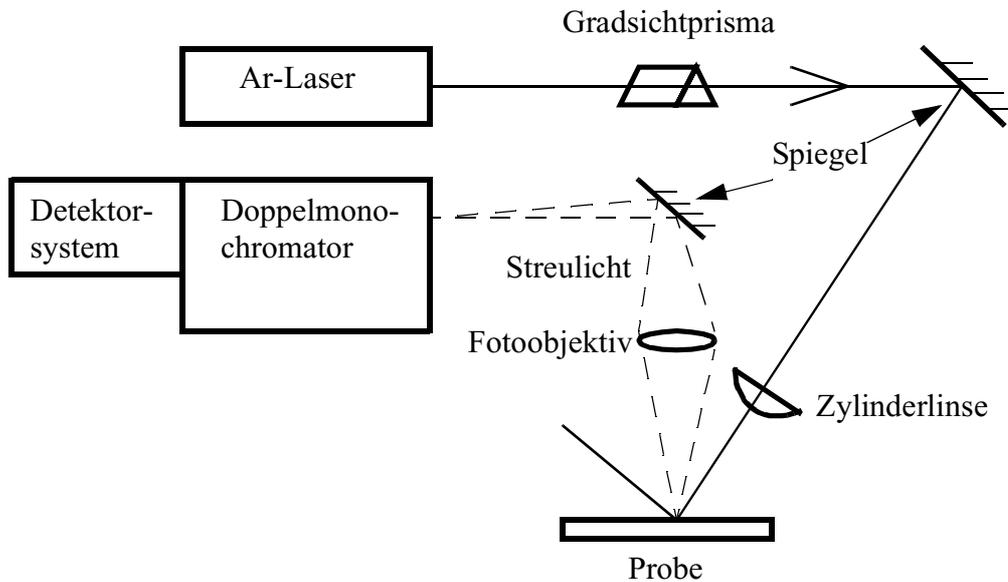


Abb. A.2.1: Skizze des verwendeten Raman-Messplatzes.

monochromators abgebildet. Als Detektorsystem wird eine CCD (charge coupled device) Kamera verwendet.

Ein XY-Laser Raman-Spektrometer der Firma „Dillor GmbH“ wurde für Raman-Messungen in dieser Arbeit verwendet. Alle Raman-Messungen wurden bei einer Laserwellenlänge von 514 nm (Argon-Ionen Laser BeamLok 2060A) und einer Laserleistung von 20 mW durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge beträgt die spektrale Auflösung des Systems $< 2 \text{ cm}^{-1}$.

Raman-Spektren von Kohlenstoff

Während es für Graphit- oder Diamanteinkristalle noch gelingt, das Raman-Spektrum auf Basis von Schwingungsmoden, die mit entsprechenden Symmetriegruppen korreliert sind, theoretisch zu erklären, so ist dies für kompliziert strukturierte Stoffe wie z.B. DLC-Schichten nur noch bedingt möglich. Deshalb wird häufig so vorgegangen, dass von DLC-Schichten mit bekannten Eigenschaften Raman-Spektren aufgenommen werden, die dann als „Fingerprint“ der Substanz bezeichnet werden. Für Raman-Messungen an DLC-Schichten kann man dann durch Vergleich mit aus der Fachliteratur bekannten Spektren qualitative Aussagen über die Eigenschaften der jeweiligen DLC-Schichten erhalten. Raman-Spektren von amorphen Kohlenstoffschichten zeigen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften Unterschiede bezüglich Peak-Positionen, Intensitäten und Linienbreiten [212]. Sie bestehen aus einem intensiven Peak bei

ungefähr 1550 cm^{-1} (G-Peak). Als G-Peak (graphite) bezeichnet man in der Literatur [66,67] einen Peak eines Grafit-Einzelkristalls bei einer Wellenzahl von 1582 cm^{-1} , der auf die E_{2g} -Symmetriegruppe zurückzuführen ist. Unordnung durch Störungen der Gitterperiodizität führt zu einer Verbreiterung dieser Linie; zudem wird eine zweite Linie bei einer Wellenzahl von etwa 1350 cm^{-1} beobachtet. Diese Linie wird als D-Peak (disorder) bezeichnet. Im Grafit sind die beiden Linien gut voneinander getrennt, jedoch bei DLC-Schichten überlappt. Die Intensität des D-Peaks (I_D) bzw. G-Peaks (I_G) wird durch Integration über einen Gauß Fit an das gemessene Spektrum ermittelt. Das Verhältnis I_D/I_G kann in grafitischen Materialien mit der Größe von Grafit-Kristalliten korreliert werden [184,213]. Das Raman-Spektrum eines Diamant-Einzelkristalls weist einen Peak bei einer Wellenzahl von 1332 cm^{-1} auf, der der Symmetriegruppe T_{2g} zugeschrieben werden kann [179]. Die Raman-Spektroskopie ist auf grafitischen sp^2 -Bindungen ungefähr 50 mal so sensitiv wie auf diamantartigen sp^3 -Bindungen [212]. Es ist folglich leicht möglich, in einem Diamant-Kristall Gitterfehler durch sp^2 -Bindungen zu detektieren, während es umgekehrt in grafitähnlichen Strukturen nicht möglich ist, geringfügige Mengen an sp^3 -Bindungen zu erkennen.

A.2.2 FTIR

Bei der Infrarotspektroskopie wird die frequenzabhängige Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Probe im Bereich von 10 cm^{-1} bis 10^4 cm^{-1} gemessen. Die Absorption kommt durch die Anregung von Molekülschwingungen zustande. Ein Photon der Frequenz ν kann vom Molekül absorbiert werden, wenn dieses ein mit dieser Frequenz schwingendes Dipolmoment besitzt. Die Molekülschwingungen werden in zwei Klassen eingeteilt: die Deformationsschwingungen, bei denen die Auslenkung quer zur Bindung erfolgt, und die Streckerschwingungen, bei denen die Auslenkung zur Bindung parallel ist. Im Falle der DLC-Schichten sind vor allem die Schwingungen der C-H-Bindungen von Interesse.

Bei der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, wird die Probe in Transmission vermessen, d.h. sie befindet sich zwischen Lichtquelle und Detektoreinheit. Dieses setzt voraus, dass sich die Schichten auf einem infrarottransparenten Substrat befinden. Die niedrig dotierten, doppelseitig polierten Siliziumwafer sind gut dafür geeignet. In dieser Arbeit wurden dafür $\langle 100 \rangle$ orientierte p und n dotierte Si-Wafer verwendet. Die Lichtquelle liefert polychromatisches Infrarotlicht. Die Detektoreinheit ist ein Michelson-Interferometer (siehe Abb. A.2.2), dessen Bestandteile ein Strahlteiler, ein feststehender und ein beweglicher Spiegel sowie der Detektor sind. Während der Messung wird der bewegliche Spie-

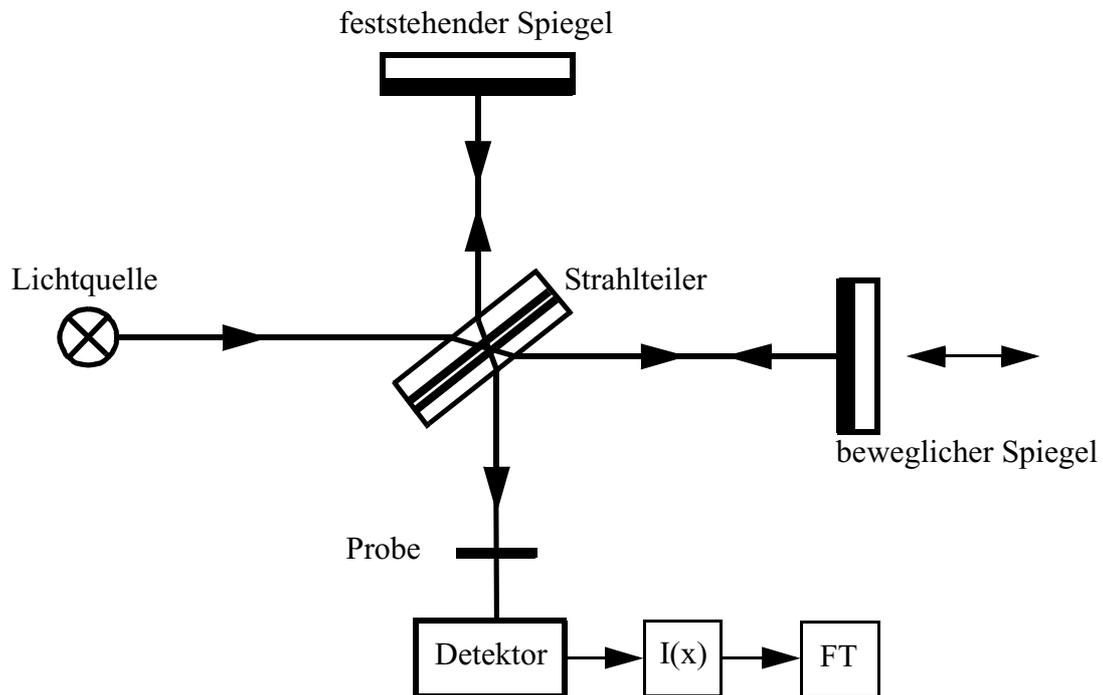


Abb. A.2.2: Prinzip des Fourier-Transform-Infrarotspektrometers.

gel periodisch hin- und herbewegt, wodurch sich die Intensität am Detektor ändert. Als Signal wird die Intensität in Abhängigkeit von der Position des Spiegels gemessen, wobei bei einer typischen Messung das Signal mehrerer zehn Messzyklen addiert wird. Aus dem so erhaltenen Interferogramm wird durch Fourier-Transformation das Spektrum, d.h. die transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl des eingestrahlteten Lichtes, berechnet. Für FTIR Messungen wurde in dieser Arbeit ein „Perkin Elmer 2000“-System verwendet.

Die IR-Spektrometrie wird vorwiegend in der Analytik organischer Stoffe angewendet [214]. Je nach Aufgabenstellung unterscheidet man die Anwendungsbereiche *qualitative Analyse*, *quantitative Analyse* und *Strukturanalyse*. In der *qualitativen Analyse* wird beispielsweise die Identität einer Verbindung durch einen Spektrenvergleich nachgewiesen, wobei der zu überprüfende Stoff in möglichst reiner Form vorliegen muss. Es lassen sich bei unterschiedlichen IR-Absorptionsspektren auch Gemische mit mehreren Komponenten analysieren, wobei die *quantitativen* Auswertungen bei mehreren Wellenzahlen durchgeführt werden. Für eine quantitative Auswertung zur Gehaltsbestimmung einer Substanz ist zunächst nach der Auswahl einer Absorptionsbande die Festlegung der Null- und Basislinien erforderlich. Beiträge zur *Strukturanalyse* werden durch eine Interpretation eines IR-Spektrums erhalten, wobei die Spektren im Unterschied zur UV/Vis-Spektrometrie nicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge, sondern

von der Wellenzahl aufgenommen werden. Tritt eine hohe Absorption auf, so wird ein großes, zur Basislinie negatives Signal erhalten. Die Strukturanalyse wurde in dieser Arbeit zur Analyse abgeschiedener DLC-Schichten verwendet.

FTIR-Spektren von Kohlenstoff

Wegen der zahlreichen Kohlenstoffbindungen ist die Auswertung und Interpretation von FTIR-Spektren der DLC-Schichten relativ kompliziert. Der für a-C:H Schichten interessante Bereich liegt zwischen 3100 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} . In diesem Bereich befinden sich die meisten in Kohlenstoffschichten vorhandenen Absorptionsbanden von C-H Bindungen [179]. In Tabelle A.1.1 sind die häufigsten in diesem Bereich auftretenden Banden zusammengefasst [135,179,214,215].

A.2.3 Ellipsometrie

Ellipsometrie bedeutet grundsätzlich die Messung des Polarisationszustandes einer Lichtquelle. Im speziellen Sinne bezeichnet der Begriff ein Verfahren, bei dem man aus der Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei der Wechselwirkung mit einem optischen System die optischen Eigenschaften dieses Systems untersucht. Im Falle der Untersuchung dünner Schichten auf einem reflektierenden Substrat wird dazu monochromatisches, linear polarisiertes Licht an der Probe reflektiert und anschließend seine Polarisation gemessen. Das Licht einer monochromatischen Lichtquelle (beim verwendeten Gerät ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632.8 nm) wird im Polarisator linear polarisiert. Der Polarisatorwinkel gibt die Neigung der Transmissionsrichtung gegenüber der Einfallsebene an. Der dahinter befindliche Kompensator ist ein $\lambda/4$ -Plättchen, auf dessen Bedeutung erst weiter unten eingegangen wird. Er kann aus dem Strahlengang herausgenommen werden, und jede Messung wird einmal mit und einmal ohne Kompensator durchgeführt. Durch Reflexion des Lichtes an der Probe wird der Polarisationszustand verändert. Ein rotierender Analysator transmittiert anschließend nur die in Richtung $A = \omega t$ polarisierte Komponente des reflektierten Lichtes, und ein Detektor misst die Intensität.

Die gewünschte Größe, die in einer ellipsometrischen Messung bestimmt werden soll, ist die Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion an der Probe. Sie wird durch die komplexe Zahl ρ beschrieben. Üblicherweise drückt man die Zahl ρ durch die *ellipsometrischen*

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Bindungstyp	Bande von
2840	C-H- symmetrische Streckschwingungen von CH ₃	(111)- Diamantoberfläche
2870	Schwingungen von sp ³ - hybridisiertem C	CVD- Kohlenstoffschichten
2875 möglicher Bereich (2862-2884)	C-H- symmetrische Streckschwingungen von sp ³ - hybridisierten CH ₃ - Methylgruppen	CVD- Kohlenstoffschichten
2900	C-H- Streckschwingungen von sp ³ - hybridisierten Bindungen	(100)- Diamantoberfläche
2914	C-H- symmetrische Streckschwingungen von sp ³ - hybridisierten CH- Gruppen	PECVD- Kohlenstoffschichten
2930 und 2854	symmetrische und asymmetrische Streck- schwingungen von sp ³ - hybridisierten CH ₂ - Methylengruppen	CVD- Kohlenstoffschichten
2955	C-H- Streckschwingungen von sp ³ - hybridisierten Bindungen	(100)- Diamantoberfläche
2957-2969	asymmetrische Streckschwingungen von sp ³ - hybridisierten CH ₃ - Gruppen	CVD- Kohlenstoffschichten
2972	C-H- symmetrische Streckschwingungen von sp ² - hybridisierten CH ₂ - Gruppen	PECVD- Kohlenstoffschichten
3000	C-H- symmetrische Streckschwingungen von sp ² - hybridisierten Bindungen	PECVD- Kohlenstoffschichten
3050	C-H- symmetrische Streckschwingungen von sp ² - hybridisierten Bindungen	PECVD- Kohlenstoffschichten
3098	CH=CH- oder >C=CH ₂ - Schwingungen von sp ² - hybridisierten Bindungen	PECVD- Kohlenstoffschichten

Tabelle A.2.1: Absorptionslinien von Kohlenstoffschichten [135,179-215].

Winkel Ψ und Δ aus [216]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{A.2.2}$$

wobei $\tan \Psi$ die Amplitude ist, und Δ ist die Phasendifferenz zwischen den komplexen Reflexi-

onsfaktoren der Komponenten des elektrischen Feldes parallel (p) bzw. perpendicular (s) zur Einfallsebene:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{A.2.3}$$

Dabei sind r_p und r_s die entsprechenden komplexen Reflexionskoeffizienten des polarisierten Lichts.

In dieser Arbeit wurde für ellipsometrische Messungen ein Philips Ellipsometer „P2 2000“ mit den Wellenlängen 632,8 nm, 1300 nm und 1530 nm benutzt. Dieses Ellipsometer hat eine speziell entwickelte Software, welche Schichtdicke, Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k bestimmt. Es wurde auch ein weiteres spektroskopisches Ellipsometer „ES4G, SOPRA“ benutzt. Die Einfallswinkel für beide Ellipsometer betragen 75° . Als Lichtquelle für das spektroskopische Ellipsometer wurde eine 75 W Xenon-Lampe benutzt. Der mit dem Ellipsometer detektierte spektrale Bereich lag zwischen 230-930 nm.

Ellipsometrisches Modell

Die ellipsometrischen Winkel $\tan(\Psi)$ und $\cos(\Delta)$ werden zur Berechnung der Schichtdicke, des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten der abgeschiedenen Schichten verwendet. Für die Auswertung der Messergebnisse wurden zwei Modelle benutzt. Das erste Modell berücksichtigt nur eine DLC-Schicht auf dem Si-Wafer (Abb. A.2.3) und das zweite Modell

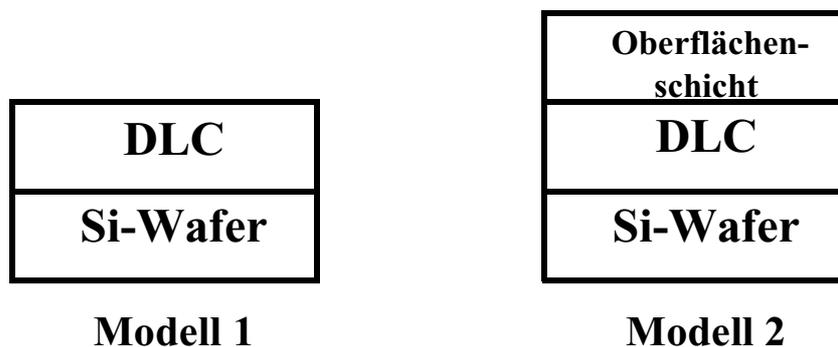


Abb. A.2.3: Ellipsometrische Modelle.

enthält außer der DLC-Schicht auf dem Si-Wafer auch eine dünne Oberflächenschicht. Diese etwa 2 nm dicke Schicht berücksichtigt die DLC-Schicht-Oberflächenrauigkeit, was mit AFM-Messungen gut korreliert (siehe Abschnitt A.2.6).

Nichtlineare, auf dem Levenberg-Marquard-Algorithmus basierende Regressionen [217] wurden für die Kalkulationen benutzt. Die kalkulierten Werte wurden bei Minimalisierung der quadratischen Abweichung mit den gemessenen Werten für $\tan(\Psi)$ und $\cos(\Delta)$ verglichen (siehe Abb. A.2.4). Nach dem Vergleich wurde das besser passende Modell 2 für weitere Kalkulationen

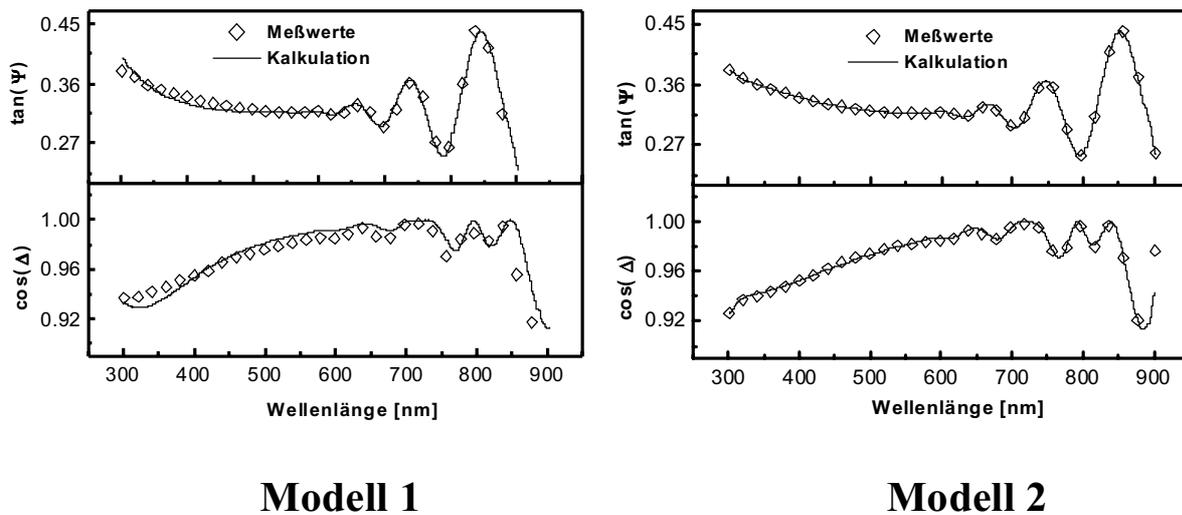


Abb. A.2.4: Messungen und Kalkulation von $\tan(\Psi)$ und $\cos(\Delta)$.

ausgewählt. Entsprechend [4,218,219] ist das *Cauchy-Modell* gut geeignet für die DLC-Schichtanalyse. Deswegen wurde dieses analytische Modell für weitere Kalkulationen des Brechungsindex $n(\lambda)$ und Extinktionskoeffizienten $k(\lambda)$ benutzt. Das *Cauchy-Modell* basiert auf folgenden Gleichungen für $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$:

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^3} \quad \text{A.2.4}$$

$$k(\lambda) = \frac{E}{\lambda} + \frac{F}{\lambda^3} + \frac{G}{\lambda^5} \quad \text{A.2.5}$$

wobei B, C, D, E, F und G Konstanten sind, welche als variable Parameter im Fittingalgorithmus benutzt wurden.

A.2.4 Profilmessung

Zur Kontrolle wurde die Schichtdicke bei allen Proben zusätzlich durch eine Profilvermessung bestimmt. Dazu wurde ein Teil des Substrats während der Deposition mit einer Al-Folie abgedeckt. Der durch diese Unterbrechung der Schicht entstehende Graben kann mit einem Profilabstastgerät vermessen werden. Dafür wurde ein Profilometer „Dektak II“ benutzt. Die Fehler dieses Verfahrens ergeben sich aus der Oberflächenrauigkeit der Substrate bzw. der Schicht und den auftretenden Vibrationen. Für die DLC-Schicht auf den Si-Substraten ergeben sich Fehler bis zu etwa ± 50 nm.

A.2.5 Mikrohärtemessungen

Für die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften funktioneller Hartstoffschichten ist auch die Bestimmung der Härte von großer Bedeutung. Dabei sind Härtemessungen an dünnen Schichten stets mit einer Reihe von messtechnischen Schwierigkeiten behaftet. Zum einen spielen die Eigenschaften von Substrat und Schicht sowie vor allem deren Dicke eine wichtige Rolle, und zum anderen ist die Festlegung der Messzahl umso schwieriger, je kleiner die für die Härteprüfung verwendeten Lastwerte und damit die Abmessungen der Härteeindrücke sind.

Bei der häufigst verwendeten Härtemessung nach *Vickers* wird eine quadratische Diamantpyramide mit einem Flächenöffnungswinkel von 132° verwendet. Die Prüflasten reichen dabei vom großtechnischen Bereich mit einigen *kN* bis in den Bereich der Mikrohärte mit wenigen *mN*.

Die Härtemessung an dünnen Schichten stößt wegen der geringen Abmessungen auf experimentelle Schwierigkeiten. Durch Anwendung kleiner Prüflasten und entsprechend geringen Eindringtiefen kann der Substrateinfluss auf den Messwert vermieden werden. Die zuverlässige Messung der Härte sehr dünner Proben oder Schichten verlangt demnach eine Eindringtiefe, die nicht größer als etwa $1/10$ bis $1/5$ der Schichtdicke ist. Dies bedeutet, dass bei Schichtdicken im Bereich von $1 \mu\text{m}$ nur Härteeindrücke mit Diagonalenlängen im gleichen Bereich vom Substrat unbeeinflusste Werte ergeben. Naturgemäß ist die genaue Vermessung solch geringer Eindrücke

ke mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Die Härte von gasphasenabgeschiedenen Hartstoffschichten hängt stark vom verwendeten Abscheidungsprozess (PVD, CVD) und den Prozessparametern (Druck und Zusammensetzung der Gasphase, Substrattemperatur, Abscheiderate u.a.) ab, durch die die Zusammensetzung und Struktur der Schichten bestimmt wird. Die optimalen Härtewerte müssen in Verbindung mit den anderen Schichteigenschaften durch geeignete Wahl der Prozessparameter eingestellt werden.

In dieser Arbeit wurden die Messungen mittels Mikrohärtemesssystem (Shimatsu Micro Indenter) durchgeführt, mit einer Prüflast von 0.2 mN bei maximaler Eindringtiefe von 100 nm.

A.2.6 AFM-Messungen

Der prinzipielle Aufbau eines AFM ist in Abbildung A.2.5 dargestellt. Eine Messspitze befindet

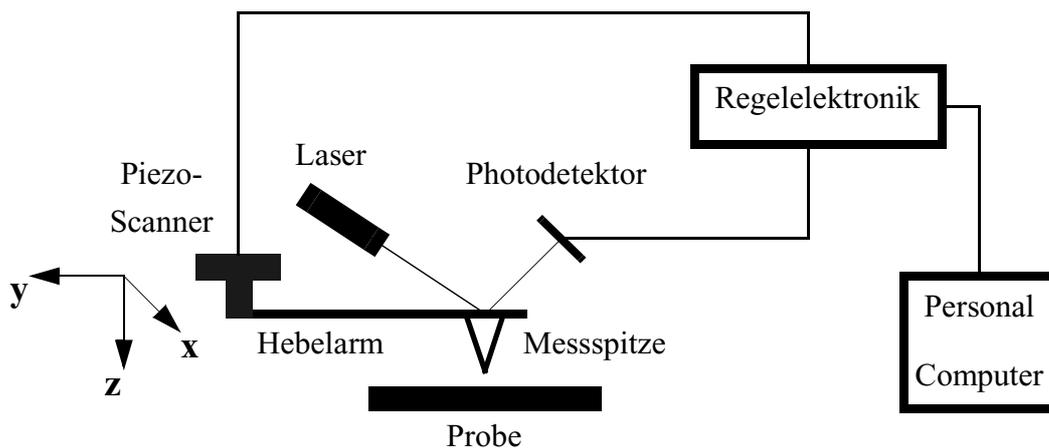


Abb. A.2.5: Aufbau eines AFM [222].

sich auf einem elastisch deformierbaren Hebelarm. Die Detektion des hier beschriebenen AFM erfolgt nach dem Reflexionsverfahren [220,221]. Über eine Reflexion auf der Hebelarmoberseite wird ein Laserstrahl auf einen Photodetektor geführt. Eine Verbindung des Hebelarmes verändert den Einfallswinkel des Photodetektorsignals. Wird nun die Messspitze der Probenoberfläche angenähert, so lässt sich durch die Nahfeldkräfte¹ auf die Messspitze eine Änderung

1. Annäherung einer Messsonde an eine Oberfläche führt zur Wirkung intermolekularer und atomarer Kräfte. Die Richtung und Stärke dieser Kräfte sind abhängig vom Abstand der Festkörper [221].

des Detektorsignals beobachten. Durch die bekannten geometrischen Abmessungen und physikalischen Eigenschaften des Hebelarmes kann dessen Verbindung und damit die Wirkung der Nahfeldkräfte quantitativ erfasst werden. Wird nun ein Arbeitspunkt auf der Kraft-Abstandskurve eingestellt, so lässt sich dieser durch eine Längenänderung des Piezostellelementes (Scanner) in z-Richtung einregeln. Durch die Wahl des Arbeitspunktes kann mit der bekannten Feldkonstanten des Hebelarmes die Auflagekraft der Messspitze auf die Probe bestimmt werden. Durch ein zeilenweises Abrastern der Probenoberfläche in x- und y-Richtung mit Hilfe des Scanners lässt sich so jedem zweidimensionalen Messpunkt eine relative Höheninformation zuordnen. Diese Betriebsart wird beim AFM als Kontakt- oder Statik-Modus bezeichnet. Über einen Personalcomputer erfolgt die Steuerung der Anlage sowie die grafische Bearbeitung der Messdaten.

Die bei einem AFM erreichbare Ortsauflösung hängt in erster Linie von dem verwendeten Durchmesser der Messspitze und der Genauigkeit der Positioniereinheit ab. Im Idealfall findet die Kraftwechselwirkung zwischen den Atomen an der Messspitze und den Atomen der Probenoberfläche statt, so dass bei ausreichender Empfindlichkeit eine atomare Ortsauflösung erreichbar ist.

In Abbildung A.2.6 ist eine typische AFM-Aufnahme von einer auf Si-Wafer abgeschiedenen

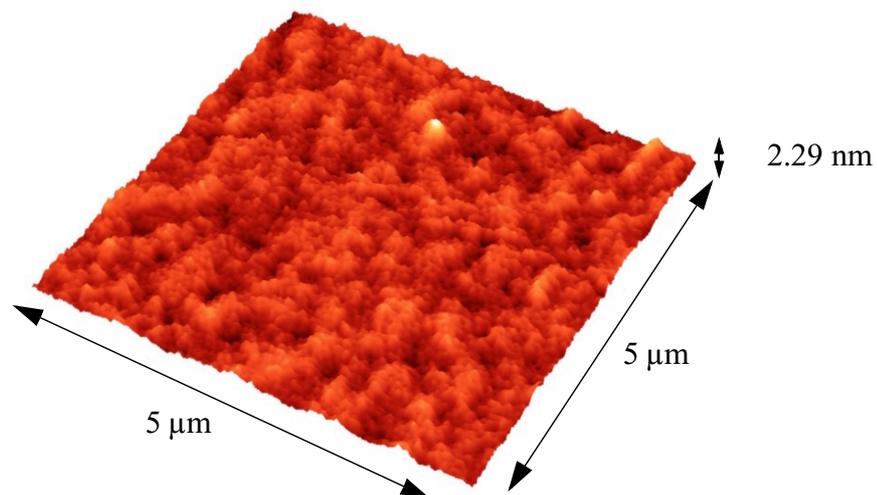


Abb. 5.18: AFM-Aufnahme einer auf Si-Wafer abgeschiedenen DLC-Schicht.

DLC-Schicht dargestellt. Diese Schicht weist eine Oberfläche mit geringerer Rauigkeit auf, welche ungefähr der Rauigkeit des Si-Wafers entspricht. Die Oberflächenrauigkeit für alle un-

tersuchten DLC-Schichten betrug $\pm (0.92-1.5)$ nm. Dies korreliert gut mit dem zweiten ellipso-metrischen Modell (siehe Abschnitt A.2.3) zur Berechnung der optischen Konstanten einer DLC-Schicht.

A.2.7 XPS

Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird zur Auslösung der Photoelektronen energiereiche Röntgenstrahlung benutzt. Die grundlegende Gleichung lautet $E_{kin} = h\nu - E_B$, mit E_B als Bindungsenergie der Elektronen, d.h. ihrer Ionisationsenergie [223]. Als Strahlungsquellen müssen Röntgenröhren verwendet werden, die Röntgenquanten einer bestimmten Energie liefern. Diese müssen so groß sein, dass die Photoelektronen mit einer kinetischen Überschussenergie E_{kin} aus der Probe herausgeschlagen werden können. Bestimmt man die kinetische Energie des Photoelektrons bei bekanntem $h\nu$, so lässt sich nach der obigen Gleichung die Bindungsenergie bestimmen.

Die DLC-Schichten wurden mit einem Röntgen-Photoelektronenspektrometer von „VSI Vacuum Science Instruments GmbH“ untersucht. Die Röntgenstrahlen aus einer Röntgenröhre mit einer Magnesiumkathode treffen auf die Probe und lösen dort die Photoelektronen heraus, die zunächst in einem Linsensystem fokussiert und zur Erhöhung der Auflösung verzögert werden, bevor sie in den Energieanalysator eintreten und schließlich in einem Detektorsystem nachgewiesen werden. Der Analysator besteht in der Regel aus Halbkugelkondensatoren, die es erlauben, Elektronen mit einem weiten Eintrittswinkel zweidimensional auf den Austrittsspalt zu fokussieren. Durch Variieren der Kondensatorspannung können jeweils nur Elektronen einer bestimmten mittleren kinetischen Energie auf den Austrittsspalt fokussiert werden. Die Impulse pro gewähltem Zeitintervall, die vom Detektor empfangen werden, also die sogenannte Zählrate, wird als Ordinate gegen die kinetische Energie in eV aufgetragen und ergibt das XPS-Spektrum.

Die XPS-Analyse wurde in dieser Arbeit zum Elementnachweis und zur Strukturaufklärung der abgeschiedenen DLC-Schichten verwendet (siehe Kapitel VII).

Literaturverzeichnis

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot: Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, *J. Appl. Phys.*, **42**, 853 (1971).
- [2] K. Taube: Carbon-based coatings for dry sheet-metal working, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 976 (1998).
- [3] H. Yamada, O. Tsuji, P. Wood: Stress reduction for hard amorphous hydrogenated carbon thin films deposited by the self-bias method, *Thin Solid Films*, **270**, 220 (1995).
- [4] T. Mori, N. Fujii, and Y.-M. Xiong: Optical study of ion-deposited diamond-like carbon films using spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films*, **270**, 215 (1995).
- [5] A. Zeiner et al.: Comparative study of the optical and structural properties of a-C:H films deposited by conventional diode and microwave ECR assisted rf plasma methods, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 486 (1998).
- [6] A. Liebermann, A. Lichtenberg: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, *J. Wiley&Sons Inc., New York* (1994).
- [7] W. Raith (Ed.): Vielteilchen-Systeme, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Vol. 5., *Berlin: New York: Gruyter, Berlin* (1992).
- [8] L. Artsimowitsch, R. Sagdejew: Plasmaphysik für Physiker, *B.G.Teubner, Stuttgart* (1983).
- [9] J. Engemann: Grundlagen technischer Plasmen, *Vorlesungen, BUGH Wuppertal* (1998).
- [10] J. Glanz: The pervasive plasma state, *Division of Plasma Physics of the American Physical Society, Austin* (1996).

-
- [11] K. Spatschek: Theoretische Plasmaphysik: Eine Einführung, *B.G. Teubner, Stuttgart* (1990).
- [12] G. Janzen: Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik, Band 3, *Hüthig Buch Verlag, Heidelberg* (1992).
- [13] H. Stöcker: Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten, 3. Auflage, *Verlag Harri Deutsch, Frankfurt an Main* (1998).
- [14] J. Asmussen: Electron cyclotron resonance microwave discharges for etching and thin-film deposition, *J. Vac. Sci. Technol., A* **7**, 883 (1989).
- [15] M. Moisan, J. Pelletier: Microwave excited plasmas, *Elsevier, Amsterdam* (1992).
- [16] T. Nakano, N. Sadeghi, R. Gottscho: Ion and neutral temperatures in electron cyclotron plasma reactors, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 458 (1991).
- [17] St. Behle: Leistungsmodulierte großvolumige mikrowellenangeregte Plasmen: Eine experimentelle und theoretische Untersuchung, *Dissertation, BUGH Wuppertal* (1999).
- [18] G. Franz, Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen: Beschichtung und Strukturierung in der Mikrotechnik, *Springer Verlag, Berlin: Heidelberg* (1994).
- [19] G. Hertz, R. Rompe: Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung, *Akademie-Verlag, Berlin* (1968).
- [20] D. Korzec: Kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz-Ionenquelle mit radialer Anordnung der Anregungselektroden für reaktives Ionenstrahlätzen, *Dissertation, BUGH Wuppertal* (1992).
- [21] H. Koenig, L. Maissel: Applikation of RF Discharges to Sputtering, *IBM J. Res. Develop.*, **14**, 168 (1970).
- [22] M. Mildner: Hochfrequenz-Hohlkathoden-Plasmaquellen zur großflächigen Oberflächenbehandlung von bandförmigen Werkstoffen, *Dissertation, BUGH Wuppertal* (1998).
- [23] R. Winter, D. Korzec, J. Engemann: Large area plasma cleaning with 26'' microwave slot antenna plasma source SLAN II, *Surf. Coat. Technol.*, **93**, 134 (1997).

- [24] D. Korzec et al.: Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films: comparisonal study, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 67 (1995).
- [25] D. Korzec, K. Traub, F. Werner, J. Engemann: Remote deposition of scratch resistant films by use of slot antenna microwave plasma source, *Thin Solid Films* **281-282**, 143 (1996).
- [26] F. Cap: Einführung in die Plasmaphysik: Theoretische Grundlagen, *Vieweg&Sohn Verlag, Braunschweig* (1975).
- [27] D. Naunin: Einführung in die Netzwerktheorie - Berechnen des stationären und dynamischen Verhaltens von elektrischen Netzwerken, *Vieweg&Sohn Verlag, Braunschweig* (1985).
- [28] B. Andries, G. Ravel, L. Peccoud: Electrical characterisation of Radio-Frequency Parallel-Plate capacitively coupled discharges, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 2774 (1989).
- [29] C. Child: Discharge from hot CaO, *Phys. Rev.*, **32**, 492 (1911).
- [30] K. Köhler et al.: Plasma potentials of 13.56 MHz RF argon glow discharges in a planar system, *J. Appl. Phys.*, **57**, 59 (1985).
- [31] D. Korzec, M. Mildner, F. Hillemann, J. Engemann: 70 cm radio frequency hollow cathode plasma source for modification of foils and membranes, *Surf. Coat. Technol.*, **97**, 759 (1997).
- [32] D. Korzec et al.: Multi-jet hollow cathode discharge for remote polymer deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **93**, 128 (1997).
- [33] D. Korzec, M. Schott, J. Engemann: Radio frequency hollow cathode discharge for large area double side foil processing, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 13**, 843 (1995).
- [34] M. Mildner, D. Korzec, J. Engemann: 13.56 MHz hollow cathode jet matrix plasma source for large area surface coating, *Surf. Coat. Technol.*, **112**, 366 (1999).
- [35] D. Korzec, G. Fedosenko, A. Georg, J. Engemann: Hybrid plasma system for diamond like carbon film deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **131**, 20 (2000).
- [36] A. Belkind, H. Li, H. Clow, F. Jansen: Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode, *Surf. Coat. Technol.*, **76-77**, 738 (1995).

- [37] B. Pfannkuchen: Untersuchung des Zündverhaltens und des Plasmadurchgriffes aus einer Hochfrequenz-Hohlkathodenentladung, *Diplomarbeit*, BUGH Wuppertal (1994).
- [38] V. Kolobov, L. Tsendin: Analytic model of the hollow cathode effect, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **4**, 551 (1995).
- [39] R. Arslanbekov, A. Kudryavtsev, R. Tobin: On the hollow-cathode effect: conventional and modified geometry, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **7**, 310 (1998).
- [40] V. Kolobov, L. Tsendin: Analytic model of the cathode region of a short glow discharge in light gases, *Phys. Rev.*, **A 46**, 7837 (1992).
- [41] B. Moskalev: Hollow Cathode Discharges, *Energoizdat, Moskow* (1969).
- [42] J. R. Roth: Industrial Plasma Engineering, Vol. 1: Principles, *Institute of Physics Publishing, Briston and Philadelphia* (1995).
- [43] B. Schultrich, H.-J. Scheibe: Neue Entwicklungen bei harten Kohlenstoffschichten, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Bd. 56, *Giesel Verlag, Isernhagen* (2000).
- [44] B. Schultrich, H.-J. Scheibe: Harte amorphe Kohlenstoffschichten, *Jahrbuch Oberflächentechnik*, Bd. 52, *Hüthing Verlag, Heidelberg* (1995).
- [45] A. Grill: Diamond-like carbon: state of the art, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 428 (1999).
- [46] P. Pecher: Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasmen, *IPP-Bericht*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (1998).
- [47] W.M.M. Kessels et al.: A model for deposition of a-C:H using an expanding thermal arc, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1584 (1998).
- [48] J. Robertson: Electronic processes in hydrogenated amorphous carbon, *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 615 (1996).
- [49] N. Mutsukura, K. Miyatani: Deposition of diamond-like carbon film in CH₄-He r.f. plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **4**, 342 (1995).
- [50] W. Möller: Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas, *Appl. Phys.*, **A 56**, 527 (1993).
- [51] A. von Keudell, W. Möller: A combined plasma-surface model for the deposition of C:H films from a methane plasma, *J. Appl. Phys.*, **75**, 7718 (1994).

-
- [52] W. Möller et al.: Mechanisms of the deposition of hydrogenated carbon films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2163 (1995).
- [53] Y. Lifshitz, S. Kasi, J. Rabalais: Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Phys. Rev.*, **B 41**, 10468 (1990).
- [54] S. Pellicori, C. Peterson, T. Henson: Transparent carbon films: Comparison of properties between ion- and plasma- deposition processes, *J. Vac. Sci. Techn.*, **A4**, 2350 (1986).
- [55] J. Robertson, E. O'Reilly: Electronic and atomic structure of amorphous carbon, *Phys. Rev.*, **B 35**, 2946 (1987).
- [56] A. Stanischevsky: Strukturen von bei der Bogenentladung erzeugten Kohlenstoffschichten, *Dissertation*, Minsk (1996).
- [57] P. Fallon et al.: Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy, *Phys. Rev.*, **B 48**, 4777 (1993).
- [58] M. Weiler et al.: Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2797 (1994).
- [59] M. Park et al.: Raman scattering of tetrahedrally-bonded amorphous carbon deposited at oblique angles, *Mat. Lett.*, **41**, 229 (1999).
- [60] C. Arena et al.: Electronic and topographic structure of ta-C, ta-C:N and ta-C:B investigated by scanning tunneling microscopy, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 435 (1999).
- [61] S. Xu, L. Cheah, B. Tay: Spectroscopic ellipsometry studies of tetrahedral amorphous carbon prepared by filtered cathodic vacuum arc technique, *Thin Solid Films*, **312**, 160 (1998).
- [62] S. Xu et al.: Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7234 (1996).
- [63] G. Adamopoulos et al.: Ultraviolet Raman characterisation of diamond-like carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 541 (1999).
- [64] A. Ilie et al.: Photoconductivity and recombination in diamond-like carbon, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 549 (1999).

- [65] K. Tachibana et al.: Spectroscopic measurements of the production and the transport of CH radicals in a methane plasma used for the CVD of a-C:H, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2156 (1990).
- [66] M. Tamor, W. Vassell, K. Carduner: Atomic constraint in hydrogenated „diamond-like“ carbon, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 592 (1991).
- [67] M. Tamor, W. Vassell: Raman „fingerprinting“ of amorphous carbon films, *J. Appl. Phys.*, **76**, 3823 (1994).
- [68] N.Tomozeiu et al.: Optical and electrical properties of a-C:H deposited by magnetic confinement of r.f. PECVD plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 522 (1999).
- [69] G. Trigg (Ed.): Diamond and diamondlike carbon, *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol. 5., *VCH Verlag, New York, Weinheim, Cambridge* (1993).
- [70] F. Herbst, A. Kalatchev: Verfahren zur Herstellung von biokompatiblen Oberflächen, *Internationales Patent*, **Nr. WO 99/64085**, (1999).
- [71] L. Maissel, R. Gleng (Ed.): Thin films technologie, Vol. 1, *Sow. Radio, Moskow* (1977).
- [72] H. Fischmeister, H. Jehn: Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, *Informationsgesellschaft Verlag, Stuttgart* (1987).
- [73] X. Peng, T. Clyne: Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I- Film structure and residual stress levels, *Thin Solid Films*, **312**, 207 (1998).
- [74] M. Malhotra, S. Kumar: Thermal gas effusion from diamond-like carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 1830 (1997).
- [75] A. von Keudell, W. Jacob: Surface relaxation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of hydrocarbon films, investigated by in situ ellipsometry, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1531 (1997).
- [76] K. Lange: Die Rolle von Ionen und Radikalen bei der plasmagestützten Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten, *Dissertation*, TU München (1995).
- [77] D. Dagel, C. Mallouris, J. Doyle: Radical and film growth kinetics in methane radio-frequency glow discharges, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8735 (1996).

- [78] W. Jacob: Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films, *Thin Solid Films*, **326**, 1 (1998).
- [79] J. Biener et al.: A surface reaction with atoms: Hydrogenation of sp - and sp^2 -hybridized carbon by thermal H (D) atoms, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3125 (1993).
- [80] A. Horn et al.: H atom impact induced chemical erosion reaction at C:H film surface, *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 193 (1994).
- [81] M. Frenklach: Monte Carlo simulation of hydrogen reactions with the diamond surface, *Phys. Rev.*, **B 45**, 9455 (1992).
- [82] A. von Keudell, W. Möller, R. Hytry: Deposition of dense hydrocarbon films from a non biased microwave plasma, *Appl. Phys. ,Lett.*, **62**, 937 (1993).
- [83] D. Belton, S. Harris: A mechanism for growth on diamond (110) from acetylene, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2371 (1992).
- [84] M. Frenklach: Monte Carlo simulation of diamond growth by methyl and acetylene reactions, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5794 (1992).
- [85] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach: Chemistry of acetylene on diamond (100) surfaces, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5616 (1995).
- [86] M. Frenklach, H. Wang: Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition, *Phys. Rev.*, **B 43**, 1520 (1991).
- [87] C. Charitidis, S. Logothetidis, P. Douka: Nanoindentation and nanoscratching studies of amorphous carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 558 (1999).
- [88] A. Erdemir et al.: Effect of source gas and deposition on friction and wear performance of diamond-like carbon films, *Surf. Coat. Technol.*, **94-95**, 525 (1997).
- [89] S. Harris, A. Weiner, W. Meng: Tribology of metal-containing diamond-like carbon coatings, *Wear*, **211**, 208 (1997).
- [90] S. Logothetidis et al.: Comprehensive study on the properties of multilayered amorphous carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 756 (2000).
- [91] M. Gioti, S. Logothetidis: Optical properties and new carbon forms of sputtered amorphous carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 446 (1999).

-
- [92] V. Bellido-Gonzalez et al.: Advances in the analysis and characterisation of DLC coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1272 (1998).
- [93] J. Vyskocil et al.: Mechanical properties and Raman spectra of a-C:H and a-C:H:N coatings, *Diamond Rel. Mat.*, **5**, 466 (1996).
- [94] A. Wei et al.: Optical and electrical characteristics of amorphous diamond films, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 983 (1997).
- [95] I. Aksenov et al.: A rectilinear plasma filtering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coatings, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 468 (1999).
- [96] B. Schultrich et al.: Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1097 (1998).
- [97] E. Liu et al.: Tribological behaviour of different diamond-like carbon materials, *Surf. Coat. Technol.*, **106**, 72 (1998).
- [98] J. Koskinen et al.: Microstructural changes in DLC film due to tribological contact, *Surf. Coat. Technol.*, **108-109**, 385 (1998).
- [99] A. Voevodin, M. Donley: Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 199 (1996).
- [100] A. Richter, I. Mühling, M. Klose: Properties of laser plasma deposited carbon films, *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 128 (1988).
- [101] A. Achsacholian et al.: Process in the laser erosion plasma by the vacuum thin films deposition, *J. Techn. Phys.*, **52**, 1584 (1982).
- [102] C. Collins et al.: Laser plasma source of amorphous diamond, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 216 (1989).
- [103] S. Wagal: Deposition of diamond-like carbon film by laser ion source, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 257 (1991).
- [104] C. Collins et al.: Preparation and study of laser plasma diamond, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 244 (1991).
- [105] S. Wagal, E. Juengermann, C. Collins: Diamond-like carbon films prepared with a laser ion source, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 187 (1988).

- [106] G. Fedosenko et al.: Method of diamond-like carbon production, *Patent der Republik Belarus*, **Nr. 2936**, (1999).
- [107] A. Voevodin, J. O'Neill, J. Zabinski: Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC/amorphous diamond-like carbon composites, *Thin Solid Films*, **342**, 194 (1999).
- [108] V. Schiripov et al.: Properties of Diamond-like carbon films, received by laser evaporation, *J. Appl. Spectr.*, **63**, 506 (1996).
- [109] V. Schiripov et al.: The study of Diamond-like Carbon films by Atomic Force Microscopy and Raman spectroscopy, *J. Proc. Scienc. Acad. of Belarus*, **2**, 107 (1997).
- [110] V. Emelyanov.: Optical properties of Diamond-like Carbon films, produced by laser method, *Proc. Int. Conf. „Modern technology by materials production and insurrection of wear out surface”*, Minsk, Belarus, 32 (1997).
- [111] A. Gorbunov, V. Konov: Carbon films deposited from UV laser plasma, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 503 (1991).
- [112] T. Yoshitake et.al.: The effect of substrate temperature and laser wavelength on the formation of carbon thin films by pulsed laser deposition, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 463 (1999).
- [113] Y. Liu, A. Erdemir, E. Meletis: Influence of environmental parameters on the frictional behavior of DLC coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **94-95**, 463 (1997).
- [114] E. Meletis, A. Erdemir, G. Fenske: Tribological characteristics of DLC films and duplex plasma nitriding/DLC coating treatments, *Surf. Coat. Technol.*, **73**, 39 (1995).
- [115] A. Dostanko et al.: Use of energy beams for producing diamond like carbon films, *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.*, **1**, 7 (1996).
- [116] V. Palshin et al.: Characterization of ion-beam-deposited diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, **270**, 165 (1995).
- [117] V. Schiripov et al.: Production of Diamond-like carbon films using energetic beams, *J. Chem. Vapor Deposition*, **4**, 311 (1996).
- [118] X. He, W. Li, H. Li: Enhancement of tribological properties by dynamic mixing of diamond-like carbon/Mo films on steel, *Mater. Scien. Engineering*, **B 31**, 269 (1995).

- [119] Y. Liu, A. Erdemir, E. Meletis: A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 48 (1996).
- [120] A. von Keudell, W. Jacob: Interaction of hydrogen plasma with hydrocarbon films, investigated by infrared spectroscopy using an optical cavity substrate, *J. Vac. Sci. Techn.*, **A15**, 402 (1997).
- [121] J. Hong, G. Turban: Etching process of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films in dual ECR-r.f. nitrogen plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 572 (1999).
- [122] M. Zarrabian et al.: Effect of negative bias voltage on a-C:H films deposited in electron cyclotron resonance plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 542 (1997).
- [123] B. Kim, T. Grotjohn: Hydrogenated amorphous carbon films deposited in an electron cyclotron resonance- chemical vapor deposition discharge reactor using acetylene, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 654 (2000).
- [124] O. Durand-Drouhin et al.: On the microstructural, optical and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited in electron cyclotron resonance plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 752 (2000).
- [125] S. Yoon et al.: Influence of substrate temperature and microwawe power on the properties of a-C:H films prepared using the ECR-CVD method, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 1683 (1997).
- [126] A. Rusli et al.: Control of ion energy using a screen-grid in an electron cyclotron resonance chemical vapour deposition system, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 477 (1999).
- [127] S. Metev et al.: Laser-assisted ECR-plasma-CVD of a-C:H films, *Diamond Rel. Mat.*, **5**, 420 (1996).
- [128] E. Braca et al.: Transition from polymer-like to diamond-like carbon coatings synthesized by a hybrid RF-MW plasma source, *Thin Solid Films*, , im Druck (2002).
- [129] E. Braca, T. Monetta, J. Kenny: Effect of plasma composition on the deposition of diamond-like carbon coatings on plastics for optical applications, *Proc. of 4th Symposium of European Vacuum Coaters*, S. 12, Anzio, Italy, Sept. 2000.
- [130] A. Gahl: Mikrowellenplasmastrahl zur Abscheidung von diamantartigen Kohlenstoffschichten, *Dissertation*, BUGH Wuppertal (2000).

- [131] F. Werner, D. Korzec, J. Engemann: Slot antenna 2.45 GHz microwave plasma source, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 473 (1994).
- [132] D. Korzec et al.: Scaling of microwave slot antenna (SLAN): A concept for efficient plasma generation, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **5**, 216 (1996).
- [133] A. Zeinert et al.: Comparative study of the optical and structural properties of a-C:H films deposited by conventional diode and microwave ECR assisted rf plasma methods, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 486 (1998).
- [134] B. Racine et al.: Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon coatings films deposited from an electron cyclotron resonance plasma, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 567 (1999).
- [135] S. Yoon et al.: The effects of self-generated DC bias on the characteristics of diamond-like carbon films prepared using ECR-CVD, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 70 (1998).
- [136] J. Shim et al.: Structural, optical, and field emission properties of hydrogenated amorphous carbon films grown by helical resonator plasma enhanced chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 440 (1998).
- [137] D. Lee, K. Walter, M. Nastasi: Processing of diamondlike carbon using plasma immersion ion deposition, *J. Vac. Sci. Techn.*, **B17**, 818 (1999).
- [138] E. Martinez et al.: Substrate temperature effects on the microhardness and adhesion of diamond-like thin films, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 563 (1999).
- [139] H. Toyoda, H. Kojima, H. Sugai, Mass spectroscopic investigation of the CH₃ radicals in methane rf discharge, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1507 (1989).
- [140] K. Donnelly et al.: The effect of refractive index on the friction coefficient of DLC coated polymer substrates, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 538 (1999).
- [141] D. Neerincx et al.: Diamond-like nanocomposite coatings (a-C:H/ a-Si:O) for tribological applications, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 468 (1998).
- [142] T. Michler et al.: Mechanical properties of DLC films prepared by bipolar pulsed DC PACVD, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 1333 (1998).
- [143] H. Liu, A. Tanaka, K. Umeda: The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures, *Thin Solid Films*, **346**, 162 (1999).

- [144] A. Erdemir et al.: Friction and wear performance of diamond-like carbon films grown in various source gas plasmas, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 589 (1999).
- [145] J. Schäfer et al.: Formation of the interface between c-Si (111) and diamond-like carbon studied with photoelectron spectroscopy, *Appl. Surface Sci.*, **123/124**, 11 (1998).
- [146] A. Vanhulsel et al.: Study of the wear behaviour of diamond-like coatings at elevated temperatures, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1047 (1998).
- [147] N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi: Deposition mechanism of hydrogenated hard-carbon films in a CH₄ rf discharge plasma, *J. Appl. Phys.*, **72**, 43 (1992).
- [148] N. Mutsukura, K. Yoshida: Deposition of DLC films in CH₄/Ne and CH₄/Kr rf plasmas, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 547 (1997).
- [149] A. Hellmich et al.: CVD-processes by hollow cathode glow discharge, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1541 (1998).
- [150] H. Bolt et al.: Gradient metal- a-C:H coatings deposited from dense plasma by a combined PVD/CVD process, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1518 (1998).
- [151] G.Zhang, V. Buck: Diamond growth by hollow cathode arc chemical vapor deposition at low pressure range of 0.02- 2 mbar, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 2148 (1999).
- [152] D. Sheeja et al.: Mechanical and tribological characterization of diamond-like carbon coatings on orthopaedic materials, *11th European Conference on Diamond, diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide „Diamond 2000“*, **Pres. Nr. 5.4.17**, Porto, Portugal, Sept. 2000.
- [153] D. Grant et al.: Plasma assisted CVD for biomedical application, *Diamond Rel. Mat.*, **1**, 727 (1992).
- [154] J. McLaughlin et al.: Properties of diamond-like carbon thin films coatings on stainless steel medical guidewires, *Diamond Rel. Mat.*, **5**, 486 (1996).
- [155] T.Kumary et al.: In-vitro and in-vivo studies on DLC coated Titanium, *11th European Conference on Diamond, diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide „Diamond 2000“*, **Pres. Nr. 5.4.17**, Porto, Portugal, Sept. 2000.
- [156] L. Lu, M. Jones, R. Wu: Diamond-like carbon as biological compatible material for cell culture and medical application, *Bio-Med. Mat. and Engineer.*, **3**, 223 (1993).

- [157] A. Schroeder et al.: Titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti): surface analysis and evaluation of cellular reactions using bone marrow cell cultures in vitro, *Biomaterials*, **21**, 449 (2000).
- [158] M. Grischke et al.: Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen, *Diamond Rel. Mat.*, **7**, 454 (1998).
- [159] V. Sleptsov et al.: Ophthalmological application of contact lenses modified by means of ion-assisted carbon films, *Diamond Rel. Mat.*, **5**, 483 (1996).
- [160] V. Schaffert, G. Fedosenko, H.M. Hütten, J. Engemann: Numerische Strömungssimulation in einer planaren 13.56 MHz Multijet-Hohlkathoden-Plasmaquelle, *10. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie*, S.88, Greifswald, 28 Febr.- 02 März, 2001.
- [161] F. Schröder-Oeynhausen et al.: Quantification of metal contaminations on GaAs with time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 16**, 1002 (1998).
- [162] P. Reinke, W. Jacob, W. Möller: Influence of the ion energy on the growth and structure of thin hydrocarbon films, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1354 (1993).
- [163] G. Fedosenko, J. Engemann, D. Korzec: Deposition of Diamond-like carbon Films by a Hollow Cathode Multi-jet rf Plasma System, *The International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films „ICMCTF 2000“*, **Pres. Nr. G3-9**, San Diego, USA, Apr. 2000.
- [164] G. Fedosenko, J. Engemann, D. Korzec: Deposition of Diamond-like carbon Films by a Hollow Cathode Multi-jet rf Plasma System, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 535 (2000).
- [165] H. Christen: Grundlagen der anorganischen Chemie, *Diesterweg, Halle-Salle* (1992).
- [166] S. Yoon et al.: Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 2024 (2000).
- [167] J. Gielen, M. van de Sanden, D. Schram: Deposition of amorphous carbon layers from C₂H₂ and CF₄ with an expanding thermal arc plasma beam set-up, *Thin Solid Films*, **271**, 56 (1995).

- [168] M. Shen (Ed.): Plasma chemistry of polymers, *Marcel Dekker Inc., New York* (1976).
- [169] J. Chang, J. Ishikawa, H. Kanda: Atomic and molecular ionisation proces in gases, *Tokyo Electric University Press, Tokyo* (1999).
- [170] C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, A. von Keudell: Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2719 (2000).
- [171] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, M. Meier, W. Jacob: Direct identification of the synergism between methyl radicals and atomic hydrogen during growth of amorphous hydrogenated carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 676 (2000).
- [172] A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob: Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1 (2001).
- [173] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacob: Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3988 (1999).
- [174] N. Novikov et al.: Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: Structure and mechanical properties, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 574 (1997).
- [175] Y. Cheng et al.: On the deposition mechanism of a-C:H films by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **135**, 27 (2000).
- [176] G. Fedosenko, D. Korzec, J. Engemann: Abscheidung diamantähnlicher Schichten mittels Hochfrequenz-Multijet Plasmaquelle, 7. *Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium „Beschichtung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen“*, S.27, Dresden, Germany, Okt. 1999.
- [177] E. Palik (Ed.): Handbook of optical constants of solids, *Academic Press, Orlando* (1985).
- [178] M. Brodski (Ed.): Amorphous Semiconductors, *Springer Verlag, Berlin: Heidelberg* (1985).
- [179] A. Zaitsev: Optical properties of diamond, *Report*, FernUniversität GHS Hagen (1995).

- [180] A. Ferrari, J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev.*, **B 61**, 14095 (2000).
- [181] R. Gago et al.: Bonding and hardness in nonhydrogenated carbon films with moderate sp^3 content, *J. Appl. Phys.*, **87**, 8174 (2000).
- [182] F. Freire, C. Achete, G. Mariotto, R. Canteri: Amorphous nitrogenated carbon films: Structural modifications induced by thermal annealing, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12**, 3048 (1994).
- [183] S. Vasquez et al.: Structure and properties of a-C:H films deposited onto polymeric substrates, *Diamond Rel. Mat.*, **6**, 551 (1997).
- [184] M. Tamor, J. Haire, C. Wu, K. Hass: Correlation of the optical gaps and Raman spectra of hydrogenated amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 123 (1989).
- [185] E. Staryga: Structure and some electrical properties of amorphous diamond-like carbon films, *Chaos, Solitons & Fractals*, **10**, 2075 (1999).
- [186] A. Ferrari, J. Robertson: Multi-wavelength Raman investigation of sp^2 clustering and content in Diamond-like Carbons, *Diamond Rel. Mat.*, **10**, 307 (2001).
- [187] O. Zhang et al.: Study of diamond-like carbon films on $LiNgO_3$, *Thin Solid Films* **360**, 274 (2000).
- [188] D. Tallant, J. Parmeter, M. Siegal, R. Simpson: The thermal stability of diamond-like carbon, *Diamond Rel. Mat.*, **4**, 191 (1995).
- [189] A. Ferrari, J. Robertson: Multi-wavelength Raman investigation of sp^2 clustering and content in Diamond-like Carbons, *11th European Conference on Diamond, diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide „Diamond 2000“*, **Pres. Nr. 5.5.05**, Porto, Portugal, Sept. 2000.
- [190] G. Fedosenko, D. Korzec, J. Engemann: DLC film deposition by 13.56 MHz hybrid plasma, *Seventh International Conference on Plasma Surface Engineering „PSE 2000“*, **Pres. Nr. P 13:4**, Garmisch-Partenkirchen, Germany, Sept. 2000.
- [191] G. Fedosenko, A. Schwabedissen, D. Korzec, J. Engemann: Diamond-like carbon film deposition by 13.56 MHz hollow cathode RF-RF system using different precursor gases, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 693 (2001).

- [192] W. Jacob, M. Unger: Experimental determination of the absorption strength of C-H vibrations for infrared analysis of hydrogenated carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 475 (1996).
- [193] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger: Infrared analysis of thin films: Amorphous, hydrogenated carbon on silicon, *Brazilian J. Phys.*, **30**, 508 (2000).
- [194] G. Fedosenko, D. Korzec, J. Engemann: Deposition of DLC films by 13.56 MHz multi-jet plasma source, *Workshop on the Exploration of Low Temperature Plasma Physics „2nd Euregional WELT-PP“*, Pres. Nr. P 17, Rolduc, Niederlande, Dez. 1999.
- [195] X. He et al.: Optical properties of diamond-like carbon synthesized by plasma immersion ion processing, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 17**, 822 (1999).
- [196] B. Kim, T. Grotjohn: Comparison of a-C:H films deposited from methane-argon and acetylene-argon mixtures by electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition discharges, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 37 (2000).
- [197] A. Schwabedissen: Beschichtungen für medizintechnische Bauteile, *Innovation*, **16**, 18 (2000).
- [198] D. Klaffke, A. Skopp: Are thin hard coatings (TiN, DLC, diamond) beneficial in tribologically stressed vibrations contacts?-Effects of operational parameters and relative humidity, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 953 (1998).
- [199] S. Shimada et al.: Preparation and properties of TiN and AlN films from alkoxide solution by thermal plasma CVD method, *Thin Solid Films* **370**, 137 (2000).
- [200] K. Choy, E. Felix: Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates, *Mat. Science Engin.*, **A 278**, 162 (2000).
- [201] D. Wang, C. Chang, W. Ho: Oxidation behavior of diamond-like carbon films, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 138 (1999).
- [202] E. Buccioni, E. Braca, J. Kenny, M. Terranova: Processing-structure-adhesion relationship in CVD diamond films on titanium substrates, *Diamond Rel. Mat.*, **8**, 17 (1999).
- [203] M. Töwe, C. Benndorf: Titanium containing DLC coating from a PACVD process using titanium (IV) isopropylate as a precursor, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 811 (2000).

- [204] V. Inkin, G. Kirpilenko, A. Demntjev, K. Maslakov: A superhard diamond-like carbon film, *Diamond Rel. Mat.*, **9**, 715 (2000).
- [205] C. De Martino, F. Demichelis, G. Fusco, A. Tagliaferro: Mechanical and physical properties of amorphous carbon-based alloys, *Diamond Rel. Mat.*, **5**, 461 (1996).
- [206] S. Silva, G. Amaratunga: Doping of rf plasma deposited diamond-like carbon films, *Thin Solid Films* **270**, 194 (1995).
- [207] A. Annen et al.: Structure of plasma-deposited amorphous hydrogenated boron-carbon thin films, *Thin Solid Films* **312**, 147 (1998).
- [208] R. Butter et al.: Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings, *Thin Solid Films* **311**, 107 (1997).
- [209] D. Sheeja, B. Tay, S. Lau, X. Shi, X. Ding: Structural and tribological characterisation of multilayer ta-C films prepared by filtered cathodic vacuum arc with substrate pulse biasing, *Surf. Coat. Technol.*, **132**, 228 (2000).
- [210] A. Brockhaus, C. Borchardt, J. Engemann: Langmuir probe measurements in commercial plasma plants, *Plasma Sources Sci. Technol* **3**, 539 (1994).
- [211] M. Hesse, H. Meiser, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Auflage, *Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York* (1991).
- [212] M. Dresselhaus, R. Kalish: Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials, *Springer Verlag, Berlin* (1992).
- [213] F. Tuinstra, J. Koenig: Raman Spektrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
- [214] G. Schwedt: Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis, *Georg Thieme Verlag, Stuttgart: New York* (1995).
- [215] J. Field: The properties of Natural and synthetic diamond, *Academic Press, London* (1992).
- [216] R. Azzam, N. Bahara: Ellipsometry and polarized Light, *North Holland Publ., Amsterdam* (1988).
- [217] D.W. Marquardt: *J. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).

- [218] W. Kulisch: Deposition of diamond-like superhard Materials, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 157, *Springer Verlag, Berlin: Heidelberg* (1999).
- [219] M. Born (Ed.): Principles of optics: Elektromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, 6. Auflage, *Cambridge University Press, Cambridge* (1998).
- [220] L.J. Balk, R. Heiderhoff, P. Koschinski, M. Maywald: Nanoscopic Evaluation of Semiconductor Properties by Scanning Probe Microscopies, *J. Microelectron. & Reliab.*, **36**, 1767 (1996).
- [221] D. Sarid: Scanning Force Microscopy, *Oxford Press, New York* (1991).
- [222] V. Biletzki: Optimierung eines akustischen Rasternahfeldmikroskops, *Diplomarbeit, BUGH Wuppertal* (1999).
- [223] H.-H. Perkampus: Lexikon Spektroskopie, *VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim* (1993).

Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Engemann danken, der durch seine tatkräftige ideelle und materielle Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Günter Bräuer für die Übernahme des Korreferates.

Weiter gilt mein Dank dem Leiter der Plasmaquellengruppe Dr. Axel Schwabedissen für die kritischen Diskussionen und die sorgfältige Durchsicht meiner Arbeit, dem Leiter der Plasma-diagnostikgruppe Dr. Albrecht Brockhaus und dem Leiter der Prozesstechnikgruppe Dr. Detlef Theirich für viele fruchtbare Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Darius Korzec für die freundliche Unterstützung bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse und für seinen unermüdlichen Ideenreichtum.

Desweiteren richtet sich mein Dank an Dipl.-Ing. Volker Schaffert und dem Leiter der Simulationsgruppe Dr. Hans-Michael Hütten für die Durchführung von Strömungssimulationen und für die kreativen Vorschläge zur Optimierung des PlasCon HCD Plasmareaktors und der HCD-P Plasmaquelle.

Herrn Gerd Walter Kaul, Karl Heinz Weggässer, Wolfgang Simon und Theo Hankel sei für die hervorragende Unterstützung bei der Umsetzung meiner Ideen in Konstruktionen gedankt.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Michael Friedrichs und Dipl.-Ing. Hans Max Keller bedanke ich mich für die Lösung einiger rechnerbasierter Probleme.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich allen Kollegen des Forschungszentrums für Mikrostrukturtechnik, insbesondere Dipl.-Ing. Karsten Brennecke für seine Hilfe bei der Bedienung des Mikro-Ramanspektrometers.

Weiterhin gilt mein Dank Dipl.-Ing. Dietmar Eßer für seine sorgfältige und kritische Korrektur des Manuskriptes und für alle Unterstützung.

Ebenso bin ich Prof. Dr. rer. nat. Ludwig Josef Balk und Dipl.-Ing. Gero Fiege, Fachbereich 13 der Bergischen Universität GH Wuppertal, für die Durchführung von AFM-Messungen und

Prof. Dr. Alfred Benninghoven und Dipl.-Ing. Björn Burkhardt an der Universität Münster für SIMS Messungen zu großem Dank verpflichtet.

Für die Hilfe bei organisatorischen Fragen und Problemen richte ich mich dankend an Frau Kordula Kraus.

Bei den Herren Dr. Nikolai Fedosenko (Staatliche F. Skorina Universität, Gomel, Weißrussland), Prof. Dr. Viktor Emelyanov (Präsident der Mikroelektronik Firma "Integral", Minsk, Weißrussland), Dr. Vladimir Shiripov (Belorussische Staatliche Universität für Informatik und Radioelektronik, Minsk, Weißrussland) und Dr. Oleg Sosnovski (Belorussische Staatliche Wirtschaftsuniversität, Minsk, Weißrussland) möchte ich mich für ihre sowohl fachliche als auch freundschaftliche Unterstützung herzlich bedanken.

Schließlich geht mein Dank an den DAAD (Deutscher akademischer Austauschdienst) und die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Gennady Fedosenko

Wuppertal, 2002