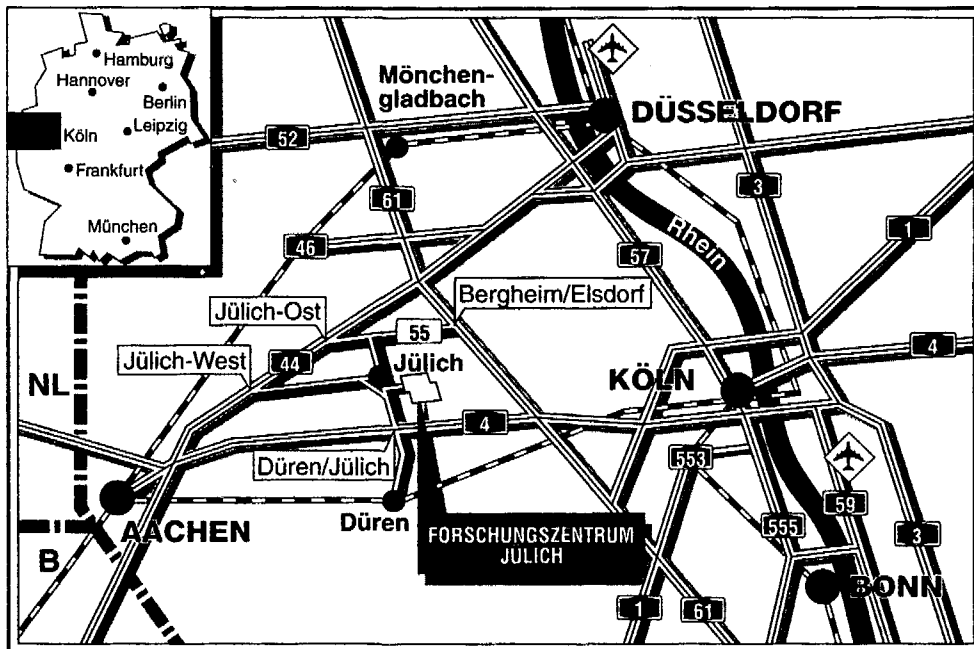


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

**Prozeßuntersuchung eines innovativen
Plasmaverfahrens zur Herstellung
funktionell gradierter Metall-Nichtmetall-
Schichten**

V. Hemel H. Bolt H. Nickel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3242

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3242

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Jül-3242
Juli 1996
ISSN 0944-2952

Prozeßuntersuchung eines innovativen Plasmaverfahrens zur Herstellung funktionell gradierter Metall-Nichtmetall- Schichten

V. Hemel* H. Bolt H. Nickel

*Dissertation

Investigation of an innovative plasma process for the deposition of graded metall-nonmetall films

by V. Hemel*, H. Bolt, H. Nickel

Abstract

The understanding of the plasma based processes which take place during the deposition of thin films is a prerequisite to deposit complex layer systems. The deposition of metallic and non-metallic films using dense plasmas in combination with suitable in-situ-diagnostics is described in this paper.

In the experiment dense He- and Ar-plasmas were generated by a low pressure arc discharge using a hollow LaB₆-cathode in the plasma facility PETRA (Plasma Engineering and Technology Research Assembly). Typical values for the density and electron temperature were $n_e = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ and $kT_e = 5 \dots 20 \text{ eV}$. The influence of different configurations of the magnetic field (homogeneous and cusp) were investigated in view of homogeneity of the layers and the deposition rate.

Usually the adhesion of non-metallic films (a-C:H) on metal substrates is limited by the high internal stresses of the coating and the poor interfacial contact between coating and substrate. A concept to improve the adhesion of coatings is to introduce a metal interlayer (Al) with a gradient transition to the non-metal coating. For the deposition of homogeneous coatings a combination of plasma assisted PVD and CVD methods was used. The coatings were characterised by SEM, EDS, TEM/TED, IR-spectroscopy, Raman-spectroscopy and SIMS analyses as well as microindentation measurements.

The influence of different parameters on the plasma and the local distribution of plasma density and electron temperature were measured by electric double probes. Mass spectrometry showed that the introduced hydrocarbon gases (CH₄ or C₂H₂) were almost completely dissociated by the plasma. The amount of hydrogen liberated from the dissociation process was strongly dependent on the reactive gases used. Space resolved optical emission spectroscopy allowed to measure the local enrichment of H, CH and C II species. Also the absolute densities of Al and Al⁺ were determined.

Additionally a 2-D-model of the local transport of Al-atoms and Al-ions within the plasma was developed. OES-measurements are in good agreement with the numerical results and the measured film deposition is consistent with the calculation.

* thesis

Prozeßuntersuchung eines innovativen Plasmaverfahrens zur Herstellung funktionell gradiertter Metall-Nichtmetall-Schichten

von V. Hemel*, H. Bolt, H. Nickel

Zusammenfassung

Das Verständnis der Prozesse im Plasma bei der Abscheidung dünner Schichten ist Voraussetzung für die Deposition komplexer Schichtsysteme. In der vorliegenden Arbeit wird die Abscheidung von metallischen und nichtmetallischen Schichten aus dichten Plasmen unter Verwendung geeigneter in-situ Prozessdiagnostik beschrieben.

Die experimentellen Arbeiten wurden an der Plasmaanlage PETRA (Plasma Engineering and Technology Research Assembly) durchgeführt. Die dichten He- und Ar-Plasmen wurden durch eine Niederdruck-Bogenentladung mit einer LaB₆-Hohlkathode erzeugt. Es wurden Plasmadichten von $10^{12}..10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bei Elektronentemperaturen von 5 bis 20 eV erzielt. Untersucht wurde der Einfluß verschiedener Magnetfeldkonfigurationen (homogen und Cusp) auf Schichthomogenität und mögliche Abscheideraten.

Die Haftung nichtmetallischer Filme (a-C:H) auf metallischen Substraten ist aufgrund hoher innerer Spannungen und der Qualität der Grenzflächen eingeschränkt. Durch die Abscheidung metallischer Zwischenschichten (Al) mit einem gradierten Übergang zu den Nicht-Metallschichten konnte die Haftung der Deckschichten gesteigert werden. Hierzu wurde eine Kombination von PVD- und CVD-Prozeßelementen eingesetzt. Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels REM, EDS, TEM/TED, IR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und SIMS, sowie Mikrohärtemessungen analysiert.

Der Einfluß verschiedener Parameter auf das Plasma, sowie die lokale Verteilung der Plasmadichte wurde mit elektrischen Sondenmessungen bestimmt. Massenspektrometrische Analysen der Hintergrundgase ergaben, daß die eingebrachten Gase CH₄ bzw. C₂H₂ durch das Plasma fast vollständig dissoziiert werden. Die Menge des freigesetzten H ist stark von dem verwendeten Reaktivgas abhängig. Räumlich aufgelöste OES erlaubte die Messung der lokalen Verteilung von H, CH und C II. Desweiteren konnte die absolute Dichte von Al und Al⁺ im Plasma bestimmt werden.

Für das Transportverhalten der Al-Atome und Al-Ionen im Plasma wurde ein 2-D Modell entwickelt. Die Übereinstimmung von OES-Messungen mit den berechneten Werten ist zufriedenstellend und die experimentell abgeschiedenen Schichtdicken sind konsistent mit den Modellrechnungen.

* Dissertation

	Inhaltsverzeichnis.....	I
	Abkürzungsverzeichnis.....	III
1.	Einleitung	1
2.	Physikalische Grundlagen.....	7
2.1	Plasma und Plasmaerzeugung.....	7
2.1.1	Grundlagen.....	7
2.1.2	Stoßprozesse im Plasma.....	9
2.1.3	Plasmaerzeugung mit einer Hohlkathode.....	10
2.1.4	Debyesche Abschirmlänge.....	13
2.1.5	Ausbildung der Randschicht vor einem Festkörper.....	15
2.2	Elektrische Sondenmessungen.....	18
2.3	Optische Emissionsspektroskopie.....	22
2.3.1	Emission von Linienstrahlung.....	23
2.3.2	Linienintensitäten.....	24
2.3.2.1	Lokales Thermisches Gleichgewicht.....	25
2.3.2.2	Koronalgleichgewicht.....	26
2.3.3	Bestimmung der Elektronendichte mit der Saha-Gleichung.....	27
2.3.4	Temperaturbestimmung durch Quotientenbildung.....	28
2.3.5	Form einer Spektrallinie.....	29
2.3.6	Abel-Inversion.....	30
3.	Experimenteller Aufbau.....	33
3.1	Anlagenbeschreibung.....	33
3.1.1	Plasmaanlage PETRA.....	34
3.1.2	Magnetfeldkonfiguration.....	37
3.1.3	Verdampfungszelle.....	39
3.1.4	Magnetron-Sputterquelle.....	40
3.2	Plasmadiagnostik.....	41
3.2.1	Elektrische Sonden.....	43
3.2.2	Optische Emissionsspektroskopie.....	49
3.2.3	Massenspektrometrie.....	48
3.3	Experimentführung.....	50
3.3.1	Schichtabscheidung.....	50
3.3.2	Diagnostische Messungen und Nachuntersuchungen.....	53

II

4.	Ergebnisse.....	55
4.1	Plasmacharakterisierung mittels Sondenmessungen.....	55
4.1.1	Einfluß des Entladungsstroms.....	57
4.1.2	Einfluß des Gasflusses.....	59
4.1.3	Einfluß der Magnetfeldstärke.....	61
4.1.4	Plasmen mit hohen Leistungsflüssen.....	63
4.1.5	Vergleich zwischen Argon- und Helium-Entladungen.....	64
4.2	Plasmacharakterisierung mittels optischer Emissionsspektroskopie.....	66
4.3	Verhalten von Methan und Ethin in Plasmaentladungen.....	69
4.3.1	Teilchenfluß und Schichthomogenität.....	69
4.3.2	Massenspektrometrie.....	71
4.3.3	Optische Emissionsspektroskopie.....	75
4.4	Verhalten von atomarem Aluminium.....	82
4.4.1	Neutralteilchenfluß in das Plasma.....	82
4.4.2	Verhalten der Aluminium-Spezies im Plasma.....	84
4.5	Amorphe Kohlenstoffschichten.....	87
4.6	Gradierte Aluminium-Kohlenstoffschichten.....	92
4.6.1	Abscheidungsprozeß.....	92
4.6.2	Schichtstruktur.....	95
5.	Modellierung.....	99
5.1	Aluminiumfluß in das Plasma.....	99
5.2	Dichteverteilung.....	101
5.2.1	Aluminiumverdampfung.....	101
5.2.2	Aluminiumzerstäubung.....	108
5.3	Aluminiumtransport im Plasma.....	110
6.	Diskussion.....	114
6.1	Prozeßverständnis.....	114
6.2	Schichteigenschaften.....	116
6.3	Prozeßtechnik.....	119
7.	Zusammenfassung.....	120
8.	Literatur.....	122
9.	Danksagung	

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
dA	Flächenelement
A_R	Richardson-Konstante
$A(p \rightarrow q)$	Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand (p) nach Zustand (q)
$A(p \rightarrow)$	totale Zerfallswahrscheinlichkeit
B_x	Bruchstückfaktor der Masse x
c	Lichtgeschwindigkeit
c_s	Schallgeschwindigkeit
$C(p \rightarrow)$	totale Stoßwahrscheinlichkeiten aus dem Zustand (p) heraus
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Durchmesser
$\dot{d}$	Schichtwachstum
DC	Gleichstrom
e	Elementarladung
eU_A	Elektronenaustrittsarbeit
E	Energie
E_D	Teilchenenergie
E_{el}	elektrisches Feld
$E_{pq} = E_p - E_q$	Energiedifferenz zwischen dem Zustands (p) und dem Zustands (q)
E_{p0}	Anregungsenergie des Zustands (p) vom Grundzustand (0)
$E_{\infty p}$	Ionisationsenergie des Zustands (p)
E_{pot}	potentielle Energie
EEDF	Elektronenenergie-Verteilungsfunktion
f	Brennweite
$f(u)$	Geschwindigkeitsverteilung
f_{pq}	Schwingungskoeffizient
FWHM	Halbwertbreite
$g_z(p)$	statistisches Gewicht der Ionen z im Zustands (p)
$G(\lambda)$	spektrale Übertragungsfunktion
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HF	Hochfrequenz
i_{eT}	Emissionsstromdichte
i^+	Ionenstromdichte
i^-	Elektronenstromdichte

IV

I	elektrischer Strom
I^+	Ionenstrom
I^-	Elektronenstrom
I_D	Entladungsstrom
I_G	spektrale Intensität
I_x^+	Partialstrom der Masse x
k	Boltzmann-Konstante
kT_e	Elektronentemperatur [$1 \text{ eV} \hat{=} 11600 \text{ K}$]
kT_i	Ionentemperatur
K^*	Verhältnis von Anregungskoeffizienten
L	integrierte Strahldichte
$\dot{m}$	Massefluß
m_e	Elektronenmasse
m_i	Ionenmasse
M	molare Masse
n_e	Elektronendichte
n_i	Gesamtionendichte
n_z	Gesamtdichte der Ionen z
$n_z(p)$	Dichte der Ionen z im Zustand (p)
N_A	Avogadro-Zahl
p	Druck
$p_i(A)$	Partialdruck der Spezies A
P	Leistung
PVD	Physical Vapor Deposition
r	Radius
r^+	oberer Plasmarand
r^-	unterer Plasmarand
R	allgemeine Gaskonstante
$R_c(\rightarrow p)$	Rate aller Stoßprozesse, die den Zustand (p) bevölkern
$R_r(\rightarrow p)$	Rate aller Strahlungsprozesse, die den Zustand (p) bevölkern
s	Strecke
S^*	Anregungskoeffizient
S^+	Ionisationskoeffizient
S_x	Ionisationswahrscheinlichkeit der Masse x
Δt	Zeitdifferenz
T	Temperatur

u	Geschwindigkeit
u_e	thermische Elektronengeschwindigkeit
u_i	Ionengeschwindigkeit
U	Spannung
U_D	Entladungsspannung
U_z	Zustandssumme der Ionen z
V	Volumen
dV	Volumenelement
α	Ionisationsgrad
α_T	Akkommodationskoeffizient
γ	Verstimmung
Γ	Fluß [$1 \text{ sccm} \hat{=} 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ bei $T = 293 \text{ K}$ und $p = 1013 \text{ hPa}$]
δ	Dispersion
ϵ_0	Dielektrizitätszahl
ϵ	Emissionskoeffizient
λ	Wellenlänge
λ_D	Debye-Länge
μ_e	Elektronenbeweglichkeit
μ_i	Ionenbeweglichkeit
ν	Frequenz
φ	Potential
φ_A	Anodenpotential
φ_f	Floatingpotential
φ_K	Kathodenpotential
φ_P	Plasmapotential
Φ	isotroper Strahlfluß
ϑ	Winkel
ρ	Dichte
τ	Relaxationszeit
ω	Kreisfrequenz
Ω	Raumwinkel
$\langle \sigma_{ex} v_e \rangle$	Anregungskoeffizient
$\nabla = \left(\frac{\delta}{\delta x}; \frac{\delta}{\delta y}; \frac{\delta}{\delta z} \right)$	Nablaoperator

1. Einleitung

Beim Einsatz moderner Werkstoffe werden an die Oberflächen besondere Anforderungen gestellt. Diese unterscheiden sich häufig von den Eigenschaften des Strukturwerkstoffs. Die gezielte Oberflächenmodifikation durch dünne Schichten auf einem Substrat findet bedeutende Anwendungsmöglichkeiten u.a. in der Mikroelektronik, der Optik, der Biomedizin und dem Maschinenbau. Der Maschinenbau spielt hierbei nicht nur nach Anzahl der Betriebe, sondern auch nach Marktvolumen eine besondere Rolle /1/. Oberflächenbeschichtungen dienen der Standzeiterhöhung, Verringerung der Versagenshäufigkeit, der Erhöhung der Fertigungszuverlässigkeit, höherem Teileausstoß und verringertem Wartungsaufwand. Im Vordergrund des technischen Bedarfs stehen tribologische und korrosionsschützende Schichten, an die zusätzlich elektrische, optische und dekorative Anforderungen gestellt werden /2/. Die Werkstoffauswahl für eine bestimmte Anwendung kann nicht nur nach den Schichteigenschaften erfolgen, sondern muß mehrere Gesichtspunkte gleichzeitig berücksichtigen. Da ist zum einen die Auswahl des Strukturwerkstoffes, der unter den zu erwartenden Belastungen die erforderliche Stabilität bezüglich Form, Härte und Temperaturbeständigkeit aufweisen muß. Zum anderen sind für die Schicht Eigenschaften wie Oberflächenmorphologie, mögliche Schichtdicke, Härte und innere Spannungen zu beachten. Die Oberflächentechnologie führt zu einer gemeinsamen Optimierung des Grundwerkstoffes mit seiner Oberfläche /3/.

Oberflächen- und Schichttechnologien sind bisher nicht weit verbreitet. Man schätzt, daß weniger als 1% aller potentiell beschichtbaren Bauteile tatsächlich beschichtet werden /1/. Für die weitere Verbreitung von Beschichtungstechnologien stehen u.a. die Zuverlässigkeit des Verfahrens und die Qualität des Substrat-Schicht-Verbundes, sowie die Meß- und Prüftechnik der beschichteten Bauteile im Vordergrund /2/. Kriterien für technologisch sinnvolle und industriell relevante Beschichtungsprozesse sind u.a.:

- Schichtqualität (Reinheit, Homogenität, Haftung)
- Reproduzierbarkeit
- Größe der beschichtbaren Oberfläche
- Abscheideraten
- Zuverlässigkeit der Anlage
- Kosten

Plasmatechnologie

Ein wichtiges Arbeitsgebiet der Plasmatechnik ist die Beschichtung von Oberflächen. Plasmagestützte Beschichtungsprozesse zeichnen sich u.a. durch niedrige Prozeßtemperaturen und ermöglichen die gezielte Abscheidung von Schichten mit einer günstigen Mikrostruktur /4, 5/

Im Gegensatz zur klassischen thermischen Bedampfung im Vakuum, bei der die verdampften Teilchen praktisch keine Wechselwirkung untereinander haben, geschieht die plasmatechnische Beschichtung in einer Gasentladung, in der die plasmatypischen Prozesse, wie An- und Abregung, Ionisation und Rekombination eine wichtige Rolle spielen. Physikalische und chemische Plasmaphasenreaktionen und gezielte Strukturänderungen der zu beschichtenden Oberfläche durch Ionenbeschuß sind nun möglich /6/. Unter dem Begriff PVD (physical vapor deposition) werden Beschichtungsverfahren verstanden, mit denen Metalle, Legierungen oder andere Substanzen durch Zufuhr thermischer Energie oder durch Teilchenbeschuß abgeschieden werden. Zu den PVD-Verfahren zählen Verdampfung in ein Plasma, Kathodenzerstäubung (Sputtern) durch Ionenbeschuß und Ionenplattieren /7, 8/. Mit plasmaunterstützten PVD-Beschichtungsverfahren können dichte, feinkristalline Schichten bei niedriger Temperatur abgeschieden werden. Im eigentlichen Sinne sind aber auch Oberflächenveränderungen durch Ionenbeschuß (Glättung, Reinigung oder Plasmaätzen) PVD-Verfahren, da sie aber keine Beschichtungsverfahren sind, wird hier nicht weiter darauf eingegangen. Umfaßt die Deposition von Schichten chemische Änderungen von Vorläuferspezies zu schichtbildenden Spezies, handelt es sich um CVD-Prozesse (chemical vapor deposition) /9/. Das Plasma ermöglicht die Dissoziation von Reaktivgasen und die Bildung von schichtbildenden Ionen und Radikalen, so daß auch keramische Schichten bei geringer Substrattemperatur abgeschieden werden können /10-14/. Die plasmagestützte Schichtdeposition findet hauptsächlich unter Verwendung von Entladungen, die durch Radiofrequenz- (HF) bzw. Mikrowellenanregung erzeugt werden, statt. Aber auch Hohlkathodenbogenentladungen werden als Plasmamedium und zur thermischen Verdampfung eingesetzt. /6, 15-22/.

Plasmadichten, die bei den genannten Verfahren zur Schichtabscheidung erzielt werden, liegen typischerweise bei 10^{10} bis 10^{11} cm^{-3} . Da aber die Plasmadichte, neben der Elektronentemperatur, ein entscheidender Faktor für die Abscheiderate der Beschichtung ist, können bei diesen Verfahren Abscheideraten von 0,1 bis maximal 5 nms^{-1} erzielt werden /23, 24/. Abb. 1.1 zeigt die Arbeitsbereiche der verschiedenen Plasmaarten in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur (kT_e) und Elektronendichte (n_e).

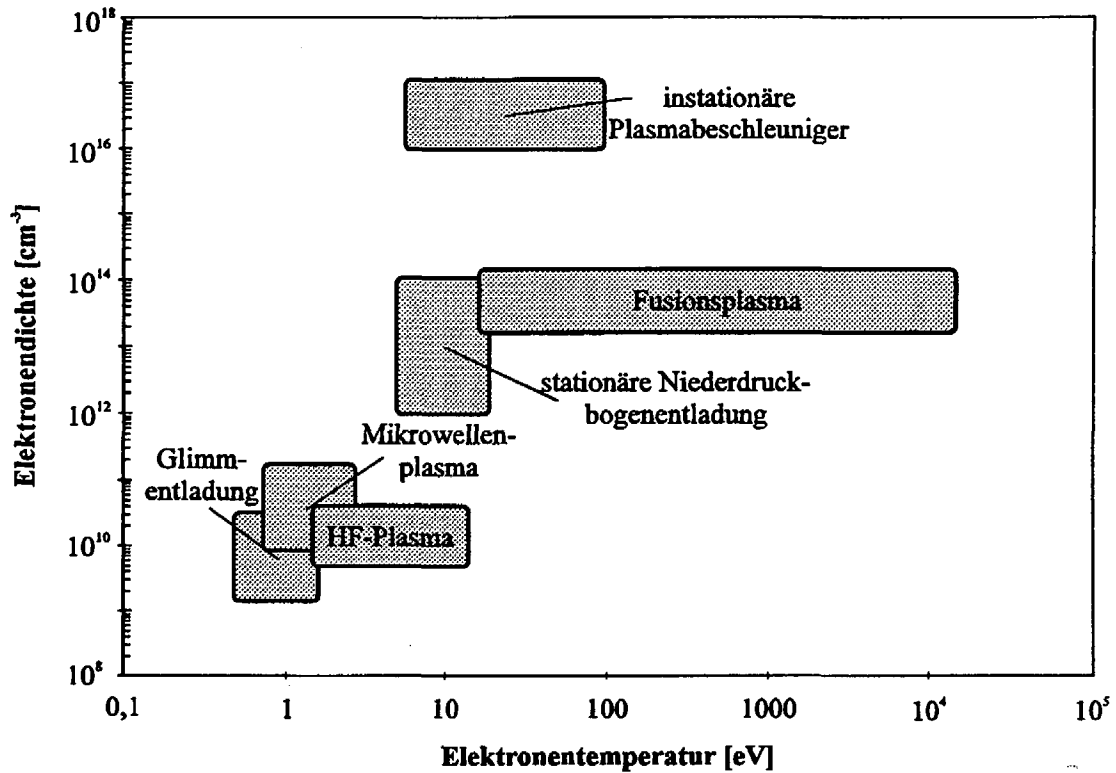


Abb. 1.1: Arbeitsbereiche der verschiedenen Plasmaarten

Für Studien der Plasma-Wand-Wechselwirkung auf dem Gebiet der Fusionsforschung wurden stationäre Plasmaquellen entwickelt, mit denen die Plasmabedingungen, die in der Plasmarandschicht von Fusionsanlagen herrschen, im Labormaßstab simuliert werden können [25-28]. Die Untersuchungen mit diesen linearen Plasmageneratoren beschränken sich im wesentlichen auf das Erosionsverhalten von plasmabelasteten Werkstoffen in Tokamaks. Die physikalische und chemische Erosion dieser Materialien führt zu Verunreinigungen und damit zu einer Abkühlung der hochenergetischen Fusionsplasmen.

Diese Plasmaquellen arbeiten mit stationären Niederdruckbogenentladungen, die aus thermisch emittierenden LaB_6 -Kathoden gespeist werden. Typische Plasmadichten liegen im Bereich von $n_e \leq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei Elektronentemperaturen von $kT_e = 5 - 30 \text{ eV}$. Die hohen Plasmadichten werden bei diesen Anlagen durch den Einsatz axialer Magnetfelder erreicht. Weltweit existieren fünf dieser Anlagen, von denen PISCES A,B an der Universität von Los Angeles, PSI am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Berlin und NAGDIS an der Nagoya-Universität LaB_6 -Plattenkathoden mit Entladungsströmen von $I_D = 300 - 1000 \text{ A}$ verwenden. Die Anlagen MAP an der Universität Tokyo und PETRA im Forschungszentrum Jülich arbeiten mit LaB_6 -Hohlkathoden und Entladungsströmen von $I_D \leq 100 \text{ A}$.

Aufgrund der offensichtlichen Eignung für plasmatechnologische Anwendungen sind die Arbeiten mit PETRA (Plasma Engineering and Technology Research Assembly), im Unterschied zu den fusionsorientierten Arbeiten der anderen Anlagen, darauf ausgerichtet, die Möglichkeiten dieser Plasmaquellen zur Erzeugung stationärer, dichter Plasmen auf dem Gebiet der Oberflächentechnologie zu untersuchen. Bisher wurden die für die Fusionsforschung entwickelten Anlagen nicht zur plasmagestützten Abscheidung von Dünnschichten eingesetzt. Aufgrund ihrer Plasmaparameter können aber mit diesen linearen Plasmageneratoren Abscheideraten erreicht werden, welche die o.g. Werte für herkömmliche Beschichtungsanlagen deutlich übertreffen.

Dünnschichttechnologie

Als technische Beschichtungen für den Hochtemperatureinsatz empfehlen sich keramische Schichten bzw. harte Kohlenstoffschichten. Wesentliche Probleme treten bei der Anwendung dieser Schichten auf metallischen Substraten durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und durch die mangelnde chemische Anbindung von Schicht und Substrat auf. Hieraus ergibt sich die Forderung nach funktionell gradierten Schichten, bei denen der thermische Ausdehnungskoeffizient über eine Metall-Nicht-Metall-Zwischenzone variiert wird /29, 30/. Weiterhin bieten gradierte Schichtsysteme die Möglichkeit die Schichthaftung zu verbessern, indem die Interfacefläche zwischen Deckschicht und Substrat stark vergrößert wird und somit eine bessere chemische Anbindung zwischen Substrat und Schicht auftreten kann. Für die Anwendungen von gradierten Metall-Nicht-Metall-Schichten ergibt sich ein weites Zielgebiet. Hier sei nur eine kleine Auswahl erwähnt:

- Reibpaarungen / Verschleißschutz:
Adhäsionsverbesserung zwischen harten keramischen Deckschichten und metallischem Substrat z. B. durch Deposition von a-C:H oder B₄C auf temperatur-sensiblen Legierungen.
- Korrosionsschutz / Hochtemperatureinsatz in sauerstoffhaltiger Umgebung
Adhäsionsverbesserung zwischen Hochtemperaturlegierungen und dicken keramischen Wärmedämmschichten durch eine Zwischenschicht mit gradiertem Metall-Nicht-Metall-Übergang mit gleichzeitiger Funktion als Diffusionsbarriere.
- Biokompatibilität
Niedertemperaturdeposition von amorphen, harten Kohlenstoffschichten mit einstellbarer Oberflächenstruktur auf Implantatwerkstoffen (V-Al-Ti-Legierungen).

Neben den keramischen Deckschichten SiC, Si₃N₄, B₄C oder BN ist hierbei die Plasmaabscheidung von harten, amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) von besonderem Interesse, da diese Schichten hohe Härtewerte, einen niedrigen Reibwert und gute chemische Stabilität aufweisen /31-33/.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit, ist die Grundlage für eine innovative Verfahrenskombination von plasmagestützten PVD- und CVD-Prozessen in dichten Niederdruckplasmen zur Abscheidung gradiertter Metall-Nicht-Metall-Schichten zu erarbeiten. Hierbei ist insbesondere die detaillierte in-situ Diagnostik dieser beiden Prozeßvarianten von wesentlicher Bedeutung, mit der ein umfangreiches Verständnis der plasmaseitig ablaufenden Prozesse erzielt werden soll.

Die experimentellen Arbeiten wurden an der Plasmaanlage PETRA durchgeführt. Das Plasma in dieser Anlage wird durch eine Niederdruckbogenentladung aus einer keramischen Hohlkathode (Werkstoff: LaB₆) betrieben. In der Region der Wechselwirkung mit lokal zugeführten Vorläuferspezies wird das Plasma durch gezielten magnetischen Einschluß zu hohen Plasmadichten geführt. Diese Vorläuferspezies können verdampfte bzw. zerstäubte Metallatome (PVD-Prozeß) und/oder Reaktivgase (CVD-Prozeß) sein. In der Substratebene wird das Plasma entweder durch ein homogenes Magnetfeld eingeschlossen, um hohe Plasmadichten vor dem Substrat zu erzielen und hohe Teilchenflüsse auf das Substrat zu erreichen, oder durch eine geeignete Magnetfeldkonfiguration (Cusp-Feld) für die Abscheidung von Schichten mit hoher Homogenität aufgeweitet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein bedeutender Anteil für die Erarbeitung geeigneter Magnetfeldkonfigurationen verwendet, welche die Abscheidung von Schichten mit hoher Homogenität über große Substratflächen erlauben. Da eine hohe laterale Homogenität der Schichtstärke bei den meisten technischen Schichtanwendungen erforderlich ist, konnte hierdurch die Anwendungsrelevanz des untersuchten Verfahrens zur Schichtabscheidung deutlich gesteigert werden /34-35/.

Für die Arbeiten zur Abscheidung von gradierten Dünnschichten wurde ein Modellschichtsystem identifiziert, an dem sich sämtliche weiteren Experimente orientierten. Als Substrat für die Beschichtungsversuche dienten austenitischer Edelstahl und Si-Wafer aus der Halbleiterfertigung.

In der ersten Phase wurden schwerpunktmäßig Prozeßuntersuchungen bei der Abscheidung reiner Kohlenstoffschichten, d.h. der plasmagestützten CVD-Komponente, durchgeführt. Die Abscheidung der metallischen Zwischenschicht (PVD-Komponente) und der gradierten Schichten erfolgte in der nächsten Arbeitsphase. Hierzu wurde eine Al-Zwischenschicht mittels thermischer Effusion aus einer Verdampfungszelle bzw. durch Magnetron-Zerstäubung abgeschieden. Zur in-situ Untersuchung der ablaufenden plasmaseitigen Prozesse wurden orts aufgelöste Messungen der Plasmaparameter mittels elektrischer Sonden und der Plasmazusammensetzung mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) durchgeführt. Zusätzlich wurden die Hintergrundgase in der Vakuumkammer mit der Massenspektrometrie (MS) analysiert. Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels oberflächenanalytischer Methoden charakterisiert. Durch theoretische Betrachtungen konnte in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen ein Modell für die im Plasma ablaufenden PVD-Prozesse erstellt werden.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Plasma und Plasmaerzeugung

2.1.1 Grundlagen

Der Begriff „Plasma“ wurde von Langmuir zur Beschreibung eines ionisierten Gases geprägt, dessen chemisches und physikalisches Verhalten von den bisher beobachteten Eigenschaften der Gase abwich /36/.

Ein ionisiertes Gas wird als Plasma bezeichnet /7/,

- wenn die Anzahl der freien Ladungsträger so groß ist, daß die physikalischen Eigenschaften des Mediums durch das elektromagnetische Verhalten wesentlich beeinflusst werden,
- wenn es zu elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen kommt, und
- wenn die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger je Volumeneinheit jeweils gleich groß ist, wobei die Gesamtmenge beliebig ist.

Aufgrund der hohen Temperatur bei gleichzeitig niedrigem Energiegehalt ermöglichen Plasmen Prozesse, die sonst nicht oder nur sehr langsam und ineffizient ablaufen. Diese Eigenschaften machen das Plasma zu einem leistungsstarken und flexiblen Instrument mit vielfältigen technischen Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere im Rahmen der Technologie dünner Schichten.

Führt man Gasen kontinuierlich Energie zu, so gehen sie in einen Zustand über, in dem die Gasmoleküle angeregt oder ionisiert werden, so daß ein Gemisch aus negativ geladenen Elektronen, positiven Ionen und Neutralteilchen entsteht. Das so erzeugte Gemisch aus neutralen, positiv und negativ geladenen Partikeln bezeichnet man als Plasma. Bei weiterer Energiezufuhr wird der Anteil der Neutralteilchen stetig erniedrigt, bis ein vollständig ionisiertes Gas erreicht wird. Da im Mittel die Anzahl der positiven und negativen Ladungen je Volumeneinheit gleich groß ist, ist das Plasma makroskopisch elektrisch neutral. Durch die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode

$$U = \varphi_A - \varphi_K \quad (\text{Gl. 2.1.})$$

ergibt sich aufgrund des Flusses der verschiedenen Ladungsträger in Richtung des jeweiligen Potentialgefälles, bei bestehender elektrischer Neutralität des Plasmas nach außen, ein Nettostrom innerhalb des Plasmas.

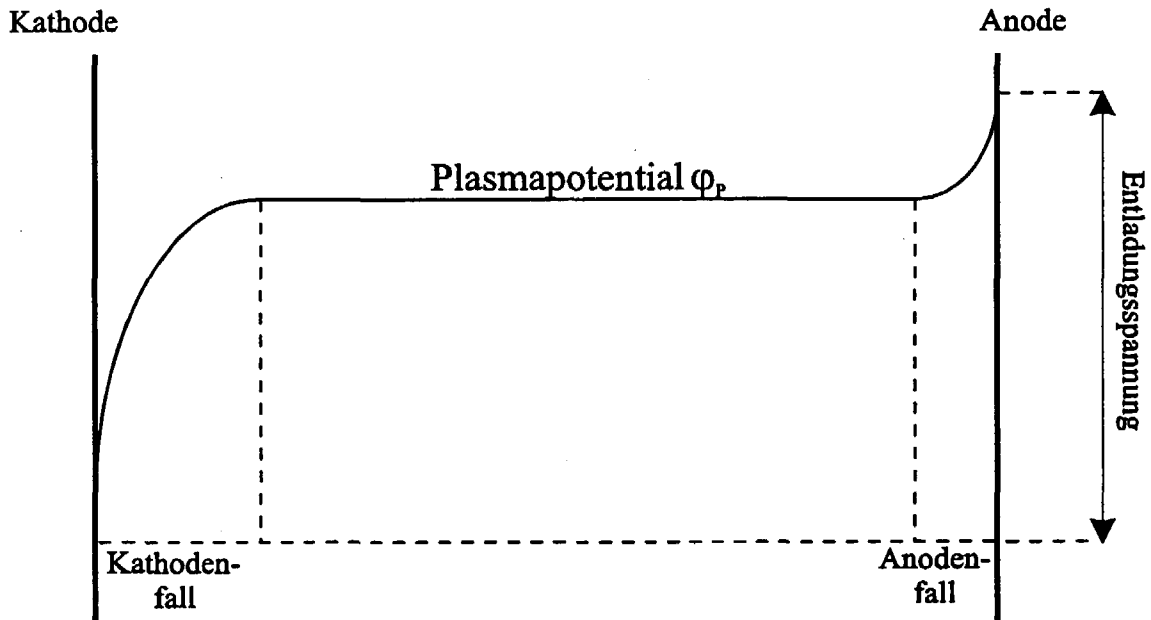


Abb. 2.1: Schematischer Potentialverlauf des ungestörten Plasmas

In Abb. 2.1. ist schematisch der Potentialverlauf im Plasma zwischen zwei ebenen Elektroden dargestellt. Es ist zu erkennen, daß das Potential im Bereich des Kathodenfalls bis zum Erreichen des Plasmapotentials ϕ_p exponentiell ansteigt. Im weiteren Verlauf bleibt das Potential nahezu konstant, bis zu einem, relativ zum Kathodenfall, kleinen Bereich vor der Anode, in dem das Potential nochmals exponentiell ansteigt. Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode ist die Entladungsspannung. Plasmen lassen sich, da sie freie Ladungsträger enthalten, leicht durch äußere elektrische und magnetische Felder erzeugen, beeinflussen und steuern. Beispielsweise ist von dem angelegten Magnetfeld die Plasmaausdehnung und damit die Plasmadichte abhängig. Zusätzlich erzeugen Plasmen eigene elektrische Felder und können so mit sich selbst in Wechselwirkung treten. In der Elektrodynamik kann ein Plasma i.a. als ein anisotroper, nichtlinearer, dispersiver Leiter betrachtet werden /7, 37/.

2.1.2 Stoßprozesse im Plasma

Stöße zwischen Teilchen im Plasma können elastisch oder inelastisch sein. Atome lassen sich durch verschiedene inelastische Stöße von Elektronen oder Photonen anregen und ionisieren. Bei diesen Stößen wird Energie und Impuls zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht. Stöße zwischen Elektronen und Atomen oder Molekülen bzw. Ionen sind die im wesentlichen auftretenden Prozesse in einem Niederdruckplasma /38/. Man unterscheidet folgende Prozesse:

Elektronenstoßanregung	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
Elektronenstoßionisation	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
Photoanregung	$A + h\nu \rightarrow A^*$
Photoionisation	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
negative Ionenbildung	$A + e^- \rightarrow A^- + h\nu$
Drei-Körper-Stoß	$A^+ + B + e^- \rightarrow A + B$
Penningionisation	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$
Ladungsaustausch	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Drei-Körper-Rekombination	$A^+ + 2e^- \rightarrow A + e^-$
strahlende Rekombination	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
Photoemission	$A^* \rightarrow A + h\nu$

Tab. 2.1: Inelastische Stoß- und Strahlungsprozesse im Plasma

Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation eines Atoms durch den Stoß eines Elektrons hängt vom Ionisationsquerschnitt ab, der eine Funktion der Elektronenenergie ist. Soll ein Atom durch einen einfachen Stoß eines Elektrons ionisiert werden, so muß die Energieübertragung von dem Elektron auf das Atom mindestens gleich der Ionisationsenergie eines Atoms sein. Ist die kinetische Energie des stoßenden Elektrons größer als die Ionisationsenergie, bewegt sich das Elektron entweder mit der Restenergie weiter, oder die Restenergie wird vom abgestoßenen Elektron auf das Teilchen übertragen und dient zur Anregung bzw. zur weiteren Ionisation des entstandenen Ions /39/.

Werden alle Prozesse im Plasma betrachtet, die den Zustand (p) der Teilchen z be- und entvölkern, führt dies zur allgemeinen Ratengleichung:

$$\frac{dn_z(p)}{dt} = R_c(\rightarrow p) + R_r(\rightarrow p) - A(p \rightarrow) n_z(p) - C(p \rightarrow) n_z(p) \quad (\text{Gl. 2.2.})$$

$R_c(\rightarrow p)$: Rate aller Stoßprozesse, die den Zustand (p) bevölkern

$R_r(\rightarrow p)$: Rate aller Strahlungsprozesse, die den Zustand (p) bevölkern

$A(p \rightarrow)$: totale Zerfallswahrscheinlichkeit

$C(p \rightarrow)$: totale Stoßwahrscheinlichkeiten aus (p) heraus

Zur Berechnung der lokalen Dichten eines Teilchens $n_z(p) = f(x, y, z)$ sind zusätzlich kinetische Komponenten wie Konvektion, Diffusion und Drift im Plasma und die Wechselwirkung mit der Gefäßwand zu berücksichtigen.

2.1.3 Plasmaerzeugung mit einer Hohlkathode

Das Funktionsprinzip der in der vorliegenden Arbeit benutzten Plasmaanlage PETRA beruht auf einer Niederdruckbogenentladung an einer LaB_6 -Hohlkathode. Für den Mechanismus der Hohlkathodenentladung ist hauptsächlich der Bereich im Inneren der Hohlkathode wichtig. Die Geometrie der Entladungsquelle bedingt einen räumlich eng begrenzten Kathodenfall. Aufgrund dieses kleinen Kathodenfalls können Ionen so weit beschleunigt werden, um der Kathode durch Stöße genügend Energie zuzuführen, so daß durch die Aufheizung der Kathode eine thermische Emission von Elektronen auftritt. Die freigesetzten Elektronen können durch Stoßionisation von Gasmolekülen wiederum Ionen erzeugen. Diese Entladungsart wird als selbständige Entladung bezeichnet [39/].

Zusätzlich zur Ionisation im Kathodenraum werden mehr Elektronen freigesetzt, als zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig sind. Die Elektronen werden im Kathodenfall beschleunigt und treten mit der Kathodenfallspannung in das angrenzende Plasma. Im Plasma verlieren diese Strahlelektronen ihre Energie durch elastische und inelastische Stöße, die zur Anregung und Ionisation von Neutralteilchen führen. Zur phänomenologischen Beschreibung dient Abb. 2.2, die diesen Entladungstyp schematisch wiedergibt. Deutlich erkennbar hebt sich auf der Kathodenwand ein extrem heißes Gebiet aus der Temperaturverteilung ab. Im Bereich maximaler Temperatur, auch als aktive Zone bezeichnet, spielt sich hauptsächlich der Kathodenmechanismus ab.

Das Plasma im Inneren des Kathodenrohrs ist durch einen dünnen Kathodenfallraum von der Kathode getrennt. An die aktive Zone schließt sich die innere positive Säule an. Sie ist gekennzeichnet durch eine hohe Feldstärke. Der Raum zwischen Kathodenende und Anode wird durch die äußere positive Säule ausgefüllt.

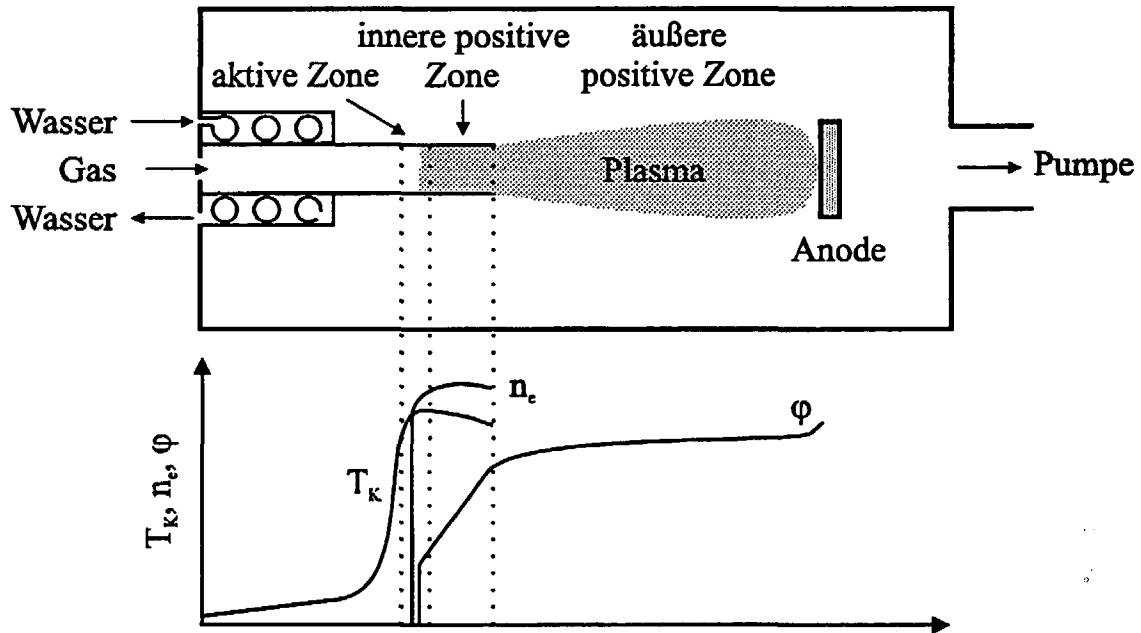


Abb. 2.2: Schema der Hohlkathodenbogenentladung mit Verlauf der Kathodentemperatur T_K , Elektronendichte n_e , und des Potentials ϕ /39/

Bei Hohlkathodenentladungen unterscheidet man zwischen der Glimmentladung (glow discharge - GD) und der Bogenentladung (arc discharge). Zur Glimmentladung können verschiedene Kathodengeometrien verwendet werden, wogegen die geometrische Anordnung der Hohlkathodenbogenentladung weitgehend festgelegt ist. Im Rahmen der Ionenstrahltechnologie hat die Hohlkathodenbogenentladung als Elektronenquelle wesentliche Bedeutung erlangt /7, 39/.

Die gebräuchlichsten Kathodenmaterialien sind Wolfram, Tantal und Lanthanhexaborid (LaB_6). Lanthanhexaborid wurde erstmals von Lafferty als Elektronenemitter benutzt /40/. Die thermische Emission von LaB_6 -Komponenten als Funktion der Oberflächenstöchiometrie wurde von Storms und Mueller beschrieben /41/.

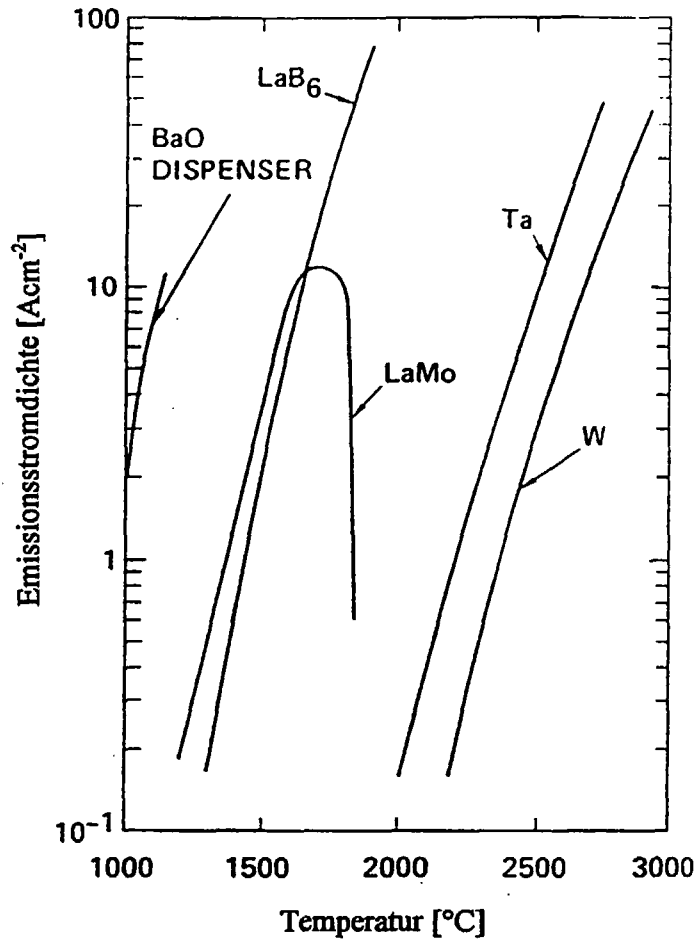


Abb. 2.3: Emissionsstromdichten verschiedener Kathodenmaterialien /42/

In Abb. 2.3. ist die Emissionsstromdichte der Elektronen als Funktion der Temperatur von LaB_6 , Wolfram, Tantal, Lanthanmolybdän (LaMo) und Bariumoxid (BaO) als Kathodenmaterialien dargestellt. Für LaMo und BaO wurden die Werte experimentell bestimmt /42/. Die aus Wolfram- und Tantalkathoden erzielbaren Emissionsstromdichten i_{eT} können aus dem Richardson-Dushman-Gesetz berechnet werden /43/:

$$i_{eT} = A_R T^2 \exp\left(-\frac{eU_A}{kT}\right) \quad (\text{Gl. 2.3.})$$

i_{eT}	: Emissionsstromdichte	T	: absolute Temperatur
A_R	: Richardson-Konstante	k	: Boltzmann-Konstante
eU_A	: Elektronenaustrittsarbeit		

Die obere Grenze der Emissionsstromdichte hängt von der Temperaturbeständigkeit des Kathodenmaterials, beispielsweise bedingt durch die Materialverdampfung bei hohen Kathodentemperaturen, ab. Auch für LaB_6 -Kathoden wurden die Emissionsstromdichten mit dem Richardson-Dushman-Gesetz berechnet. Hierfür wurde eine Elektronenaustrittsarbeit von 2,7 eV und eine Richardson-Konstante von $30 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ verwendet /42/. Es ist zu erkennen, daß bei Temperaturen von $T \approx 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Emissionsstromdichte von über 40 Acm^{-2} erreicht wird.

Mit LaMo- und BaO-Kathoden kann man Emissionsstromdichten von $i_{eT} \approx 12 \text{ Acm}^{-2}$ erzielen, wobei anzumerken ist, daß diese Materialien eine geringere Temperaturbeständigkeit haben. Zusätzlich sind diese Materialien empfindlich gegen Oberflächenverunreinigungen, die durch die verwendeten Plasmagase entstehen können. Die Vorteile von LaB_6 -Kathoden liegen darin, daß bei einer relativ niedrigen Emissionstemperatur eine hohe Emissionsstromdichte erzielt werden kann, und die Verdampfungsraten wesentlich geringer sind als bei anderen Kathodenmaterialien mit vergleichbarer Emissionsstromdichte. In den letzten Jahren ist die technische Bedeutung von LaB_6 gestiegen, da dieses Material vergleichsweise unempfindlich gegen äußere Belastungen, wie Gaseinbrüche oder reaktive Gasmischungen, ist /39-42, 44-46/.

2.1.4. Debyesche Abschirmlänge

Ein Plasma wird aufgrund der Quasineutralität als elektrisch neutral betrachtet. Dies schließt jedoch nicht aus, daß im mikroskopischen Bereich elektrische Felder durch Schwankungen der Raumladungszonen, also Schwankungen der Ladungsträgerdichte, entstehen. In der unmittelbaren Umgebung eines Ions halten sich, beispielsweise hervorgerufen durch die Coulombkraft, mehr Elektronen auf, als es der mittleren Dichte entspricht. Die Debye-Länge ist die charakteristische Größe für den Abstand, außerhalb dessen Ladungsneutralität angenommen werden kann. Daher kann kein ladungsneutrales Plasma auf einem Raum, dessen Ausmaße kleiner sind als die Debye-Länge, existieren /47/.

- Zur Betrachtung des Potentials in der Umgebung eines Teilchens und damit der Abschirmlänge des Coulomb-Potentials wird angenommen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eine Maxwell-Verteilung ist:

$$f(u)du = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m_e}{kT_e} \right)^{\frac{3}{2}} u^2 \exp\left(-\frac{m_e u^2}{2kT_e}\right) du \quad (\text{Gl. 2.4.})$$

- In einem Potentialfeld variiert die Elektronendichte entsprechend einer Boltzmann-Verteilung

$$n_e(\varphi) = n_e \exp\left(\frac{e\varphi}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.5.})$$

- und das Potential φ in der Umgebung des betrachteten Ortes muß der Poisson-Gleichung genügen.

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e(n_i - n_e(\varphi))}{\epsilon_0} \quad (\text{Gl. 2.6.})$$

kT_e : Elektronentemperatur
 $n_e(\varphi)$: Elektronendichte
 n_e : mittlere Elektronendichte
 n_i : Ionendichte
 φ : Potential

ϵ_0 : Dielektrizitätszahl
 ρ : Raumladungsdichte
 e : Elementarladung
 m_e : Elektronenmasse
 u : Elektronengeschwindigkeit

$\nabla = \left(\frac{\delta}{\delta x}; \frac{\delta}{\delta y}; \frac{\delta}{\delta z} \right)$: Nablaoperator

Bei Erfüllung dieser Voraussetzungen beträgt die Debye-Länge:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT_e}{e^2 n_e}} \quad (\text{Gl. 2.7.})$$

ϵ_0 : Dielektrizitätszahl
 kT_e : Elektronentemperatur

e : Elementarladung
 n_e : mittlere Elektronendichte

In Abb. 2.4 ist die Debye-Länge über der Plasmadichte für fünf Elektronentemperaturen zwischen 4 eV und 12 eV dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich für den betrachteten Bereich eine Debye-Länge von 5 μm bis 40 μm ergibt.

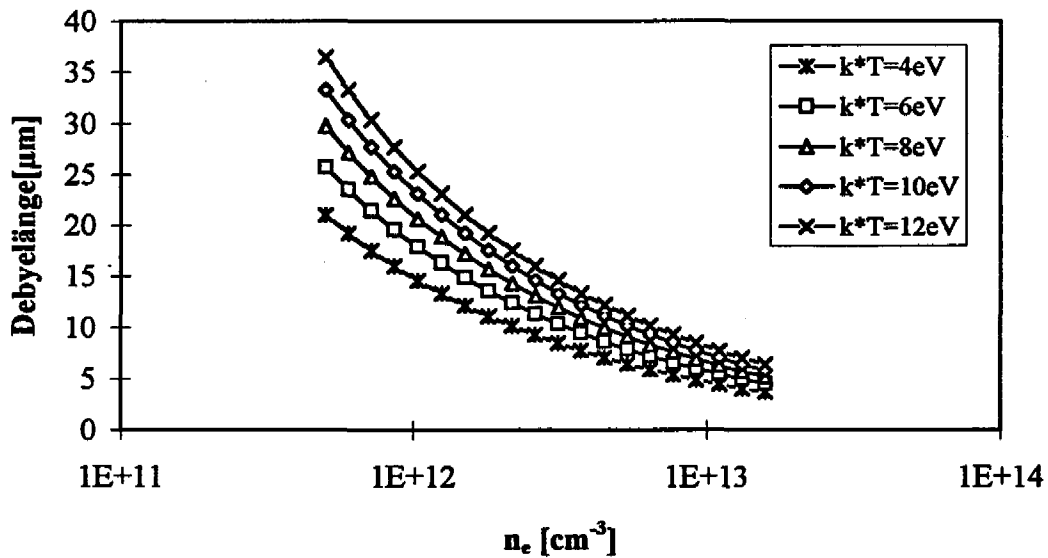


Abb. 2.4: Debye-Länge in Abhängigkeit von der Plasmadichte für unterschiedliche Elektronentemperaturen

Überlegungen, die von Frey, Kienel et al. ausgeführt wurden, zeigen, daß das Potential eines Teilchens in einem Plasma einem modifizierten Coulomb-Potential entspricht [7]. Im Abstand $r = \lambda_D$ ist das ungestörte Coulomb-Potential bereits auf den Wert $(\exp(-1))$ abgefallen. Die Elektronen, die sich um ein Ion ansammeln, schirmen das Potential nach außen hin ab und ergeben so wieder die Quasineutralität des Plasmas.

2.1.5 Ausbildung der Randschicht vor einem Festkörper

Wird ein metallischer Festkörper, z.B. eine Sonde oder ein Substrat in ein Plasma getaucht, ist der Plasmabereich um den Festkörper gestört. Der sich aufgrund höherer Elektronenmobilität ausbildende Potentialabfall zwischen Festkörper und Plasma bleibt meist auf ein kleines Umfeld mit dem Radius einiger Debye-Längen begrenzt. Dieses Gebiet ist die Potentialrandschicht. In der Potentialrandschicht liegt, im Gegensatz zu dem quasineutralen Plasma, ein hohes elektrisches Feld vor. Es befinden sich in dieser Zone überwiegend positive Ladungsträger, da die Elektronen vom negativen Potential des Festkörpers abgestoßen werden. Die Potentialrandschicht schirmt so das Kernplasma vom negativen „Störpotential“ ab.

Als Vorsicht (pre-sheath) wird der Übergangsbereich zwischen Potentialrandschicht und ungestörtem Plasma bezeichnet [48, 49]. Die unterschiedlichen Schichtbereiche sind in Abb. 2.5 gezeigt.

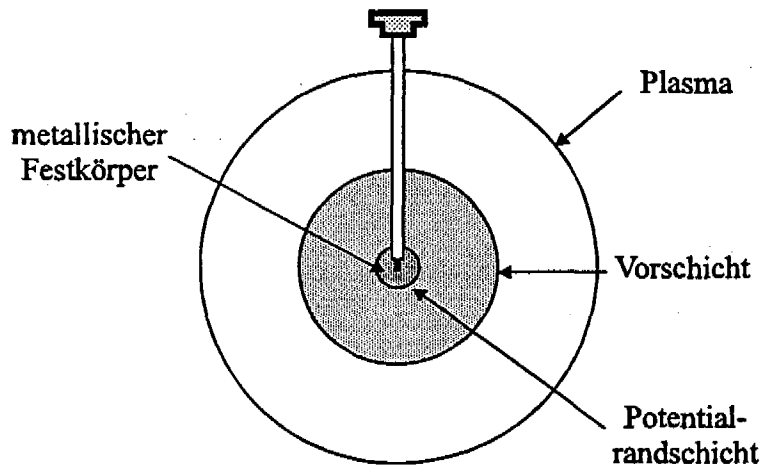


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau der Potentialrandschicht und der Vorsicht um einen metallischen Festkörper im Plasma

Abb. 2.6 zeigt den Potentialverlauf zwischen Anode und Kathode für den Fall, daß eine Sonde in das Plasma getaucht wird.

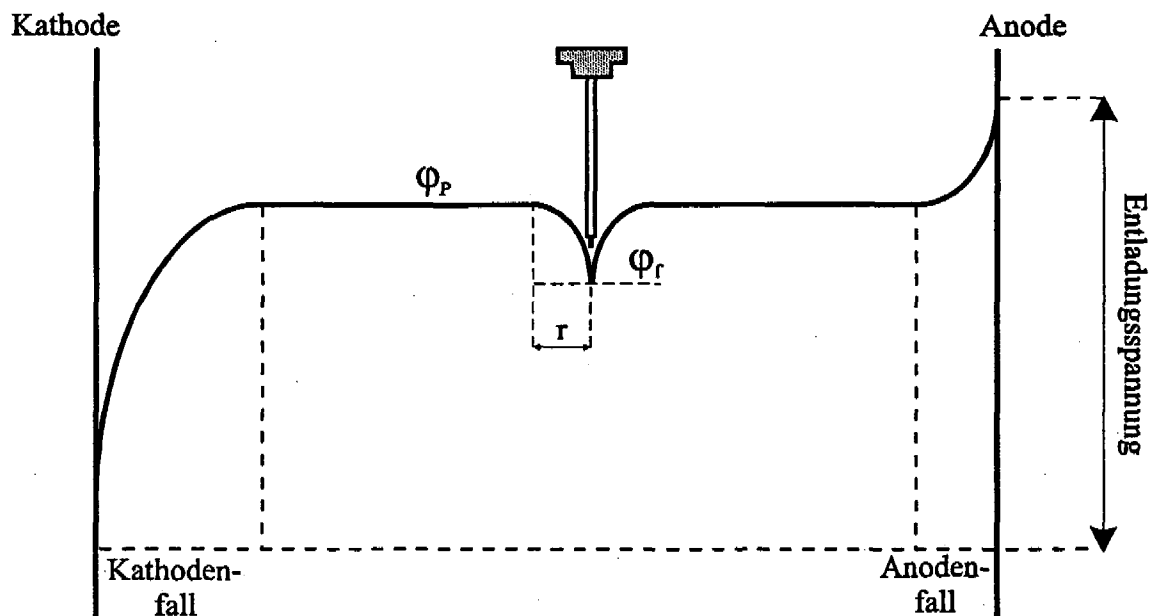


Abb. 2.6: Potentialrandschicht um einen metallischen Festkörper im Plasma (Sondenspitze)

Der Bereich des Kathoden- und Anodenfalls bleibt unbeeinflusst (vgl. Abb. 2.1). An der metallischen Sondenspitze sinkt aufgrund der Potentialrandschicht das Potential auf das Floatingpotential φ_f . Es liegt somit ein elektrisches Feld vor und in diesem Bereich des Plasmas gibt es keine elektrische Neutralität. Der Bereich, in dem das Plasma gestört ist, ist sehr klein. Die Dicke der Potentialrandschicht entspricht ungefähr der fünffachen Debye-Länge /49/.

$$r \approx 5 \lambda_D \quad (\text{Gl. 2.8.})$$

Für eine Maxwell-Verteilung der Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) und unter der Annahme, daß die Iontemperatur viel kleiner als die Elektronentemperatur ist ($kT_i \ll kT_e$), gilt für das elektrische Potential eines isolierenden Festkörpers:

$$\varphi_f = \frac{kT_e}{2e} \ln(2\pi \frac{m_e}{m_i}) \quad (\text{Gl. 2.9.})$$

kT_e	: Elektronentemperatur	m_e	: Elektronenmasse
e	: Elementarladung	m_i	: Ionenmasse

Im Vergleich zum Potentialabfall in der Randschicht ist der Potentialabfall in der Vorschicht klein und kann abgeschätzt werden:

$$\Delta\varphi_v \approx \frac{1}{2} \frac{kT_e}{e} \quad (\text{Gl. 2.10.})$$

In der Vorschicht werden Ionen aus dem Plasma in Richtung des Festkörpers beschleunigt, bis sie die Schallgeschwindigkeit c_s erreichen (Bohm-Kriterium) /50/.

$$c_s = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (\text{Gl. 2.11.})$$

Treten im Plasma größere elektrische Felder als in der Vorschicht auf, bilden sich zwei oder mehr Raumladungszonen. Ionen können im Plasma nicht auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt werden. Der Abschirmeffekt und die räumliche Ausdehnung der Schicht wächst, wenn eine negative Vorspannung angelegt wird. Die Größe dieser Schicht bleibt aber im Vergleich zum ungestörten Plasma gering. Hat der Festkörper eine positive Vorspannung, nimmt die Ausdehnung der Potentialrandschicht ab und bricht bei Erreichen des Plasmapotentials zusammen /48/.

2.2 Elektrische Sondenmessungen

Zur Beschreibung von Plasmen und Plasmaprozessen ist es notwendig, wichtige Parameter wie Dichte, Temperatur oder die Energieverteilung der Elektronen (EEDF) zu bestimmen. Für die Plasmadiagnostik setzte Langmuir elektrostatische Sonden ein. Solche Langmuirsonden werden für lokale Messungen der Ionendichte n_i und der Elektronentemperatur kT_e in Plasmen benutzt [36]. Eine Langmuirsonde ist eine kleine metallische Elektrode, die in das Plasma eingetaucht wird. Gegenüber einem Referenzpunkt, der mit dem Plasma in Berührung steht, z.B. der Wand des Vakuumgefäßes oder einer zweiten Elektrode, wird die Strom-/Spannungs-Charakteristik bestimmt.

Die Bestimmung der Plasmaparameter n_i und kT_e aus einer solchen Charakteristik beruht auf der Annahme, daß die EEDF im Plasma eine Maxwell-Verteilung der Ladungsträger ist. Es wurde in verschiedenen Untersuchungen gezeigt, daß die EEDF in Niederdruckplasmen häufig nicht mit der Maxwell-Verteilung übereinstimmen. Bei Niederdruckbogenentladungen kann die EEDF jedoch durch eine Maxwell-Verteilung annähernd beschrieben werden [51-59].

Bei der Verwendung von Einzelsonden nach Langmuir führen Fluktuationen im Plasma zu starkem Rauschen im Meßstrom, wodurch bei der Auswertung große Ungenauigkeiten entstehen. Die Doppelsonde, bei der als Referenzpotential eine zweite Elektrode verwendet wird, liefert dagegen einen rauscharmen Rückstrom und die Auswertung ist genauer als bei der Einzelsonde [55, 60].

Grundlagen der Doppelsondenmessungen

Bei der Konstruktion einer Doppelsonde ist darauf zu achten, daß die beiden Sondenspitzen einen ausreichenden Abstand voneinander haben, so daß sich die Potentialrandschichten der einzelnen Sondenspitzen nicht überlappen. Ist dies der Fall, kann die Auswertung der Sondencharakteristik durch die Annahme, es handele sich um zwei einzelne Sonden, erfolgen. Abb. 2.7 zeigt die Ströme aus dem Plasma in die Sondenspitzen.

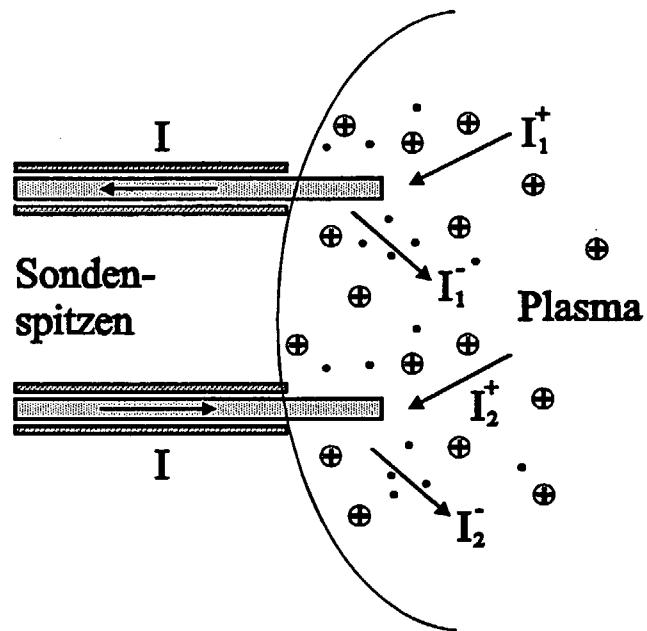


Abb. 2.7: Definition der Sondenströme im Plasma

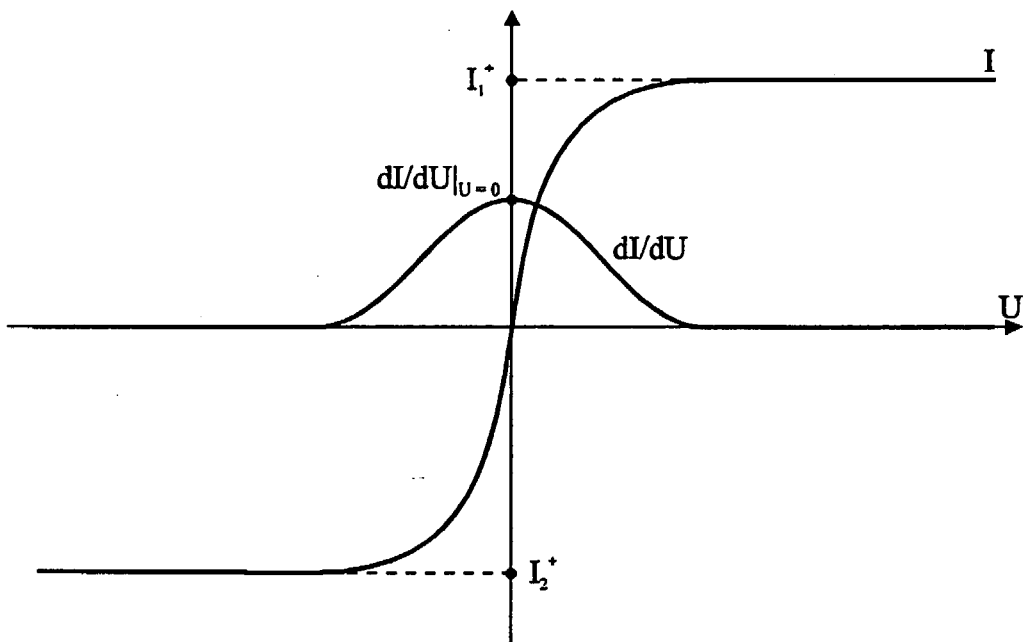


Abb. 2.8: Schematische Doppelsondenkennlinie und Ableitung

Aus den Kirschhoff'schen Gesetzen folgt für den externen Sondenstrom und die Ströme im Plasma:

$$I = I_1^+ - I_1^- = I_2^- - I_2^+ \quad (\text{Gl. 2.12.})$$

bzw. bei Verwendung von Stromdichten:

$$I = (i_1^+ - i_1^-) A_1 = (i_2^- - i_2^+) A_2 \quad (\text{Gl. 2.13.})$$

$I_1^- ; I_2^-$: Elektronenströme	$I_1^+ ; I_2^+$: Ionenströme
$i_1^- ; i_2^-$: Elektronenstromdichten	$i_1^+ ; i_2^+$: Ionenstromdichten
$A_1 ; A_2$: Sondenoberflächen	

Die Elektronenstromdichte im Plasma läßt sich ausdrücken als

$$i^- = \frac{e}{4} u_e n_e(\varphi) = \frac{e}{4} u_e n_e \exp\left(\frac{e\varphi}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.14.})$$

Einsetzen in (Gl. 2.13) und Quotientenbildung ergibt die Grundgleichung für die in Abb. 2.8 dargestellte Doppelsondencharakteristik:

$$\frac{I - I_1^+}{I + I_2^+} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{eU}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.15.})$$

I : Sondenstrom	U : Spannung
$I_1^+ ; I_2^+$: Ionenströme	$i_1^- ; i_2^-$: Elektronenstromdichten
φ : Sondenpotential	e : Elementarladung
$A_1 ; A_2$: Sondenoberflächen	u_e : therm. Elektronengeschwindigkeit
n_e : Elektronendichte	kT_e : Elektronentemperatur

Bestimmung der Elektronentemperatur

Hat eine der Sondenelektroden im Plasma ein ausreichend negatives Potential, werden alle Elektronen abgestoßen. Dadurch entsteht ein Strom, der nur von den Ionen hervorgerufen wird. Dieser Strom bleibt bei höheren negativen angelegten Spannungen aufgrund der kleinen Ionenmobilität nahezu konstant. Unter der Annahme der Spannungsunabhängigkeit des Ionensättigungsstroms folgt aus der Ableitung von (Gl. 2.15) im Nullpunkt ($U \rightarrow 0$):

$$\left(\frac{dI}{dU}\right)_{U \rightarrow 0} = \frac{e}{kT_e} \frac{I_1^+ I_2^+}{(I_1^+ + I_2^+)} \quad (\text{Gl. 2.16.})$$

$I_1^+ ; I_2^+ : \text{Ionenströme}$
 $kT_e : \text{Elektronentemperatur}$

$U : \text{Spannung}$
 $e : \text{Elementarladung}$

Die Elektronentemperatur kT_e ergibt sich aus der Steigung der experimentell bestimmten I/U -Kennlinie im Nullpunkt und dem Quotienten der Ionensättigungsströme.

Bestimmung der Ionendichte

Außer der Elektronentemperatur kT_e kann mit der Doppelsonde auch die Ionendichte n_i bestimmt werden [50, 55, 61, 62]. In einigen Arbeiten wird die bestimmte Dichte auch als Plasmadichte bzw. Elektronendichte bezeichnet [49, 54]. Nach der Theorie von Bohm et al. ist der Einfluß der Ionentemperatur auf die Ionendichte sehr gering. Damit kann, wie für eine Einzelsonde, die Ionendichte aus dem Ionensättigungsstrom und der Elektronentemperatur berechnet werden.

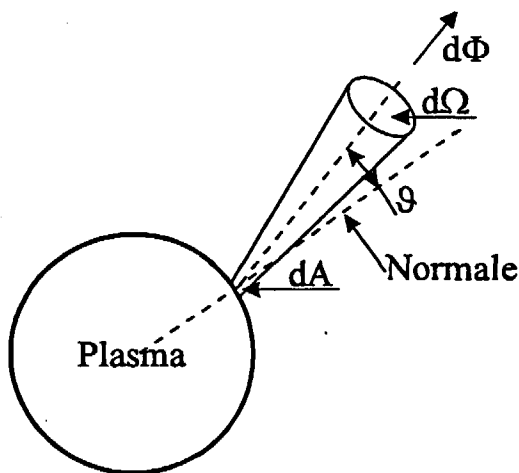
$$I^+ = \frac{1}{2} (I_1^+ + I_2^+) = \frac{1}{2} e n_i A \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_i}} \quad (\text{Gl. 2.17.})$$

$kT_e : \text{Elektronentemperatur}$
 $I^+ : \text{gemittelter Ionenstrom}$
 $I_1^+ ; I_2^+ : \text{Ionenströme}$
 $A : \text{Sondenoberfläche}$

$n_i : \text{Ionendichte}$
 $m_i : \text{Ionenmasse}$
 $e : \text{Elementarladung}$

2.3 Optische Emissionsspektroskopie

Jedes Plasma emittiert elektromagnetische Strahlung aufgrund von Anregungszuständen (Linienstrahlung), Rotations- bzw. Vibrationsanregung (Bandenstrahlung) und Bremsstrahlung oder Rekombinationsprozessen (kontinuierliche Strahlung). Infolge der Übergänge zwischen den verschiedenen energetischen Zuständen wird die Strahlung im infraroten, sichtbaren, ultravioletten Spektralbereich oder als Röntgenstrahlung emittiert. Aufgabe der optischen Emissionsspektroskopie OES ist es, diese Strahlung spektral und ggf. zeitaufgelöst zu erfassen, um daraus Informationen über den Plasmazustand zu gewinnen. Eine Einschränkung der OES besteht darin, daß nur die Prozesse und Plasmaeigenschaften ermittelt werden können, die in dem jeweiligen Erfassungsbereich Strahlung emittieren /63, 64/. Die physikalische Größe, welche die an der Oberfläche des Plasmas austretende Strahlung beschreibt, ist die integrierte Strahldichte L :



$$L = \frac{d^2\Phi}{dA \cos\vartheta d\Omega} \quad (\text{Gl. 2.18.})$$

$d\Phi$ ist der isotrope Strahlungsfluß der aus dem Flächenelement dA unter dem Winkel ϑ gegen die Normale in den Raumwinkel $d\Omega$ austritt.

Abb. 2.9: Strahlungsfluß

Die lokale Emission aus einem Volumenelement dV im Plasma wird durch den Emissionskoeffizienten ϵ beschrieben. Er wird durch alle lokalen Eigenschaften des Plasmas bestimmt. Für den Fall isotroper Emission ist er definiert durch:

$$\epsilon = \frac{d^2\Phi}{dV d\Omega} \quad (\text{Gl. 2.19.})$$

Für den Fall, daß die an einem Ort im Plasma emittierte Strahlung auf dem Weg durch das Plasma nicht wieder absorbiert wird, spricht man von optisch dünnen Plasmen /63/. Damit ergibt sich aus dem Integral des lokalen Emissionskoeffizienten die Strahldichte L :

$$L = \int \epsilon dx \quad (\text{Gl. 2.20.})$$

2.3.1 Emission von Linienstrahlung

Aufgrund des Energieerhaltungsgesetzes ist der Übergang von einer Elektronenkonfiguration in eine andere mit einer Änderung der Energie des Systems verbunden /63/. Es sind Übergänge mit direktem Energieaustausch der beteiligten Spezies möglich, es kann aber auch zu Absorption und Emission von Photonen kommen. Übergänge von energetisch höheren zu niedrigeren Besetzungszuständen führen zu Emission von Photonen mit diskreten Energien, d.h. Wellenlängen. Für den „strahlenden Übergang“ von einem angeregten Zustand (p) mit dem Energieniveau E_p in den energetisch tiefer liegenden Zustand (q) mit dem Energieniveau E_q gilt nach der Theorie von Bohr für das abgestrahlte Photon:

$$h\nu = E_p - E_q \quad (\text{Gl. 2.21.})$$

Ist $n_z(p)$ die Dichte von Ionen der Ladung z im Zustand (p), gilt für den Zerfall in den unteren Zustand (q):

$$\left. \frac{dn_z(p)}{dt} \right|_{p \rightarrow q} = -A(p \rightarrow q) n_z(p) \quad (\text{Gl. 2.22.})$$

h	: Planck'sches Wirkungsquant	E_p, E_q	: Energieniveaus
$A(p \rightarrow q)$	: Übergangswahrscheinlichkeit von (p) nach (q)	ν	: Frequenz
$n_z(p)$	: Dichte der Ionen z im Zustand (p)		

Jeder Übergang bedeutet die Emission eines Photons mit der Energie $h\nu$. Damit ergibt die Zahl der Übergänge pro Zeiteinheit den Photonenfluß. Für den Emissionskoeffizienten folgt:

$$\epsilon(p \rightarrow q) = \frac{h\nu}{4\pi} A(p \rightarrow q) n_z(p) \quad (\text{Gl. 2.23.})$$

$A(p \rightarrow q)$	: Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand (p) nach Zustand (q)
$n_z(p)$	: Dichte der Ionen z im Zustand (p)

Wie die allgemeine Grundgleichung für die Emission von Linienstrahlung (Gl. 2.23) zeigt, wird der Emissionskoeffizient des Übergangs von (p) nach (q) allein durch die Besetzungsdichte des oberen Zustands $n_z(p)$ bestimmt.

2.3.2 Linienintensitäten

Zu der Berechnung der Besetzungsdichte $n_x(p)$ im Zustand (p) müssen im Prinzip alle Prozesse nach (Gl. 2.2) betrachtet werden, die diesen Zustand be- und entvölkern. Es ist offenkundig, daß bei der Vielzahl der möglichen Prozesse diese Gleichung nicht gelöst werden kann. In der Praxis dominieren häufig einige Prozesse, wodurch Vereinfachungen durch Annäherungen möglich werden. Für den Fall hoher oder niedriger Elektronendichten führt das allgemeine Stoß-Strahlungsmodell zum lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE) oder zum Koronalgleichgewicht (Abb. 2.10).

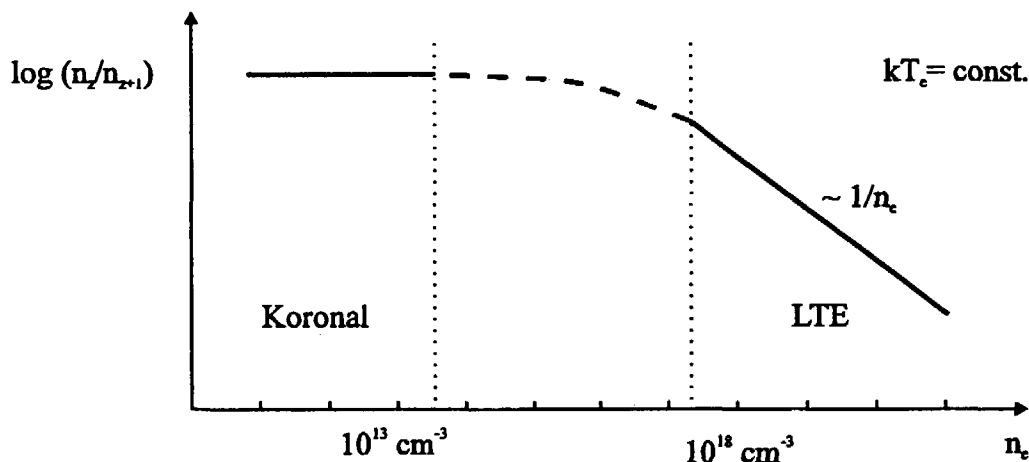


Abb. 2.10: Gültigkeitsbereiche der Gleichgewichtsmodelle

- Lokales Thermisches Gleichgewicht (LTE)

Im Plasma herrscht kein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht. Es gibt jedoch Bereiche, in denen Gradientenlängen groß gegen die mittlere freie Weglänge von Teilchen und Photonen sind. Jeder Elementarprozeß ist mit seinem Umkehrprozeß im Gleichgewicht (detailliertes Gleichgewicht). Die Stoßprozesse dominieren und Strahlungsprozesse können vernachlässigt werden.

- Koronalgleichgewicht

Mit abnehmender Plasmadichte sinkt die Stoßrate der Teilchen, damit gilt für stoßbestimmte Prozesse kein detailliertes Gleichgewicht mehr. Im wesentlichen werden die Teilchen durch Stoßprozesse angeregt und ionisiert. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt durch Photoemission und strahlende Rekombination (vgl. Kap. 2.1.2).

2.3.2.1 Lokales Thermisches Gleichgewicht

Bei sehr hohen Dichten dominieren die Stoßprozesse. Es gilt

$$R_c(\rightarrow p) \gg R_r(\rightarrow p) \text{ und} \quad (\text{Gl. 2.24.})$$

$$C(p \rightarrow) \gg A(p \rightarrow) \quad (\text{Gl. 2.25.})$$

und die Betrachtung der allgemeinen Ratengleichung vereinfacht sich zu:

$$n_z(p) = \frac{R_c(\rightarrow p)}{C(p \rightarrow)} \quad (\text{Gl. 2.26.})$$

Wegen ihrer kleinen Masse kann ausreichend Energie an die Elektronen übertragen werden, um im allgemeinen durch Elektronenstoß das Gleichgewicht einzustellen. Inverse Prozesse sind aufgrund des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts, das aus der Zeitumkehr-Invarianz folgt, miteinander verknüpft, und die Besetzung der atomaren Zustände gehorcht einer Boltzmann-Verteilung.

Nach Integration über alle Besetzungsdichten einer Ionisationsstufe z und mit der Zustandssumme U_z , die eine Funktion der Energie ist, ergibt sich

$$\frac{n_z(p)}{n_z} = \frac{g_z(p)}{U_z} \exp\left(-\frac{E_{p0}}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.27.})$$

$$\text{mit: } U_z = U_z(kT_e) = \sum_k g_z(k) \exp\left(\frac{E_k}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.28.})$$

Damit wird der Emissionskoeffizient ε :

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{4\pi} \frac{g_z(p) A(p \rightarrow q)}{U_z} n_z \exp\left(-\frac{E_{p0}}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.29.})$$

ε	: Emissionskoeffizient	kT_e	: Elektronentemperatur
ν	: Frequenz	h	: Planck'sches Wirkungsquantum
n_e	: Elektronendichte	$n_z(p)$	: Dichte der Ionen z im Zustand (p)
n_z	: Gesamtdichte der Ionen z	$n_{z+1}(0)$	: Dichte der Ionen $z+1$ im Grundzustand
m_e	: Elektronenmasse	n_{z+1}	: Gesamtdichte der Ionen $z+1$
U_z, U_{z+1}	: Zustandssummen	$g_z(p)$	: statistisches Gewicht des Zustands (p)
$A(p \rightarrow q)$	Übergangswahrscheinlichkeit		
E_{p0}	: Anregungsenergie des Zustands (p) vom Grundzustand (0)		
$E_{\infty 0}$	: Ionisationsenergie der Ionen z		

Wird (Gl. 2.27) auf die Zustände der freien Elektronen erweitert, erhält man unter Berücksichtigung aller Zustände die Saha-Gleichung. Die relative Dichteverteilung der einzelnen Ionisationsstufen ist sowohl von der Temperatur als auch von der Elektronendichte abhängig.

$$\frac{n_e n_{z+1}}{n_z} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{U_{z+1}}{U_z} \exp\left(-\frac{E_{\infty 0}}{k T_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.30.})$$

2.3.2.2 Koronalgleichgewicht

Bei niedrigen Elektronendichten ist die Besetzungsdichte der angeregten Zustände sehr klein, so daß sich alle Ionen im jeweiligen Grundzustand (0) befinden. Für den Fall, daß ein stationäres Gleichgewicht zwischen Anregung vom Grundzustand durch Elektronenstoß und Abregung durch Strahlung herrscht, gilt:

$$R_c(\rightarrow p) \gg R_r(\rightarrow p) \text{ und} \quad (\text{Gl. 2.31.})$$

$$A(p \rightarrow) \gg C(p \rightarrow) \quad (\text{Gl. 2.32.})$$

Somit ergibt sich aus der allgemeinen Ratengleichung

$$n_z(p) A(p \rightarrow) = n_z n_e <\sigma_{ex} v_e> \quad (\text{Gl. 2.33.})$$

$n_z(p)$: Dichte der Ionen z im Zustand (p) $A(p \rightarrow)$: totale Zerfallswahrscheinlichkeit
 n_z : Gesamtdichte der Ionen z $<\sigma_{ex} v_e>$: Anregungskoeffizient
 n_e : Elektronendichte

Im Falle des Koronalgleichgewicht wird der Emissionskoeffizient ϵ zu:

$$\epsilon = \frac{h\nu}{4\pi} n_z n_e \frac{A(p \rightarrow q) <\sigma_{ex} v_e>}{A(p \rightarrow)} \quad (\text{Gl. 2.34.})$$

Mit dem Anregungsratenkoeffizient $S^* = \frac{A(p \rightarrow q)}{A(p \rightarrow)} <\sigma_{ex} v_e>$ (Gl. 2.35.)

ergibt sich $\epsilon = \epsilon(kT_e) = \frac{h\nu}{4\pi} n_z n_e S^*$ (Gl. 2.36.)

ϵ : Emissionskoeffizient	h : Planck'sches Wirkungsquantum
n_z : Gesamtdichte der Ionen z	ν : Frequenz
n_e : Elektronendichte	$<\sigma_{ex} v_e>$: Anregungskoeffizient
S^* : Anregungsratenkoeffizient	

Unter Kenntnis der atomaren Daten und der entsprechenden Teilchendichten kann mit diesem Ausdruck die Strahlungsleistung für die jeweiligen Übergänge berechnet werden /65/.

2.3.3 Bestimmung der Elektronendichte mit der Saha-Gleichung

Um Aussagen über die Plasmaparameter Elektronendichte und -temperatur zu machen, können der Ionisationsgrad α , die Saha-Gleichung und die Emissionskoeffizienten ε einer Atom- und einer Ionenlinie miteinander verknüpft werden /66/.

$$\text{Ionisationsgrad: } \alpha = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Gl. 2.37.})$$

$$\text{Saha-Gleichung: } \frac{n_e n_2}{n_1} = n_e \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{U_2}{U_1} \exp\left(-\frac{E_{\infty 0}}{k T_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.38.})$$

Emissionskoeffizient einer Atomlinie ($z = 1$) im Zustand (p):

$$\varepsilon(\text{I}) = \varepsilon(z = 1, p) = \frac{h\nu}{4\pi} \frac{g_1(p) A_1(p \rightarrow q)}{U_1} n_1 \exp\left(-\frac{E_{10}}{k T_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.39.})$$

Emissionskoeffizient einer Ionenlinie ($z = 2$) im Zustand (r):

$$\varepsilon(\text{II}) = \varepsilon(z = 2, r) = \frac{h\nu}{4\pi} \frac{g_2(r) A_2(r \rightarrow s)}{U_2} n_2 \exp\left(-\frac{E_{20}}{k T_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.40.})$$

Dieses Gleichungssystem kann nach n_e aufgelöst werden:

$$n_e = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{h\nu_2}{h\nu_1} \frac{\varepsilon(\text{I})}{\varepsilon(\text{II})} \frac{g_2 A_2(r \rightarrow s)}{g_1 A_1(p \rightarrow q)} \exp\left(-\frac{E_{\infty 0} + E_{20} - E_{10}}{k T_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.41.})$$

$\varepsilon(\text{I})$	: Emissionskoeffizient einer Atomlinie	n_1	: Atomdichte
$\varepsilon(\text{II})$	: Emissionskoeffizient einer Ionenlinie	n_2	: Ionendichte
E_{10}	: Anregungsübergangsenergie	n_e	: Elektronendichte
E_{20}	: Ionenübergangsenergie	U_1, U_2	: Zustandssumme
$E_{\infty 0}$	: Ionisationsenergie	$g_1(p), g_2(r)$	: statistisches Gewicht
$k T_e$	: Elektronentemperatur	m_e	: Elektronenmasse
h	: Planck'sches Wirkungsquantum	ν	: Frequenz
$A_1(p \rightarrow q), A_2(r \rightarrow s)$: Übergangswahrscheinlichkeiten			

(Gl. 2.41) verknüpft die Elektronendichte mit der Elektronentemperatur über das Intensitätsverhältnis einer Atom- zu einer Ionenlinie. Vereinfachung führt zu

$$n_e = c_1 \frac{\varepsilon(I)}{\varepsilon(II)} (kT_e)^{3/2} \exp\left(\frac{c_2}{kT_e}\right) \quad (\text{Gl. 2.42.})$$

Hierin sind c_1 und c_2 Funktionen der ausgewählten Atom- und Ionenlinien

$$c_1 = c_1(\lambda) = 2 \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} \frac{h\nu_2 g_2 A_2(r \rightarrow s)}{h\nu_1 g_1 A_1(p \rightarrow q)} \quad (\text{Gl. 2.43.})$$

$$c_2 = c_2(\Delta E) = -E_{\infty 0} + E_2 - E_1 \quad (\text{Gl. 2.44.})$$

2.3.4 Temperaturbestimmung durch Quotientenbildung

Findet die Anregung und Ionisation der Plasmateilchen im wesentlichen durch Elektronenstöße statt, kann für den Emissionskoeffizienten ε der in Kap. 2.3.2.2 beschriebene Ansatz verwendet werden. Unabhängigkeit von der Teilchenanzahl n_z und der Elektronendichte n_e ergibt sich durch Quotientenbildung zweier Emissionskoeffizienten derselben Spezies

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{h\nu_1 S_1^*}{h\nu_2 S_2^*} = \frac{h\nu_1}{h\nu_2} K^* \quad (\text{Gl. 2.45.})$$

mit dem energieabhängigen Anregungsratenkoeffizienten-Verhältnis K^*

$$K^* = K^*(kT_e) = \frac{S_1^*}{S_2^*} \quad (\text{Gl. 2.46.})$$

Ist nun die Energieabhängigkeit des Anregungsratenkoeffizienten S^* eines Linienpaars bekannt, kann die Elektronentemperatur kT_e aus dem Intensitätsverhältnis bestimmt werden /67, 68/.

2.3.5 Form einer Spektrallinie

Neben Wellenlänge und Intensität hat jede Spektrallinie eine spezifische Form, die von verschiedenen Verbreiterungsmechanismen herrührt /69/. Zu erwähnen sind hier Stark-Doppler- und natürliche Linienverbreiterung. Diese überlagern sich und liegen als Faltung der Verbreiterungsmechanismen vor.

Nach Heisenbergs Unschärferelation folgt für ein quantenmechanisches System mit der Lebensdauer Δt eine Unschärfe ΔE in der Energie des Systems /37/. In ruhenden atomaren Systemen ergibt sich als natürliches Linienprofil ein Lorentz-Profil:

$$L = \frac{\delta}{\Delta\omega^2 + \gamma^2} \quad (\text{Gl. 2.47.})$$

Das Maximum des symmetrischen Profils liegt bei der Frequenz ω_0 und hat die Amplitude γ^{-1} . Die Halbwertsbreite (FWHM) ergibt sich bei einer Verstimmung $\Delta\omega = \gamma$ durch die Energieunschärfen des oberen und unteren Übergangszustands:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{h}(\Delta E_p + \Delta E_q) \quad (\text{Gl. 2.48.})$$

Beispielsweise ist bei der Wellenlänge ($\lambda = 500 \text{ nm}$), die im sichtbaren Bereich liegt, die natürliche Linienverbreiterung von der Größe $\Delta\lambda \approx 10^{-5} \text{ nm}$.

Teilchen in der Umgebung eines Strahlers verursachen Störungen des Emissionsvorgangs und führen durch Stöße zu einer Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Zustände. Dies hat analog, wie bei der natürlichen Linienbreite ausgeführt, eine Verbreiterung der Linie zur Folge. Zusätzlich tritt jetzt auch noch eine Verschiebung auf. Diese Druckverbreiterung ist vom Partialdruck der Störteilchen abhängig. Im Plasma erfolgt die Wechselwirkung vornehmlich über das elektrische Feld der Teilchen, und die Bezeichnung Starkverbreiterung ist üblich geworden /63, 70/.

Umfangreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen der Übergänge in Wasserstoff und in wasserstoffähnlichen Ionen sowie Daten zur Bestimmung der Starkverbreiterung liegen für Elektronendichten im Bereich von 10^{13} bis 10^{18} cm^{-3} vor /71/.

In Plasmen stellen die angeregten Atome und Ionen aufgrund ihrer Geschwindigkeit bewegte Quellen dar und die von ihnen emittierte Strahlung erfährt so eine entsprechende Doppler-Verschiebung [72, 73]. Besitzen die Atome bzw. Ionen eine Geschwindigkeitsverteilung $f(u)$, ist der Emissionskoeffizient ϵ bei einer bestimmten Frequenz proportional zur Zahl der Strahler mit der entsprechenden Geschwindigkeitskomponente. Für eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ergibt sich ein Gauß-Profil:

$$L = \sqrt{\frac{mc^2}{2\pi kT \lambda_0^2}} \exp\left(\frac{-mc^2}{2\pi kT} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right)^2\right) \quad (\text{Gl. 2.49.})$$

Die Linienverbreiterung in einem Plasma ergibt sich aus der thermischen Energie der angeregten Teilchen:

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} \quad (\text{Gl. 2.50.})$$

Im sichtbaren Bereich ($\lambda = 500 \text{ nm}$) liegt die Dopplerverbreiterung bei Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) in der Größenordnung von $\Delta\lambda \approx 10^{-3} \text{ nm}$.

Die Faltung von Gauß- und Lorentz-Profilen ergibt sogenannte Voigt-Profile. Bei einer Messung werden diese nochmals mit dem instrumentell bedingten Apparateprofil des spektralen Meßsystems gefaltet. Näherungsweise kann jedoch mit additiver Überlagerung der unterschiedlichen Verbreiterungsmechanismen gearbeitet werden.

2.3.6 Abel-Inversion

Bei der Beobachtung eines Plasmas ist es oft nicht möglich oder schwierig, den lokalen Emissionskoeffizienten ϵ direkt zu bestimmen. Messungen ergeben Intensitätswerte I_G , aus denen mit der Übertragungsfunktion $G(\lambda)$ die integrierte Strahldichte bestimmt werden kann:

$$I_G = G(\lambda) L \quad (\text{Gl. 2.51.})$$

I_G : gemessene Intensität
 L : integrierte Strahldichte

$G(\lambda)$: Übertragungsfunktion

Die Strahldichte L ergibt sich aus dem Integral des Emissionskoeffizienten entlang der Beobachtungsrichtung. Für ein räumlich homogen strahlendes Plasma ist der Emissionskoeffizient ortsunabhängig ($\epsilon \neq f(x, y)$) und damit direkt zu berechnen:

$$\epsilon = \frac{1}{|b-a|} \frac{I_G}{G(\lambda)} \quad (\text{Gl. 2.52.})$$

a, b : Plasmaabmessung

Für den allgemeinen Fall eines inhomogen strahlenden Plasmas muß man I_G entlang vieler Beobachtungsrichtungen messen und kann den lokalen Emissionskoeffizienten mit Methoden der Computertomographie berechnen.

Im Falle rotationssymmetrischer Plasmen vereinfacht sich dieses Verfahren. Es genügt die Strahldichte in einer Richtung über den Querschnitt zu bestimmen und eine nachfolgende „Abel-Inversion“ liefert $\epsilon(r)$. Die Intensität $I_G(x)$ wird mit der Anordnung nach Bild 2.11 gemessen.

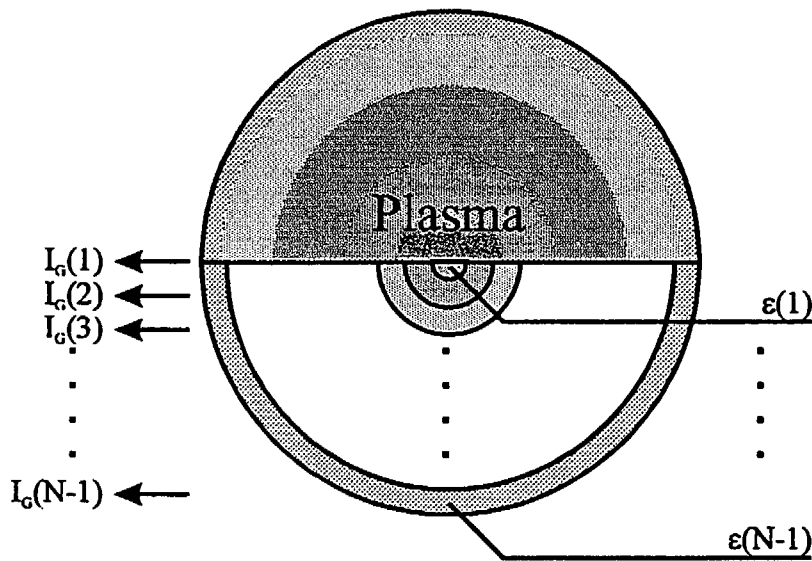


Abb. 2.11: Abel-Inversion

Bei der seitlichen Beobachtung eines optisch dünnen Plasmas mit Rotationssymmetrie und dem Radius $r = R$ erhält man die Intensität $I_G(x)$, welche mit dem radialen Emissionskoeffizienten verknüpft ist /74/.

$$I_G(x) = 2 G(\lambda) \int_{r=|x|}^R \frac{\varepsilon(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (\text{Gl. 2.53.})$$

Diese Gleichung läßt sich numerisch lösen. In einer Untersuchung von Gorenflo /74/ erweist sich folgender Ansatz als hinreichend genau bei noch vertretbarem Rechenaufwand:

$$\varepsilon(n) = \frac{1}{\sqrt{2n-1}} \left(\frac{I_G(n)}{G(\lambda)} N - \sum_{i=n+1}^N A(n,i) \varepsilon(i) \right) \quad (\text{Gl. 2.54.})$$

$$A(n,i) = N \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} = \sqrt{i^2 - (n-i)^2} - \sqrt{(i-1)^2 - (n-i)^2} \quad (\text{Gl. 2.55.})$$

mit: $n = N, N-1, \dots, 1$ und $i \geq 0$

Die Genauigkeit der Berechnung steigt mit der Anzahl N der gemessenen Werte für $I_G(x)$.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Anlagenbeschreibung

Für Studien der Plasma-Wand-Wechselwirkung auf dem Gebiet der Fusionsforschung wurden stationäre Plasmaquellen entwickelt, mit denen die in der Randschicht von Fusionsanlagen herrschenden Plasmabedingungen simuliert werden können. Die meisten dieser Anlagen arbeiten mit stationären Niederdrucklichtbögen, die aus thermisch emittierenden LaB_6 -Kathoden gespeist werden. Typische Plasmadichten solcher Anlagen liegen im Bereich von $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei Elektronentemperaturen von 5 - 30 eV /26-28/. Diese für die Fusionsforschung entwickelten Plasmaquellen sind bisher nicht auf dem Gebiet der Plasmatechnologie eingesetzt worden. Aufgrund ihrer Plasmaparameter liegt die Annahme nahe, daß bei Beschichtungsprozessen Abscheideraten erzielt werden können, die erheblich über den Raten herkömmlicher Plasmaanlagen und -prozesse liegen (vgl. Kap.1).

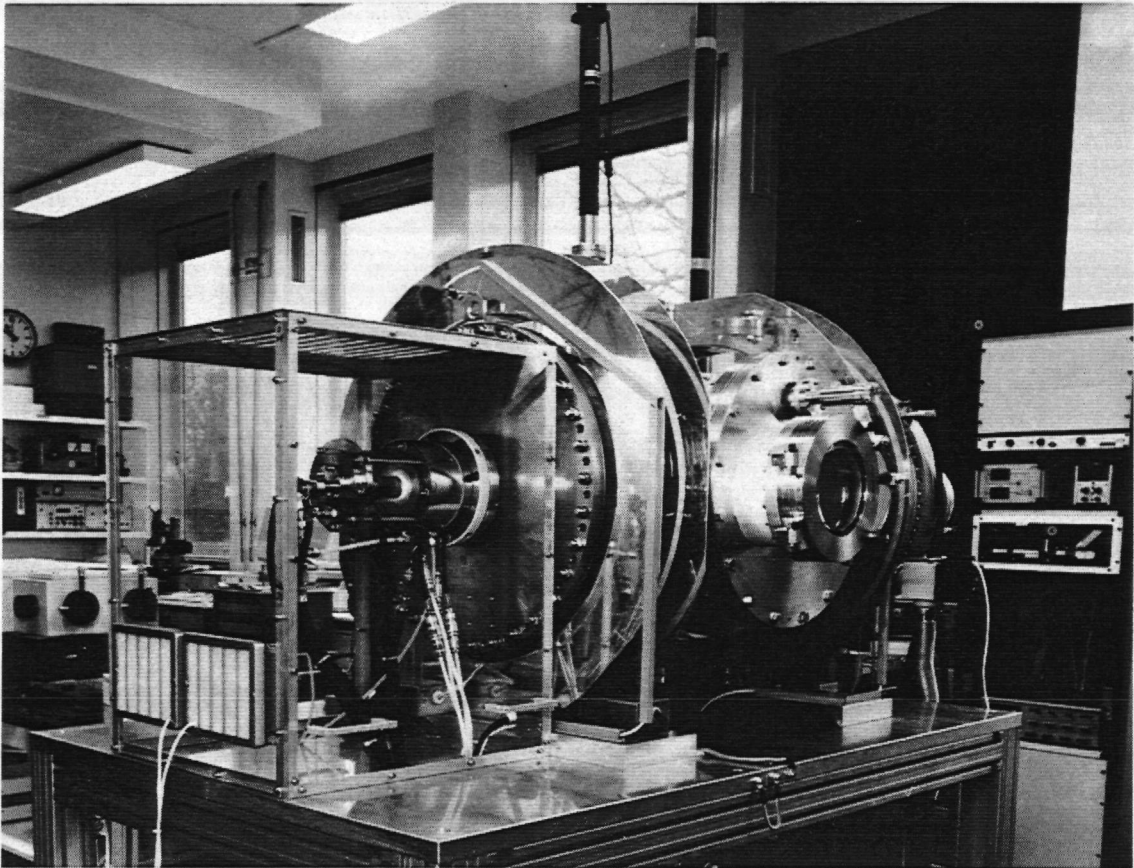


Abb. 3.1: Plasmaanlage PETRA

3.1.1 Plasmaanlage PETRA

Aufgrund der offensichtlichen Eignung dieser Anlagen, die über das Gebiet der Fusionsforschung hinausgehen, wurde die Laboranlage PETRA - Plasma Engineering and Technology Research Assembly (Abb. 3.1) entwickelt. Abb. 3.2 zeigt schematisch den Aufbau dieser Anlage.

Zur Erzeugung des Plasmas wird eine Plasmaquelle verwendet, die in Kooperation mit der Universität Tokyo in Japan entwickelt wurde. Die Quelle enthält eine Hohlkathode aus LaB_6 und ist für Gleichspannungs-Entladungen $I_D \leq 100 \text{ A}$ ausgelegt. Die Bohrung der LaB_6 -Hohlkathode hat einen Durchmesser von 10 mm. Das Arbeitgas (Ar , He , H_2 , N_2) wird an der Rückseite der Kathode eingeleitet. Die Flüsse der Arbeitsgase liegen in der Größenordnung von $\Gamma \approx 10^{19} \text{ s}^{-1}$ ($\hat{=}$ 40 - 130 sccm). Zum Zünden des Plasmas wird die Hohlkathode mit einem Wolfram-Filament auf $T \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt. Bei dieser Temperatur ist die Elektronenemission ausreichend, um das Plasma durch Anlegen einer Spannung ($U \approx 165 \text{ V}$) zu zünden. Während der Entladung heizt der Rückfluß von Ionen zur Kathode den LaB_6 -Körper ausreichend auf, so daß das Wolfram-Filament abgeschaltet werden kann. Das Plasma wird durch zwei Zwischenanoden unter magnetischem Einschluß ($B = 100 - 300 \text{ G}$) in die Hauptkammer geleitet. Im Bereich der Zwischenanoden beträgt die mittlere freie Weglänge der Ionen ca. 10 mm.

In der Hauptkammer werden die geladenen Teilchen durch eine Ringanode am Kammereingang geführt, bis sie an der Plattenanode, die sich in der hinteren Hauptkammerhälfte befindet, neutralisiert werden. Die Entladungsspannung beträgt je nach Plasmagas $U_D = 40 - 120 \text{ V}$. Das Plasma in der Hauptkammer wird durch die Magnetfelder zweier Hauptspulen eingeschlossen, wobei unterschiedliche Magnetfeldkonfigurationen verwendet werden können (vgl. Kap. 3.1.2). Tab. 3.1 faßt die technischen Daten der Plasmaanlage PETRA zusammen.

Zur Abscheidung von Schichten werden schichtbildende Vorläuferspezies in das PETRA-Plasma eingeleitet. Dies sind reaktive Gase, aber auch metallische Festkörper, die verdampft oder zerstäubt werden, können zur Schichtbildung eingesetzt werden (Tab 3.2).

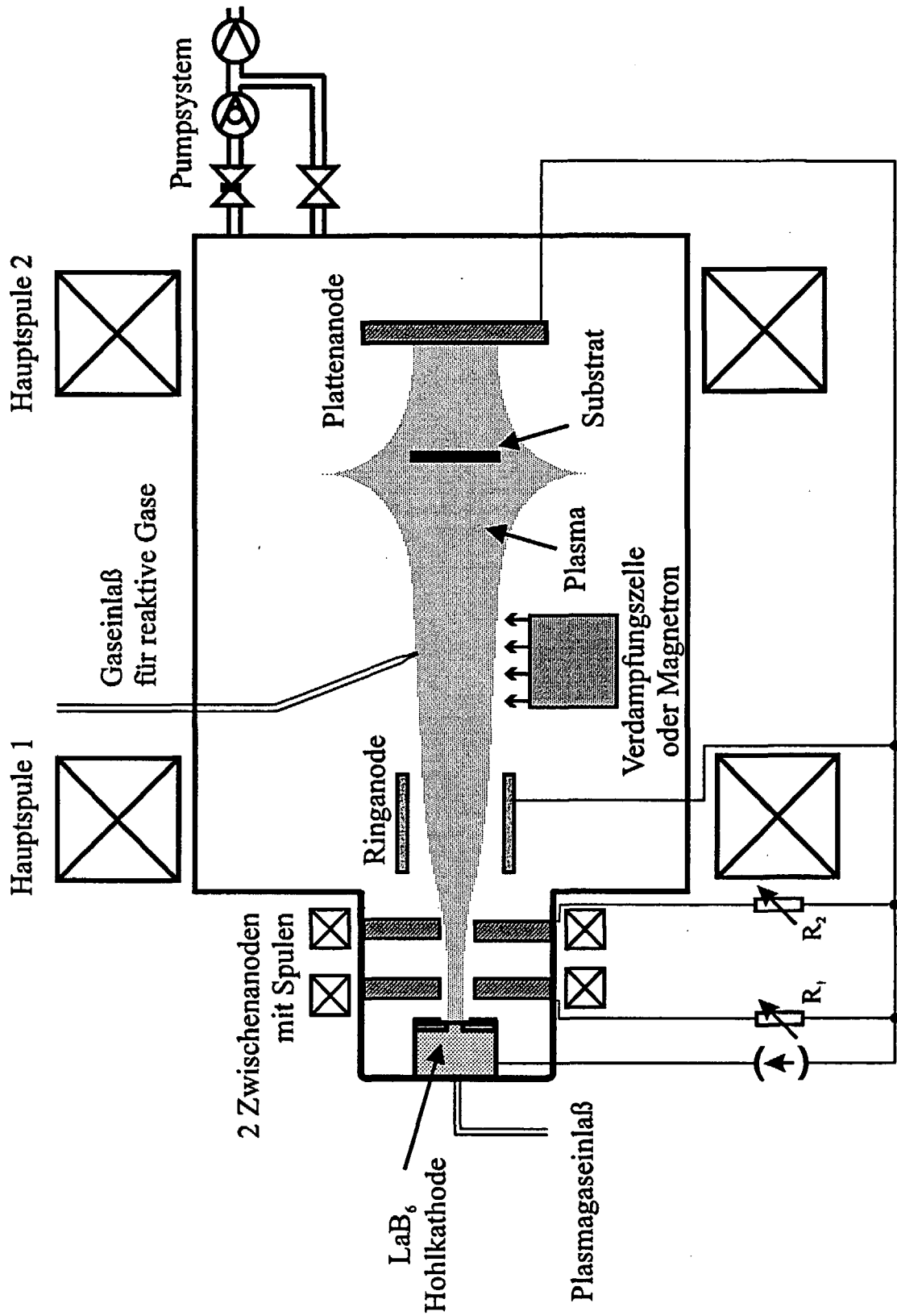


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Plasmaanlage PETRA

Plasmaanlage PETRA	
Entladungsart:	stationärer Niederdruckbogen
Kathode:	LaB ₆ -Hohlkathode mit Ø 10 mm Bohrung vorgeheizt mit W-Filament
Anodensystem:	1. Zwischenanoden (Ø = 10 mm) 2. wassergekühlte Ringanode (Ø = 100 mm) 3. wassergekühlte Plattenanode (Ø = 250 mm)
Leistung:	$P \leq 5 \text{ kW (DC)}$
Entladungsstrom:	$I_D \leq 100 \text{ A}$
Entladungsspannung	$U_D = 40 - 120 \text{ V}$
Plasmagase:	Ar, He, H ₂ , N ₂
Elektronendichte:	$n_e \leq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Elektronentemperatur:	$kT_e = 4-20 \text{ eV}$
Magnetfeld an der Quelle:	$B_{\text{Quelle}} = 100 - 300 \text{ G}$
Magnetfeld in der Kammer:	$B \leq 120 \text{ G (homogen)}$ oder Cusp-Konfiguration
Kammervolumen:	$V = 0,264 \text{ m}^3$
Betriebsdruck in der Quelle	$p_{\text{Quelle}} \approx 10 \text{ Pa}$
Betriebsdruck in der Kammer:	$p = 0,05 \text{ bis } 1 \text{ Pa}$
Vorpumpe:	$\dot{V} = 29,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$
Turbopumpe	$\dot{V} = 560 \text{ ls}^{-1}$

Tab. 3.1: Technische Daten der Plasmaanlage PETRA

Die Einleitung der unterschiedlichen Reaktivgase in das Plasmazentrum erfolgt durch eine Kapillare. Dort werden sie dissoziiert, angeregt und ionisiert. Metallische Feststoffe können aus einer Verdampfungszelle verdampft oder mit einem Magnetron gesputtert werden (vgl. Kap. 3.1.3 & 3.1.4). Die Verdampfungszelle oder das Magnetron befinden sich unterhalb des Plasmas. Die verdampften oder gesputterten Spezies strömen in das Plasma und werden dort angeregt und ionisiert. Die derart gebildeten Metallionen werden entlang des angelegten Magnetfeldes zum Substrat geführt und dort abgeschieden.

reaktive Gase	
Kapillare	Quarzrohr
Austrittsöffnung	$\varnothing = 0,3 \text{ mm}$
Verdampfung	
Tiegel	widerstandsbeheizter BN-Tiegel
Betriebstemperatur	$T = 1000 - 1900 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Abmessung	$l = 20 \text{ mm}; \varnothing = 17 \text{ mm}$
Zerstäubung	
Magnetron	AP&T Mighty Mak
Frequenz	$\nu = 13,56 \text{ MHz}$
Leistung	HF: $P \leq 300 \text{ W}$
Targetdurchmesser	$\varnothing = 3'' = 76,2 \text{ mm}$

Tab. 3.2: Verwendete Methoden zum Einbringen von schichtbildenden Spezies in das PETRA-Plasma

3.1.2 Magnetfeldkonfiguration

Plasmen bestehen im wesentlichen aus geladenen Teilchen, die sich durch elektrische und magnetische Felder beeinflussen lassen (vgl. Kap. 2.1). Dadurch ist es möglich, die Ausdehnung eines Plasmas durch Magnetfelder zu kontrollieren.

Durch ein homogenes Magnetfeld wird das Plasma radialsymmetrisch eingeschnürt und die geladenen Teilchen, insbesondere die Elektronen, gyrieren um die Magnetfeldlinien im Plasma [75]. Abb. 3.3 zeigt für die Plasmaanlage PETRA, daß durch gleiche Ströme in den zwei Hauptspulen ein nahezu homogenes Magnetfeld erreicht werden kann. Die Feldstärke auf der Achse beträgt $B \leq 120 \text{ G}$. Durch diese magnetische Einschnürung können hohe Leistungsflüsse des Plasmas (bis zu 100 Wcm^{-2}) erreicht werden.

Wird Spule 2 (vgl. Abb. 3.2) umgepolt, d.h. die Stromrichtungen in den beiden Hauptspulen sind gegenläufig, ergibt sich durch Überlagerung der ringförmigen Einzelfelder die sogenannte Cusp-Konfiguration. Abb. 3.4 zeigt, daß durch gegensinnige Polung der Hauptspulen hohe Magnetfeldstärken in der reaktiven Plasmazone erreicht werden und in der Substratebene sich ein Bereich niedriger Feldstärke mit radial verlaufenden Feldlinien ausbildet.

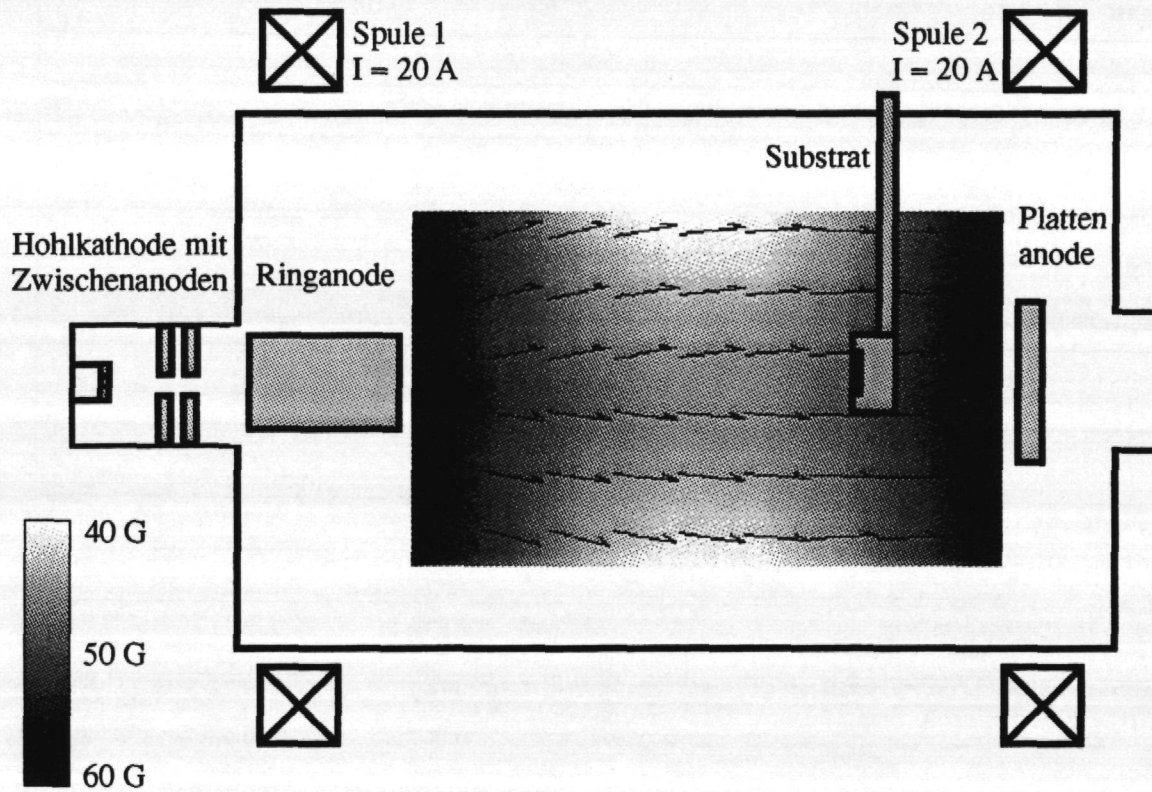


Abb. 3.3: Homogenes Magnetfeld bei gleichsinnigen Strömen in den Hauptspulen

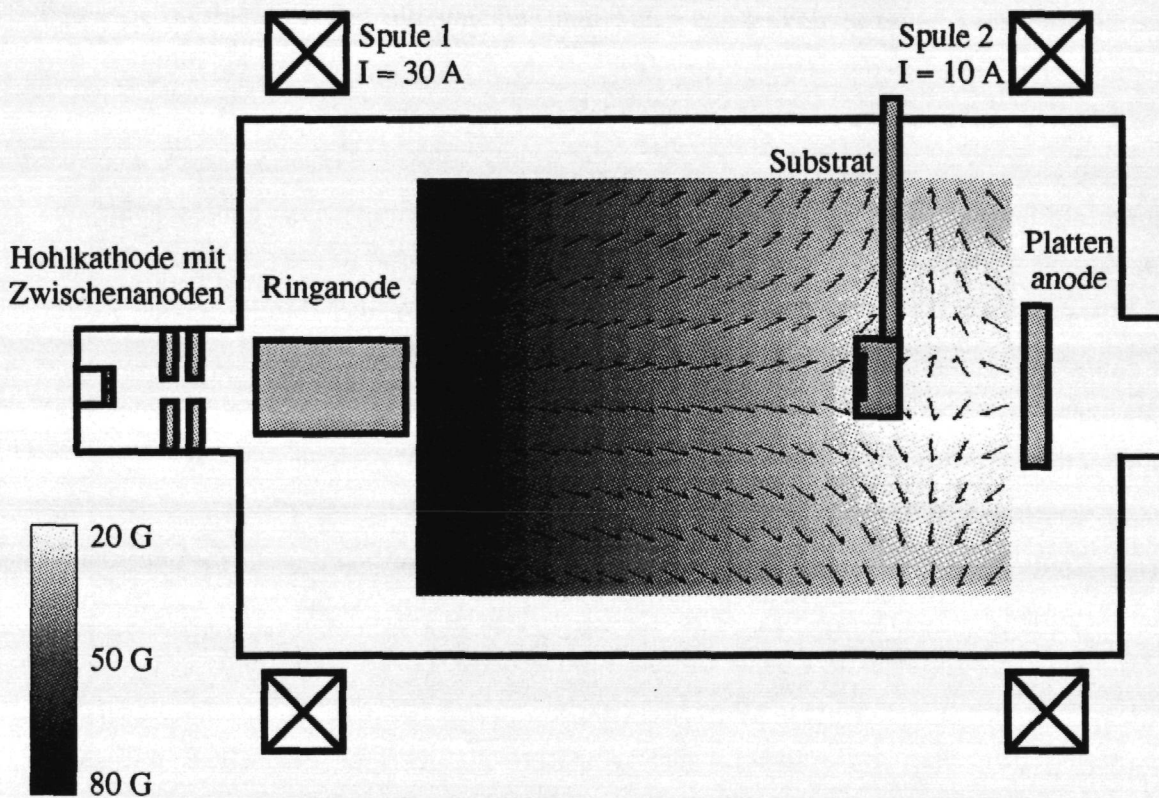


Abb. 3.4: Cusp-Feld bei gegenläufigen Strömen in den Hauptspulen

Diese Cusp-Struktur des Magnetfeldes erlaubt eine kontrollierte Führung des Ionenflusses auch auf großflächige Substrate, wodurch eine effektive und homogene Deposition der Schicht ermöglicht wird. Die nahezu vollständige Ionisation der zugeführten Spezies (Reaktivgas, verdampfte oder zerstäubte Teilchen) wird erreicht, indem das Plasma durch magnetischen Einschluss in der Region der einströmenden Vorläufersubstanzen für die Schichtbildung, d.h. der Kapillare und der Öffnung der Verdampfungszelle bzw. des Magnetron, zu hohen Elektronendichten gebündelt wird. Hierdurch wird auch eine homogene Vermischung der verschiedenen Spezies im Plasma erzielt. Ferner wird das Plasma durch die Cusp-Konfiguration in der Nähe des Substrats aufgeweitet. Plasmadichte und Elektronentemperatur sind somit in der Substrat-Region über eine große räumliche Ausdehnung homogen, wodurch gleichmäßige Teilchenflüsse zum Substrat erzielt werden und die Homogenität der sich bildenden Schicht gewährleistet ist.

Die räumliche Beschreibung des Magnetfeldes in Cusp-Konfiguration ist schwierig, da die Feldlinien in Stärke und Richtung divergieren. Zur eindeutigen Beschreibung dieses Feldes können die Ströme in den Feldspulen verwendet werden. Die Notation der Magnetfelder (homogenes Feld und Magnetfeld in Cusp-Konfiguration) erfolgt im weiteren durch Angabe beider Spulenströme (z.B.: B: $I = 20 \text{ A} / -15 \text{ A}$)

3.1.3 Verdampfungszelle

Durch Verdampfung können Feststoffe, wie beispielsweise Aluminium, in atomarer Form in das ionisierende Plasma eingebracht werden. Beim Verdampfen wird das in der Verdampfungsquelle befindliche Beschichtungsmaterial so weit erhitzt, bis sich ein ausreichender Dampfdruck gebildet hat und damit die gewünschten Teilchenflüsse erreicht werden. Die verdampften, austretenden Atome gelangen mit ihrer thermischen Energie als metallischer Dampfstrahl in das Plasma. Langmuir et al. erweiterte die von Knudsen et al. gefundene Beziehung für ein dynamisches Gleichgewicht auf die Verdampfung ins Vakuum. Der sich über der erhitzten Materialoberfläche ausbildende Dampfdruck ist eine Funktion der Temperatur und der Phasengrenzfläche, d.h. der Flüssigkeitsoberfläche im Tiegel. Für Metalle ist der Akkomodationskoeffizient $\alpha_T \approx 1$ [76-81]. Für reine Oberflächenverdampfung ohne Siedeerscheinungen gilt für Verdampfen in das Vakuum:

$$\dot{m} = \frac{m}{t} = \frac{\alpha_T p A}{\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}} \quad (\text{Gl. 3.1.})$$

$\dot{m}$	: Massefluß	A	: Austrittsfläche
m	: Masse	R	: Gaskonstante
t	: Zeit	T	: Temperatur
p	: Gleichgewichtsdampfdruck	M	: Molmasse
α_T	: Akkomodationskoeffizient		

Die verwendete Verdampfungszelle aus Bornitrid ist mit einem Wolframdraht in Längsrichtung mäanderförmig umwickelt. Durch elektrische Widerstandsheizung wird der Tiegel in stromkonstantem Betrieb auf $T = 1000 - 1900^\circ\text{C}$ erhitzt.

3.1.4 Magnetron-Sputterquelle

Eine andere Methode für das Einbringen von Feststoffen in das Plasma ist das Zerstäuben (Sputtern) eines Targets, das als Kathode in einem HF-Magnetron arbeitet. Wird eine Entladung zwischen Elektroden gezündet, werden positive Plasmaionen zur Kathode beschleunigt. Ist die Energie dieser Ionen ausreichend, werden durch mechanische Stöße Atome und gegebenenfalls Cluster aus dem Festkörper, des als Kathode geschalteten Targets, herausgeschlagen. Ein Teil der kinetischen Energie der auf das Target auftreffenden Ionen verteilt sich in einem begrenzten Volumen auf die Gitteratome durch eine Folge quasielastischer Zweierstöße, entweder zwischen Ionen und Atomen, oder zwischen Atomen untereinander /82/. Ein Bruchteil der energetischen Rückstoßatome wird zur Oberfläche zurückgestreut. Diese Atome können das Gitter verlassen, wenn ihre Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt. Die Zahl der zerstäubten Atome, bezogen auf die einfallenden Ionen, stellt die Zerstäubungsausbeute dar. Die übrige Energie wird an die Targetelektronen übergeben /39/. Im Fall des planaren Magnetron wird zusätzlich ein stationäres Magnetfeld benutzt, um die geladenen Partikel in der Nähe der Targetoberfläche zu halten. Damit werden Diffusionsverluste verringert. Die herausgelösten neutralen Atome und Cluster werden nicht durch das Magnetfeld beeinflusst und können so in das Trägerplasma der Anlage gelangen. Durch den Betrieb des Magnetrons mit einer HF-Spannung können nicht nur elektrisch leitende Materialien, sondern auch isolierende Festkörper zerstäubt werden.

Aufgrund des Polaritätwechsels werden Elektronen aus der Entladung abgezogen und die Targetoberfläche negativ geladen. Um genügend Elektronen auf die Targetoberfläche anzuziehen, aber die Ionen nicht abzustößen, muß die Frequenz der Umpolung ausreichend hoch sein. Bei Frequenzen im MHz-Bereich wird die Flugrichtung der Ionen zur Targetoberfläche nicht beeinflusst. Der Aufbau eines negativen Potentials durch Oberflächenladungen auf dem Target führt bei einer HF-Entladung zu einer Separation der Funktionen der Plasmaerhaltung und des Sputterns: der Ionenvorrat wird durch das Wechselfeld erzeugt und das Sputtern durch das entstehende „self-bias“ /83/. Die Sputterraten des HF-Magnetrons sind im Vergleich zum DC-Sputtern erheblich erhöht, sowohl durch den Einsatz des stationären Magnetfelds, als auch durch den effizienten Mechanismus der Ionenerzeugung /6/.

3.2 Plasmadiagnostik

Aufgabe der Plasmadiagnostik ist die Messung der das Plasma charakterisierenden Größen. Ein Plasma kann z.B. durch folgende Parameter beschrieben werden:

- Elektronentemperatur
- Ionentemperatur
- Elektronendichte
- Neutralteilchenzusammensetzung und -dichte
- Energieverteilungsfunktionen
- Ionenzusammensetzung und -dichte

Entsprechend der Vielfalt der Erscheinungsformen der Plasmaparameter, die sich um Größenordnungen unterscheiden können, variieren die experimentellen Meßmethoden /45, 55, 73, 84/. Abb. 3.5 zeigt die an der Plasmaanlage PETRA verwendete Diagnostik. Die lokale Ladungsträgerdichte (n_i) und die Elektronentemperatur (kT_e) bzw. Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) können mit elektrostatischen Sonden bestimmt werden. Der Messung der I/U-Kennlinien, aus denen die gesuchten Parameter bestimmt werden können, ist verglichen mit anderen Methoden schnell und unkompliziert. Zur Identifizierung der Neutralteilchen und Ionen bieten sich optische Emissionsspektroskopie (OES) und die Massenspektrometrie (MS) an. Bei der OES wird die durch Anregung entstehende Strahlung ohne Eingriff in das Plasma erfaßt, in Spektren nach Wellenlänge aufgefaltet und gemessen. Mit der MS werden Neutralteilchen und ggf. Ionen aus dem Plasma oder dem Restgas in der Kammer abgezogen, ionisiert, nach ihrer Masse getrennt und detektiert.

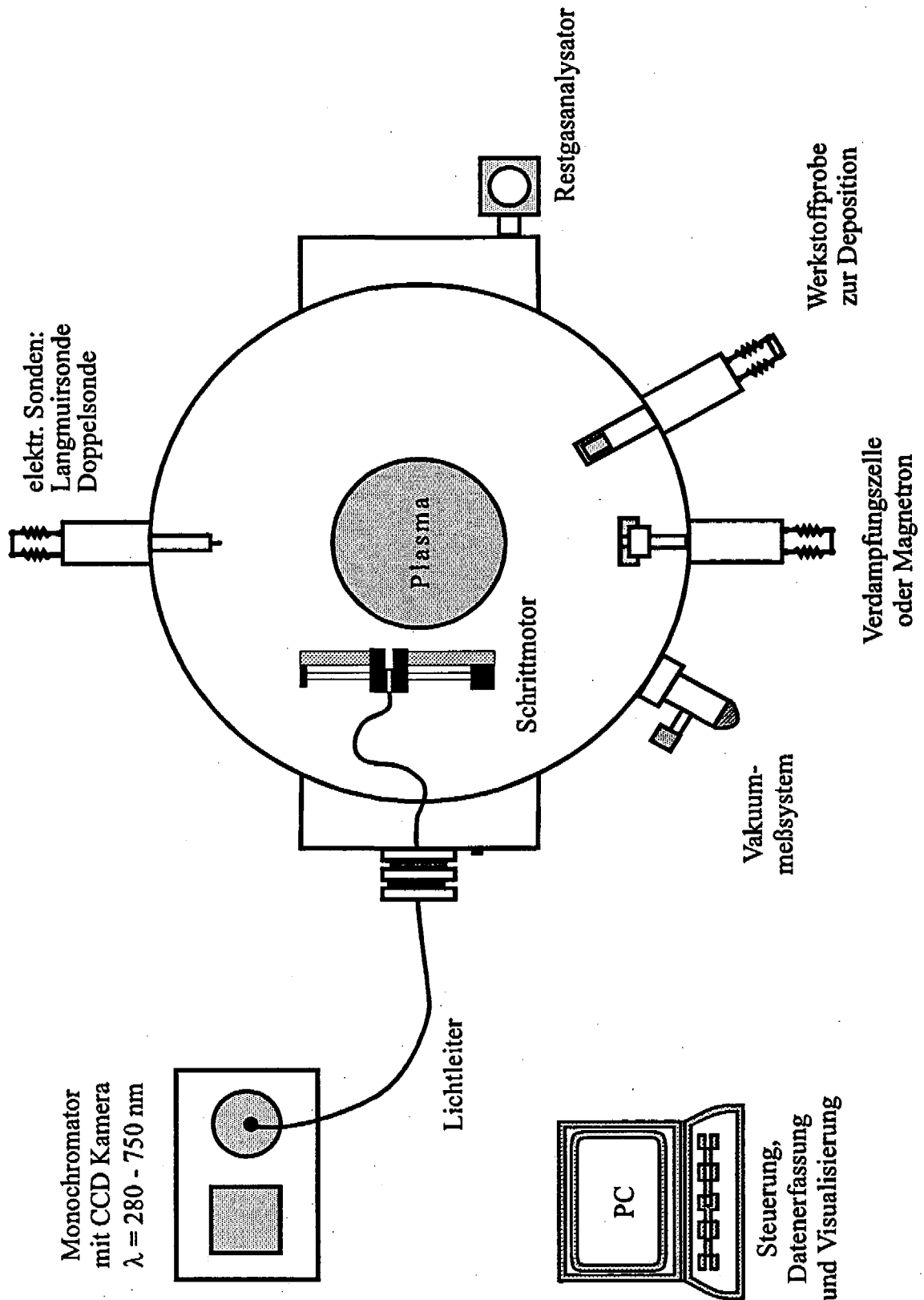


Abb. 3.5: Experimentalaufbau

3.2.1 Elektrische Sonden

In Abb. 3.6 ist die verwendete elektrische Doppelsonde dargestellt. Der Sondenkopf besteht aus zwei zylindrischen Meßspitzen aus Wolfram. Bei einer Doppelsondenmessung bilden die Oberflächen beider Meßspitzen die Kontaktfläche zum Plasma. Mit einem Durchmesser des Wolframdrahts von $d = 0,5 \text{ mm}$ und einer Länge von $l = 3 \text{ mm}$ ergibt sich die Zylinderoberfläche einer Sondenspitze von $A = 4,8 \text{ mm}^2$. Der Abstand der beiden Sondenspitzen beträgt $1,0 \text{ mm}$. Der Sondenkopf ist über eine keramische Halterung aus Aluminiumoxid elektrisch isoliert und mit dem metallischen Sondenfuß verklebt.

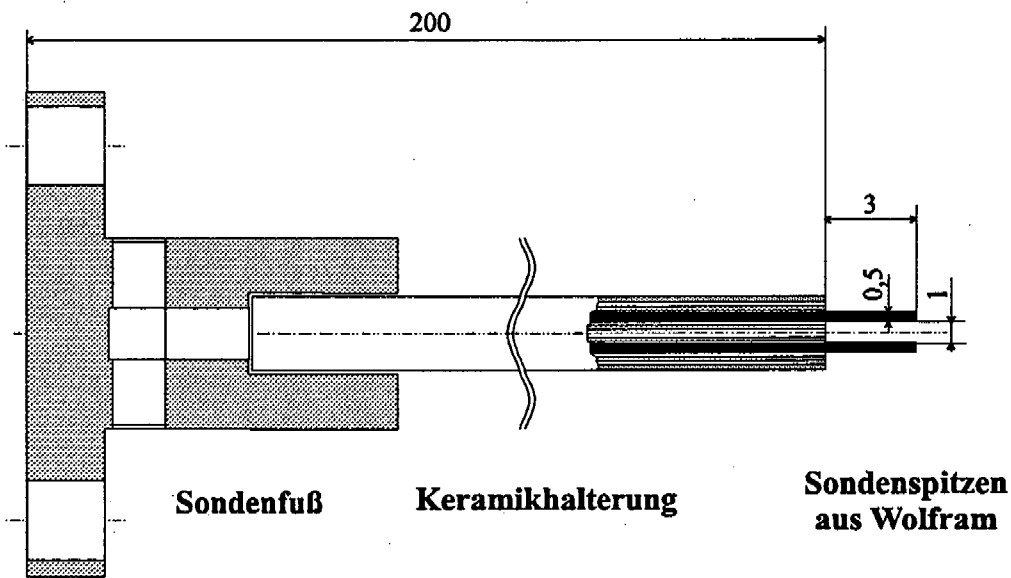


Abb. 3.6: Schematische Sondendarstellung

Der schematische Meßaufbau ist in Abb. 3.7 gezeigt. Ein Funktionsgenerator erzeugt die angelegte Spannung in Form eines Dreieck- oder Sinussignals. Zur galvanischen Trennung vom elektrischen Netz ist dem Funktionsgenerator ein Isolationsverstärker nachgeschaltet. Die Amplitude der Ausgangsspannung beträgt 150 V bei einer frei wählbaren Frequenz zwischen 15 Hz und 20 kHz . Die an den Sondenspitzen anliegende Spannung wird über einen einstellbaren Spannungsteiler abgegriffen. Der Strom, der in der Sonde fließt, wird über einen Meßwiderstand (Shunt) gemessen. Die zur anliegenden Spannung und zum fließenden Strom proportionalen Meßspannungen werden von Isolationsverstärkern zum Schutz der weiteren Bauelemente galvanisch getrennt und entkoppelt.

Die analog gemessenen Daten werden in einer ADDA-Wandlerkarte (Analog/Digital-Digital/Analog-Karte) mit einer Abtastfrequenz von maximal 100 kHz je Kanal digitalisiert und in den Computer eingelesen. Anfängliche Schwierigkeiten aufgrund von Spannungsspitzen aus dem Plasma, die zu Schäden im Meßsystem führten, konnten durch den Einsatz schneller Zenerdioden, die die Meßspannungen auf maximal 5V begrenzen, behoben werden. Um mit der Sonde an bestimmten, reproduzierbaren Punkten Messungen durchführen zu können, ist diese mit einer computergesteuerten Schrittmotorsteuerung innerhalb des Plasmas verfahrbar.

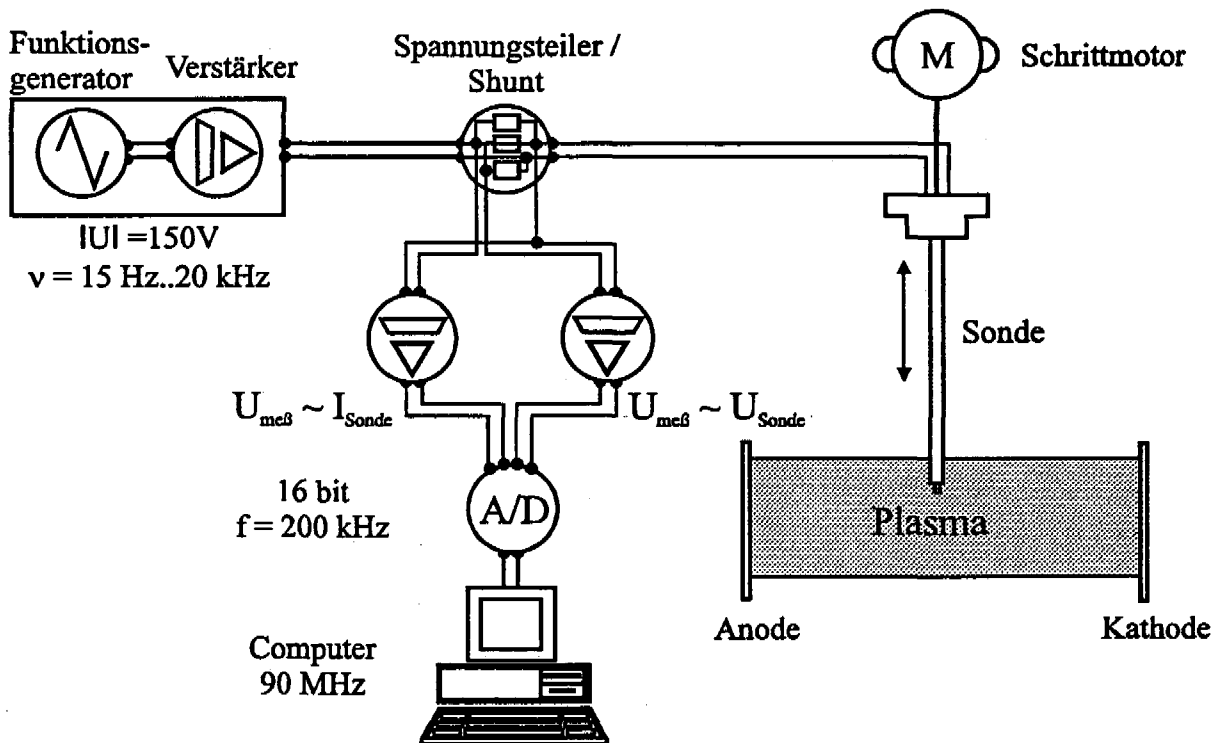


Abb. 3.7: Schematischer Meßaufbau für elektrische Sondenmessungen

Bei der Diagnostik von reaktiven Plasmen mit Sonden tritt sehr schnell das Problem auf, daß sich auf den Meßspitzen eine Schicht bildet. Dies kann eine isolierende Schicht oder ein leitender Metallfilm sein, der zum Kurzschluß zwischen den Spitzen führt. In beiden Fällen muß die Sonde aufwendig gereinigt oder ausgetauscht werden. Zusätzlich wird das Plasma durch das Eintauchen der Sonde gestört, da sich vor den Sondenspitzen eine Potentialrandschicht ausbildet (vgl. Kap. 2.1.5). Die optische Emissionsspektroskopie hingegen erfaßt als nichtinvasive Methode die vom Plasma emittierte Strahlung, ohne das Plasma selbst zu stören.

Elektrische Sonden	
Sonden	W-Spitzen mit Al_2O_3 -Halterung als Einzel- und Doppelsonde einsetzbar
Abmessungen der Meßspitzen	$l = 3 \text{ mm}$; $\varnothing = 0,5 \text{ mm}$
Spannung	$U = 150 \text{ V}$; $\nu = 15 \text{ Hz} - 20 \text{ kHz}$
PC	pentium 90 MHz
AD/DA-Karte	strawberry - workmate 200 kHz
Software	DASY-Lab für Windows

Tab. 3.3: Technische Daten der verwendeten Sondensystems

Optische Emissionsspektroskopie	
Schrittmotor für lokal aufgelöste OES in axialer und radialer Richtung	
Lichtleiter mit Kollimator und Linse	
Abmessung	$\varnothing = 1 \text{ mm}$; $l = 2 \text{ m}$
Spektraler Bereich	$\lambda = 300 - 1000 \text{ nm}$
Linse	$\varnothing = 6 \text{ mm}$; $f = 10 \text{ mm}$
Kollimator	$\varnothing = 4 \text{ mm}$; $l = 14 \text{ mm}$
Dispersion	$\delta = 0,5 \text{ mm/cm}$
Monochromator	JY (Jobin-Yvon) HR 1000
Konfiguration	Czerny-Turner
Brennweite	$f = 1000 \text{ mm}$
Gitter	2400 Linien/mm
Dispersion	$\delta = 0,8 \text{ nm/mm}$
Auflösung	8 pm bei Spaltbreite von $10 \mu\text{m}$
Spektraler Bereich	$\lambda = 200 - 750 \text{ nm}$
CCD Kamera	JY spectraview 2D
Chipgröße	578*385 Pixel
Kühlung	flüssiger Stickstoff

Tab. 3.4: Technische Daten der Emissionsspektroskopie

3.2.2 Emissionsspektroskopie

Zur Durchführung der orts aufgelösten OES wird ein Lichtleiter mit Optik zur Erfassung der Plasmastrahlung, ein Monochromator zur optischen Zerlegung und eine CCD-Kamera zur Detektion verwendet. In Tab. 3.4 sind die technischen Daten des OES-Aufbaus aufgelistet.

Der optische Lichtleiter ist auf einer schrittmotorgesteuerten Verschiebeeinrichtung, die radial und axial verfahrbar ist, montiert. Der Lichtleiter ist im Brennpunkt einer Linse ($f = 10 \text{ mm}$) montiert. Zur Vermeidung der Messung von Streulicht wird ein Kollimator ($l = 14 \text{ mm}$) eingesetzt. Der Radius des erfaßten Strahlungskegels (Dispersion des Lichtleiters) wächst mit dem Abstand um $0,5 \text{ mm/cm}$. Der verwendete Monochromator in Czerny-Turner Konfiguration hat eine fokale Länge von 1 m und zerlegt mit einem spektralen Gitter (2400 Linien/mm) die durch den Lichtleiter einfallende Strahlung. Eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera ($578 \times 385 \text{ Pixel}$) erfaßt die Ausschnitte der Strahlungsspektren des Monochromators. Sowohl der Schrittmotor zum Verfahren des Lichtleiters mit der Linse, als auch der Monochromator mit der CCD-Kamera sind computergesteuert.

Mit einer Messung wird durch die CCD-Kamera ein kleiner Spektrumsausschnitt erfaßt. Für die Messung eines größeren Spektrenbereichs müssen mehrere Messungen bei jeweils veränderter Gitterstellung durchgeführt werden. Abb. 3.8 zeigt den von der Wellenlänge abhängigen, mit einer Messung erfaßbaren Spektrumsausschnitt des CCD-Chips. Daraus ergibt sich die ebenfalls in Abb. 3.8 gezeigte spektrale Auflösung des Chips bzw. der Kamera. Der CCD-Chip registriert Ladungen, die durch eintreffende Photonen gebildet werden.

Der aus vorgespannten MOS-Kondensatoren bestehende Chip wird durch Belichtung der einzelnen Bildpunkte unterschiedlich geladen. Die Ladungen werden nach der Belichtung mit Spannungspulsen verschoben und ausgelesen. Sowohl die zur Erzeugung einer Ladung auf dem CCD-Chip notwendige Photonenanzahl, als auch die Transmission des spektralen Systems, bestehend aus Linse, Lichtleiter und Monochromator, sind wellenlängenabhängig. Zur Absolutkalibrierung ist es also notwendig, die Übertragungsfunktion $G(\lambda)$, die den einfallenden Photonenfluß mit den gemessenen Intensitäten korreliert, zu bestimmen.

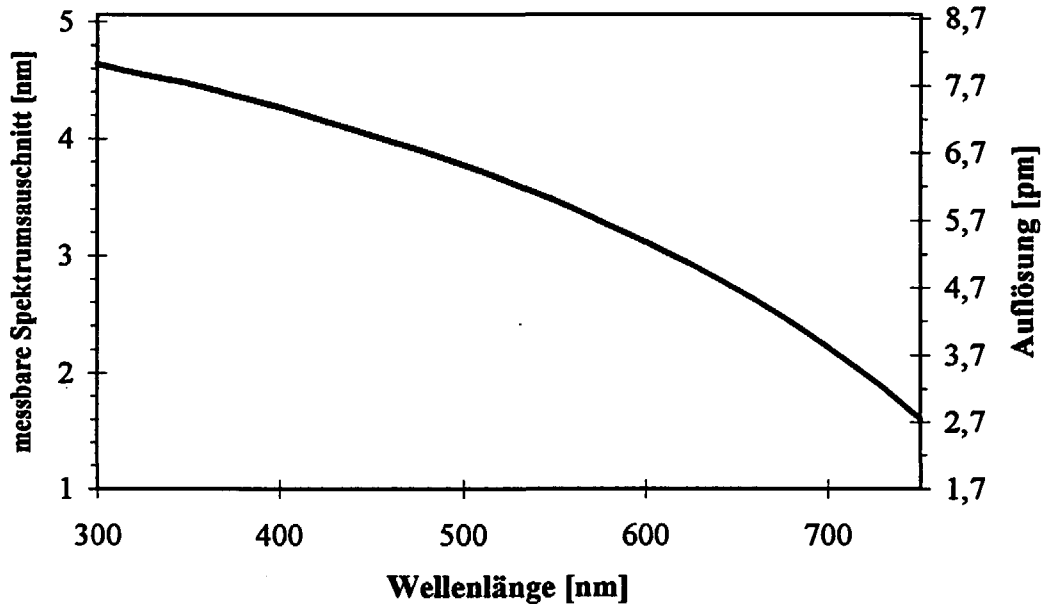


Abb. 3.8: Messbarer Spektrumsausschnitt und Auflösung der CCD-Kamera

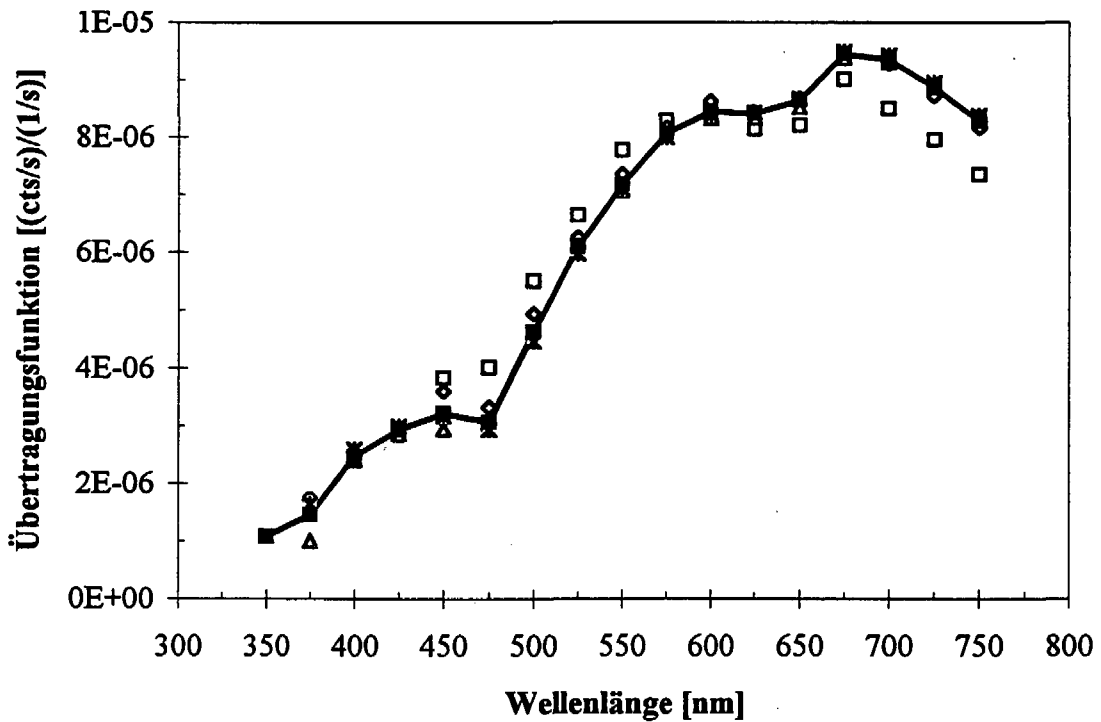


Abb. 3.9: Experimentell bestimmte Übertragungsfunktion des spektralen Systems

Mit einer Ulbricht-Kugel, die eine W-Fadenlampe enthielt, konnte das spektrale System absolut kalibriert werden. Eine Ulbricht-Kugel ist ein konstanter Flächenstrahler, dessen Photonenemission über einen weiten Wellenlängenbereich bekannt ist. Aufgrund einer derartigen Kalibrierung des Strahlengangs und des Erfassungssystems ist es möglich, bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessene Intensitäten in Relation zu setzen, aber auch quantitative Aussagen über das Emissionsverhalten des Plasmas zu treffen. Abb. 3.9 zeigt die für das eingesetzte spektrale Meßsystem bestimmte Übertragungsfunktion ohne Abhängigkeit vom eingestellten Eintrittsspalt des Monochromators.

3.2.3 Massenspektrometrie

Durch massenspektrometrische Messungen kann die Zusammensetzung des Restgases in der Vakuumkammer bestimmt werden. Die Plasmapartikel werden i.a. an der Kammerwand neutralisiert und instabile chemische Verbindungen, wie z.B. Radikale, die im Plasma existieren können, abgebaut, bevor sie in dem differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometer analysiert werden /85/.

Die in den Spektrometer (Leybold Quadruvac Q100) eintretenden Gasmoleküle werden in der Ionenquelle durch Beschuß mit einem thermisch emittierten Elektronenstrahl ionisiert. Der ionisierende Elektronenstrahl hat eine Energie von $E = 75 \text{ eV}$. Diese Elektronenenergie liegt weit oberhalb der Ionisationspotentiale der untersuchten Atome und Moleküle. Daher existiert die Ionisationswahrscheinlichkeit S_x , daß verschiedene Ionenarten eines Moleküls entstehen:

- einfach geladene Ionen
- mehrfach geladene Ionen
- Bruchstücke von Molekülionen

Die Verteilung der entstehenden Spezies wird durch den energieabhängigen Bruchstückfaktor B_x berücksichtigt. Die entstanden Ionenarten werden aus der Ionenquelle in das Trennsystem beschleunigt. Das Trennsystem ist der Bereich, in dem die eigentliche Ionentrennung erfolgt. Der Prozeß der Massentrennung geschieht in einem Quadrupolfeld, das durch die Überlagerung einer Gleichspannung mit einem Wechselspannungsanteil gebildet wird.

$$U = U_0 + \hat{U} \cos \omega t \quad (\text{Gl. 3.2.})$$

Die Ionen, die das entsprechend eingestellte Trennsystem durchlaufen, treffen auf einen Detektor und werden als Ausgangsstrom des Spektrometers nachgewiesen /86/.

Der Eintritt von Gasen in den verwendeten Restgasanalysators wird durch ein Dosier-ventil geregelt. Die Eintrittsöffnung für die zu untersuchenden Spezies bildet, zusammen mit einer Turbomolekularpumpe, eine differentielle Pumpstufe. Diese Druckuntersetzung ist nötig, da im Plasmabetrieb der Druck in der Hauptkammer $p_{Kammer} = 0,1 - 1 \text{ Pa}$ beträgt und der Quadrupolanalysator im Meßbereich $p_{MS} = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-6} \text{ Pa}$ arbeitet. Der detektierbare Partialstrom einer Masse x im Massenbereich 1 bis 99 amu liegt in den Grenzen von $I_x^+ = 10^{-6} - 10^{-12} \text{ A}$.

Für den Partialdruck der Spezies A gilt für dieses Meßsystem:

$$p_i(A) = I_x^+ \frac{0.45 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}}{B_x \cdot S_x \text{ A}}$$

(Gl. 3.3.)

$p_i(A)$ Partialdruck der Spezies A
 B_x Bruchstückfaktor der Masse x

I_x^+ Partialstrom der Masse x
 S_x Ionisationswahrscheinlichkeit

In Tab. 3.5 sind die technischen Daten des verwendeten Massenspektrometers zusammengefaßt:

Massenspektrometer	Leybold Quadruvac Q100 differentiell gepumpt
Arbeitsdruck	$p = 1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$
Ionisationsenergie	$E = 75 \text{ eV}$
Frequenz im Quadrupolfeld	$\nu = 2,3 \text{ MHz}$
Detektor	Faraday-Cup
Massenbereich	1 - 99 amu
Meßzeit	$t = 0,01 - 100 \text{ s pro Masse}$
Partialstrom	$I_x^+ = 10^{-6} - 10^{-12} \text{ A}$

Tab. 3.5: Technische Daten des Massenspektrometers

3.3 Experimentführung

Im Vergleich zu anderen plasmagestützten Verfahren zur Schichtdeposition läßt sich eine Steigerung der Abscheideraten durch die Verwendung dichter Trägerplasmen erzielen. Durch die Anwendung der Hohlkathodenbogenentladung bei gleichzeitigem axialen magnetischen Einschluß lassen sich im stationären Betrieb solche dichten Trägerplasmen erzielen. Zusätzlich erlaubt die vorliegende Anlagenkonfiguration einen fließenden Übergang von plasmagestützten PVD- und CVD-Prozessen, wodurch sich Schichtsysteme mit gradierten Übergängen abscheiden lassen. Solche dünnen Schichten mit einem kontrollierten Gradienten der Zusammensetzung zwischen den einzelnen Komponenten können aufgrund der besseren chemischen Bindung und des fließenden Übergangs von den Substrat- zu den Schichteigenschaften wesentlich verbesserte Hafteigenschaften aufweisen. Insbesondere die Haftung von nichtmetallischen Filmen auf metallischen Substraten kann durch einen gradierten Metall-Nichtmetall-Übergang gesteigert werden /33, 87/.

3.3.1 Schichtabscheidung

Für die Arbeiten zur Abscheidung von Dünnschichten, insbesondere von Schichten mit einem gradierten Übergang von einer metallischen Zwischenschicht zu einer nichtmetallischen Deckschicht, wurde ein Modellschichtsystem ausgewählt, an dem sich die weiteren Arbeiten orientierten. Von technischer Bedeutung ist das ausgewählte Al-C-Schichtsystem, insbesondere für die Beschichtung von temperatursensiblen Substraten, da es bei Temperaturen unterhalb von 200°C abgeschieden werden kann.

- Als Substrate für die Beschichtungsversuche dienten austenitischer Edelstahl (AISI 316L) und Si (100). Edelstahl wurde als technisch relevantes metallisches Substrat verwendet, Si(100) aus Gründen der vereinfachten Schichtanalytik.
- Aluminium wurde als Material für die metallische Zwischenschicht gewählt, da es bei moderatem Temperaturniveau ($T = 1200\text{ °C}$) ausreichende Verdampfungsraten gewährleistet, eine hohe Duktilität als Zwischenschicht aufweist, mit der gewählten Deckschicht nur in begrenztem Umfang chemische Reaktionen eingeht (Bildung von Al_4C_3) und sich mittels oberflächenanalytischer Methoden von den gewählten Substraten unterscheiden läßt.

- Die Wahl des Deckschichtmaterials fiel auf amorphen Kohlenstoff mit verschiedenen Wasserstoffgehalten (a-C:H), da eine umfangreiche Datenbasis über a-C:H-Schichten existiert, die mittels anderer Plasmabeschichtungsverfahren abgeschieden wurden. Ferner sind die reaktiven Ausgangsgase (C_2H_2 bzw. CH_4) nicht toxisch, was den experimentellen Betrieb wesentlich erleichterte.

Abb 3.10 zeigt schematisch das verwendete Al-C-Schichtsystem mit dem gradierten Übergang von der Al-Zwischenschicht zu der C-Deckschicht.

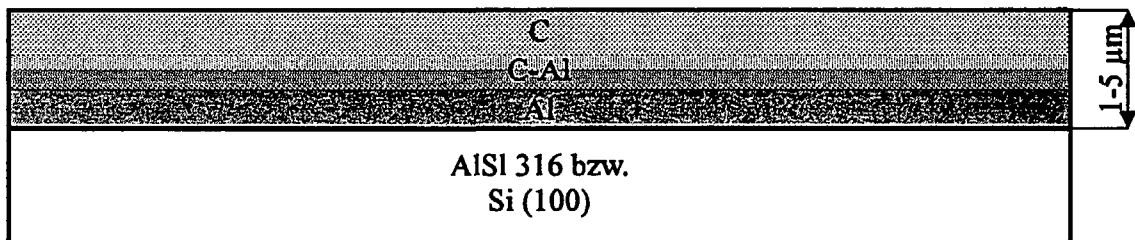


Abb. 3.10: Ausgewähltes Schichtsystem

Für die Abscheidung wurde eine Kombination aus CVD- und PVD-Prozessen verwendet. Erste Experimente zur Schichtabscheidung behandelten die Prozeßuntersuchung bei der Abscheidung reiner Kohlenstoffschichten, d.h. die plasmagestützte CVD-Prozeßkomponente. In weiteren Experimenten wurde zwischen Substrat und den Kohlenstoffschichten eine Zwischenschicht aus Aluminium mit gradiertem Übergang zur nichtmetallischen Deckschicht abgeschieden.

Die thermische Effusion von Al aus der Verdampfungszelle wurde in einem Teil der Experimente durch Magnetron-Zerstäubung ersetzt, um einen Vergleich zwischen Verdampfungs- und Sputterverfahren zu erlauben. Hierzu wurde der Magnetron-Sputterkopf an Stelle der Verdampfungszelle eingesetzt.

Aufgrund umfangreicher Vorversuche wurde die in Abb. 3.2 dargestellte Versuchsanordnung gewählt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden für die meisten Experimente ähnliche Entladungsparameter verwendet. In Tab. 3.6 sind die für die Deposition relevanten Parameter zusammengestellt.

elektrische Versuchsparameter	
Entladungsspannung für Helium	$U = 120 \text{ V}$
Entladungsspannung für Argon	$U = 50 - 60 \text{ V}$
Entladungsstrom	$I = 16-20 \text{ A}$
CVD-Komponente	
Gasfluß für Helium	$\Gamma_{\text{He}} = 5,4 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1} \hat{=} 120 \text{ sccm}$
Gasfluß für Argon	$\Gamma_{\text{Ar}} = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1} \hat{=} 40 \text{ sccm}$
Gasfluß für Methan	$\Gamma_{\text{CH}_4} = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \hat{=} 10 \text{ sccm}$
Gasfluß für Ethin	$\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,25 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \hat{=} 5 \text{ sccm}$
PVD-Komponente	
Temperatur der Verdampfungszelle	$T = 1190 \text{ }^\circ\text{C}$
Magnetronleistung	$P = 100 \text{ W}$

Tab. 3.6: Parameter der Depositionsexperimente

Diese Parameter erlaubten die reproduzierbare Abscheidung von homogenen Schichten; sie waren jedoch hinsichtlich der Abscheiderate nicht optimiert. Typische Abscheideraten lagen daher bei $1 - 2 \text{ nms}^{-1}$.

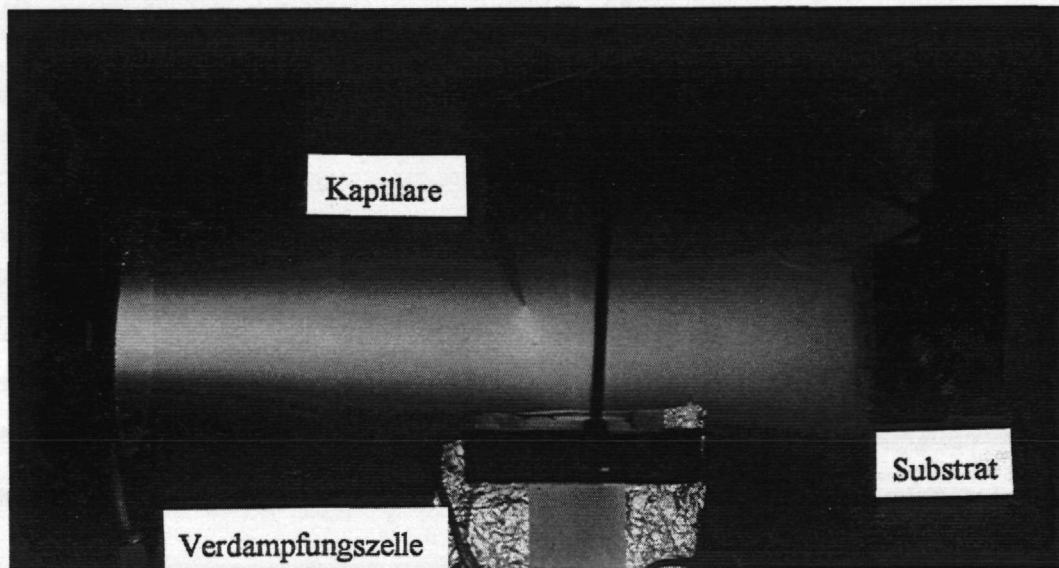


Abb. 3.11: He-Plasma bei gleichzeitiger Verdampfung von Al aus einer Verdampfungszelle und Reaktivgaseinlaß durch die Glaskapillare (C_2H_2)

Abb. 3.11 zeigt eine Aufnahme während der Abscheidung der gradierten Al-C-Zwischenschicht. In ein Heliumplasma wird aus dem Verdampfungstiegel Aluminium verdampft und aus der Kapillare strömt CH_4 . Oberhalb des Verdampfungstiegels ist die bläuliche Emission von verdampftem und angeregtem Al sichtbar. Im Plasma ist in direkter Umgebung der Kapillarenspitze die Strahlung der einströmenden, angeregten reaktiven Gaskomponente zu erkennen.

3.3.2 Diagnostische Messungen und Nachuntersuchungen

Die kontrollierte Abscheidung von Dünnschichtsystemen erfordert eine zeitaufgelöste Analyse und Überwachung der eingesetzten Prozesse, wofür eine geeignete in-situ Diagnostik benötigt wird. Die Charakterisierung der Trägerplasmen erfolgte mittels elektrischer Sondenmessungen. In dieser Parameterstudie wurde der Einfluß der äußeren Parameter Entladungsstrom, Gasfluß und Magnetfeld auf die radialen Verteilungen von Ionendichte und Elektronentemperatur im Plasma untersucht.

Mit der OES wurden Strahlungsintensitäten für verschiedene Heliumlinien gemessen und damit die Elektronentemperatur im Plasma durch Quotientenbildung bestimmt. Für die Emission verschiedener Heliumlinien ist die Abhängigkeit des Anregungskoeffizienten von der Elektronenenergie aus der Literatur bekannt [68].

Während der Deposition von amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H) wurden verschiedene Diagnostiken eingesetzt:

- Sondenmessungen, um den Einfluß der zur Schichtabscheidung verwendeten Gase C_2H_2 bzw. CH_4 auf das Trägerplasma festzustellen
- Massenspektrometrische Analyse des Hintergrundgases, um die Dissoziation der eingebrachten Gase (C_2H_2 und CH_4) zu bestimmen
- Lokal aufgelöste optische Emissionsspektroskopie in axialer und radialer Richtung der Plasmaausdehnung, um Wasserstoff- und Kohlenstofflinien, sowie Bandenstrahlung von Radikalen zu messen.

Für den Vergleich der Einbringung von Aluminium in das Plasma durch Verdampfen und Sputtern wurde die OES eingesetzt. In diesem Zusammenhang wurde auch das Verhalten von atomaren Al-Neutralteilchen und deren Ionen im Plasma untersucht. Bei der Deposition von gradierten Schichten wurde mit der Spektroskopie die zeitliche Abstimmung der Einbringung von Aluminium und der Zugabe von Kohlenwasserstoffgas überwacht.

Die abgeschiedenen a-C:H- und gradierten Al-C-Schichten wurden werkstoffkundlich untersucht. Hierzu standen verschiedene Verfahren zu Verfügung (Tab. 3.7)

EDS:	energiedispersive Elektronen strahlmikroanalyse
IR:	Infrarot-Spektroskopie
	Laser-Ramanspektroskopie
	Mikrohärtemessungen
REM:	Rasterelektronenmikroskopie
SIMS:	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS:	Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen
TEM:	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD:	Röntgenbeugungsanalyse

Tab 3.7: Verwendete Methoden zur Schichtdiagnostik

4. Ergebnisse

4.1 Plasmacharakterisierung mittels Sondenmessungen

Für das Verständnis der Vorgänge im Plasma, insbesondere für das komplexe Verhalten während der Schichtdeposition, ist es wichtig, die Charakteristik des Trägerplasmas zu kennen. Hierzu können die inneren Parameter Ladungsträgerdichte und mittlere Elektronenenergie herangezogen werden. Um den Einfluß der äußeren Parameter Entladungsstrom, Gasfluß und Magnetfeld auf die Ionendichte und Elektronentemperatur zu bestimmen, wurden mit der Sonde Profile in radialer Ausdehnung des Plasmas erfaßt. Für diese Experimentserie wurde jeweils einer der äußeren Parameter variiert, wohingegen die anderen Parameter konstant gehalten wurden. Abb. 4.1 zeigt den radialen Verlauf der Ionendichten und Elektronentemperatur für ein homogenes Magnetfeld und ein Cusp-Feld (vgl. Kap. 3.1.4) über dem Plasmadurchmesser.

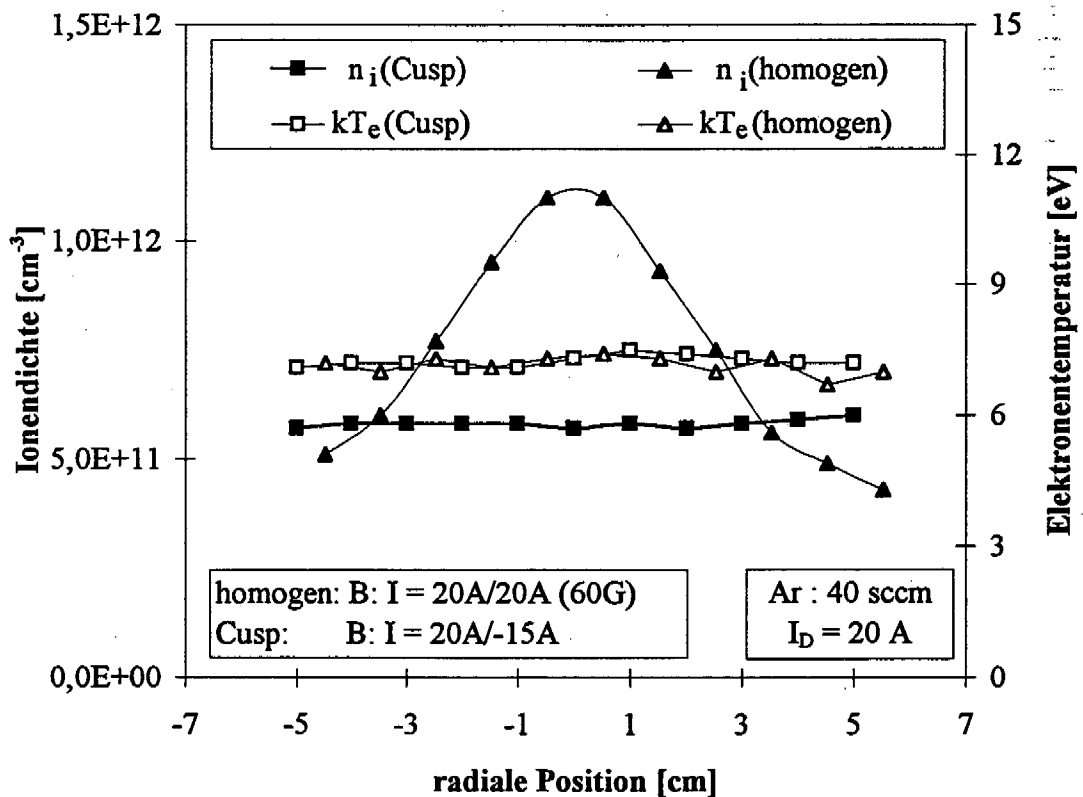


Abb. 4.1: Radiale Verläufe der Ionendichte und Elektronentemperatur bei Einschluß eines Ar-Plasmas durch ein homogenes Magnetfeld und Cusp-Konfiguration

Homogenes Magnetfeld (vgl. Abb. 3.3)

Für Plasmen in homogenen Magnetfeldern ergibt sich aus der Messung des radialen Dichteprofiles, daß ein Dichtegradient vorliegt. Die Ionendichte ist im Plasmazentrum am größten. Damit kann der Plasmadurchmesser durch die Halbwertbreite (FWHM) definiert werden:

$$n_i\left(\frac{\text{FWHM}}{2}\right) := \frac{1}{2} \max(n_i) \quad (\text{Gl. 4.1.})$$

Für ein Plasma mit bestimmbarer FWHM kann eine mittlere Plasmadichte innerhalb dieser Region bestimmt werden:

$$\bar{n}_i(\text{FWHM}) = \frac{4}{\pi \text{FWHM}^2} \int_{-\frac{\text{FWHM}}{2}}^{\frac{\text{FWHM}}{2}} n_i(r) 2\pi r \, dr \quad (\text{Gl. 4.2.})$$

$n_i = n(r)$: radiale Ionendichte
 $\bar{n}_i(\text{FWHM})$: mittlere Ionendichte

FWHM : Halbwertbreite des Plasmas

Cusp-Feld (vgl. Abb. 3.4)

Das Cusp-Feld zur Deposition von Schichten ist so angelegt, daß die Aufweitung des Plasmas in der Substratebene liegt. Die Messungen erfolgten in dieser „neutralen Zone“. Im Gegensatz zu Plasmen in homogenen Magnetfeldern ist die radiale Dichte im Falle der Cusp-Konfiguration über einen weiten Bereich nahezu konstant. Über einen Durchmesser von ca. 10 cm variiert die Ionendichte um weniger als 10%. Insgesamt ist die Dichte niedriger als im Fall des Einschlusses durch ein homogenes Magnetfeld, da das Plasma auf ein größeres Volumen aufgeweitet ist. Für Beschichtungsexperimente ist die räumliche Homogenität der Plasmadichte am Substrat bedeutsam, da hierdurch ein gleichmäßiger Ionenfluß auf das Substrat erreicht wird und homogene Schichten abgeschieden werden können.

4.1.1 Einfluß des Entladungsstroms

Das Plasma wird mit einer DC-Konstantstromquelle betrieben. Für ein Ar-Plasma beträgt die zwischen der Kathode und der Anode angelegte Spannung $U_D \approx 60V$.

Strombereich	$I_D = 20 \text{ A bis } 80 \text{ A (DC)}$
Magnetfeld:	homogen: $B: I = 20 \text{ A} / 20A \Rightarrow 60 \text{ G}$
	Cusp: $B: I = 20 \text{ A} / -15 \text{ A}$
Gasfluß:	Ar: 40 sccm

Homogenes Magnetfeld (Abb. 4.2)

Mit dem Entladungsstrom steigen sowohl die maximale, als auch die mittlere Dichte linear mit dem Strom an ($n_i \sim I_D$). Bei einer Änderung von $I_D = 20A$ auf $I_D = 80A$ steigt die Ionendichte n_i um den Faktor 3.3. Auf die Elektronentemperatur ($kT_e \approx 8,4 \text{ eV}$) und die räumliche Ausdehnung ($FWHM \approx 5,4 \text{ cm}$) zeigt die Änderung des Entladungsstroms keinen Einfluß.

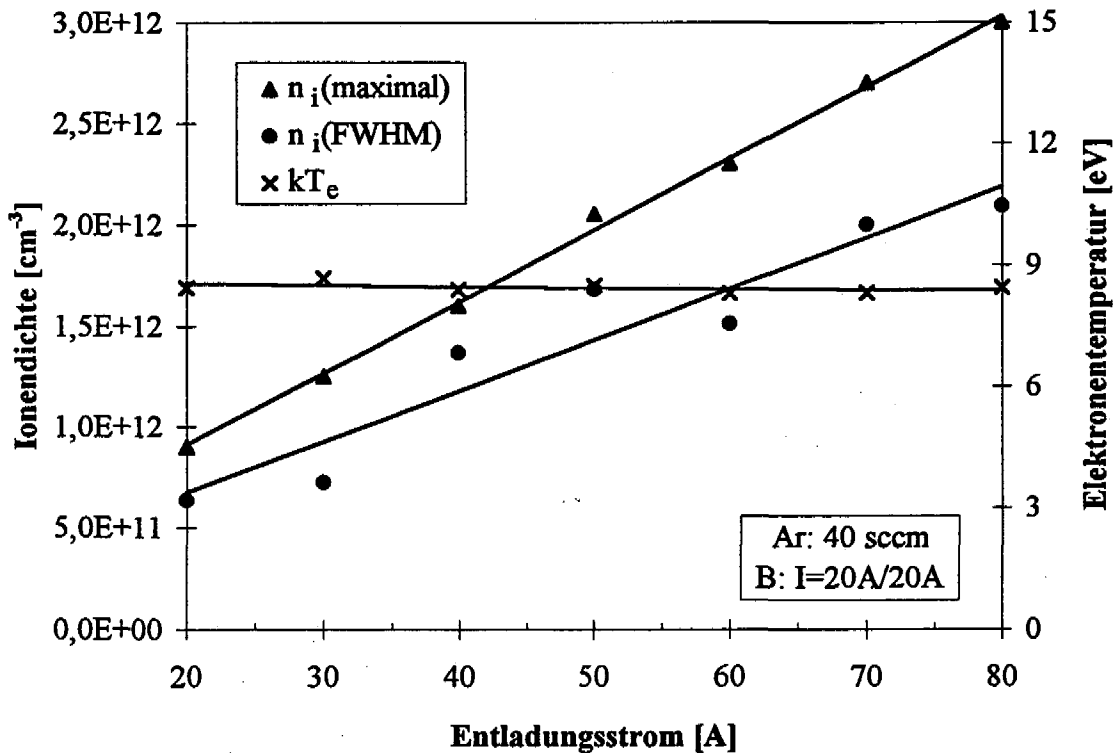


Abb. 4.2: Homogenes Magnetfeld: Einfluß des Entladungsstroms auf n_i und kT_e .

Cusp-Feld (Abb. 4.3)

Der Einfluß des Entladungsstroms auf die Ionendichte ist ähnlich wie im Fall des homogenen Magnetfeldes ($n_i(80 \text{ A}) / n_i(20 \text{ A}) = 3,2$). Die Elektronentemperatur sinkt jedoch in Abhängigkeit vom Entladungsstrom von $kT_e \approx 9,2 \text{ eV}$ auf $kT_e \approx 8,0 \text{ eV}$.

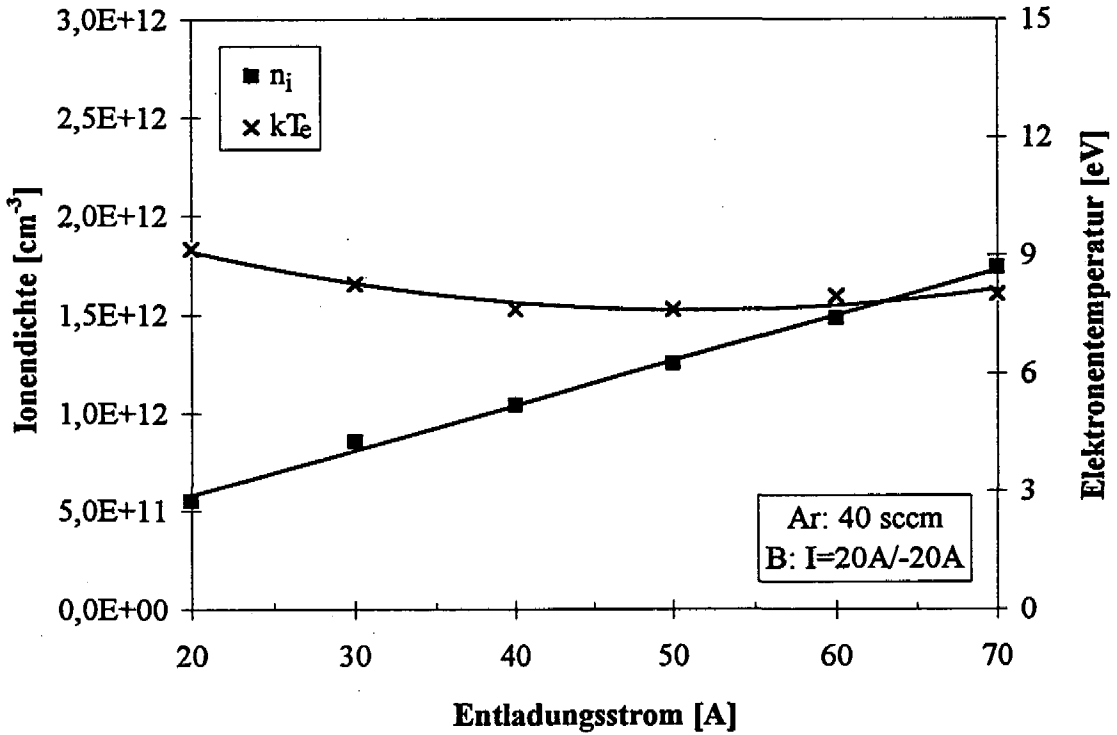


Abb. 4.3: Cusp-Feld: Einfluß des Entladungsstroms auf n_i und kT_e .

Ein Strom wird im allgemeinen durch das anliegende elektrische Feld, die Anzahl der freien Ladungsträger und dem Ladungsträgergradienten bestimmt. Dies gilt auch für einen Strom im Plasma.

$$\frac{I_D}{A} = \mu_e (en_e E_{el} + kT_e \text{grad}(n_e)) - \mu_i (en_i E_{el} + kT_i \text{grad}(n_i)) \quad (\text{Gl. 4.3.})$$

Im Plasma ist das elektrische Feld E_{el} konstant. Auch die Diffusionsstromdichten aufgrund von Ladungsträgergradienten in Zonen des Randschichtpotentials ergeben für den zu bestimmenden Plasmastrom aufgrund des Bohm-Kriteriums (vgl. Kap. 2.1.5) einen konstanten Term. Durch die Quasineutralität des Plasmas ($n_e = n_i$) ergibt sich die lineare Abhängigkeit des Plasmastroms von der Ladungsträgerdichte.

4.1.2 Einfluß des Gasflusses

Stabile Entladungen in Argon sind für Gasflüsse von $\Gamma_{\text{Ar}} = 20 - 100 \text{ sccm}$ möglich.

Gasfluß:	Ar: 20 sccm bis 100 sccm
Magnetfeld:	homogen: $B: I = 20 \text{ A} / 20 \text{ A} \Rightarrow B = 60 \text{ G}$
	Cusp: $B: I = 20 \text{ A} / -15 \text{ A}$
Entladungsstrom:	$I_D = 20 \text{ A}$

Homogenes Magnetfeld (Abb. 4.4)

Trotz steigender Neutralteilchendichte ist der Einfluß auf die Ionendichte gering. Eine Abhängigkeit der Elektronentemperatur vom Gasfluß ist nicht festzustellen.

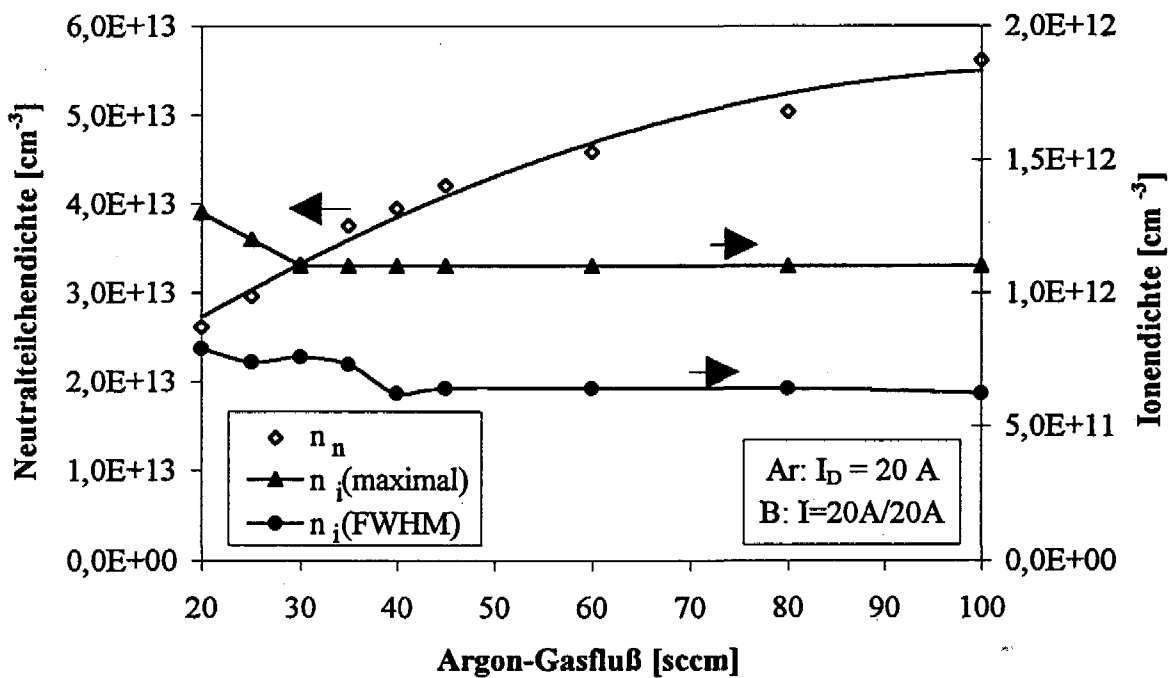


Abb. 4.4: Homogenes Magnetfeld: Einfluß des Gasflusses auf die Teilchendichte

Cusp-Feld (Abb. 4.5)

In diesem Fall stellt sich für die Ionendichte bei einem Gasfluß von 35 sccm ein schwach ausgeprägtes Maximum ein.

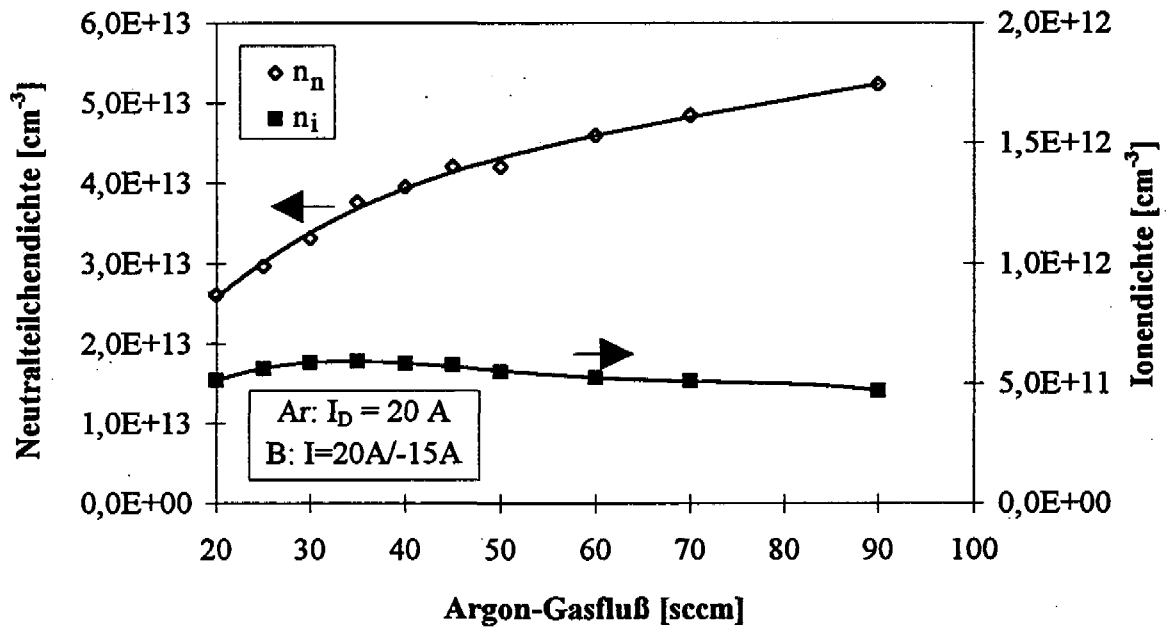


Abb. 4.5: Cusp-Feld: Einfluß des Gasflusses auf die Teilchendichte

Ionisationsgrad (Abb. 4.6)

Bei unveränderter Pumpleistung in der Kammer steigt bei höherem Gasfluß der Restgasdruck. Bei gleichbleibender Elektronenstoßionisation bedeutet dies insgesamt eine Abnahme des Ionisationsgrads.

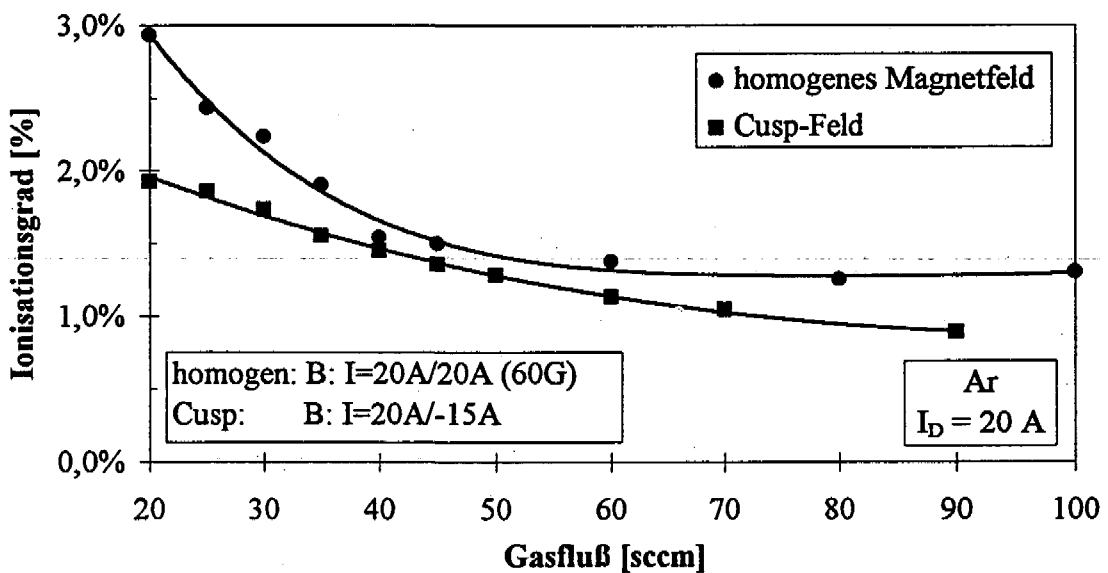


Abb. 4.6: Ionisationsgrad in Abhängigkeit vom Gasfluß (Ar)

4.1.3 Einfluß der Magnetfeldstärke

Magnetfeld:	homogen: $B: I = 10 \text{ A} / 10 \text{ A}$ bis $B: I = 40 \text{ A} / 40 \text{ A}$ ($\hat{=}$ $B = 30$ bis 120 G)
	Cusp: 1.) $B: I = 10 \text{ A} / -6 \text{ A};$ 2.) $B: I = 20 \text{ A} / -14 \text{ A};$ 3.) $B: I = 30 \text{ A} / -23 \text{ A};$ 4.) $B: I = 40 \text{ A} / -30 \text{ A};$
Entladungsstrom:	$I_D = 20 \text{ A}$
Gasfluß:	Ar: 40 sccm

Homogenes Magnetfeld (Abb. 4.7 und Abb. 4.8)

Bei Verstärkung des Magnetfeldes wird das Plasma stärker eingeschnürt. Die Ionendichte verhält sich proportional zur Magnetfeldstärke ($n_i \sim B$), die Elektronentemperatur liegt in dem Bereich $kT_e \approx 7,2 - 7,5 \text{ eV}$ und weist ein Minimum bei $B \approx 70 \text{ G}$ auf. Ob der Anstieg der Dichte nur aus der Verkleinerung des Plasmavolumens, oder auch aus einer Verstärkung der Ionisationsprozesse resultiert, kann mit diesen Messungen nicht eindeutig geklärt werden.

Abb. 4.8 zeigt, daß die Halbwertsbreite mit der reziproken Magnetfeldstärke ($\text{FWHM} \sim 1/B$) zunimmt.

Cusp-Feld (Abb. 4.9)

Ein Einfluß auf die Elektronentemperatur ($kT_e \approx 7,3 \text{ eV}$) konnte nicht festgestellt werden. Durch Erhöhung der Felder in den Einzelspulen wird die Ionendichte in geringem Maße beeinflusst. Der Einfluß auf die Ionendichte kann dadurch erklärt werden, daß durch die stärkeren Felder der einzelnen Spulen die Zone des „Nullfeldes“ kleiner wird. Damit verbessert sich der Einschluß der Ionen und die Verluste aus dem Plasma werden verringert, wodurch die Ionendichte leicht ansteigen kann.

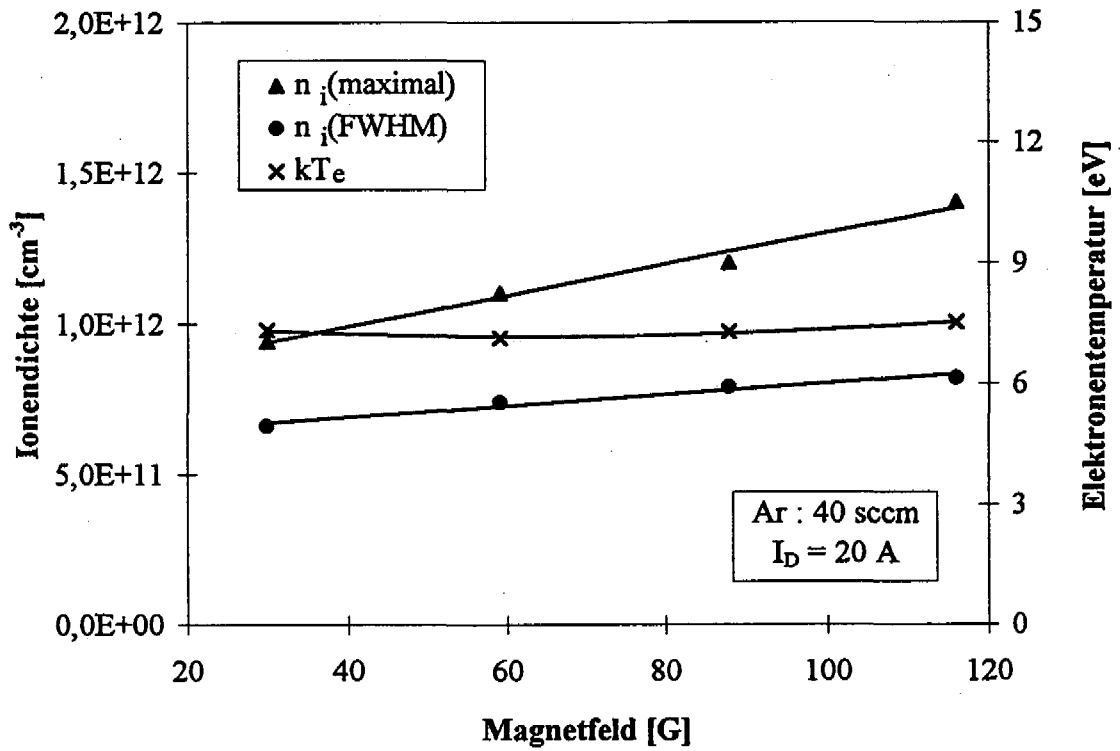


Abb. 4.7: Homogenes Magnetfeld: Einfluß der Magnetfeldstärke auf n_i und kT_e .

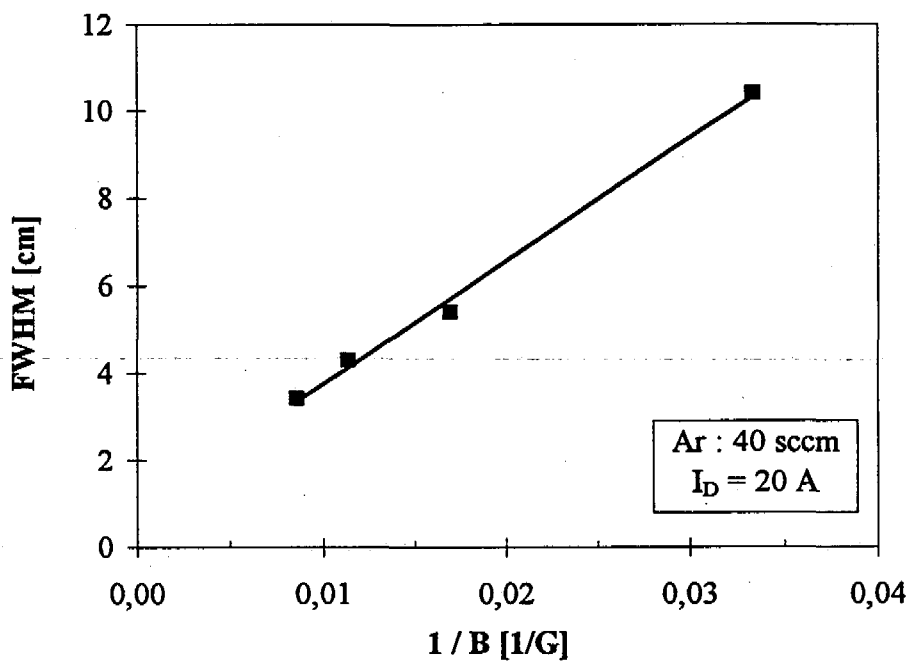


Abb. 4.8: Homogenes Magnetfeld: Einfluß der Magnetfeldstärke auf die Halbwertbreite

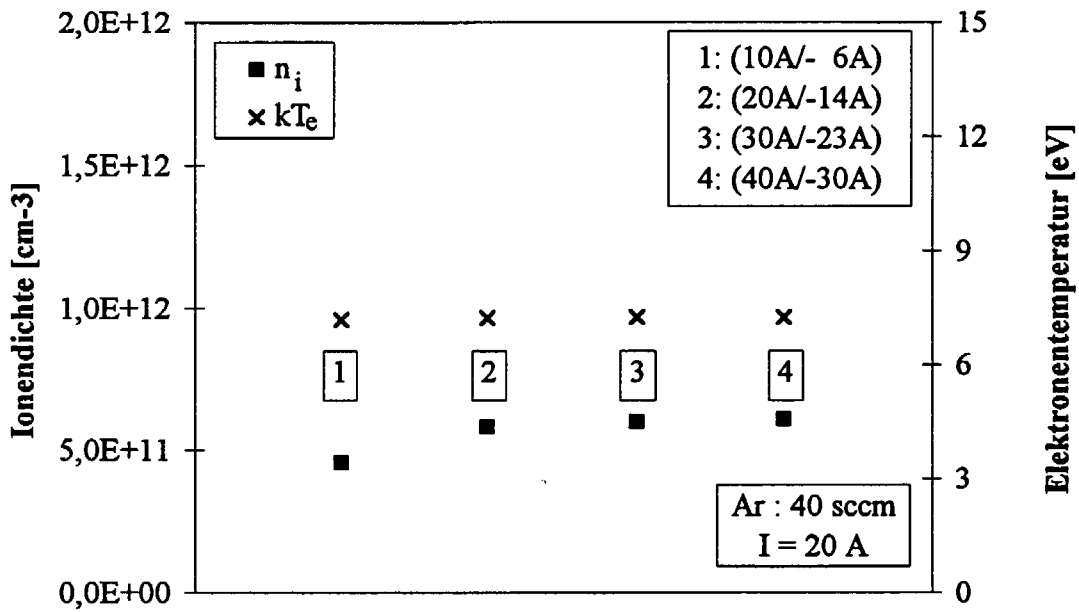


Abb. 4.9: Cusp-Feld: Einfluß des Magnetfelds auf n_i und kT_e .

4.1.4 Plasmen mit hohen Leistungsflüssen

Hohe Plasmadichten und damit auch hohe Teilchenflüsse auf das Substrat können durch die Verstärkung der magnetischen Einschnürung des Plasmas (B_{max} : $I = 40 \text{ A} / 40 \text{ A} \hat{=} 120 \text{ G}$) und die Erhöhung der Quellenleistung ($P_{\text{max}} = 5 \text{ kW}$) erreicht werden. Tab. 4.1 zeigt die maximal erreichbaren Ionendichten und Ionisationsgrade für unterschiedliche Plasmagase.

	Ionendichte	Neutralteilchendichte	Ionisationsgrad
Ar	$1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	10,9 %
He	$4,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	6,4 %
H ₂	$2,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	8,3 %

Tab. 4.1: Maximal erreichbare Ionendichten

Für die Parameterstudie (vgl. Kap 4.1.1 - Kap 4.1.3) wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit der Experimente die Plasmabedingungen so gewählt, daß die in die Quelle eingespeiste Leistung $P \approx 1 \text{ kW}$ betrug. Damit ist der Wärmefluß auf das Substrat und die Plasmadichte gering.

4.1.5 Vergleich zwischen Argon- und Helium-Entladungen

Die radialen Verteilungen der Elektronentemperatur und Ionendichte für Argon- und Heliumplasmen sind einander ähnlich (Abb. 4.10 und Abb. 4.11):

- Bei homogenen Magnetfeldern zeigt die Dichte im Plasmazentrum ein Maximum.
- Für das Cusp-Feld ist die Dichte über einen weiten Bereich nahezu konstant.
- Der Einfluß der äußeren Parameter auf die Elektronentemperatur von Argon- und Helium-Plasmen ist derselbe.

Quantitativ unterscheiden sich die absolute Ionendichte und Elektronentemperatur:

- Die Ionendichten sind in den Heliumplasmen niedriger.
- Die Elektronentemperatur ist für Helium höher.

Tab. 4.2 zeigt für Plasmen mit ähnlichen äußeren Parametern die Unterschiede in der Ionendichte, der Elektronentemperatur und dem Ionisationsgrad.

Plasmagas		Argon	Helium	Argon	Helium
Magnetfeld		homogen	homogen	Cusp	Cusp
Gasfluß	sccm	100	100	90	110
Entladungsstrom	A	20	16	20	20
Spulenströme	A	20 / 20	20 / 20	20 / -15	20 / -15
n_i (maximal)	cm^{-3}	$1,1 \cdot 10^{12}$	$8,2 \cdot 10^{11}$	-	-
$\bar{n}_i$ (FWHM)	cm^{-3}	$6,3 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
Ionisationsgrad	%	1,1	0,6	1,0	0,2
Elektronentemp.	eV	7,4	10,4	8,2	10,3

Tab. 4.2: Vergleich der Plasmaparameter für Argon und Helium

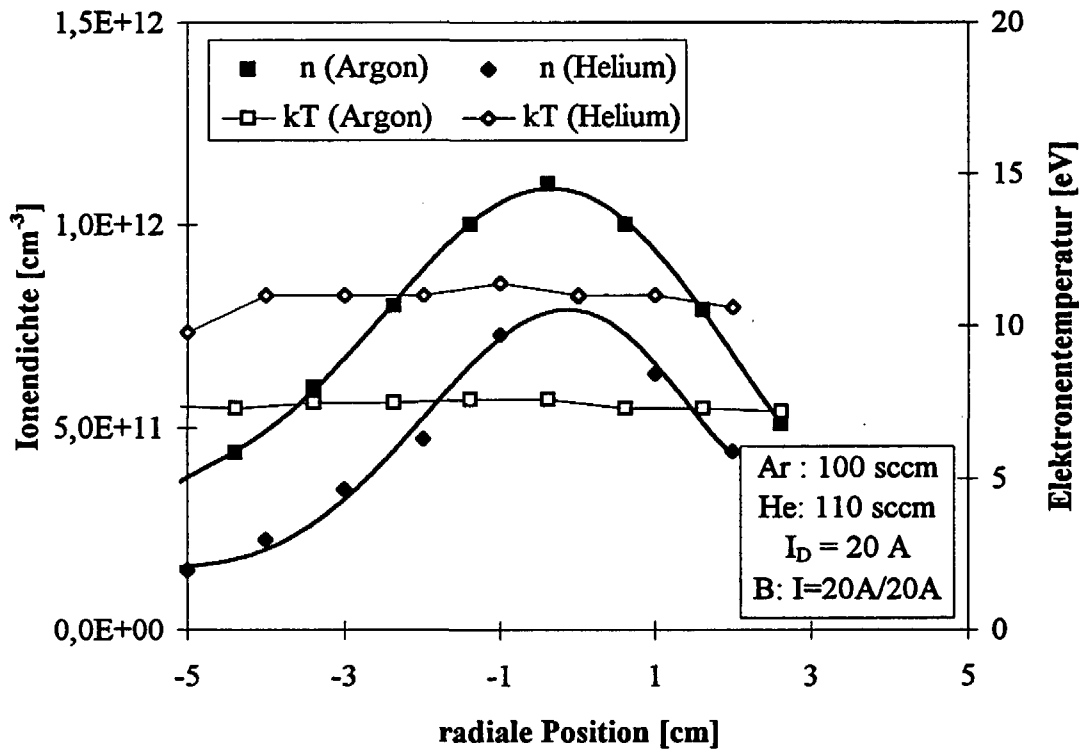


Abb. 4.10: Vergleich der Ionendichte und Elektronentemperatur für Helium- und Argonplasma (homogenes Magnetfeld)

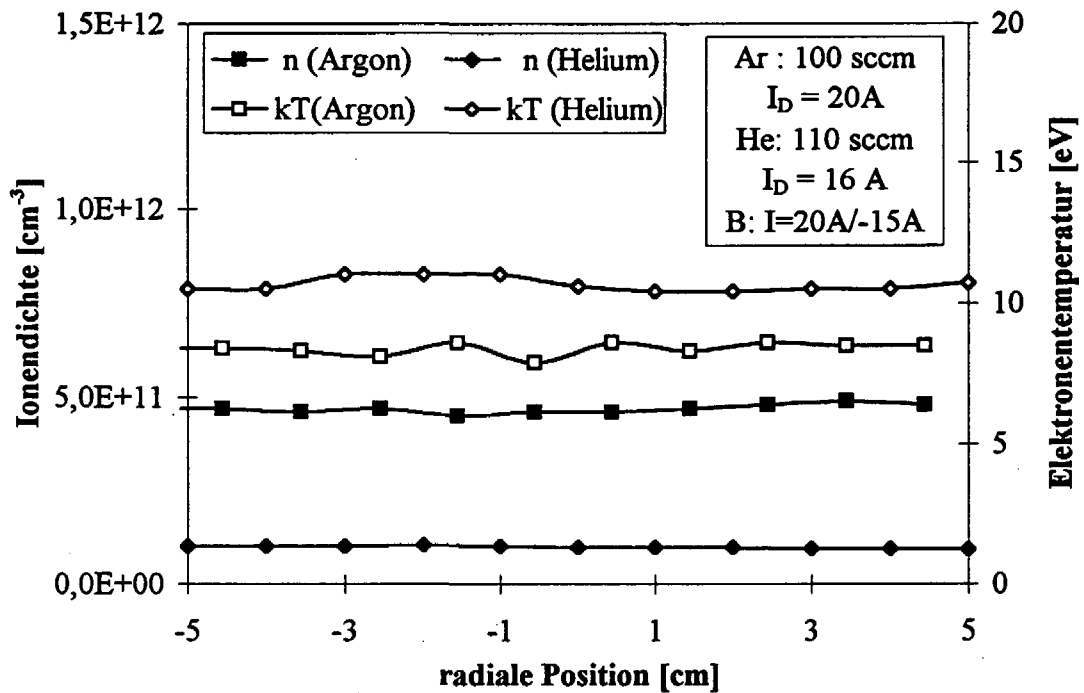


Abb. 4.11: Vergleich der Ionendichte und Elektronentemperatur für Helium- und Argonplasma (Cusp-Feld)

Die Unterschiede in der Ionendichte und der Elektronentemperatur lassen sich durch die unterschiedlichen Ionisationspotentiale für Argon (15,76 eV für Ar I) und Helium (24,59 eV für He I) erklären. Stößt ein Neutralteilchen mit einem Elektron, das weniger Energie als das Ionisationspotential hat, wird das Elektron elastisch gestreut. Durch ein höheres Ionisationspotential steigt also die mittlere Energie der Elektronen und sinkt die Anzahl der Ionen.

4.2. Plasmacharakterisierung mittels optischer Emissionsspektroskopie

Elektronentemperatur

Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde in der Vergangenheit der Versuch unternommen die Elektronentemperatur aus den Intensitäten von neutralem He zu bestimmen /88-92/. Unterschiedliche Prozesse, wie z.B. Kaskadenbildung, führen aber durch ihre Energie- und Dichteabhängigkeiten zu Auswertungsschwierigkeiten und zu widersprüchlichen Ergebnissen /68/.

Auch Pospieszczyk et al. untersuchten die Energieabhängigkeit verschiedener Intensitäten von neutralen He-Linien und deren Anregungsratenkoeffizienten S^* unter dem Aspekt der Elektronentemperaturbestimmung /68/. Sie bestimmten theoretisch und experimentell die Intensitätsverhältnisse von Singlet- zu Triplett-Übergängen, um aus spektral gemessenen Linien die Elektronentemperatur, unabhängig von der Plasmadichte, zu berechnen (vgl. Kap 2.3.4). Die aus der allgemeinen Ratengleichung theoretisch berechneten Anregungsratenkoeffizienten wichen von den experimentell bestimmten Werten, z.T. um mehrere Größenordnungen, ab, was ein Indiz dafür ist, daß für alle Übergänge der Einfluß der Plasmadichte bestehen bleibt /93/. Für Elektronendichten $n_e \leq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ konnte für einige untersuchte Linienverhältnisse eine exponentielle Ausgleichsfunktion der experimentell bestimmten Elektronentemperaturabhängigkeit ermittelt werden.

Bei diesen Untersuchungen ergaben sich im Elektronentemperaturbereich von 10 eV bis 30 eV die besten Ergebnisse für die Linienkombination He (706,5 nm) und He (728,1 nm). Tab. 4.3 zeigt die Exponentialfunktionen und mit diesen in der Plasmaanlage PETRA in einem He-Plasma (120 sccm, $I_D = 16 \text{ A}$, B: $I = 20 \text{ A} / 20 \text{ A}$) bestimmte Elektronentemperaturen. Ferner zeigt Tab. 4.3, daß für die unterschiedlichen Linienkombinationen große Unterschiede in den bestimmten Elektronentemperaturen bestehen.

λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	Ausgleichskurve	$kT_e(\text{PETRA})$ [eV]
388,865	438,700	$kT_e = 49,4 \cdot \exp(-0,03 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$35,8 \pm 26,9\%$
402,600	438,700	$kT_e = 92,7 \cdot \exp(-0,49 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$28,2 \pm 8,5\%$
447,168	438,700	$kT_e = 44,4 \cdot \exp(-0,075 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$34,3 \pm 20,7\%$
447,168	492,193	$kT_e = 98,6 \cdot \exp(-0,38 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$36,5 \pm 2,4\%$
447,168	504,577	$kT_e = 53,7 \cdot \exp(-0,27 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$4,7 \pm 14,2\%$
471,300	438,700	$kT_e = 101,7 \cdot \exp(-0,69 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$53,9 \pm 57,5\%$
471,300	504,577	$kT_e = 57,6 \cdot \exp(-0,29 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$25,8 \pm 1,6\%$
587,500	438,700	$kT_e = 33,4 \cdot \exp(-0,011 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$23,8 \pm 27,2\%$
706,519	438,700	$kT_e = 34,8 \cdot \exp(-0,026 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$29,8 \pm 12,4\%$
706,519	492,193	$kT_e = 50,9 \cdot \exp(-0,11 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$31,6 \pm 2,3\%$
706,519	667,815	$kT_e = 107,8 \cdot \exp(-0,73 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$38,7 \pm 5,2\%$
706,519	728,000	$kT_e = 40,4 \cdot \exp(-0,28 \cdot I(\lambda_1)/I(\lambda_2))$	$13,8 \pm 0,8\%$

Tab. 4.3: Elektronentemperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis von He I-Linien

Vergleichende Sondenmessungen in dem He-Plasma ergaben eine Elektronentemperatur von $(10,4 \text{ eV} \pm 15\%)$. Für das Linienpaar He I (706,5 nm) und He I (728,1 nm) wurde die beste Übereinstimmung mit den Sondenmessungen gefunden. Die bestimmte Elektronentemperatur liegt in derselben Größenordnung, wobei die spektroskopischen Messungen höhere Werte für die Elektronentemperatur liefern als die Sonde.

Zur Bestimmung der radialen Verteilung der lokalen Elektronentemperatur im Plasma müssen die integral gemessenen spektralen Intensitäten mit der Abel-Inversion bearbeitet werden. Abb. 4.12 zeigt für ein Plasma in Cusp-Konfiguration die mit der Abel-Inversion aus dem Intensitätsverhältnis berechneten radialen Profile der Elektronentemperatur. Zusätzlich ist die durch Sondenmessungen bestimmte Verteilung eingezeichnet.

Die spektroskopisch bestimmten Werte der Elektronentemperatur zeigen über einen Bereich von 8 cm eine homogene Verteilung. Auch hier liegt der Mittelwert der spektroskopisch bestimmten Elektronentemperatur ($kT_e \approx 15 \text{ eV} \pm 5\%$) höher, als der durch Sondenmessung bestimmte Wert ($kT_e \approx 10,3 \text{ eV} \pm 6\%$).

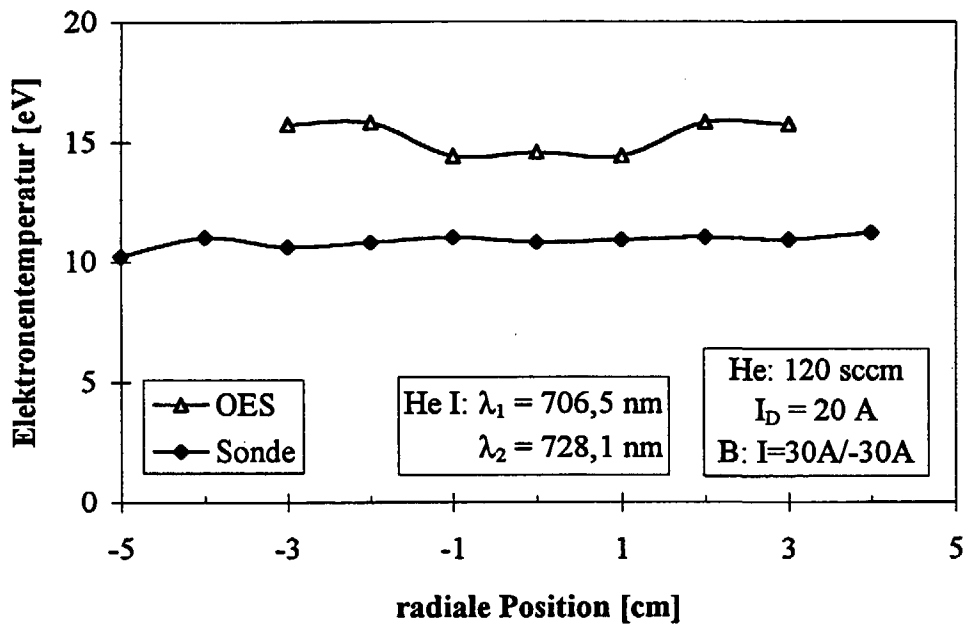


Abb. 4.12: Radiales Profil der spektroskopisch bestimmten Elektronentemperatur und Ergebnisse aus elektrischen Sondenmessungen

Ionentemperatur

In Ar-Plasmen wurde die Verbreiterung von Ar I (394,8 nm), Ar I (470,3 nm) und Ar II (472,7 nm) untersucht. Im Fall der Ar I-Linien war die instrumentell bedingte Verbreiterung dominant und es konnte keine weitere Verbreiterung bestimmt werden. Für ionisiertes Ar II (472,7 nm) wurde eine Verbreiterung von $\Delta\lambda = 1,7 \cdot 10^{-2}$ nm gemessen. Ein Einfluß der Ionendichte im Plasma ($n_i = 2$ bis $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) auf die Linienverbreiterung konnte nicht festgestellt werden. Es zeigt sich, daß für Ar II die Doppler-Verbreiterung dominant ist.

Da weder Doppler- noch Stark-Verbreiterung der Ar I-Linien bestimmt werden konnte, ist die Temperatur des Neutralgases sehr viel geringer als die Ionentemperatur in der Entladung. Die Temperatur der Plasmaionen kT_i wurde aus der Doppler-Verbreiterung von Ar II abgeschätzt (vgl. Kap. 2.3.5):

$$kT_i = \frac{m}{2 \ln 2} \left(\frac{c \Delta\lambda}{\lambda} \right)^2 \approx 0,8 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 4.4.})$$

Die Temperaturbestimmung durch Linienverbreiterung führte mit dem vorhandenen Meßaufbau z.T. zu Fehlern von $\Delta kT_e > 100\%$.

Ursache hierfür ist die unzureichende Auflösung, die sich bei der eingestellten Breite des Eingangsspalts ergibt. Um aber das Signal-/Rauschverhältnis von schwach emittierenden Linien nicht weiter zu verschlechtern und reproduzierbare Messungen durchzuführen, wurde der Spalt nicht verändert. Aus diesen Gründen wurden die Linienverbreiterungsmechanismen nicht weiter untersucht.

Elektronendichte

Aus den Sondenmessungen ergibt sich, daß die PETRA-Plasmen in den Gültigkeitsbereich des Koronalgleichgewichts (vgl. Kap. 2.3.2) fallen. Demnach gilt im Plasma für stoßbestimmte Prozesse kein detailliertes Gleichgewicht mehr und die Saha-Gleichung kann nicht zur Bestimmung der Elektronendichte verwendet werden.

4.3 Verhalten von Methan und Ethin in Plasmaentladungen

Zur Deposition von amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) wurden Kohlenwasserstoffgase (CH_4 oder C_2H_2) dem Plasma zugegeben. Die Prozesse, wie z.B. die Dissoziation im Plasma, wurden, insbesondere unter dem Aspekt der räumlichen Verteilung der entstehenden Spezies, mit verschiedenen Diagnostikmethoden untersucht.

4.3.1 Teilchenfluß und Schichthomogenität

Elektrische Sondenmessungen der Plasmadichte und der Elektronentemperatur zeigen, daß keine signifikante Änderung dieser Parameter durch die Zugabe von CH_4 oder C_2H_2 bei Flüssen von bis zu $\Gamma_{\text{CH}_4} = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ ($\hat{=}$ 10 sccm) bzw. $\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2,25 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ ($\hat{=}$ 5 sccm) auftritt. Abb. 4.13 zeigt den radialen Verlauf der Ionendichten und Elektronentemperaturen für He, He + CH_4 und He + C_2H_2 . Unter Bedingungen für die Schichtabscheidung wurde in He-Plasmen, unabhängig von der Zugabe der Beschichtungsgase, die Elektronentemperatur $kT_e = 10,6 \pm 0,6 \text{ eV}$ und die Ionendichte $(1 \pm 0,1) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt.

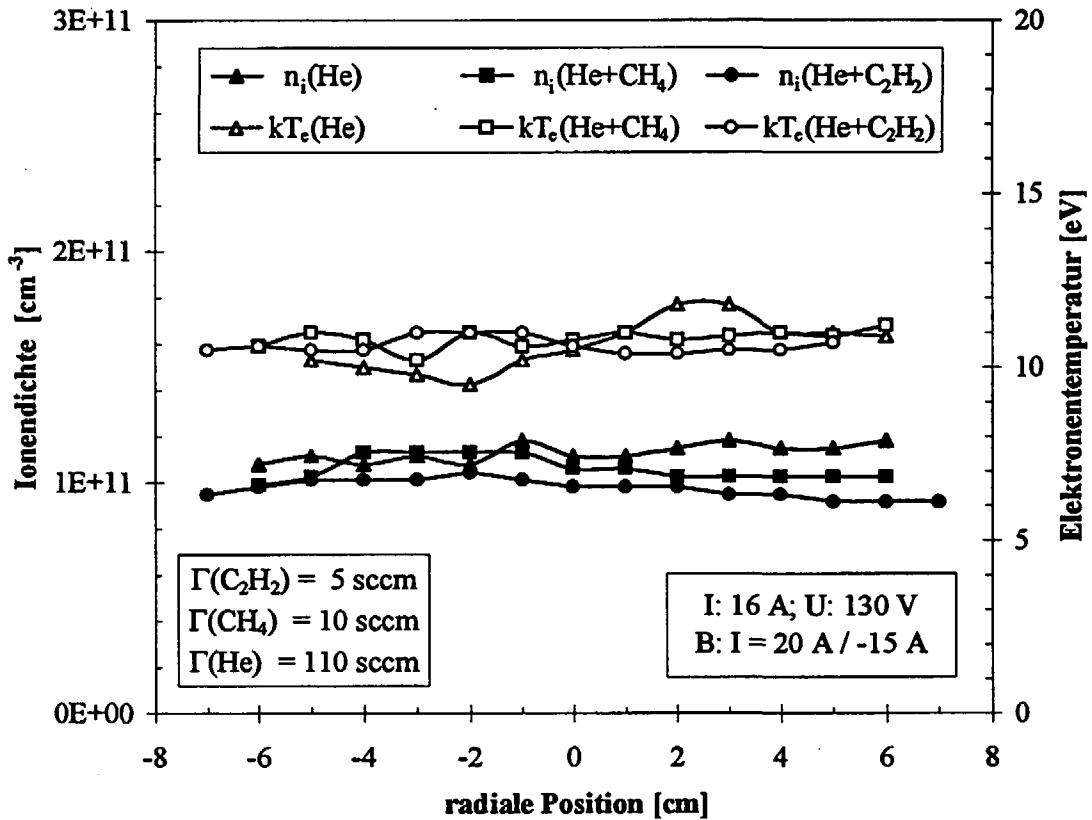


Abb. 4.13: Einfluß der Zugabe von Kohlenwasserstoffgasen auf die Ionendichte und die Elektronentemperatur (Cusp-Feld)

Aus der Ionendichte läßt sich der Ionenfluß im Plasma bestimmen. Für den Ionenfluß auf das Substrat wird angenommen, daß die ionisierten Teilchen in der Vorschicht vor dem Substrat in Richtung des Festkörpers auf Schallgeschwindigkeit c_s beschleunigt werden (vgl. Kap. 2.1.5).

$$\Gamma_i = n_i c_s = n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (\text{Gl. 4.5.})$$

Γ_i	: Ionenfluß	c_s	: Schallgeschwindigkeit
n_i	: Ionendichte	m_i	: Ionenmasse
kT_e	: Elektronentemperatur		

Damit ergibt sich die in Abb. 4.14 dargestellte radiale Verteilung des Ionenflusses auf die Substratoberfläche. Zusätzlich ist die Verteilung der Schichtdicke einer a-C:H-Schicht, abgeschieden aus einem He + CH₄-Plasma, dargestellt. Sowohl die Verteilung des Ionenflusses zum Substrat, als auch die Schichtdickenverteilung sind sehr homogen.

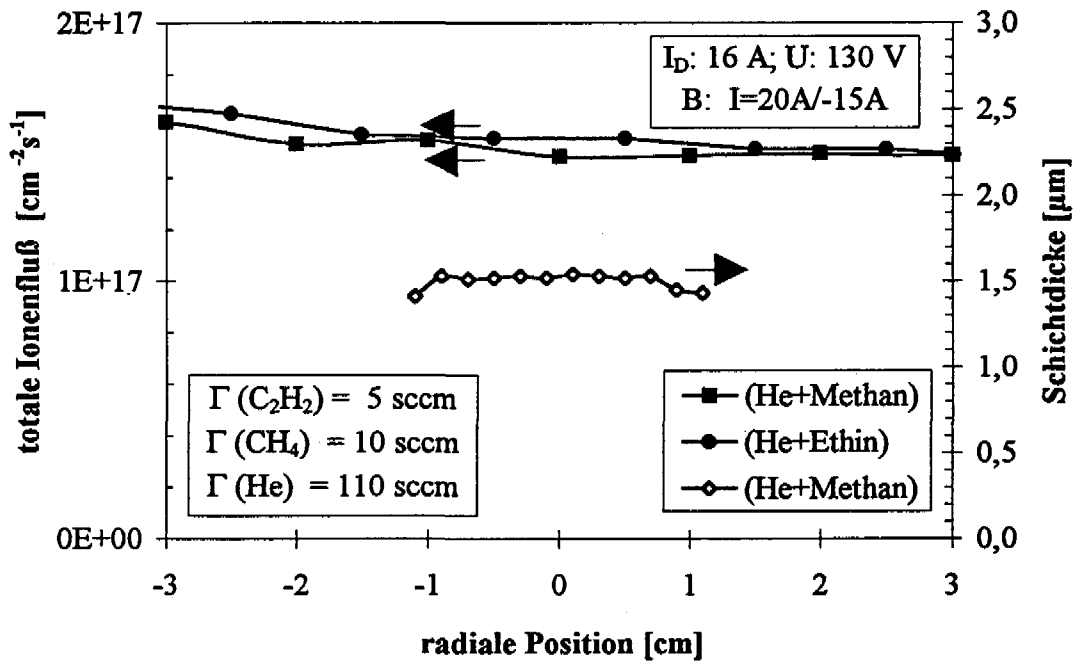


Abb. 4.14: Radiale Verteilung des totalen Ionenflusses auf das Substrat für die Zugabe von CH₄ bzw. C₂H₂ und Schichtdicke einer a-C:H Schicht

Der Ionenfluß zeigt lokale Abweichungen von $\pm 6,5\%$ über eine radiale Distanz von 10 cm. Die Größe des aus einem Si-Wafer gefertigten Substrats ($A = 25 \times 25 \text{ mm}^2$) ist durch den Probenhalter bedingt. Die Dicken der abgeschiedenen Schicht sind nahezu auf der ganzen Substratoberfläche homogen, mit Ausnahme der Ränder, die durch den Probenhalter abgeschattet wurden.

4.3.2 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Analysen der Hintergrundgase wurden für stationäre Gasflüsse durchgeführt. Zur Abscheidung von a-C:H-Schichten wurden He als Plasmagas und Methan (CH₄) bzw. Ethin (C₂H₂) als Kohlenwasserstoffgase verwendet. Der relative Partialdruck einer Spezies ist der Partialdruck dieser Spezies bezogen auf die Summe aller gemessenen Partialdrücke (vgl. Kap. 3.2.3). Zur Bestimmung der Dissoziation durch das Plasma wurden vergleichende Messungen bei gleichen Flüssen und gleicher Zusammensetzung der verwendeten Gase, mit und ohne Plasmabetrieb, durchgeführt.

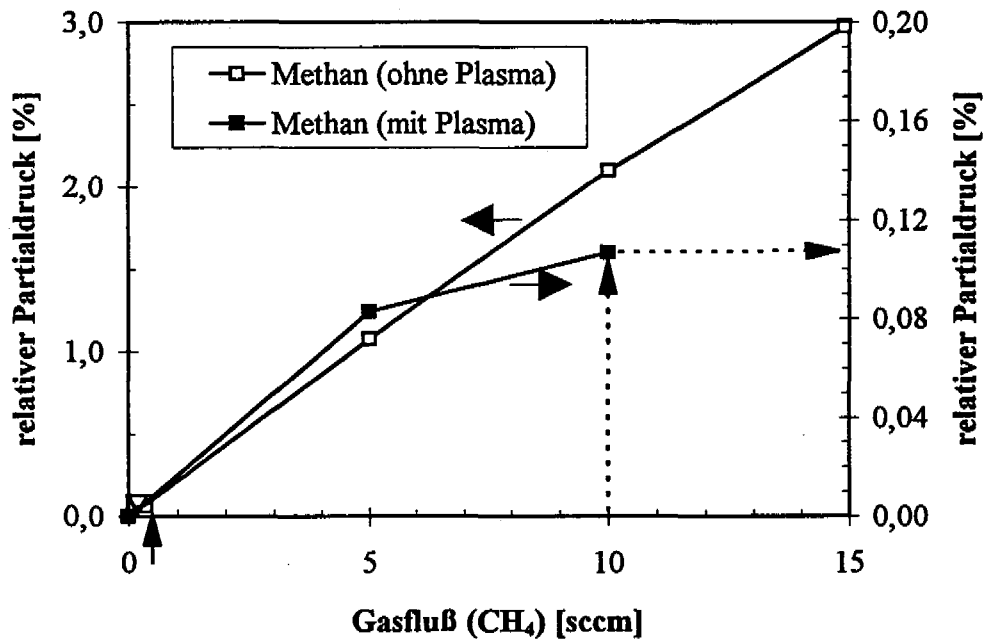


Abb. 4.15: Dissoziation von CH₄ (120 sccm He)

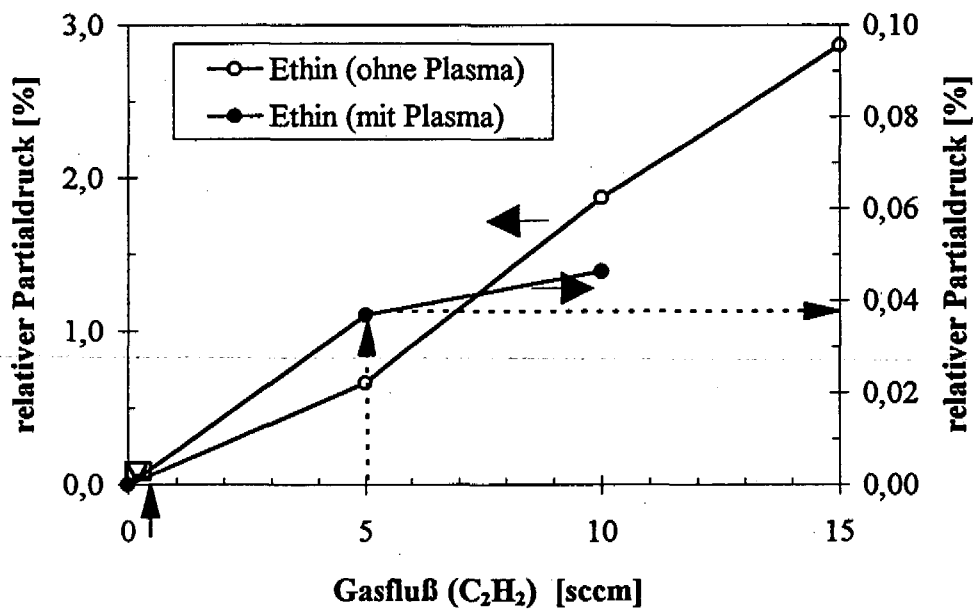


Abb. 4.16: Dissoziation von C₂H₂ (120 sccm He)

Abb. 4.15 und Abb. 4.16 zeigen die Entwicklung des relativen Partialdrucks für CH_4 und C_2H_2 mit und ohne Plasma in Abhängigkeit vom Gasfluß des jeweilig verwendeten Reaktivgases. Es ist zu erkennen, daß der relative Partialdruck der eingebrachten Gase (CH_4 bzw. C_2H_2) durch den Plasmabetrieb sehr stark absinkt. Dies geschieht dadurch, daß die Kohlenwasserstoffgase durch Elektronenstöße fast vollständig dissoziiert werden. Aus dem Unterschied des relativen Partialdrucks, mit und ohne Plasma, kann die totale Dissoziationsrate abgeleitet werden (Tab. 4.4).

	CH_4	C_2H_2
relativer Partialdruck	0,11 % (mit Plasma)	0,04 % (mit Plasma)
Gasfluß	10 sccm (mit Plasma) $\hat{=}$ 0,53 sccm (ohne Plasma)	5 sccm (mit Plasma) $\hat{=}$ 0,2 sccm (ohne Plasma)
totale Dissoziation	$100 \left(1 - \frac{0,53}{10}\right)$	$100 \left(1 - \frac{0,2}{5}\right)$
Dissoziationsgrad	94,7%	96,0%

Tab. 4.4: Dissoziation der Reaktivgase CH_4 und C_2H_2

Typische Gasflüsse für Beschichtungsexperimente in der Plasmaanlage PETRA sind 120 sccm He mit 10 sccm CH_4 bzw. 5 sccm C_2H_2 . Im Plasmabetrieb stellt sich bei diesen Gasflüssen ein relativer Partialdruck von 0,11 % für $m = 16$ amu (CH_4) bzw. 0,04 % für $m = 26$ amu (C_2H_2) ein. Dieselben relativen Partialdrücke stellen sich in Kalibrierungsexperimenten ohne Plasmabetrieb bei Gasflüssen von 120 sccm He mit 0,53 sccm CH_4 bzw. 0,2 sccm C_2H_2 ein. Daraus folgt, daß die Kohlenwasserstoffgase durch das Plasma zu 94,7 % im Falle von CH_4 und zu 96% im Falle von C_2H_2 dissoziiert werden

Bei der Dissoziation von CH_4 bzw. C_2H_2 wird atomarer Wasserstoff (H) freigesetzt. Ein großer Anteil hiervon rekombiniert an den Kammerwänden zu molekularem H_2 . Dieser zirkuliert so lange in der Kammer, bis er abgepumpt wird, oder im Plasma durch Elektronenstoß wieder zu H zersetzt und ggf. ionisiert wird. Ein Teil des atomaren, positiv geladenen H im Plasma gelangt zum Substrat. Dort kann er entweder rekombinieren oder in geringem Maße mit in die wachsende Schicht eingebaut werden.

Für die Ausbildung der Schichtstruktur und damit für die Eigenschaften von a-C:H-Schichten ist das Angebot von freiem H von wesentlicher Bedeutung (vgl. Kap. 6). In Abb. 4.17 sind in Abhängigkeit vom Gasfluß der Reaktivgase die relativen Partialdrücke des durch die Dissoziation im Plasma freigesetzten H_2 dargestellt. Zusätzlich ist die H_2 -Kalibrationskurve eingetragen. Die H_2 -Kalibrationskurve ergibt sich aus der Messung des H_2 -Partialdrucks bei der Zugabe von H_2 zu dem Plasmagas (120 sccm He) ohne Plasmabetrieb.

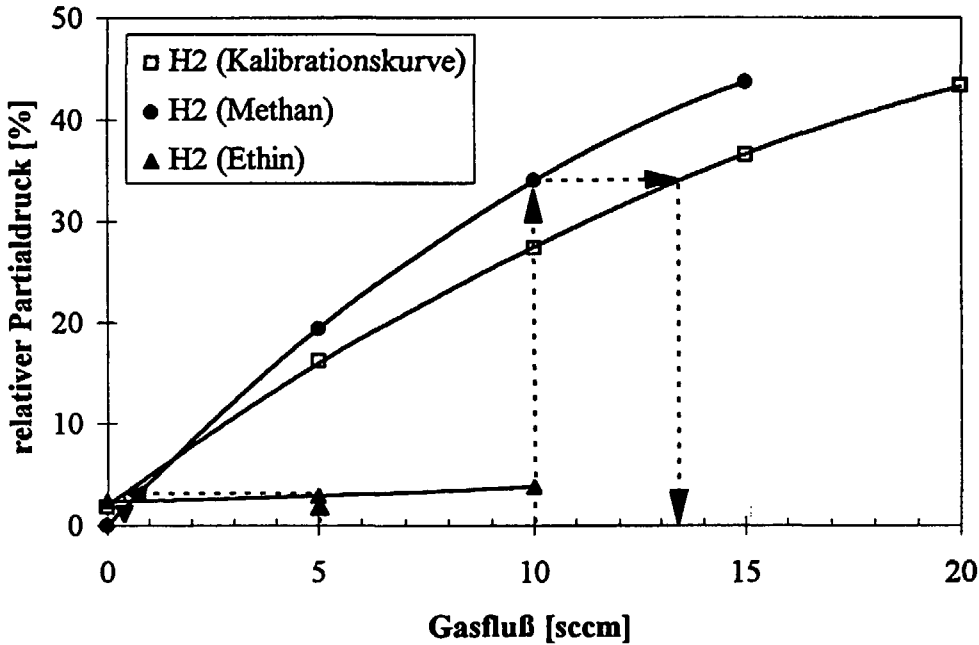


Abb. 4.17: Freisetzung von H_2 durch Dissoziation von CH_4 (Methan) und C_2H_2 (Ethin) (Hintergrundgas: 120 sccm He)

Bei der Verwendung von CH_4 steigt der H_2 -Partialdruck durch die dissoziative Erzeugung auf 34% des Gesamtdrucks von 1,3 Pa an. Der Vergleich mit der Kalibrationskurve für H_2 (Tab. 4.5) zeigt, daß dies einer Freisetzung von 1,3 mol H_2 je mol CH_4 entspricht. Im Falle von C_2H_2 wird wesentlich weniger H freigesetzt. Der H_2 -Anteil am Gesamtdruck von 0,9 Pa beträgt 2,9 % bei einem C_2H_2 -Fluß von 5 sccm. Bei der Zugabe von C_2H_2 in das He-Plasma werden pro mol C_2H_2 lediglich 0,07 mol H_2 freigesetzt.

Methan - CH_4	Ethin - C_2H_2
$\frac{13,2 \text{ sccm}}{10 \text{ sccm}} = 1,3$	$\frac{0,35 \text{ sccm}}{5 \text{ sccm}} = 0,07$

Tab. 4.5: Freigesetzter Wasserstoff

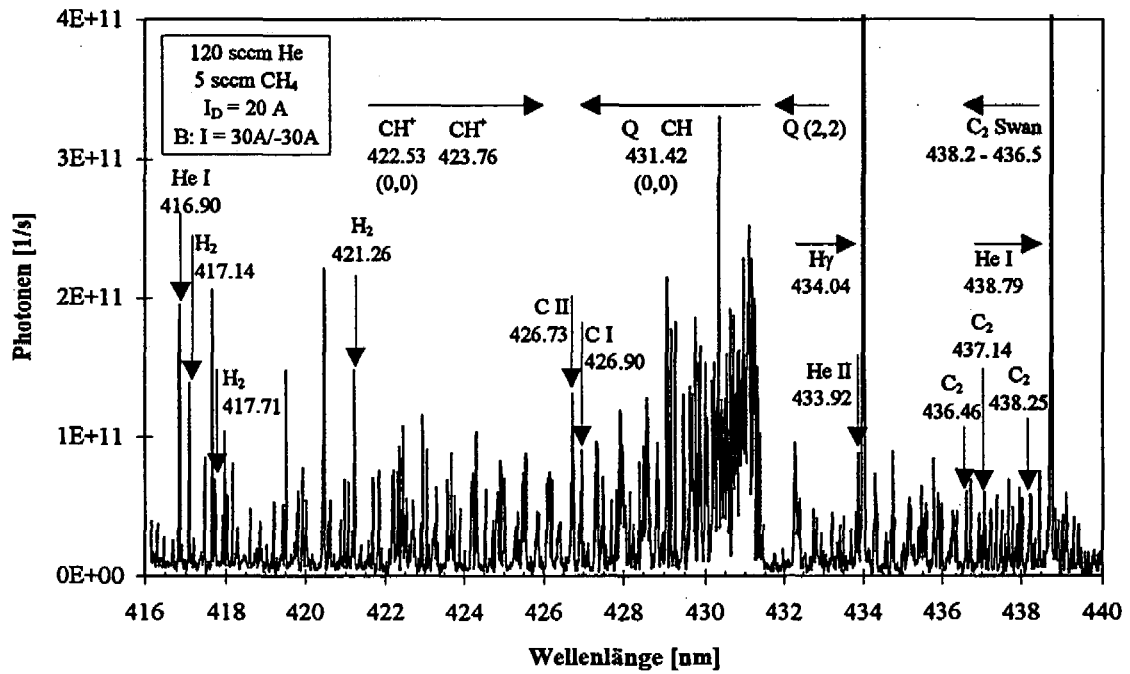
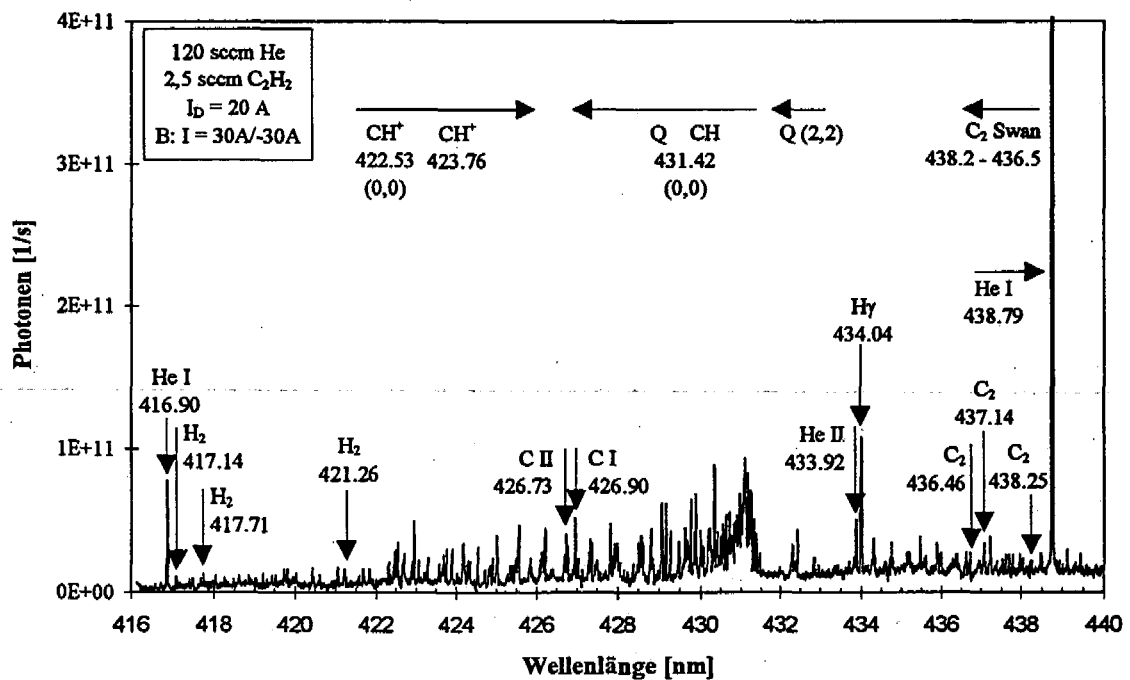
4.3.3 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie ist zur Identifizierung einzelner Spezies im Plasma sehr gut geeignet. Im Gegensatz zu Messungen mit elektrischen Sonden, die in das Plasma eindringen und aufgrund der entstehenden Potentialrandschicht das Plasma lokal stören, ist die Messung der Strahlung aus dem Plasma eine nichtinvasive Diagnostikmethode /94/. Im spektralen Bereich von 280 nm bis 670 nm wurden bei der Abscheidung von a-C:H-Schichten unter anderem folgende angeregte Spezies identifiziert /95-97/:

Heliumlinien:	He I, He II
Argonlinien:	Ar I, Ar II
Wasserstofflinien:	H I (H_α , H_β , H_γ),
Kohlenstofflinien:	C I, C II
Banden:	CH , CH^+ , C_2 , H_2

Tab. 4.6: Identifiziertere Spezies

Aus praktischen Gründen wurden für die meisten spektroskopischen Messungen He-Plasmen mit Zugabe von Kohlenwasserstoffgasen (CH_4 , C_2H_2) gewählt, da die resultierenden Spektren leichter zugeordnet werden können, als solche, die in einem Ar-Plasma gemessen wurden. Abb. 4.18 zeigt einen Spektrenausschnitt von 416 nm bis 440 nm für ein Heliumplasma mit der Zugabe von 5 sccm CH_4 . Abb. 4.19 zeigt den gleichen Spektrenausschnitt für ein Heliumplasma mit 2,5 sccm C_2H_2 . Beide Spektren wurden direkt am Reaktivgaseinlaß (Kapillare) aufgenommen. Die Gasflüsse für CH_4 und C_2H_2 wurden so gewählt, daß in beiden Fällen der Fluß von C-Atomen in das Plasma identisch ist. Es ist zu erkennen, daß für CH_4 die Kohlenwasserstoff-Banden stärker ausgeprägt sind. Wie auch noch später gezeigt wird, sind ebenfalls die Wasserstofflinien (H_γ , H_2) für CH_4 im Plasma intensiver als für C_2H_2 , was auf die erhöhte Freisetzung von H bei der Zugabe von CH_4 , im Gegensatz zu der Zugabe von C_2H_2 , hinweist.

Abb. 4.18: Spektrenausschnitt für He / CH₄ - PlasmaAbb. 4.19: Spektrenausschnitt für He / C₂H₂ - Plasma

Die spektroskopischen Messungen erfolgten mit einem Monochromator, mit dem einzelne Spektrenausschnitte gemessen werden können (vgl. Kap. 3). Für die Messungen eines spektralen Bereichs werden einzelne Ausschnitte sequentiell mit veränderter Gitterposition gemessen und danach zusammengesetzt.

Damit die Meßzeiten während des Plasmabetriebs in einem vertretbaren Rahmen bleiben, mußten die Verfahrenswege des Gitters gering gehalten werden. Um dies zu erreichen, wurden für die weiteren Analysen i.a. folgende benachbarte Linien und Banden verwendet /96, 98, 99/:

Element	Übergang	Wellenlänge
He I	$2p\ ^1P^0 - 6s\ ^1S$	416,90 nm
He II	$4f\ ^3F^0 - 10g\ ^2G$	433,92 nm
H γ	$2p\ ^2P^0 - 5d\ ^2D$	434,04 nm
H ₂	$4F^0 - 2B^3$	417,14 nm
H ₂	$4d^2 - 2c^1$	421,27 nm
C I	$3s\ ^1P^0 - 5p\ ^1D$	426,90 nm
C II	$3d\ ^2D - 4f\ ^2F^0$	426,73 nm
C ₂	$A\ ^3\Pi_g - X^3\Pi_u$	436,46 nm
C ₂	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	437,14 nm
C ₂	$A\ ^3\Pi_g - X^3\Pi_u$	438,25 nm
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	431,42 nm

Tab. 4.7: Ausgewählte Linien und Banden

Zum Vergleich der Freisetzung von H für die unterschiedlichen Reaktionsgase (CH₄ und C₂H₂) können die Strahlungsintensitäten des angeregten Wasserstoffs (z.B. H γ) verwendet werden. Um Unterschiede der Plasmamaparameter, die Einfluß auf die Strahlungsintensitäten ausüben, zu kompensieren, wurden die H γ -Intensitäten auf He I-Intensitäten (416,90 nm) bezogen. In Tab. 4.8 ist das Verhältnis der auf He bezogenen H γ -Intensitäten für die Zugabe von CH₄ und C₂H₂ dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Partialdruckverhältnis von H₂ aus den massenspektrometrischen Messungen gezeigt. Das Verhältnis der auf He bezogenen H γ -Intensitäten weist die gleiche Größenordnung wie das H₂-Partialdruckverhältnis der Hintergrundgase aus den massenspektrometrischen Messungen auf.

OES	MS
$\frac{I_{H\gamma}(CH_4)}{I_{He}(CH_4)} \frac{I_{He}(C_2H_2)}{I_{H\gamma}(C_2H_2)} \approx 15 - 20$	$\frac{p_{H_2}(CH_4)}{p_{H_2}(C_2H_2)} \approx 16 - 19$

Tab. 4.8: Verhältnis der auf He bezogenen Wasserstoffintensitäten (H_γ) und Wasserstoff-Partialdruckverhältnis aus massenspektrometrischen Messungen

Die Dichte von C^+ -Ionen im Plasma konnte anhand des Intensitätsverhältnisses von He I (667,82 nm) und C II (657,80 nm) bestimmt werden. Für das Intensitätsverhältnis gilt:

$$\frac{I_{CII}}{I_{HeI}} = \frac{n_{C^+} S_{CII}}{n_{He} S_{HeI}} \quad (\text{Gl. 4.6.})$$

Aus der Messung des Neutralgasdrucks ist die Dichte von He n_{He} bekannt. Die energieabhängigen Anregungsratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung $S^*(kT_e)$ konnten aus der Arbeit von Pospieszczyk et al. /65, 68/ entnommen werden (Tab. 4.9) und die Elektronentemperatur kT_e ist aus Sondenmessungen bekannt.

$I_{CII}/I_{HeI} \approx 2,3 \cdot 10^{-4}$	$n_{He} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Übergang: $3d^1D$ (667,82 nm)	$S_{HeI} (10 \text{ eV}) = 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Übergang: $3p^2P^0$ (657,80 nm)	$S_{CII} (10 \text{ eV}) = 8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Tab. 4.9: Anregungsratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung

Mit diesen Werten ergibt sich die Dichte von C^+ -Ionen im Plasma:

$$n_{C^+} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

Der bestimmte Wert für die C^+ -Dichte scheint vernünftig, da nur ein kleiner Teil der Kohlenwasserstoffgase vollständig dissoziiert und ionisiert wird.

Räumlich aufgelöste Messungen in radialer Richtung

Zur Bestimmung der lokalen Verteilung der schichtbildenden Spezies im Plasma wurden radial und axial aufgelöste Messungen durchgeführt. Die Gasflußraten wurden auch hier so gewählt, daß die Zahl der eingebrachten C-Atome im Plasma gleich ist.

Abb. 4.20 und Abb. 4.21 zeigen die radialen Verteilungen von He I, H_γ , CH und C II für ein He-Plasma (150 sccm He) bei Zugabe von 5 sccm CH_4 und 2,5 sccm C_2H_2 . Die Messungen wurden in der reaktiven Zone, kurz hinter der Kapillare, durchgeführt. Es ist zu erkennen, daß die Emission nahezu radialsymmetrisch ist. Dies weist auf eine gute Durchmischung und Verteilung der entstandenen Spezies hin. Die Dissoziation von CH_4 setzt mehr H frei als die Dissoziation von C_2H_2 , wodurch die stark unterschiedliche H_γ -Emission verursacht wurde.

Räumlich aufgelöste Messungen in axialer Richtung

Abb. 4.23 und Abb. 4.24 zeigen die axiale Verteilung von CH, C II und C_2 für ein He-Plasma (150 sccm He) bei Zugabe von 5 sccm CH_4 bzw. 2,5 sccm C_2H_2 . Auch hier wurden die Gasflußraten so gewählt, daß der Teilchenfluß von Kohlenstoff in das Plasma bei der Zugabe von CH_4 bzw. C_2H_2 derselbe ist. Die gemessenen Intensitäten wurden auf die lokale He I-Intensität bezogen.

Die Strahlungsverteilung der angeregten Spezies unterscheidet sich für die verwendeten Gase. In der Nähe der Kapillare (Position: 0 mm) treten hohe lokale Konzentrationen von dissoziierten und ionisierten Spezies auf, insbesondere CH-Moleküle und Kohlenstoffionen (C II). Die axiale CH-Verteilung zeigt, daß C_2H_2 im Plasma in der direkten Umgebung der Kapillare dissoziiert. Die Zersetzung ist stärker auf das Gebiet des Gaseinlasses lokalisiert, als bei CH_4 . Strömt durch die Kapillare CH_4 , ist die C_2 -Emission schwächer als bei der Verwendung von C_2H_2 . Dies ist auf die Bildung von Zwischenprodukten (C_xH_y) zurückzuführen, aus denen die C_2 -Moleküle entstehen und zeigt, daß plasmainduzierte Polymerisation in diesen Experimenten von geringerer Bedeutung ist als die durch Elektronenstoß induzierte Dissoziation.

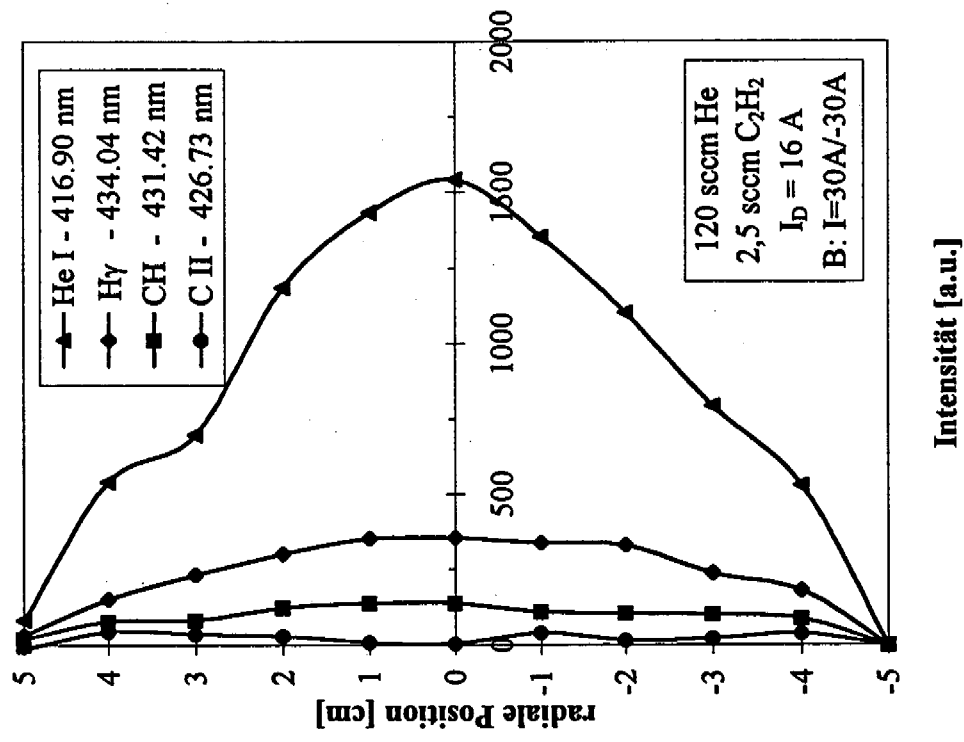


Abb. 4.21: He-Plasma mit 2,5 sccm C₂H₂ - lokale Emission von H γ , CH, C II und He I in radialer Richtung

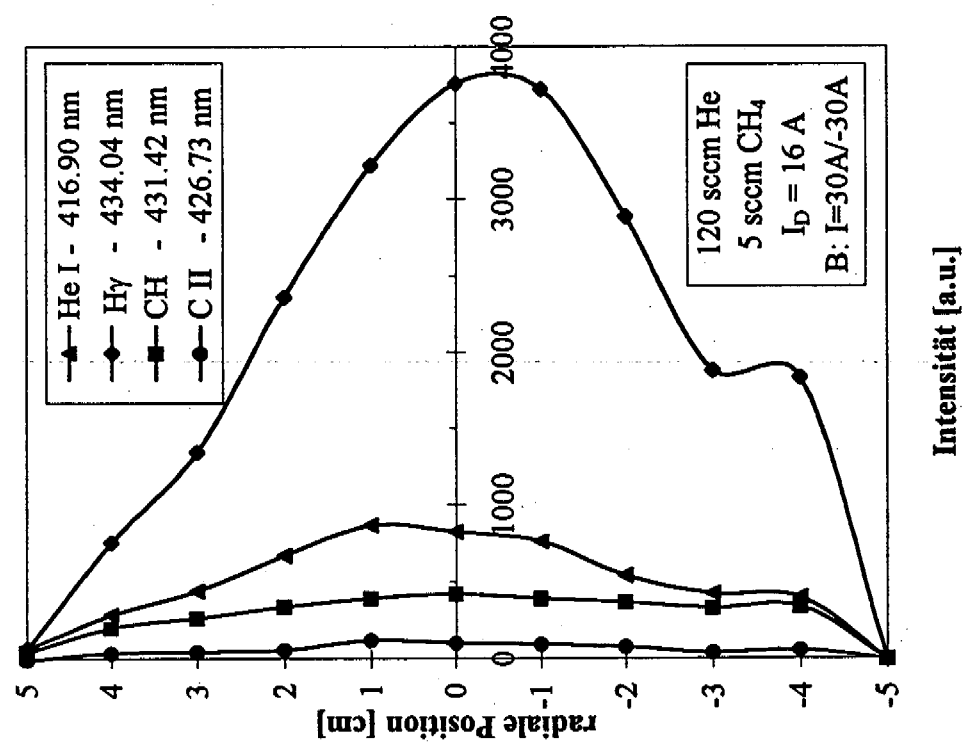


Abb. 4.20: He-Plasma mit 5 sccm CH₄ - lokale Emission von H γ , CH, C II und He I in radialer Richtung

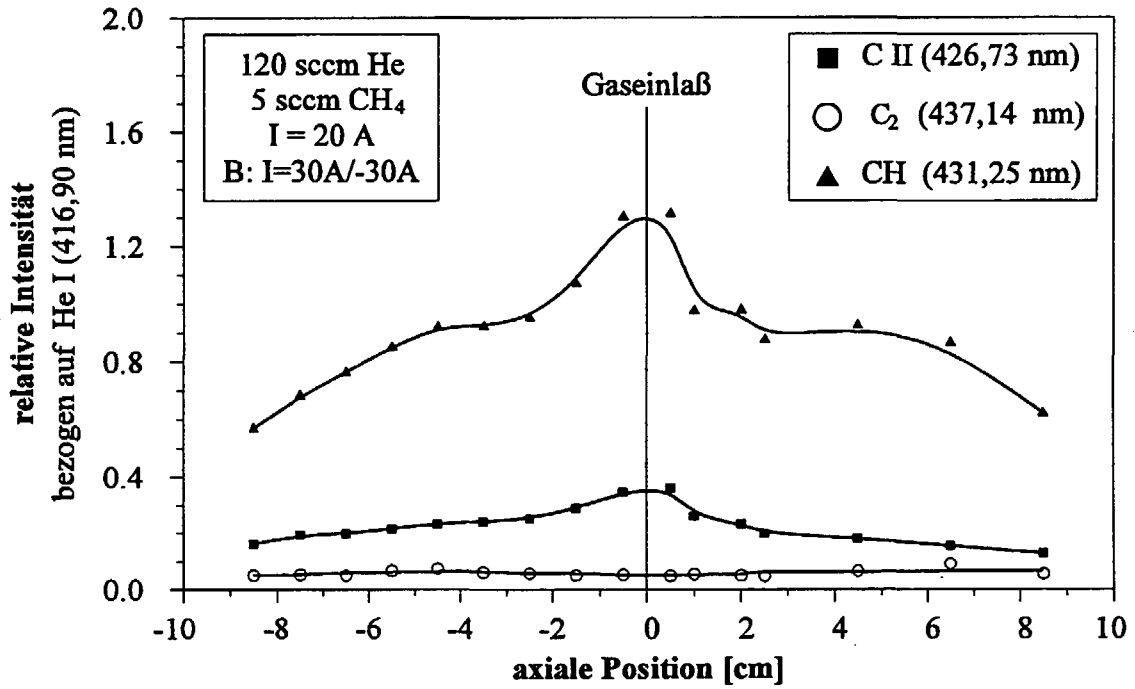


Abb. 4.23: He mit CH₄: Lokale Emission von CH, C II und C₂ in axialer Richtung

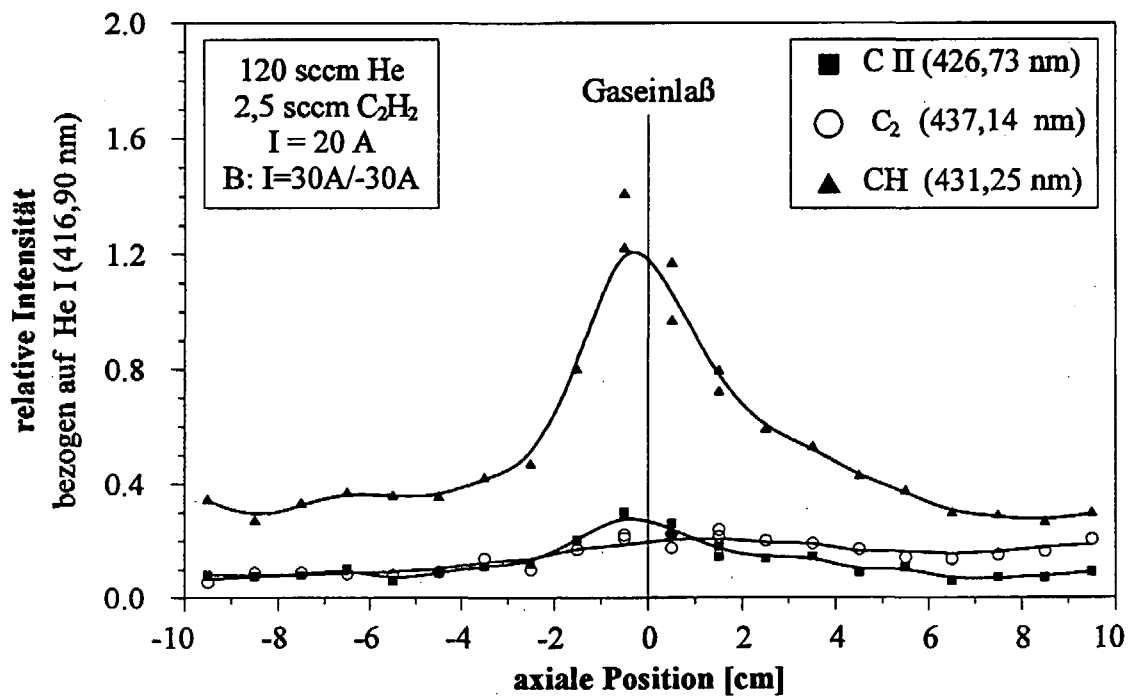


Abb. 4.23: He mit C₂H₂: Lokale Emission von CH, C II und C₂ in axialer Richtung

4.4 Verhalten von atomarem Aluminium

Zur Abscheidung von Al wurden die Effusion von Al aus einer Verdampfungszelle bzw. die Zerstäubung in das Plasma mittels einer Magnetronkathode eingesetzt. Die Beurteilung der unterschiedlichen Verfahren erfordert die Kenntnis über die Zusammenhänge zwischen der Verdampfungstemperatur und dem Dampfdruck bzw. dem Zerstäubungsverhalten, dem resultierenden Teilchenfluß in das Plasma und der plasmainduzierten Anregung und Ionisation, sowie dem Transport der Ionen unter magnetischem Einschluß zum Substrat.

4.4.1 Neutralteilchenfluß in das Plasma

Verdampfung

Aus der Al-Schmelze im Tiegel treten Atome aus und gelangen mit ihrer thermischen Geschwindigkeit in das Plasma. Abb. 4.25 zeigt die Korrelation der aus der Knudsen-Formel (Gl. 3.1) berechneten Al-Verdampfung, dargestellt als Al-Dichte über dem Verdampfungstiegel, und einer experimentell gemessenen Al I-Linie. Die gemessene Al-Intensität vor dem Substrat ist linear abhängig von der durch Verdampfung erzeugten Al-Dichte.

Sputtern

Die Abhängigkeit der Linienemission von Al I, Al II und Al III im Plasma von der Magnetronleistung ist in Abb. 4.26 gezeigt. Die Emission steigt linear mit der Sputterleistung. Dies legt nahe, daß der Al-Fluß vom Sputtertarget in das Plasma ebenso linear von der Sputterleistung abhängig ist. Der Al-Fluß vom Magnetrontarget beim HF-Sputtern ist durch den maximalen Ionenstrom, der aus dem Trägerplasma auf die Targetoberfläche abgezogen werden kann, und damit durch die Sputterleistung begrenzt. Die spektroskopischen Messungen erfolgten in der Nähe der Substratoberfläche.

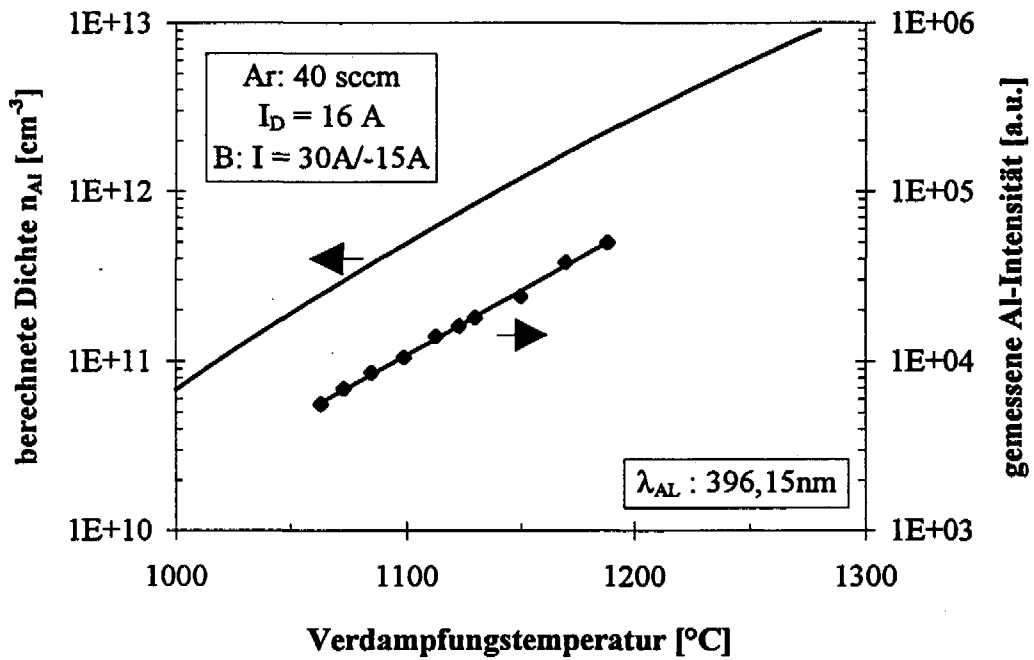


Abb. 4.25: Berechnete Al-Dichte über dem Verdampfungstiegel und gemessene Al-Intensität in der Nähe des Substrates

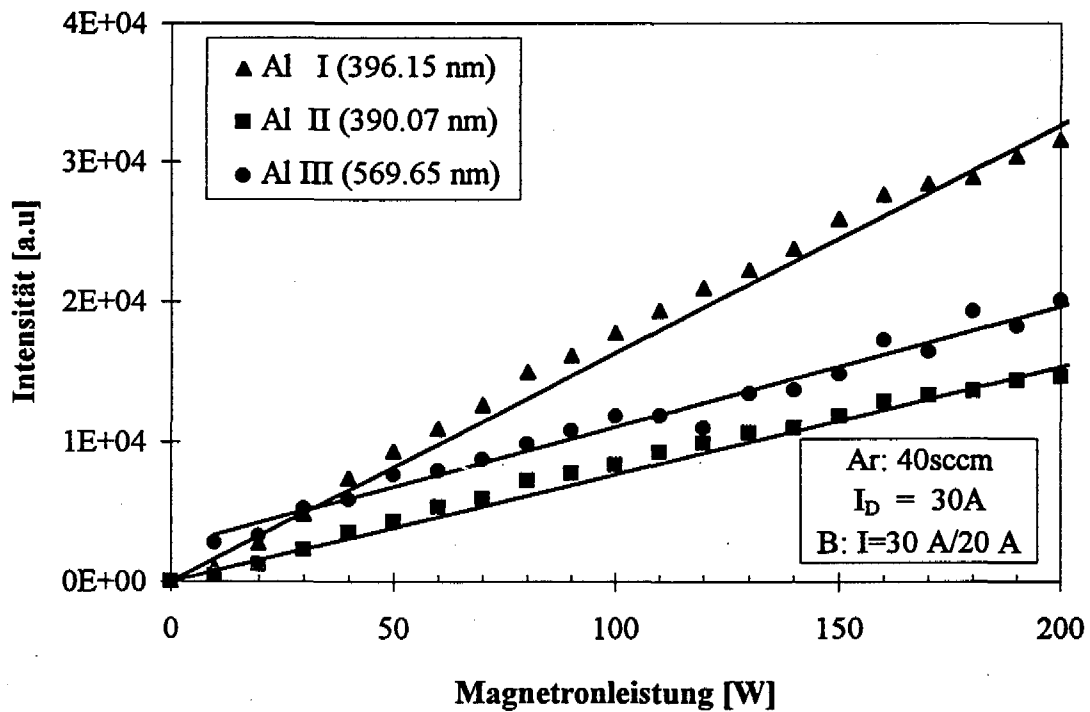


Abb. 4.26: Al-Intensitäten in Abhängigkeit von der Magnetron-Sputter-Leistung

4.4.2 Verhalten der Aluminium-Spezies im Plasma

Die gemessenen Intensitäten von Al I und Al II und das Verhältnis beider als Maß für den Ionisationsgrad sind in Abb. 4.27 in Abhängigkeit vom Entladungsstrom I_D des He-Plasmas dargestellt. Das Verhältnis beider Emissionslinien zeigt, daß der Al-Ionisationsgrad und die Anregung in höher energetische Zustände mit dem Entladungsstrom ansteigt.

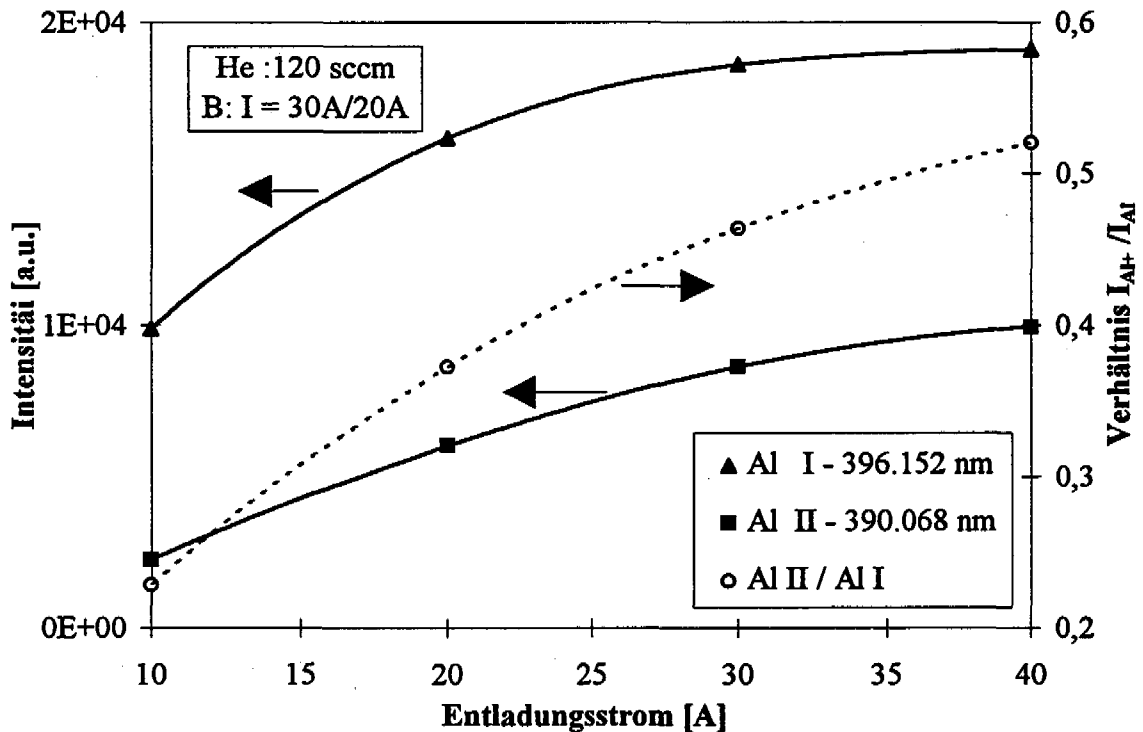


Abb. 4.27: Al I und Al II Intensitäten und das Verhältnis beider in Abhängigkeit vom Plasma- Entladungsstrom I_D

Das räumlich aufgelöste Profil für Al I (309,27 nm) und Al II (281,62 nm) ist für die Verdampfungstemperaturen 1090 °C und 1170 °C in Abb. 4.28 dargestellt. Die Messungen erfolgten in radialer Richtung direkt oberhalb der Verdampfungszelle. Bei einer Verdampfungstemperatur von 1090 °C wurde im Plasma nahezu keine Emission des neutralen Aluminiums (Al I) für radiale Positionen > 2 cm gemessen. Das einströmende Al wird anscheinend vollständig ionisiert. Bei der höheren Temperatur ($T = 1170$ °C) wird nicht nur mehr Al verdampft. Es ist auch die Energie der Teilchen und damit die thermische Geschwindigkeit höher. Dadurch wird die radiale Eindringtiefe der Neutralteilchen vor der Ionisation größer und ein kleiner Anteil der Neutralteilchen kann das Plasma ohne Ionisation durchqueren.

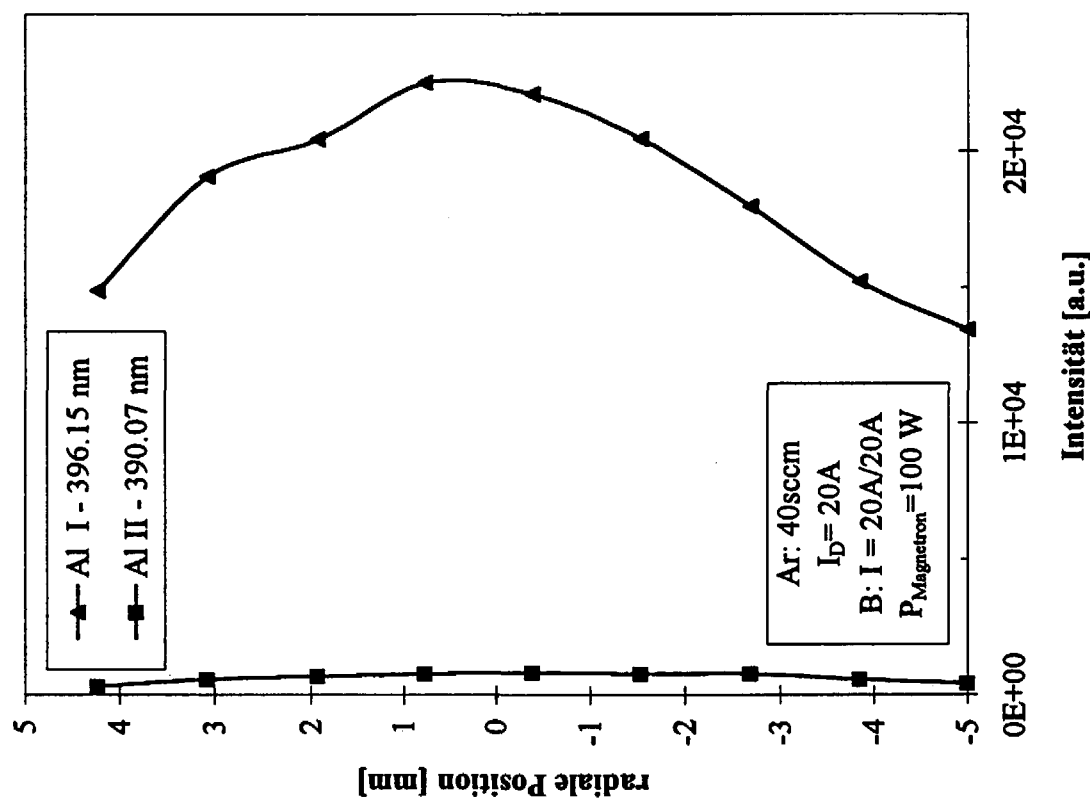


Abb. 4.29: Zerstäubung von Al
Lokale Emission von Al I und Al II in radialer Richtung

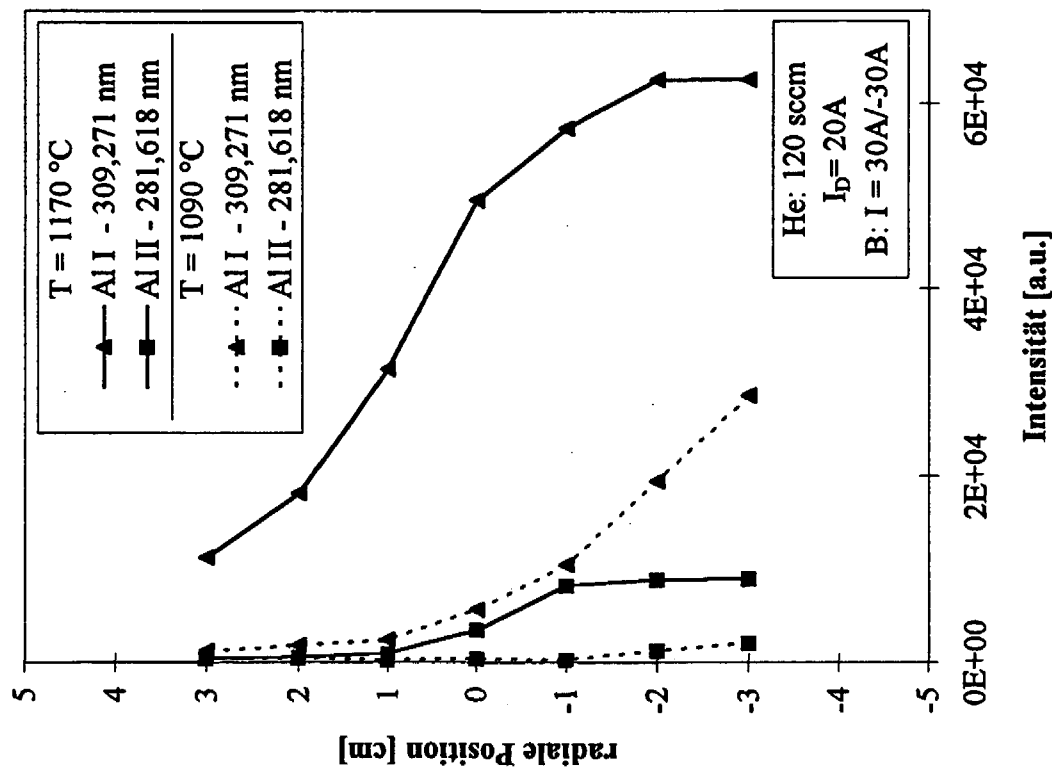


Abb. 4.28: Al-Verdampfung bei $T_{\text{Tiegel}} = 1090^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Tiegel}} = 1170^\circ\text{C}$
Lokale Emission von Al I und Al II in radialer Richtung

Abb. 4.29 zeigt die radiale Verteilung der Intensitäten von Al I (396,15 nm) und Al II (390,01 nm) über dem Magnetrontarget für gesputtertes Al. Die Teilchengeschwindigkeit beim Sputtern ist höher als im Fall der Verdampfung und ein großer Anteil von Al kann das Plasma ohne Ionisation durchqueren.

Die in das Plasma gelangenden Teilchen haben eine Geschwindigkeitsverteilung $f(u)$. Im Falle der Verdampfung ist dies eine Maxwell-Verteilungsfunktion, und für gesputterte Teilchen ist es eine Thompson-Verteilung. Aus der Verteilungsfunktion läßt sich die mittlere Energie E_D der Teilchen bestimmen. Da die mittlere freie Weglänge für Elektronenstoßprozesse von der Elektronendichte, der Elektronentemperatur und der Al-Teilchengeschwindigkeit abhängt und das eingebrachte Al die Dichte und die Elektronentemperatur des Plasmas nicht wesentlich verändern, wird die lokale, elektronenstoßinduzierte Ionisation von Al im wesentlichen von der Geschwindigkeit der Al-Teilchen bestimmt.

Die Al-Teilchenenergie und damit die Geschwindigkeit sind für Verdampfung und Zerstäubung unterschiedlich (Tab. 4.10). Aufgrund der verschiedenen Geschwindigkeiten ist die lokale Ionisation der verdampften bzw. zerstäubten Al-Atome im Plasma unterschiedlich (vgl. Kap. 5.1).

	mittlere Energie	Teilchengeschwindigkeit
Verdampfungszelle ($T = 1190\text{ °C}$)	$E_D \approx 0,2\text{ eV}$	$u_{Al} \approx 1,06 \cdot 10^5\text{ cms}^{-1}$
Magnetron ($P = 100\text{ W}$)	$E_D \approx 2\text{ eV}$	$u_{Al} \approx 4,27 \cdot 10^5\text{ cms}^{-1}$

Tab. 4.10: Neutralteilchenverhalten im Plasma

Es zeigt sich, daß verdampftes Al mit hoher Effizienz innerhalb des Plasmas ionisiert wird, wogegen Anteile des zerstäubten Al aufgrund der hohen Teilchengeschwindigkeit das Plasma durchqueren können ohne ionisiert zu werden. Da nur elektrisch geladene Ionen durch das Magnetfeld zum Substrat geleitet werden können, ist der Teilchenfluß auf das Substrat für zerstäubte Al-Teilchen niedriger als im Fall der Verdampfung. Verglichen mit dem Verdampfungsprozeß, liegen die Al-Flußraten auf das Substrat daher beim Sputtern wesentlich niedriger (vgl. Kap. 5.3). Der Vergleich der radialen Profile der angeregten Al-Atome bzw. Ionen für Verdampfung und Sputtern spiegelt diese Unterschiede beider Verfahren wieder.

4.5 Amorphe Kohlenstoffschichten

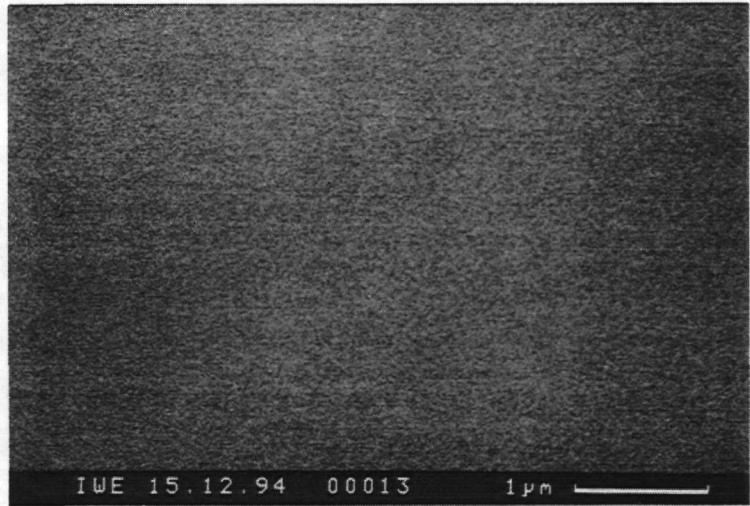
Der Begriff diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC) beschreibt die verschiedensten, nicht kristallinen, harten Kohlenstofffilme. Gemeinsam ist diesen diamantähnlichen Filmen ihr amorpher Charakter. Angus et al. benutzten für die Beschreibung der Struktur von a-C:H-Schichten das RCN-Modell (random covalent network) /100/. Im Gegensatz zu den Bindungsverhältnissen im Diamant liegt der Kohlenstoff sowohl sp^3 -hybridisiert, als auch sp^2 -hybridisiert vor. Das Modell beschreibt eine nichtkristalline, maximal vernetzte Struktur ohne Fernordnung. Sie besteht überwiegend aus dreidimensionalen miteinander verbundenen hexagonalen Ringen. Es wurden aber auch pentagonale und heptagonale Verbindungen gefunden. Grundsätzlich ist eine Unterscheidung zwischen wasserstoffhaltigen und wasserstofffreien Schichten möglich. Diamantähnliche, amorphe, wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten werden oft als a-C:H-Schichten bezeichnet /33, 101-108/. Weissmantel et al. und Angus et al. beobachteten, daß aufgrund des Energieeinflusses der einfallenden Ionen a-C:H-Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften abgeschieden werden. Bei niedrigen Ionenenergien entstehen weiche, polymerartige Schichten. Dies wechselt zu harten Schichten für mittlere Ionenenergien und mit steigenden Energien zu graphitischen Strukturen /100, 108/. Die Substrattemperatur hat einen vergleichbaren, bedeutenden Effekt auf die Abscheidung von a-C:H-Schichten /33, 109/.

Schichtcharakterisierung

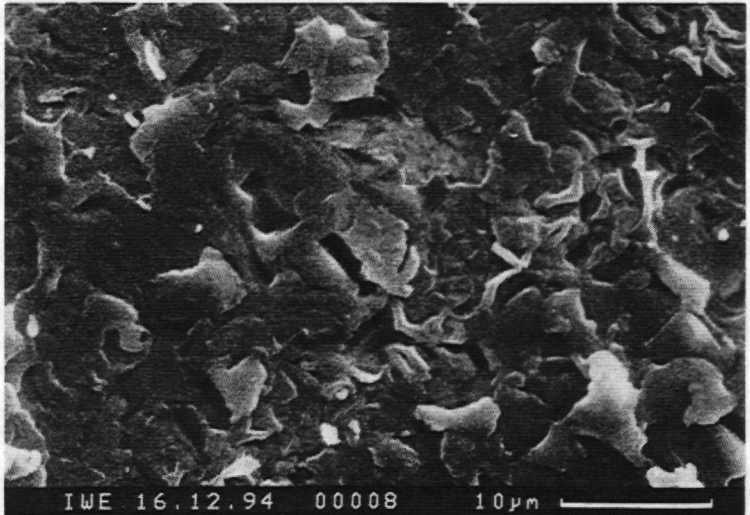
Die Eigenschaften der in der Plasmaanlage PETRA abgeschiedenen Kohlenstoffschichten zeigten solch einen Strukturwandel in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Bei Substrattemperaturen während der Beschichtung im Bereich 250 °C wurden glatte, amorphe Schichten abgeschieden, die unterschiedliche Wasserstoffgehalte aufweisen. Bei Verwendung von CH_4 führte Abscheidung im Temperaturbereich von 300 - 500 °C zu keiner Schichtbildung, was durch die verstärkte Desorption von Kohlenwasserstoffradikalen in diesem Temperaturbereich verursacht wurde. Oberhalb von 500 °C konnten weiche, graphitartige Kohlenstoffschichten abgeschieden werden.

He+CH₄ Plasma

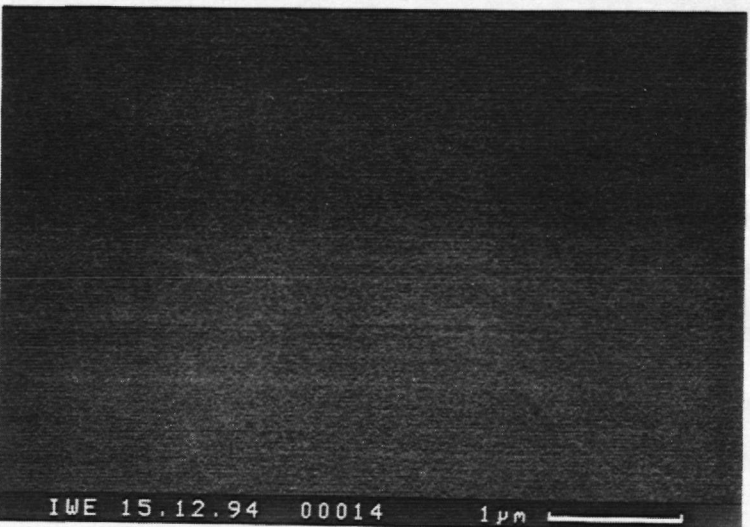
He : 20 sccm

CH₄ : 10 sccmI_D = 16 A**Abb. 4.30: REM-Bild****He+C₂H₂ Plasma**

He : 120 sccm

C₂H₂ : 5 sccmI_D = 16 A**Abb. 4.31: REM-Bild****He+C₂H₂+H₂ Plasma**

He : 120 sccm

C₂H₂ : 5 sccmH₂ : 15 sccmI_D = 16 A**Abb. 4.32: REM-Bild**

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) zeigten, daß die mit CH_4 abgeschiedenen Schichten extrem glatte, unstrukturierte Oberflächen aufweisen (Abb. 4.30). Die mittels C_2H_2 abgeschiedenen Schichten hingegen zeigen durch Abplatzungen während der Deposition aufgrund hoher Eigenspannungen eine raue Schichtstruktur (Abb. 4.31). Durch zusätzliche Zugabe von H_2 zu dem $\text{He} + \text{C}_2\text{H}_2$ Plasma (120 sccm He , 5 sccm C_2H_2 , 15 sccm H_2 .) wurde der gleiche H_2 -Partialdruck wie für CH_4 eingestellt. Die entstehenden Schichtstrukturen sind glatt und unstrukturiert, wie sie mit $\text{He} + \text{CH}_4$ -Plasmen entstehen (Abb. 4.32).

Zur Untersuchung mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Kupfernetze in einem C_2H_2 -haltigen Plasma beschichtet. Die lokal aufgewachsenen Agglomerate zeigten eine lagenförmige Wachstumsstruktur und starke Rißbildung aufgrund hoher Eigenspannungen (Abb. 4.33).

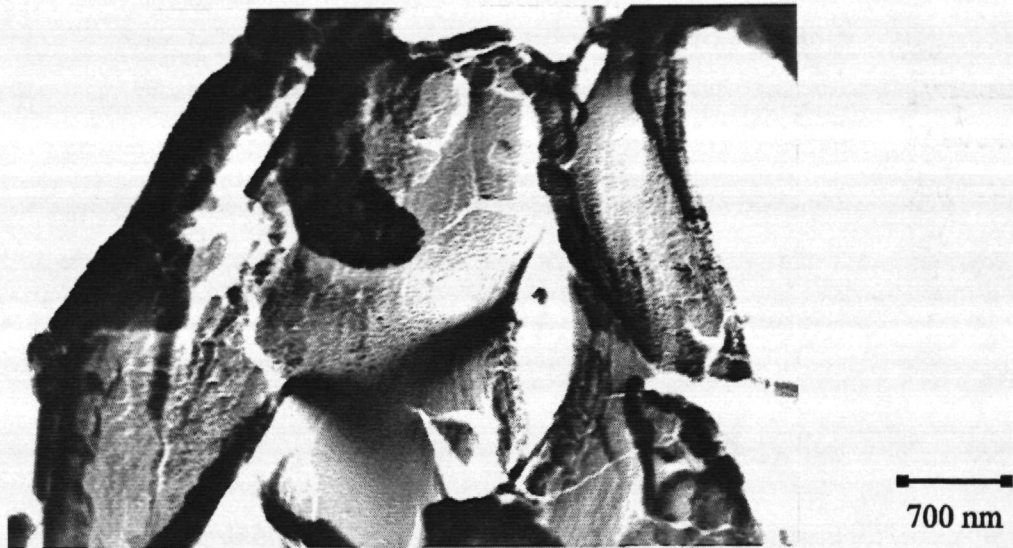


Abb. 4.33: Aufwachsungen aus dem He -Plasma, bei Zugabe von C_2H_2 führen hohe innere Spannungen zu Rißbildung der Agglomerate

Die Laser-Ramanspektroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung von a-C:H -Schichten [110]. Das Raman-Spektrum einer reinen Diamantschicht weist eine scharfe Linie bei 1332 cm^{-1} auf. Graphit hat einen einzelnen Peak bei 1580 cm^{-1} (G-Peak). Für mikrokristallinen und ungeordneten Graphit tritt ein Peak bei 1350 cm^{-1} auf (D-Peak). Typischerweise hat der D-Peak für a-C:H -Schichten eine größere Fläche unter der Kurve als der G-Peak und ist im Vergleich zu monokristallinem Graphit verbreitert. Zusätzlich tritt bei ungeordneten Gitterstrukturen in Abhängigkeit vom sp^3 -Gehalt ein Shift des G-Peaks auf [33].

Abb. 4.34 zeigt Ramanmessungen an auf Si (100) abgeschiedenen Schichten. Die durch Zugabe von C_2H_2 abgeschiedenen Schichten weisen die für a:C-H Schichten typischen Ausprägungen der G- und D-Peaks im Wellen-zahlenbereich von $1200-1800\text{ cm}^{-1}$ auf. Die mit CH_4 abgeschiedenen Schichten zeichneten sich durch starke Photolumineszenz aus, so daß keine Ramanmessungen möglich waren. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf den hohen H_2 -Gehalt und die polymerartige Struktur der Schicht zurückzuführen.

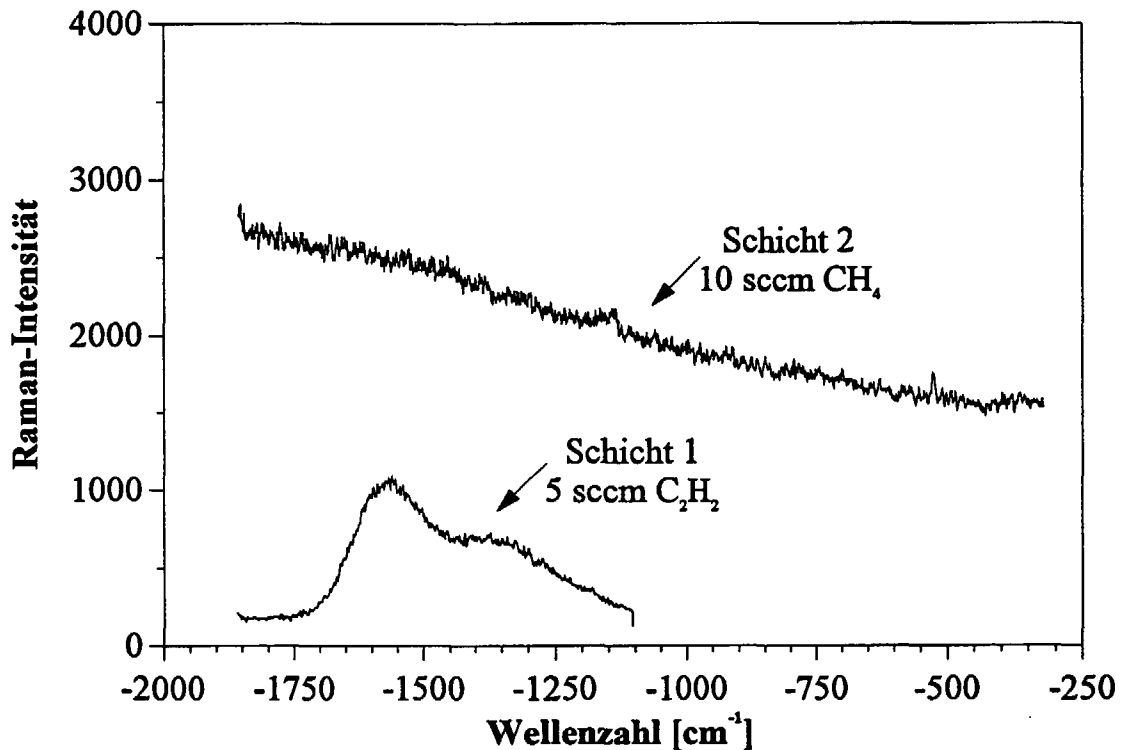


Abb. 4.34: Raman-Spektrum von a:C-H-Schichten

Infrarot-Spektroskopieuntersuchungen an wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten, die unter Verwendung von CH_4 bzw. C_2H_2 bei Substrattemperaturen um $T \approx 150\text{ °C}$ abgeschieden wurden, zeigten stark unterschiedliche Gehalte an C-H-Bindungen und in der Schicht eingebautem H. Schwingungen zwischen den C-H- und C-C-Bindungen führen zu einer Reihe von infraroten Absorptions-Peaks. Diese liefern Informationen über die verschiedenen C-Konfigurationen in der Schicht (sp^3 , olefinisches sp^3 , aromatisches sp^2 oder sp^1) /33/. Abb. 4.35 zeigt das Absorptionsspektrum einer unter Verwendung von C_2H_2 abgeschiedenen Schicht. Es konnten keine typischen Strukturen zugewiesen werden. In Abb. 4.36 ist das gemessene Spektrum für die unter Verwendung von CH_4 abgeschiedene Schicht dargestellt. Diesem Absorptionsspektrum wurden mögliche Strukturen zugewiesen /111/.

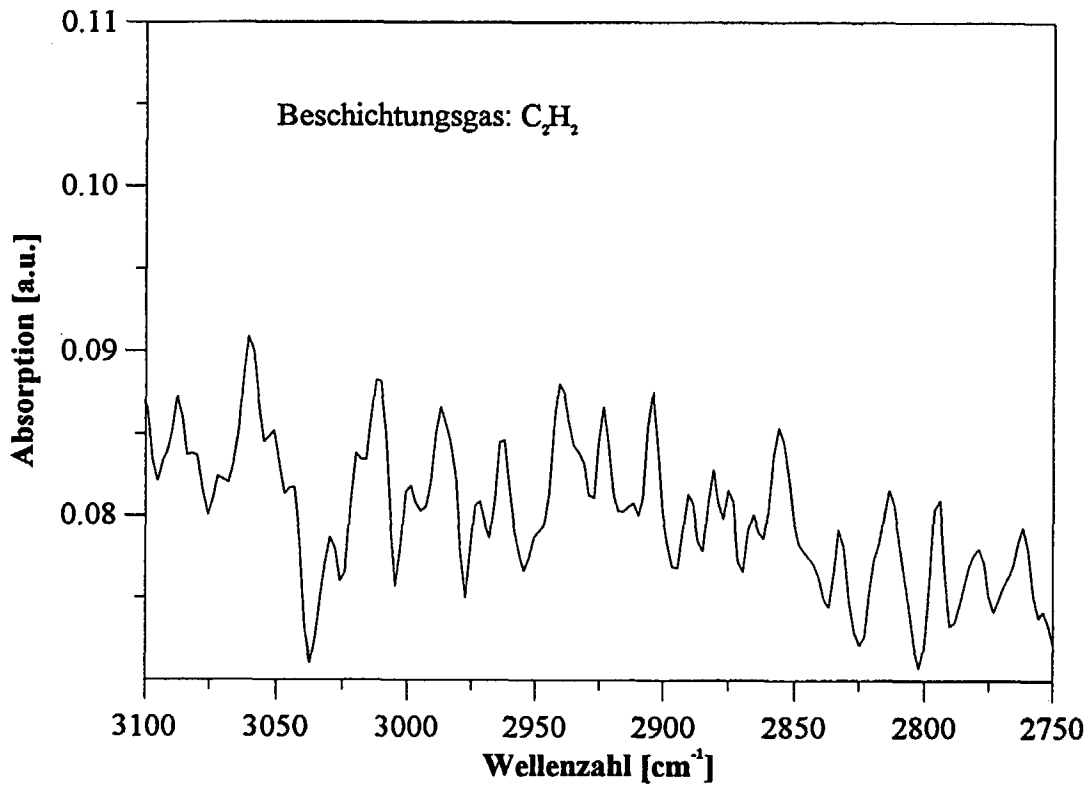


Abb. 4.35: Infrarotspektrum einer a-C:H-Schicht (He + C₂H₂)

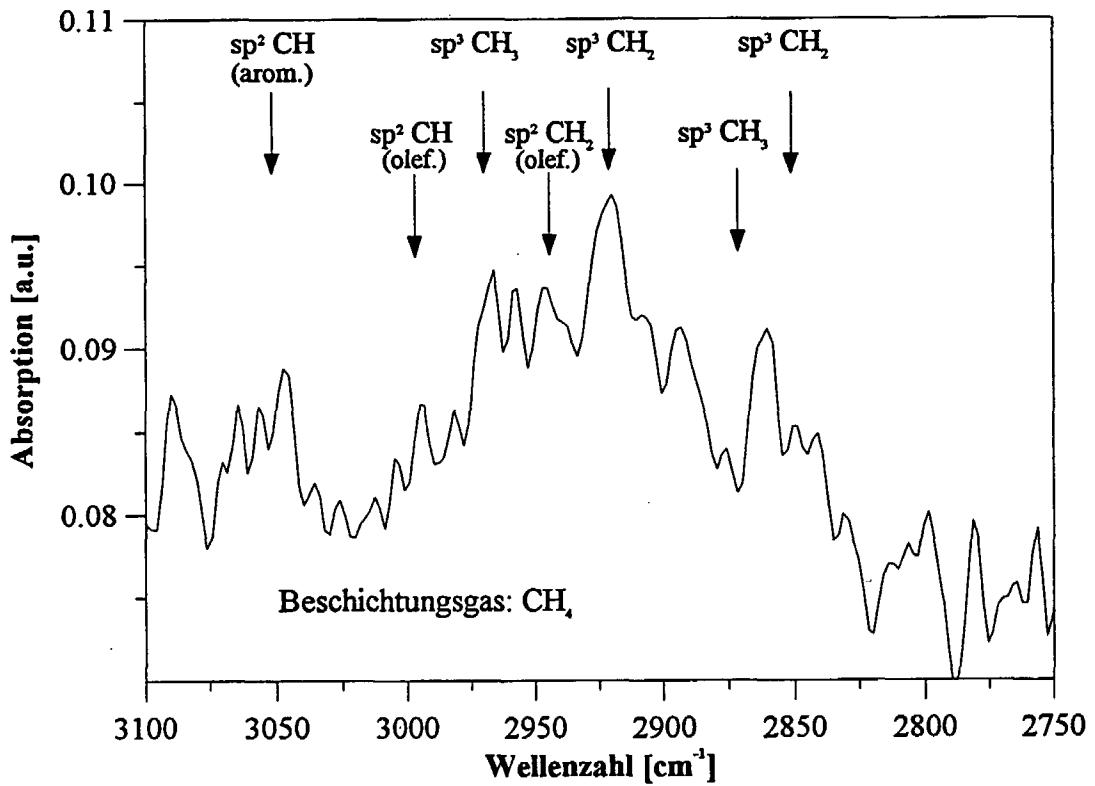


Abb. 4.36: Infrarotspektrum einer a-C:H-Schicht (He + CH₄)

Messungen der Beugungsreflexe von Cr-Strahlung an der Beschichtung (Röntgendiffraktometrie) wurden für die verschiedenen auf Si abgeschiedenen Schichten (Beschichtungsgase: CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$) durchgeführt. Ein diffuser Untergrund im unteren Streuwinkelbereich weist darauf hin, daß ein hoher amorpher Anteil in der Schicht vorhanden ist. Aus den Intensitäten und Lagen der Reflexe wurden die Grundstrukturen von kubisch raumzentrierten Mischkristallen (AB) und Oxiden mit Spinell-Struktur (AB_2O_4) identifiziert. An der Grenze zwischen Si-Substrat und amorpher Kohlenstoffschicht hat sich anscheinend eine hochtexturierte Zwischenschicht aus kubischem SiC ausgebildet. Die oxidischen Spinelle können von einer O_2 -Belegung des zur Beschichtung verwendeten Si-Wafers stammen. Innerhalb der C-Schicht sind lediglich Ansätze einer beginnenden Kristallisation erkennbar.

Erste Mikrohärtemessungen ergaben für die C_2H_2 -Schichten eine Härte von 7 GPa und einen E-Modul von 97 GPa. Allgemein sind Härtemessungen an dünnen Schichten schwierig zu beurteilen, da der Prüfkörper leicht zu tief in die zu messende Schicht eindringt. Die Bedingung, daß die Schichtstärke mindestens das Zehnfache der Eindringtiefe betragen soll, ist technisch schwer zu realisieren /112/. Bei Dünnschichtsystemen besteht somit die Gefahr, nicht die Härte der Schicht zu bestimmen, sondern eine mittlere Härte von Schicht und Substrat zu messen /113/. Die hoch wasserstoffhaltigen, durch CH_4 -Gas abgeschiedenen Schichten weisen einen hohen Anteil polymerartiger C-H-Bindungen und daher eine wesentlich geringere Härte auf. Die durch C_2H_2 -Gas abgeschiedene Schicht besitzt die Charakteristika einer harten a-C:H-Schicht.

4.6 Gradierte Aluminium-Kohlenstoffschichten

4.6.1 Abscheidungsprozeß

Die Abscheidung von Schichten mit einem gradierten Übergang erfolgt durch die zeitlich abgestimmte Kombination von PVD- und CVD-Prozeßelementen. Die eingebrachten Metallatome bzw. Reaktivgasmoleküle werden in einem dichten Hauptplasma weitgehend ionisiert und entlang eines Magnetfeldes gezielt zu dem Beschichtungssubstrat transportiert.

Durch die Magnetfeldkonfiguration wird im Plasma eine reaktive Zone mit hoher Dichte und in der Nähe des Substrats eine Zone zur homogenen Abscheidung erzeugt (vgl. Kap. 3.1.2). In der reaktiven Zone werden dem Plasma die Spezies zur Schichtabscheidung aus der Verdampfungszelle bzw. dem Magnetron und der Kapillare zugeführt. In diesem Bereich hoher Dichte werden die Teilchen zersetzt (CH_4 und C_2H_2) und effektiv ionisiert. Die gebildeten Ionen werden durch das magnetische Feld im Plasma eingeschlossen und durch das elektrische Feld in der Vorschicht des Substrats beschleunigt. In der Substratebene bildet sich das Plasma mit einer über einen weiten Bereich ($\varnothing \approx 10 \text{ cm}$) homogenen Dichte aus.

Die vorliegenden Versuche mit der Verdampfungszelle wurden bei einer Al-Temperatur von $T = 1190 \text{ }^\circ\text{C}$, entsprechend einem Al-Dampfdruck von $0,8 \text{ Pa}$, und einem CH_4 -Fluß von maximal 10 sccm in einem Ar-Plasma durchgeführt. Abb. 4.37 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf der Al-Schmelze während der Verdampfung und den eingebrachten CH_4 -Fluß während eines Beschichtungsexperiments. In Abb. 4.38 sind die dazugehörigen zeitlichen Verläufe der spektralen Emissionsintensitäten von Al I, Al II, H_γ , H_2 und CH, jeweils bezogen auf die Emission von Ar I, dargestellt. Die Emission der Al-Intensitäten folgt verzögert dem Temperaturverlauf der Verdampfungszelle. Die schrittweise Erhöhung des CH_4 -Flusses führt zu proportional ansteigenden Intensitäten der CH-Bandenstrahlung, sowie der H_γ - und H_2 -Strahlung. Bei konstantem CH_4 -Fluß steigen die CH- und H-Intensitäten bis zur Beendigung des Beschichtungsexperiments weiter an, was darauf hindeutet, daß sich weder im Plasma noch in der Kammer ein Gleichgewicht der Partialdrücke der C_xH_y -Spezies einstellte.

Für das Einbringen der Al-Neutralteilchen in das Plasma mit Zerstäubung wurde das HF-Magnetron mit der Leistung $P = 100 \text{ W}$ betrieben. Da der Al-Neutralteilchenfluß geringer als bei der Verdampfung ist (vgl. Kap. 5.1), wurde die Dauer der Al-Zerstäubung auf $t = 90 \text{ min}$ erhöht. Der Übergang zwischen dem PVD- und CVD-Prozeß erfolgte fließend, indem nach einer Weile die Al-Zufuhr durch Verringerung der Magnetronleistung gleichmäßig verringert wurde. Gleichzeitig wurde die C-Zufuhr durch Erhöhung des CH_4 -Gasflusses gesteigert.

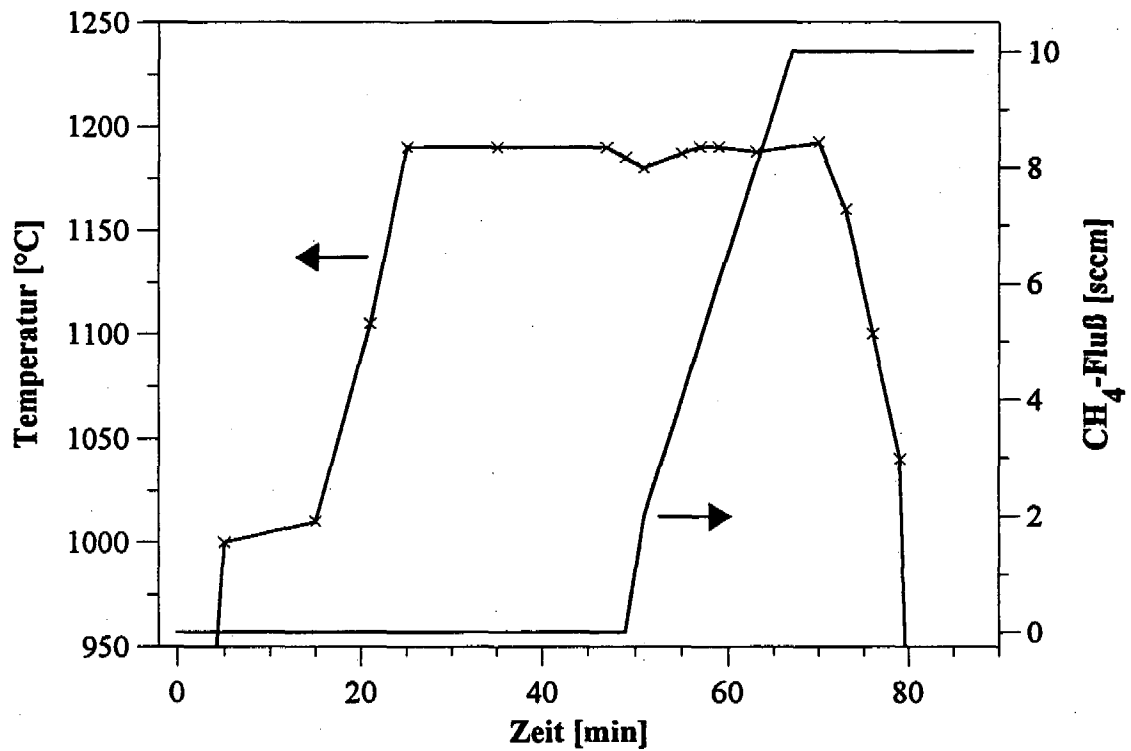


Abb. 4.37: Zeitlicher Verlauf der Al-Temperatur im Verdampfungstiegel und CH_4 -Fluß in das Plasma bei der Abscheidung gradiert Al-C-Schichten

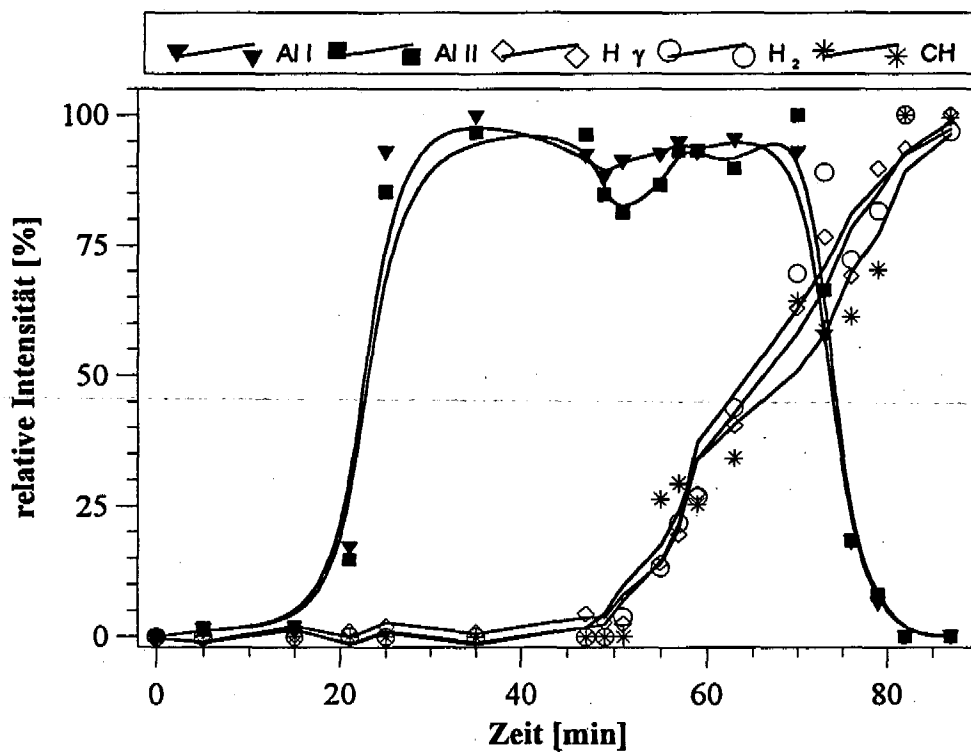


Abb. 4.38: Zeitlicher Verlauf der Linienintensitäten von Al, Al^+ , CH und H jeweils normiert auf Ar I bei der Abscheidung gradiert Al-C-Schichten

4.6.2 Schichtstruktur

Umfangreiche Untersuchungen wurden an einer Probe (Substrat: Si (100)) durchgeführt, die zunächst mit zerstäubtem Al und anschließend mit aus CH_4 dissoziiertem Kohlenstoff beschichtet wurde.

REM-Aufnahmen zeigen die homogene Bedeckung des Si (100) Substrates an einer Bruchkante (Abb. 4.39). Die gradierte Zwischenschicht ist schwer zu erkennen. Die Gesamtschichtstärke beträgt in diesem Fall ca. 3 μm . Ohne Al-Zwischenschicht war die Deposition von homogenen, haftenden und harten C-Deckschichten über eine Schichtstärke von ca. 1 μm hinaus nicht realisierbar, da Abplatzungen aufgrund hoher Eigenspannungen auftraten. Durch die Aufbringung von Al-Zwischenschichten konnten stabile Schichtsysteme bis zu einer Stärke von 3 μm abgeschieden werden.

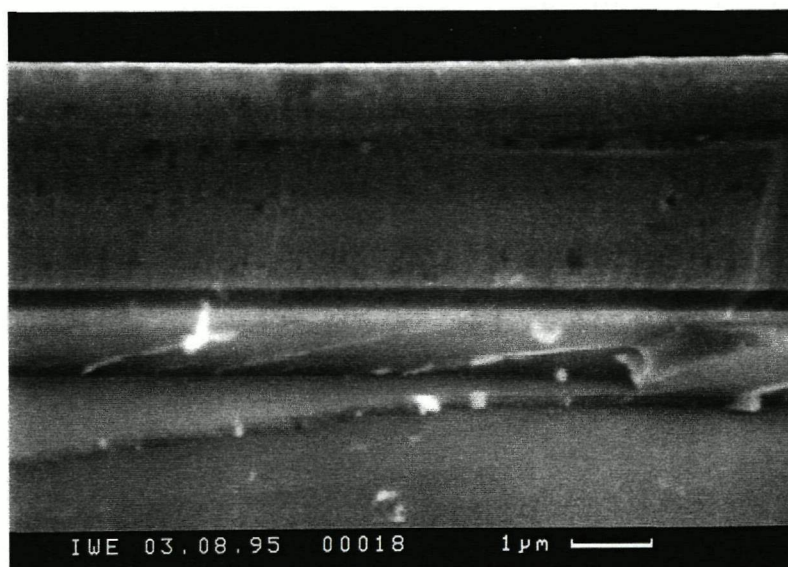


Abb. 4.39: REM-Aufnahme eines Bruchs durch eine Al-C-Schicht auf Si

Weiterhin wurde das Schichtsystem dieser Probe mittels energiedispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse (EDS) untersucht. Zur Ermittlung des Schichtübergangs Al-Zwischenschicht - C-Deckschicht wurden von der Bruchkante senkrecht zu dem Schichtsystem mit einem Elektronenstrahl Elementverteilungsbilder (Mapping) für die Elemente C, Al und Si aufgenommen. Die lokalen Elementverteilungen dieser Elemente sind in Abb. 4.40 überlagert dargestellt. Die Al-Zwischenschicht konnte identifiziert werden. Weiterhin deutet das Elementmapping über die Bruchkante eine Gradierung der Schicht an. Die mit EDS erzielbare Ortsauflösung ($\Delta x > 1 \mu\text{m}$) ist aber zu gering, um an solchen dünnen Schichten lokale Konzentrationsgradienten ermitteln zu können.

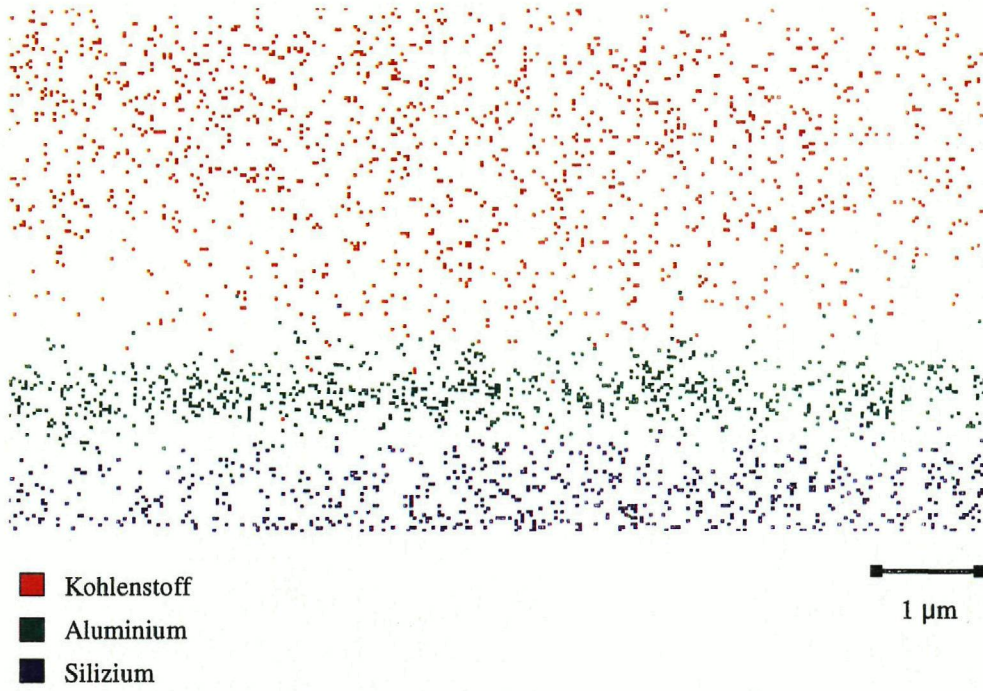


Abb. 4.40: Elementmapping eines Bruchs durch eine Al-C-Schicht

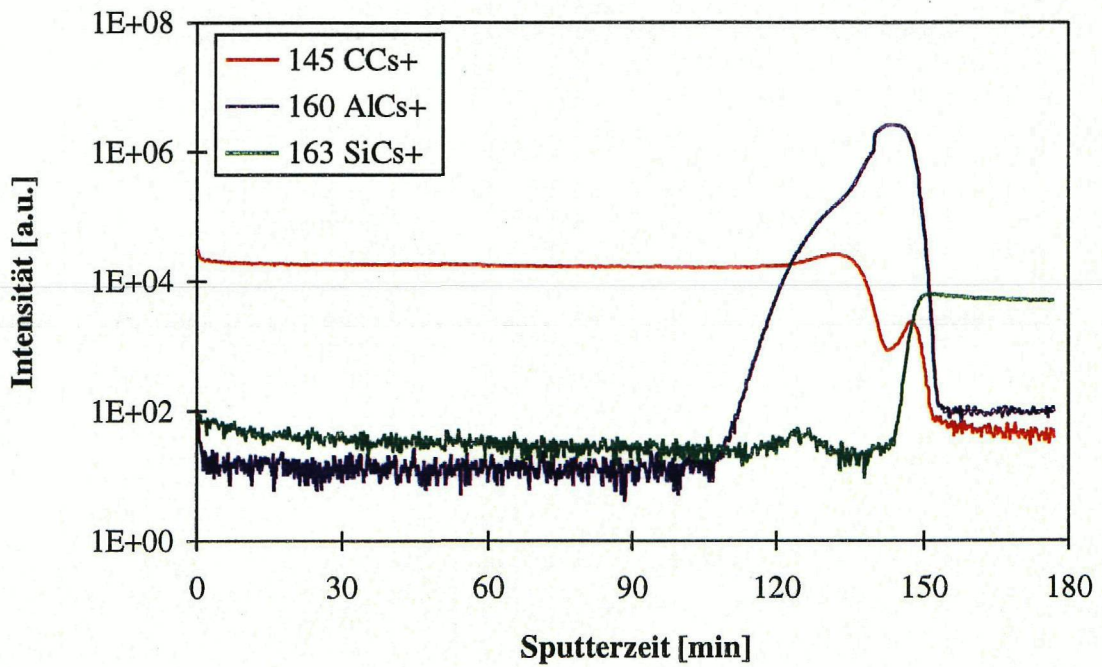


Abb. 4.41: SIMS-Tiefenprofilanalyse

Mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurde eine Tiefenprofilanalyse der Elementverteilung durchgeführt. Abb. 4.41 zeigt das Tiefenprofil der Probe als Ionen-Intensitätsprofil in Abhängigkeit von der Sputterzeit. Es ist Al in größerer Tiefe zu erkennen und ein deutlicher Übergang mit Gradient von der Al-Schicht zur C-Schicht. Der Übergang vom Si-Substrat zur Al-Zwischenschicht ist als Sprung der Elementsignale zu erkennen. Die gemessene Erhöhung der C-Konzentrationen im Si-Al-C-Übergangsbereich ist durch einen Matrixeffekt zu erklären. Die Änderung der Sputterrate kann auf eine Sauerstoffbelegung des Si-Wafers zurückgeführt werden. Da für das vorliegende Schichtsystem (C-Al-Si) keine Kalibrierungsstandards zur Verfügung stehen, läßt sich für die SIMS-Messung keine Quantifizierung durchführen.

Ergänzend wurde Tiefenprofilmessung mit SNMS (Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen) durchgeführt. Auch bei dieser Methode zur Tiefenprofilanalyse kann zur Quantifizierung der Ergebnisse nicht auf die Verwendung von Referenzmaterialien verzichtet werden. Außerdem ist die Empfindlichkeit des Verfahrens niedriger als bei der SIMS [114]. Daher ergab die Analyse mit SNMS keine zusätzlichen Informationen.

Die Probe zeigt in TEM-Aufnahmen eines Querschnitts durch die Schicht eine gleichmäßige Beschichtung (Abb. 4.42). Die Al-Schicht weist eine Stärke von ca. 400 nm auf, die Stärke der C-Schicht wurde mit 2,5 μm bestimmt. Während der Übergang der Al-Schicht zum Si-Substrat sehr scharf ist, ist der Übergang der Al-Schicht zur C-Schicht unregelmäßig, bedingt durch die Art des Übergangs zwischen dem Al- und C-Gehalt im Plasma. Die C-Schicht erscheint im Beugungsbild (Abb. 4.43) vollständig amorph. Die Tatsache, daß sich zwei diffuse Beugungsringe fast gleicher Intensität ausgebildet haben, läßt vermuten, daß eine gewisse Nahordnung entstanden ist und eine Graphitierung einsetzt. Die Al-Schicht bildet sich vielkristallin aus. Zur Bestimmung der Bildung von Al-Carbiden im Übergangsbereich wurde eine Beugungsbildanalyse durchgeführt (Abb. 4.44). Danach konnten Reflexe des Al-Carbids Al_4C_3 eindeutig gefunden werden.

Mikrohärtemessungen an den abgeschiedenen gradierten Schichten zeigten Härten im Bereich von 14,1 - 16,7 GPa und E-Moduli von 117 - 149 GPa, was eine deutliche Steigerung im Vergleich zu den ohne Zwischenschicht abgeschiedenen a-C:H Schichten (Härte 7,0 GPa, E-Modul 97 GPa) darstellt. Für die Härtemessungen an den gradierten Schichten gelten die gleiche Einschränkungen, wie für die Messung an reinen a-C:H-Schichten, daß die Gefahr besteht, daß eine mittlere Härte aus Substrat und Al-C-Schicht gemessen wird.

500 nm

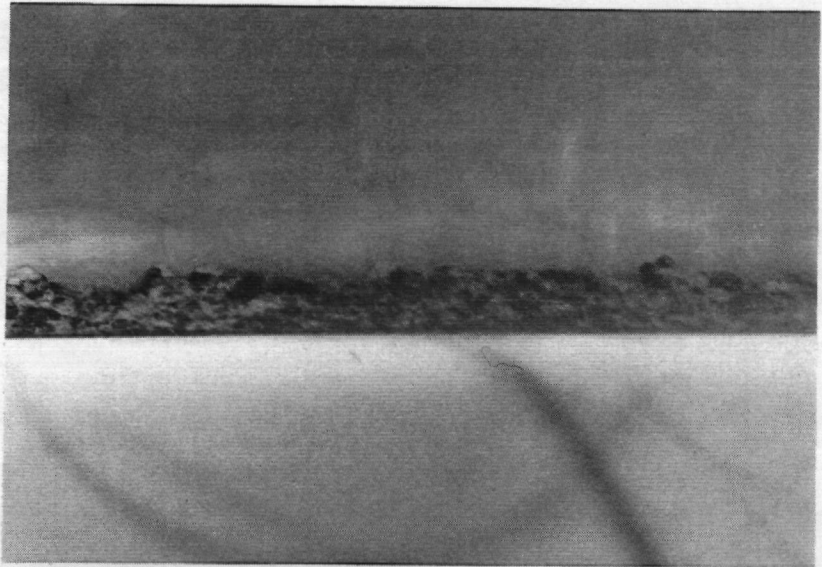


Abb. 4.42: TEM-Bild
Al-C-Schichtsystems

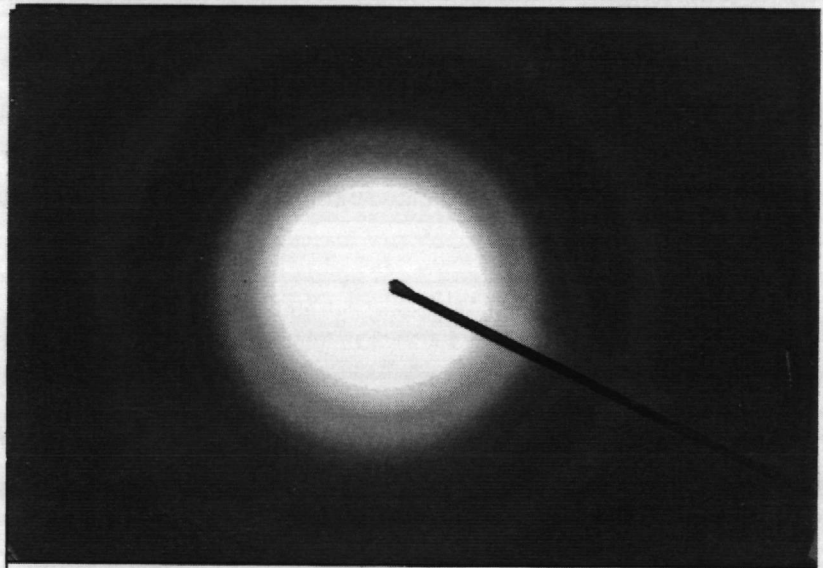


Abb. 4.43: TED-Bild
Beugungsbild der
C-Schicht

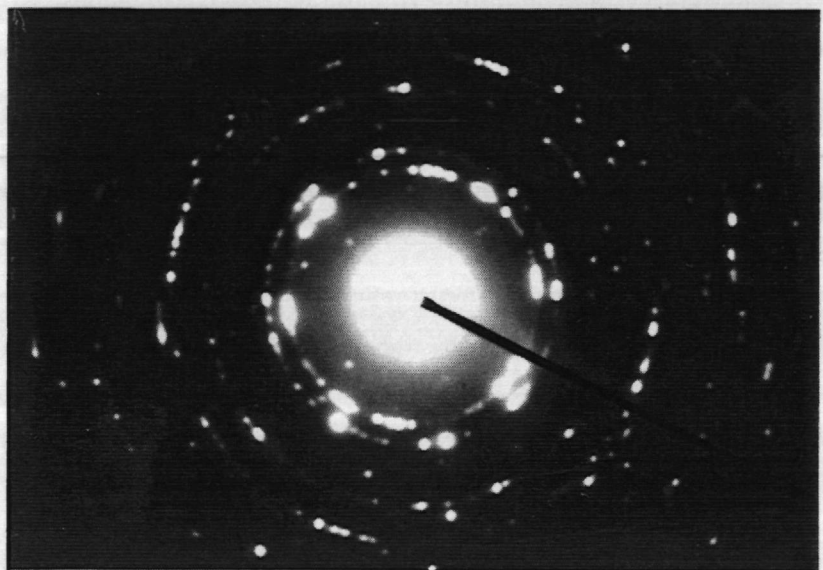


Abb. 4.44: TED-Bild
Beugungsbild der
Al-Schicht

5. Modellierung

Die Wechselwirkung von einströmenden Al-Atomen mit dem Trägerplasma, d.h. hauptsächlich Anregung und Ionisation des Al, ist vergleichsweise einfach zu behandeln, im Gegensatz zu den molekularchemischen Prozessen bei CH_4 bzw. C_2H_2 -Zugabe [30]. Im folgenden beschränkt sich die Prozeßmodellierung daher auf die PVD-Komponente, durch die metallische Schichten aufgebracht werden. Die Modellierung der Verdampfung von Al als Funktion der Tiegeltemperatur, bzw. der Fluß von zerstäubtem Al, sowie die resultierenden Al-Dichte und die Geschwindigkeit bei Eintritt in das Plasma können als analytische Rechnung durchgeführt werden.

5.1 Aluminiumfluß in das Plasma

Verdampfung

Der Al-Fluß aus der Verdampfungszelle (Γ_{Al}) ist mittels der Knudsen-Formel (Gl. 3.1) zu bestimmen. Für die Verdampfungstemperatur $T = 1190^\circ\text{C}$ ergibt sich der Teilchenfluß:

$$\Gamma_{\text{Al}} = \frac{\alpha_{\text{T}} p_{\text{A}}}{m \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}} = 2,54 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Gl. 5.1.})$$

Die thermische Geschwindigkeit der verdampften Neutralteilchen ist:

$$u_{\text{Al}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cms}^{-1} \quad (\text{Gl. 5.2.})$$

Aus der Verdampfungstemperatur ergibt sich die mittlere Energie E_{D} der Maxwell-Energie-Verteilung:

$$E_{\text{D}} = \frac{3}{2} kT = 0,2 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 5.3.})$$

$m = 4,48 \cdot 10^{-23} \text{ g}$	: Masse	$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	: Gaskonstante
$p = 8,45 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$	: Umgebungsdruck	$T = 1463 \text{ K}$	: absolute Temperatur
$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	: Elementarladung	$M = 27 \text{ g mol}^{-1}$	: molare Masse
$A = 2,27 \text{ cm}^2$	: Austrittsfläche	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	: Boltzmannkonstante
Γ_{Al}	: Neutralteilchenfluß		

Zerstäubung

Um eine Aussage über die Sputterausbeute zu treffen, muß die Energieverteilung der auftreffenden Ionen berücksichtigt werden. Bei ausschließlicher Betrachtung von elastischen Stößen führt dies zu einer Maxwellverteilung der auftreffenden Ionen. Das bedeutet für das Energiespektrum der abgestäubten Atome, daß es eine scharfe Spitze bei der halben Bindungsenergie der Oberflächenatome ($E_D \approx 2 \text{ eV}$) aufweist /83/. Für die mittlere Geschwindigkeit der zerstäubten Neutralteilchen folgt daraus:

$$u_{Al} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{16 E_D}{3\pi m}} = 4,3 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1} \quad (\text{Gl. 5.4.})$$

Der Al-Fluß von der Magnetronoberfläche kann nach /7/ abgeschätzt werden. Für Cu ergibt sich experimentell bei der Magnetronleistung $P = 100 \text{ W}$ in der Entfernung $s = 2,5 \text{ cm}$ ein Schichtwachstum von $\dot{d} \approx 2,3 \text{ } \mu\text{m h}^{-1}$, dies entspricht einem Teilchenfluß von $\Gamma_{Cu} = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Die relative Sputterrate von Al zu Cu beträgt $\Gamma_{Al}/\Gamma_{Cu} = 0,73$ /115/. Der Al-Fluß beträgt demnach:

$$\Gamma_{Al} \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Gl. 5.5.})$$

Tab. 5.1 zeigt, daß für Verdampfung und Zerstäubung wesentliche Unterschiede im Teilchenfluß des freigesetzten Al (Γ_{Al}), der Teilchengeschwindigkeit (u_{Al}) und damit in der mittleren Energie (E_D) der Energieverteilung bestehen.

Verdampfungszelle ($T = 1190 \text{ }^\circ\text{C}$)	$\Gamma_{Al} = 2,54 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$	$E_D \approx 0,20 \text{ eV}$	$u_{Al} \approx 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$
Magnetron ($P = 100 \text{ W}$)	$\Gamma_{Al} \approx 2,00 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$	$E_D \approx 2 \text{ eV}$	$u_{Al} \approx 4,3 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$

Tab. 5.1: Neutralteilchenverhalten für Verdampfung und Zerstäuben

Teilchenbewegung

Hinsichtlich der Modellierung wurden folgende Annahmen für die Bewegung der Aluminiumteilchen getroffen:

- Verdampfte Teilchen von der Schmelzenoberfläche in das Plasma

$$u_{Al} = u(x, y, z) \quad (\text{Gl. 5.6.})$$

Die aus dem Tiegel verdampften Al-Teilchen bewegen sich radialsymmetrisch aus der Schmelze. Änderungen der Flugbahn durch Kollision mit anderen Teilchen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Die Dichteverteilung des neutralen, verdampften Al am Rand des zylinderförmigen Plasmas entspricht einer Cosinusverteilung.

- Neutralteilchen im Plasma $u_{Al} = u(x)$ (Gl. 5.7.)

Im Plasma bewegen sich alle Neutralteilchen in paralleler Richtung durch das Plasma.

- Ionenbewegung im Plasma $u_{Al+} = u(z) = 0,3 c_s$ (Gl. 5.8.)

In der Plasmaregion können die Al-Neutralteilchen durch Elektronenstoß ionisiert werden. Die entstehenden Ionen werden durch das Magnetfeld eingeschlossen. Vor dem Substrat, das auf Floatingpotential des Plasmas liegt, bildet sich eine Potentialrandschicht und eine Vorschicht aus. In der Vorschicht werden Ionen aus dem Plasma in Richtung des Festkörpers beschleunigt, bis sie die Schallgeschwindigkeit c_s erreichen (vgl. Kap. 2.1.5). Der Beschleunigungsvorgang in Richtung des Substrats wird durch den Faktor 0,3 berücksichtigt /116/.

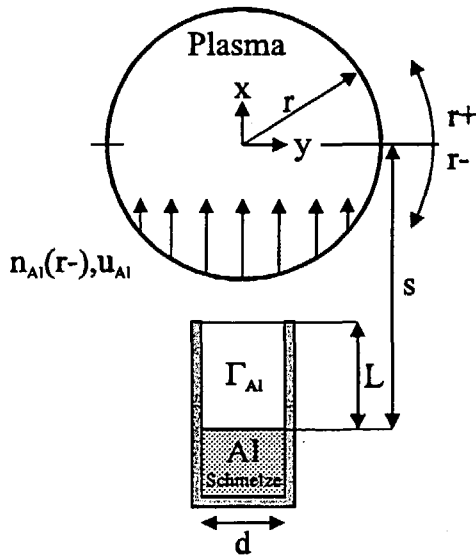
5.2 Dichteverteilung

Die Berechnung der lokalen Ionisation bzw. der Elektronenstoßanregung und des Verlustes von neutralem und ionisiertem Material durch Transport aus einem würfelförmigen Kontrollvolumen wurde nach der Methode der finiten Differenzen in 2-D Geometrie unter Berücksichtigung der gemessenen Elektronendichte und Elektronentemperaturverteilung durchgeführt.

5.2.1 Aluminiumverdampfung

Mit dem Fluß der neutralen Al-Atome aus dem Verdampfungstiegel Γ_{Al} , der thermischen Geschwindigkeit u_{Al} und den geometrischen Abmessungen kann die Al-Dichte am unteren Plasmarand $n_{Al}(r-)$ bestimmt werden. Die Notationen sind Abb. 5.1 zu entnehmen.

$$n_{Al}(r-) = \frac{\Gamma_{Al}}{u_{Al} \pi \left(\frac{d}{L} \left(s + x - \frac{L}{2} \right) \right)^2} \quad (\text{Gl. 5.9.})$$



x, y	Plasmakoordinaten
r	Plasmaradius
d	Tiegellinnendurchmesser
L	Entfernung der Schmelze von der Tiegelloberkante
s	Entfernung der Schmelze vom Plasmazentrum
Γ_{Al}	Aluminiumfluß
u_{Al}	thermische Geschwindigkeit
$n_{Al}(r-)$	Aluminiumdichte am unteren Plasmarand
	$n_{Al}(r-) = n_{Al}(x, -\sqrt{r^2 - x^2})$

Abb. 5.1: Teilchenfluß aus der Verdampfungszelle

Neutraltelchendichte innerhalb des Plasmas

Für ein würfelförmiges Volumenelement ($dV = dx dy dz$ mit $dx = dy = dz$) im Plasma ist hinsichtlich des Flusses von neutralen Aluminiumteilchen zu berücksichtigen:

- Al-Fluß innerhalb des Volumenelementes: Mit der Geschwindigkeit $u_{Al} = u(x)$ durchquert ein neutrales Al-Teilchen in der Zeit $t = \tau_{Al}$ das Volumenelement dV mit der Kantenlänge dx
- Ionisation durch Elektronenstoß: Während der Verweildauer τ_{Al} im Kontrollvolumen dV wird ein Teil des Al-Stroms, aufgrund der dort herrschenden Elektronendichte und des elektronentemperaturabhängigen Ionisationsratenkoeffizienten S^+ durch Elektronenstoß, ionisiert.

Damit kann die Änderung der Aluminiumdichte zwischen den Plasmapositionen x und $x+dx$ beschrieben werden.

$$n_{Al}(x+dx, y) = n_{Al}(x, y) - \tau_{Al} n_{Al}(x, y) n_e(x, y) S^+ \quad (\text{Gl. 5.10.})$$

bzw.
$$\frac{n_{Al}(x+dx, y) - n_{Al}(x, y)}{n_{Al}(x, y)} = -\frac{dx}{u_{Al}} n_e(x, y) S^+ \quad (\text{Gl. 5.11.})$$

Die radiale Elektronendichteverteilung ist aus Sondenmessungen bekannt und wird rotationssymmetrisch angenommen. Abb. 5.2 zeigt die gemessene, radiale Elektronendichteverteilung für ein He-Plasma in 2-D Netzdarstellung (vgl Abb. 4.10).

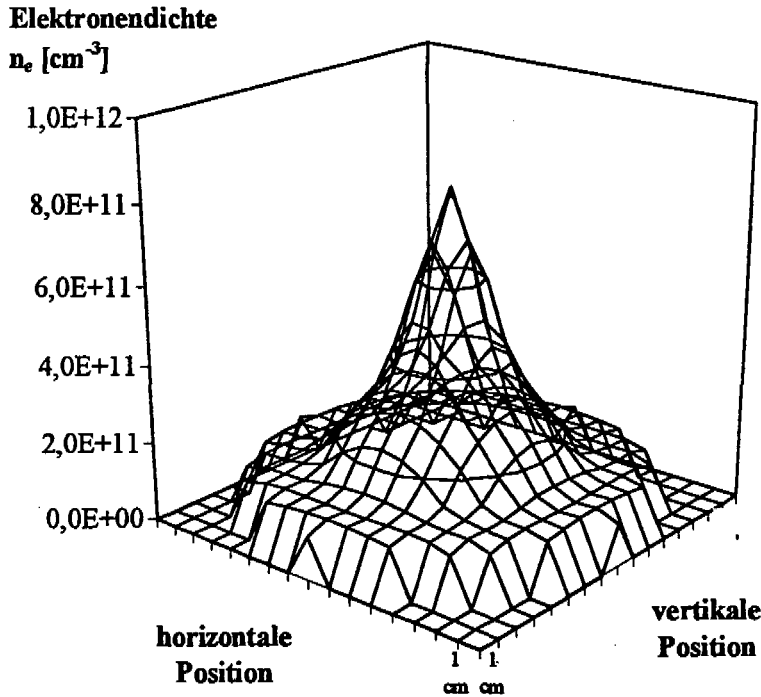


Abb. 5.2: Elektronendichteverteilung (He-Plasma) in 2-D Netzdarstellung

Die Elektronentemperatur ist im gesamten Plasmaquerschnitt konstant ($kT_e = 10 \text{ eV}$). Damit ist der Ionisationsratenkoeffizient S^+ , berechnet nach /117/, ortsunabhängig. Die zu berechnende Al-Dichte $n_{Al}(x,y)$ ergibt sich aus der Integration der Elektronendichte, die durch Summenbildung substituiert wird:

$$\frac{n_{Al}(x,y)}{n_{Al}(r-)} = \exp\left(\frac{-S^+}{u_{Al}} \int n_e(x,y) dx\right) \quad (\text{Gl. 5.12.})$$

n_{Al} : Neutralteilchendichte	$S^+ = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$: Ionisationsratenkoeffizient
$n_{Al}(r-)$: Al-Dichte am Plasmarand	$u_{Al} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$: thermische Geschwindigkeit
n_e : Elektronendichte	

In Abb. 5.3 ist die für die Verdampfungstemperatur $T = 1190 \text{ °C}$ berechnete Verteilung des neutralen Al dargestellt. Die Al-Neutralteilchendichte zeigt vom Einstromungsort aus eine stetige Abnahme aufgrund der Elektronenstoßionisation der Neutralteilchen.

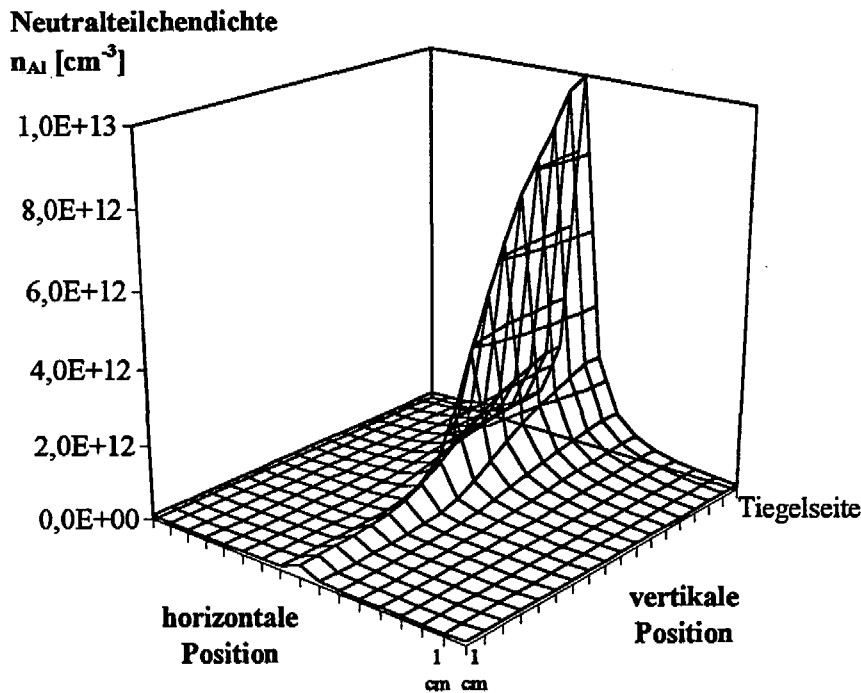


Abb. 5.3: Verdampfung: Berechnete Dichteverteilung des neutralen Al

Aus dem Verhältnis von durchquerendem, d.h. nicht ionisiertem Al zu eintretendem Al ergibt sich, daß nur 9 % des neutralen Al das Plasma durchquert ohne ionisiert zu werden.

$$\frac{\Gamma_{\text{Al}}(r+)}{\Gamma_{\text{Al}}(r-)} = \frac{9}{100} \quad (\text{Gl. 5.13.})$$

Vergleich mit experimentellen Messungen

Zur Berechnung der Photonenemission des angeregten Al I, die für den Vergleich der Modellierung mit experimentellen OES-Messungen benötigt wird, müssen die lokalen Anregungsprozesse durch inelastische Elektronenstöße berücksichtigt werden. Für die Anregung und die Messung mit dem optischen System (vgl. Kap. 2.3) gilt:

$$\varepsilon(x, y) = \frac{h\nu}{4\pi} S^* n_e(x, y) n_{\text{Al}}(x, y) \quad (\text{Gl. 5.14.})$$

$$\text{und} \quad \frac{I_G(x)}{G(\lambda) A \Omega} = \frac{\int_{-\sqrt{r^2-x^2}}^{+\sqrt{r^2-x^2}} \varepsilon \, dy}{\int_{-\sqrt{r^2-x^2}}^{+\sqrt{r^2-x^2}} dy} = \frac{2 S^*}{4\pi\lambda} \int_0^{\sqrt{r^2-x^2}} n_e n_{\text{Al}} \, dy \quad (\text{Gl. 5.15.})$$

n_{Al} : Neutralteilchendichte
 n_e : Elektronendichte
 $G(\lambda)$: Übertragungsfunktion
 A : Emissionsfläche

I_λ : Intensität
 ε : Emissionskoeffizient
 Ω : Raumwinkel
 S^* : Anregungsratenkoeffizient

Der Anregungsratenkoeffizient S^* wurde nach Mc Whirter et al. bestimmt /67, 118/.

$$S^* = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{g_z(p) f_{pq}}{E_{pq} \sqrt{kT_e}} \exp\left(\frac{-E_{pq}}{kT_e}\right)$$

(Gl. 5.16.)

$g_z(p)$: statistisches Gewicht des Zustands (p)
 f_{pq} : Schwingungskoeffizient
 $E_{pq} = E_p - E_q$: Energiedifferenz zwischen dem Zustands (p) und dem Zustands (q)

S^* : Anregungsratenkoeffizient
 kT_e : Elektronentemperatur

Für die Elektronentemperatur $kT_e = 10 \text{ eV}$ und den übergangsspezifischen Werten aus der Datensammlung von Wiese et al. /95/ ergibt sich für die Anregung von neutralem Al.

	Wellenlänge	Übergang	Anregungsratenkoeffizient
Al I	309,271 nm	$3s^23p - 3s^2(^1S)4s$	$1,34 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

In Abb. 5.4 sind zum Vergleich die berechnete und die gemessene Verteilung in vertikaler Richtung der Photonen des neutralen Al (309,27 nm), die in das spektrale System eintreten, dargestellt.

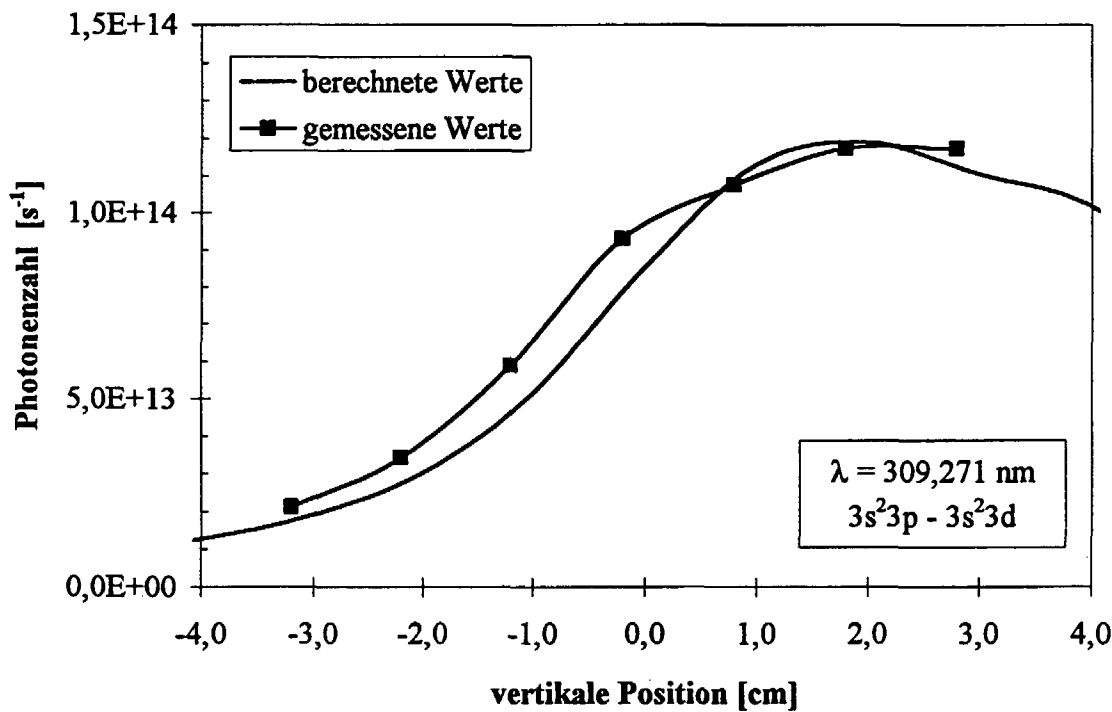


Abb. 5.4: Berechnete und experimentell ermittelte Photonenemission von angeregtem neutralem Al I (309,271 nm)

Die berechneten und gemessenen Werte zeigen hervorragende Übereinstimmung. Die geringen Unterschiede im Kurvenverlauf lassen sich auf die räumliche Auflösung der OES zurückführen (Dispersionsdurchmesser: $\varnothing \approx 19 \text{ mm}$).

Ionendichte

Mit der theoretisch bestimmten räumlichen Verteilung der Al-Neutraleilchen im Plasma kann auch die Verteilung der Al-Ionendichte berechnet werden. In dem betrachteten Kontrollvolumen werden Neutraleilchen durch Elektronenstoß ionisiert. Diese Ionen verlassen das Volumenelement dV nach der Verweildauer $t = \tau_{Al+}$. Im Vergleich hierzu ist Bildung von Ionen höherer Ionisationsstufen (Al^{2+} , Al^{3+} , ...) durch Elektronenstoßionisation wesentlich geringer und kann damit als Verlustterm vernachlässigt werden. Innerhalb des Plasmas kann von quasistationärem Verhalten ausgegangen werden. Es gilt also für die Änderung der Al^+ -Ionendichte:

$$\frac{dn}{dt} = n_{Al}(x, y) n_e(x, y) S^+ - \frac{n_{Al+}(x, y)}{\tau_{Al+}} = 0 \quad (\text{Gl. 5.17.})$$

Die Geschwindigkeit $u(z) = u_{Al+}$, mit der die Ionen in der Zeit τ_{Al+} das würfelförmige Kontrollvolumen ($dx = dy = dz$) verlassen, verhält sich proportional zur Geschwindigkeit $u(x) = u_{Al}$ mit der die Neutraleilchen in der Zeit τ_{Al} das Kontrollvolumen durchqueren:

$$u_{Al+} \tau_{Al+} = u_{Al} \tau_{Al} \quad (\text{Gl. 5.18.})$$

Für die Dichteverteilung von ionisiertem Al ergibt sich:

$$n_{Al+}(x, y) = \frac{u_{Al}}{u_{Al+}} (n_{Al}(x, y) - n_{Al}(x + dx, y)) \quad (\text{Gl. 5.19.})$$

$n_{Al}(x, y)$: Neutraleilchendichte	S^+	: Ionisationsratenkoeffizient
$n_{Al+}(x, y)$: Ionendichte	$u_{Al} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$	: thermische Geschwindigkeit
$n_e(x, y)$: Elektronendichte	$u_{Al+} = 0,3 \text{ cm s}^{-1}$	: Ionengeschwindigkeit
τ : Verweildauer		

Für die Verdampfungstemperatur $T = 1190 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich damit die in Abb. 5.5 dargestellte Dichteverteilung von ionisiertem Aluminium. Die räumliche Verteilung der Ionendichte ist eine Funktion der Dichteverteilung der Neutraleilchen und der lokalen Elektronendichte. Es bilden sich durch die Überlagerung dieser zwei Dichteverteilungen zwei Extremwerte aus.

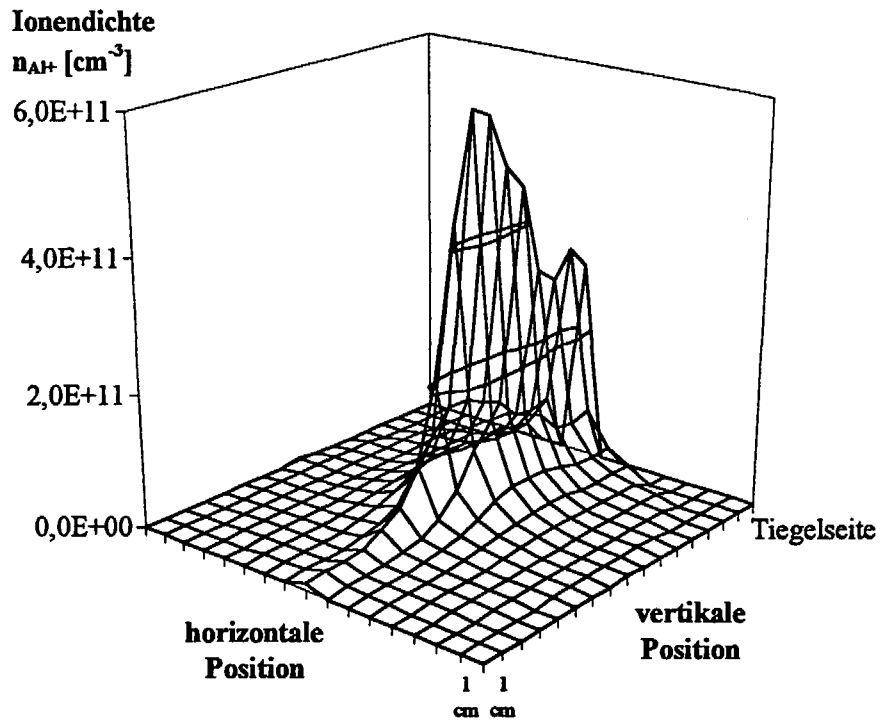


Abb. 5.5: Verdampfung: Berechnete Dichteverteilung des ionisierten Al^+

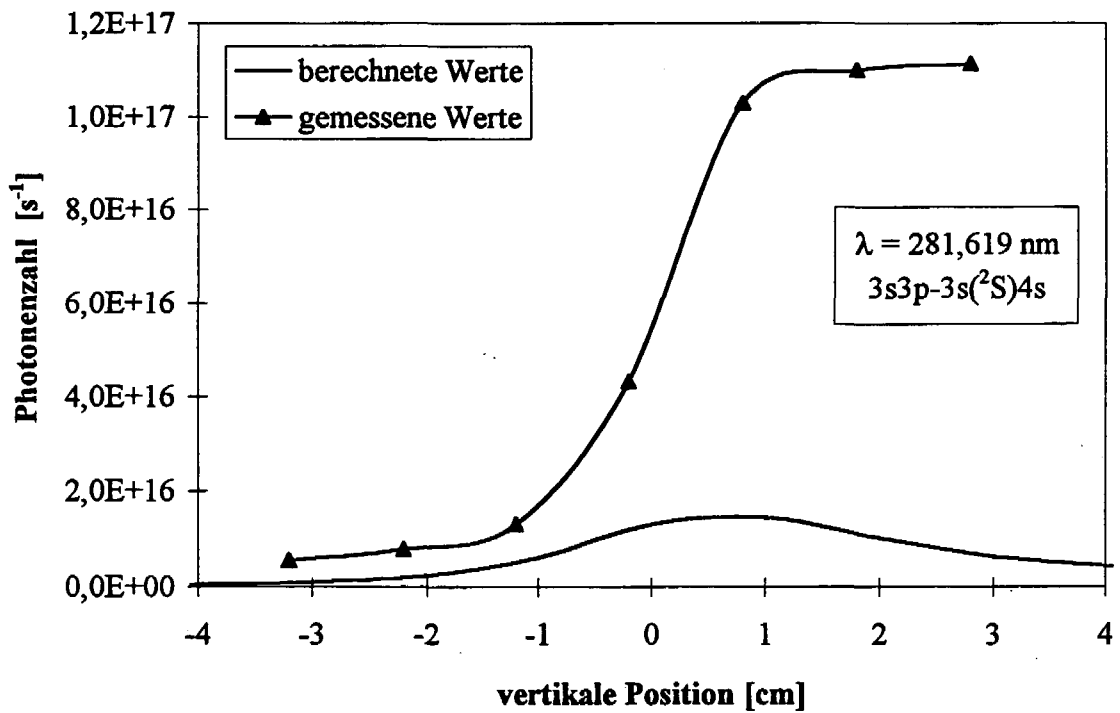


Abb. 5.6: Berechnete und gemessene Photonenemission von Al II (281,62 nm)

Vergleich mit experimentellen Messungen

Analog zu dem Verhalten der Neutralteilchen werden die Ionen angeregt und können spektroskopisch gemessen werden. Abb. 5.6 zeigt die berechnete und gemessene Linienemission für Al II (281,619 nm). Die emittierte Photonenzahl liegt, da es sich um einen intensiven Strahlungsübergang handelt, ca. 3 Größenordnungen über der Photonenzahl von Al I (309,271 nm). Die Kurven zeigen im Gegensatz zu den Kurven für die Al I-Emission keine Übereinstimmung. Dies liegt u.a. an der in diesem Wellenlängenbereich unzulänglich bekannten Übertragungsfunktion des optischen Meßaufbaus (vgl. Kap 3.2.2). Der Wert für $G(\lambda)$ mußte über einen großen Wellenlängenbereich ($\lambda = 45$ nm) extrapoliert werden.

5.2.2 Aluminiumzerstäubung

Analog zur Verdampfung wurden Modellierungsrechnungen für die Zerstäubung von Al durchgeführt. Wesentliche Unterschiede im Vergleich zu verdampftem Al bestehen in dem Teilchenfluß des freigesetzten Al (Γ_{Al}), der Geschwindigkeit (u_{Al}) und der mittleren Energie (E_D) der Energie-Verteilung (vgl. Tab. 5.1).

Für den Aluminiumfluß $\Gamma_{Al} = 2 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ von der Magnetronoberfläche in das Plasma ergibt sich aus den Rechnungen das in Abb. 5.7 dargestellte Dichteprofil für die Neutralteilchen. Bedingt durch die wesentlich höhere Geschwindigkeit der zerstäubten Teilchen ist es möglich, daß ein Teil der Al-Neutralteilchen das Plasma ohne Ionisation durchquert. Aus dem Verhältnis von durchquerendem zu eintretendem Aluminium ergibt sich, daß 50 % des neutralen Al das Plasma ohne Ionisation durchquert.

$$\frac{\Gamma_{Al}(r+)}{\Gamma_{Al}(r-)} = \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 5.20.})$$

Abb. 5.8 zeigt das berechnete Dichteprofil für ionisiertes Aluminium (Al^+). Ähnlich zu dem Ionendichteprofil für verdampftes Aluminium bilden sich aufgrund der Neutralteilchendichte- und der Elektronendichteverteilung zwei Extremwerte aus. Aufgrund der höheren Neutralteilchengeschwindigkeit ist das erste Maximum im Vergleich zur Verdampfung stark reduziert.

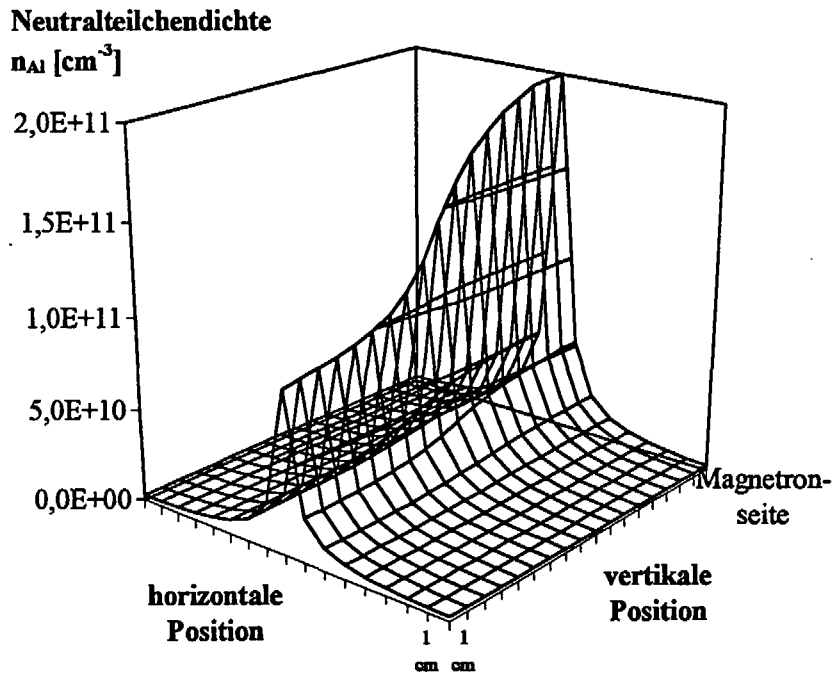


Abb. 5.7: Zerstäubung: Berechnete Dichteverteilung des neutralen Aluminiums (Al)

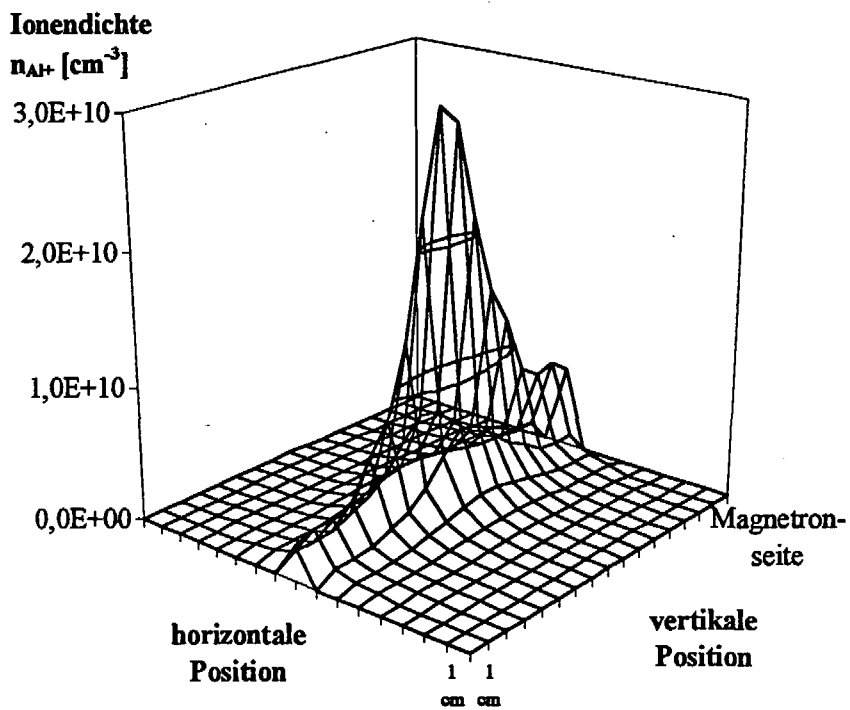


Abb. 5.8: Zerstäubung: Berechnete Dichteverteilung des ionisierten Aluminiums (Al^+)

Insgesamt ergibt sich im Vergleich zur Verdampfung, aus der um fast zwei Größenordnungen niedrigeren Neutralteilchendichte, eine um den Faktor 20 niedrigere Ionendichte. Da im wesentlichen nur die Ionen zur Schichtbildung beitragen, ergibt sich damit eine um denselben Faktor verringerte Abscheiderate.

5.3 Aluminiumtransport im Plasma

Verdampfung

Nach den Modellrechnungen für die Verdampfung von Al in ein Heliumplasma wird der überwiegende Teil der einströmenden Neutralteilchen ionisiert. Der restliche, nicht ionisierte Anteil kann das Plasma durchqueren. Die ionisierten Teilchen bewegen sich aus den Kontrollvolumina durch die Fläche dA mit der Geschwindigkeit $u(z) = u_{Al+}$, aufgrund des Potentialgefälles in der durch das Substrat bedingten Vorschicht. Für den Teilchenfluß von Al^+ (Γ_{Al+}) im Plasma ergibt sich:

$$\Gamma_{Al+}(\text{Plasma}) = u_{Al+} \int n_{Al+} dA \quad (\text{Gl. 5.21.})$$

Die Al-Ionen werden auf ihrem Weg durch das Plasma zu der Substratebene, u.a. durch Gyration im Magnetfeld, Diffusion im Plasma und Stoßprozesse, vermischt, so daß in der Substratebene die Al-Ionendichteverteilung der Form des rotationssymmetrischen Plasmas folgt.

Verdampfung: Homogenes Magnetfeld

Die lokale Verteilung des Ionenflusses verhält sich für ein durch ein homogenes Magnetfeld eingeschnürtes Plasma analog zur Elektronendichteverteilung (vgl. Abb. 4.10). Damit kann aus der Differentialgleichung (Gl. 5.22) die lokale Verteilung des Ionenflusses $\Gamma_{Al+}(x,y)$ in der Substratebene A_{Plasma} bestimmt werden.

$$\frac{1}{A_{\text{Plasma}}} \iint_{\text{Plasma}} \Gamma_{Al+}(x,y) dx dy = \Gamma_{Al+}(\text{Plasma}) \quad (\text{Gl. 5.22.})$$

Γ_{Al+}	: Ionenfluß	dA	: Austrittsfläche aus dem Kontrollvolumen
n_{Al+}	: Ionendichte	A_{Plasma}	: Plasmafläche in der Substratebene
u_{Al+}	: Ionengeschwindigkeit	A_{Substrat}	: Substratoberfläche

Ist die lokale Verteilung des Ionenflusses durch die Substratebene im Plasma bekannt, kann auch der schichtbildende Anteil auf das Substrat berechnet werden:

$$\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat}) = \frac{1}{A_{\text{Substrat}}} \iint_{\text{Substrat}} \Gamma_{\text{Al}^+}(x, y) \, dx dy \quad (\text{Gl. 5.23.})$$

Die Berechnungen des flächenbezogenen mittleren Ionenflusses auf das Substrat (die Substratfläche, über die gemittelt wurde, beträgt $A = 2,5 * 2,5 \text{ cm}^2$), des flächenbezogenen maximalen Ionenflusses in der Substratmitte und des flächenbezogenen minimalen Ionenflusses an den Substratecken ergeben:

$$\left. \frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{dA} \right|_{\text{mittel}} = 3,5 * 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 5.24.})$$

$$\left. \frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{dA} \right|_{\text{max}} = 4,4 * 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 5.25.})$$

$$\left. \frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{dA} \right|_{\text{min}} = 3,1 * 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 5.26.})$$

Aus dem Ionenfluß auf das Substrat ergibt sich für das Aufwachsen der Al-Schicht:

$$\dot{d} = \frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{M}{N_A \rho} \frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{A_{\text{Substrat}}} \quad (\text{Gl. 5.27.})$$

$M = 27 \text{ g mol}^{-1}$: molare Al-Masse $\rho = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$: Al-Dichte
 $N_A = 6,0 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Avogadro-Zahl $A = 6,25 \text{ cm}^2$: Substratoberfläche
 $\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})$: Ionenfluß auf das Substrat $\dot{d}$: Schichtwachstum

Für das Aufwachsen von Al auf das $(2,5 \text{ cm} * 2,5 \text{ cm})$ große Substrat wurden folgende Wachstumsraten berechnet:

mittlere Wachstumsrate:	$\dot{d}_{\text{mittel}}$	$5,75 \text{ nm s}^{-1}$
Wachstumsrate im Substratzentrum:	$\dot{d}_{\text{max}}$	$7,22 \text{ nm s}^{-1}$
Wachstumsrate an den Substratecken:	$\dot{d}_{\text{min}}$	$5,16 \text{ nm s}^{-1}$

Tab. 5.2: Schichtwachstum für verdampftes Al ($T_{\text{Tiegel}} = 1190^\circ\text{C}$) in ein Plasma unter magnetischem Einschluß durch ein homogenes Magnetfeld

Tab. 5.2 zeigt, daß in einem durch ein homogenes Feld eingeschlossenen Plasma sich starke Unterschiede in der lateralen Schichtdickenverteilung ausbilden. Die Ursache liegt in den radialen Gradienten der Plasmadichte in der Substratebene.

Verdampfung: Cusp-Konfiguration

Wird das Plasma mit einer Cusp-Konfiguration betrieben, stellt sich in der Substratebene über einen weiten Bereich ein homogener Dichteverlauf ein. Für die Berechnungen wurde ein Verlauf der Al-Ionendichte nach Abb. 5.9 angenommen. Die Plasmadichte ist über einen weiten Bereich ($d = 2r_1$) homogen und fällt an den Rändern linear ab. Vor dem Substrat beträgt die Al-Ionendichte $n_{Al+} = 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

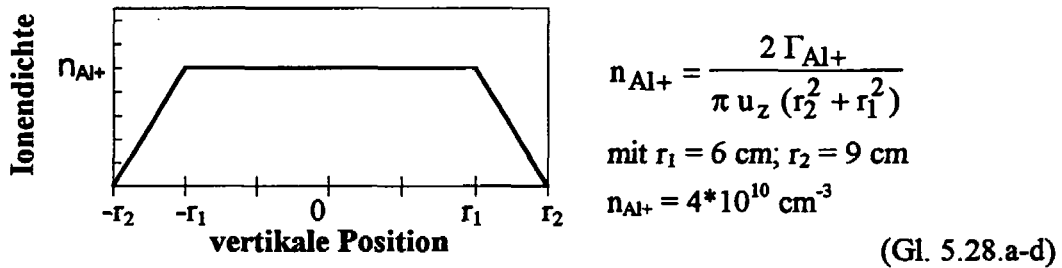


Abb. 5.9: Angenommener Dichteverlauf

Unter der Annahme, daß sich das Plasma in Cusp-Konfiguration nach Abb. 5.9 verhält, ergibt sich der flächenbezogene, homogene Ionenfluß auf das Substrat zu:

$$\frac{\Gamma_{Al+}(\text{Substrat})}{A_{\text{Substrat}}} = \frac{2 \Gamma_{Al+}}{\pi (r_2^2 + r_1^2)} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 5.29.})$$

Aus dem Ionenfluß auf das Substrat ergibt sich die über das ganze Substrat homogene Schichtwachstumsrate

$$\dot{d} = 1,9 \text{ nm s}^{-1}$$

Zerstäubung: homogenes Feld

Werden die gleichen Rechnungen für den Ionenfluß auf das Substrat für zerstäubtes Al durchgeführt, ergeben sich die in Tab. 5.3 gezeigten Werte.

mittlere Wachstumsrate:	$\dot{d}_{\text{mittel}}$	0,25 nm s ⁻¹
Wachstumsrate im Substratzentrum:	$\dot{d}_{\text{max}}$	0,31 nm s ⁻¹
Wachstumsrate an den Substratecken:	$\dot{d}_{\text{min}}$	0,22 nm s ⁻¹

Tab. 5.3: Schichtwachstum für zerstäubtes Al in ein Plasma unter magnetischem Einschluß durch ein homogenes Magnetfeld

Zerstäubung: Cusp-Konfiguration

Unter der Annahme, daß sich das Plasma in Cusp-Konfiguration nach Abb. 5.9 verhält, ist der flächenbezogene, homogene Ionenfluß auf das Substrat:

$$\frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{A_{\text{Substrat}}} = \frac{2 \Gamma_{\text{Al}^+}}{\pi (r_2^2 + r_1^2)} = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \quad (\text{Gl. 5.30.})$$

Aus dem Ionenfluß auf das Substrat ergibt sich für zerstäubtes Al die homogene Schichtwachstumsrate

$$\dot{d} = 0,08 \text{ nm s}^{-1}$$

Vergleich Verdampfung-Zerstäubung

Aus den Schichtwachstumsraten ergeben sich in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für Cusp-Konfiguration die in Tab. 5.2 dargestellten theoretischen Schichtdicken:

	$\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})$	$\frac{\Gamma_{\text{Al}^+}(\text{Substrat})}{A_{\text{Substrat}}}$	Versuchsdauer $t = 90 \text{ min}$
Verdampfung	$7,2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$10 \text{ }\mu\text{m}$
Zerstäubung	$3,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$0,45 \text{ }\mu\text{m}$

Tab. 5.4: Al-Teilchenflüsse und Schichtwachstum im Falle der Cusp-Konfiguration

Die Modellierung eines He-Plasmas zur Abscheidung von Al-Schichten zeigt, daß für Verdampfung aus einer Verdampfungszelle die Schichtwachstumsrate um den Faktor 23 höher ist, als für Al-Zerstäubung mit einem HF-Magnetron. Die Berechnung der theoretischen Schichtdicke für die Versuchsdauer von 90 min ergibt bei dem Einsatz des Magnetrons eine Schichtstärke von 450 nm. Experimentell wurde in dieser Zeit eine Al-Schicht von 400 nm abgeschieden. Dies zeigt, daß theoretische und experimentelle Werte, trotz der in dem Modell angenommenen Vereinfachungen, gut übereinstimmen.

6. Diskussion

6.1 Prozeßverständnis

In der Plasmaanlage PETRA können stationäre Niederdruckbogenentladungen aus einer LaB_6 -Hohlkathode mit Entladungsspannungen von $I_D \leq 100 \text{ A}$ erzeugt werden. Quantitative Ergebnisse liegen über die lokalen Plasmaparameterverteilungen der Ionendichte und Elektronentemperatur aufgrund elektrischer Sondenmessungen, über die Zusammensetzung der Hintergrundgase während der ablaufenden Beschichtung (Massenspektrometrie) und über die Dichteverteilung einzelner spektroskopisch meßbarer Spezies, deren Anregungsquerschnitte bekannt sind, vor. Der Unterschied zwischen Argon- und Helium-Entladungen wurde zunächst mit der elektrischen Doppelsonde untersucht. Dabei wurden unter magnetischem Einschluß Plasmadichten von $n_i \leq 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und Ionisationsgrade von $\alpha \leq 11\%$ gemessen. Typische Elektronentemperaturen ergeben sich für Ar zu $kT_e \approx 8 \text{ eV}$ und für He und H_2 zu $kT_e \approx 10 \text{ eV}$. Aus diesen Sondenmessungen ergibt sich, daß das Plasma in der Anlage PETRA in den Gültigkeitsbereich des Koronagleichgewichts fällt. Die Temperatur der Plasmaionen konnte anhand spektroskopischer Messungen abgeschätzt werden und liegt bei $kT_i \approx 0,8 \text{ eV}$.

Während der Deposition von amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H) wurden Doppelsondenmessungen entlang der radialen Plasmaausdehnung durchgeführt. Es konnte kein signifikanter Einfluß auf Ionendichte und Elektronentemperatur durch die Einleitung der schichtbildenden Spezies festgestellt werden. Die Ionendichte im Plasma und Messungen der Schichtdicke zeigen, daß sich die radiale Verteilung des Ionenflusses in der Wachstumsrate der Schicht widerspiegelt. Weist der Ionenfluß einen radialen Gradienten auf, zeigt sich auch in der deponierten Schicht ein Schichtdickengradient; für eine homogene Verteilung der Ionendichte n_i und Elektronentemperatur kT_e im Plasma vor dem Substrat (Cusp-Konfiguration) ist auch die Schichtdickenverteilung über das Substrat homogen.

Die Neutralgasanalyse mittels Massenspektrometrie zeigte, daß die in das Plasma zugegebenen Kohlenwasserstoffgase CH_4 und C_2H_2 fast vollständig durch Elektronenstoßionisation dissoziiert werden (CH_4 : 94,7 % und C_2H_2 : 96 %). Der durch die Dissoziation freigesetzte Wasserstoff bildet einen wesentlichen Bestandteil des Hintergrundgases in der Kammer. Für die Dissoziation der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgase sind verschiedene inelastische Plasmaprozesse relevant.

Im Fall der Zugabe von CH_4 wird bei niedriger Elektronenenergie hauptsächlich CH_3^+ und H gebildet /119/. Für die Bildung von CH_3^+ -Ionen und neutralem CH_3 ergeben sich mit den Stoßquerschnitten (cross-section) nach Langer Ratenkoeffizienten von $S_{\text{CH}_3^+} \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $S_{\text{CH}_3} \approx 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich hierzu ist die direkte Elektronenstoßionisation unter Bildung von CH_4^+ wesentlich geringer. Für die Ionisation von CH_4 wurde ein Ionisationsratenkoeffizient von $S_{\text{CH}_4^+}^+ \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bestimmt /120, 121/. Die fortgesetzte Dissoziation durch Elektronenstoß führt zu der weiteren Freisetzung von H , so daß im Mittel 1,3 mol H_2 je mol CH_4 freigesetzt werden. Im Falle von C_2H_2 ist direkte Elektronenstoßionisation der dominierende Prozeß. Für die Bildung von C_2H_2^+ wurde ein Ratenkoeffizient von $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt /122/. Der niedrige H_2 -Partialdruck weist daraufhin, daß im Vergleich zu CH_4 die elektronenstoßinduzierte Dissoziation von geringer Bedeutung ist. Je mol C_2H_2 werden nur 0,07 mol H_2 freigesetzt.

Die Sonden- und MS-Messungen wurden durch spektroskopische Untersuchungen ergänzt. Die Anwendbarkeit der OES unterliegt der prinzipiellen Beschränkung, daß nur Spezies, die im Bereich von 280 nm bis 750 nm emittieren, detektierbar sind. Es können daher einige Radikale, die einen wesentlichen Einfluß auf die a-C:H-Schichtbildung ausüben, nicht erfaßt werden (z.B. CH_3^+ , C_2H_2^+). Experimentell wurden die räumlichen Verteilungen in axialer und radialer Richtung von Wasserstoff- und Kohlenwasserstofflinien und Banden (H , C II und CH) ermittelt. Es zeigt sich, daß die zugegebenen Kohlenwasserstoffgase weitgehend dissoziiert werden und somit H freisetzen. Die Konzentration der dissoziierten kohlenstoffhaltigen Produkte (C II und CH) ist streng auf die Region des Reaktivgaseinlasses beschränkt.

Für neutralen H ist die axiale Konzentration nicht direkt durch die lokale Freisetzung durch Dissoziation bestimmt, sondern durch die in der gesamten Kammer vorliegende H -Verteilung. Ein großer Anteil des freigesetzten H rekombiniert an den Kammerwänden zu molekularem H_2 und zirkuliert solange in der Kammer, bis er abgepumpt wird. Ein geringer Anteil gelangt wieder in das Plasma und kann dort durch Elektronenstoß zu H zersetzt werden. Ein Teil des atomaren H^+ im Plasma gelangt zum Substrat. Dort kann er entweder rekombinieren oder in geringem Maße mit in die wachsende Schicht eingebaut werden. Die radialen und axialen OES-Messungen des freigesetzten H sind konsistent mit den Ergebnissen aus den massenspektrometrischen Messungen. Das gemessene Verhältnis des freigesetzten H aus CH_4 zu freigesetztem H aus C_2H_2 ist für beide Methoden gleich. Bei der Verwendung von CH_4 wird im Vergleich zu C_2H_2 der siebzehnfache H -Anteil durch Dissoziation freigesetzt.

Die Verteilungen der metallischen Spezies (Al) im Plasma wurden aufgrund der absoluten Kalibrierung der Photoneneffizienz des spektralen Systems quantitativ erfaßt. Die Ergebnisse eines analytischen Modells zur Berechnung der lokalen Dichte von zerstäubten und verdampften Metallteilchen (neutrale Al-Atome und im Plasma durch Elektronenstoß ionisierte Al-Ionen) und die experimentell bestimmten Werte zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die theoretischen Betrachtungen der plasmaseitigen Prozesse beinhalten die Al-Ionisation und den Ionentransport. Damit wurden für die Erstellung eines Depositionsmodells die Flüsse der schichtbildenden Plasmabestandteile auf das Substrat abgeleitet. Der Neutralteilchenfluß aus der Verdampfungszelle liegt bei $T_{Al} = 1190\text{ °C}$ etwa eine Größenordnung über dem zerstäubten Fluß von der Targetoberfläche des Magnetrons in das Plasma ($\Gamma_{Al}(\text{Verdampfung}) / \Gamma_{Al}(\text{Zerstäubung}) \approx 10$). Ferner zeigt sich, daß verdampftes Al mit hoher Effizienz innerhalb des Plasmas ionisiert wird, wogegen Anteile des zerstäubten Al, aufgrund der hohen Teilchengeschwindigkeit, das Plasma durchqueren können, ohne ionisiert zu werden. Für verdampftes Al ergibt sich ein Ionisationsgrad von $\alpha \approx 91\%$; von dem zerstäubten und in das Plasma gelangten Al durchquert etwa die Hälfte der Teilchen das Plasma ohne ionisiert zu werden (Ionisationsgrad $\alpha \approx 50\%$). Da nur elektrisch geladene Ionen durch das Magnetfeld zum Substrat geleitet werden können, ist der Teilchenfluß auf das Substrat bei Einsatz der Zerstäubungsquelle wesentlich geringer, als im Fall der Verdampfung. Insgesamt ergibt sich für die Verdampfung im Vergleich zum Sputtern ein etwa zwanzigfach höherer Ionenfluß auf das Substrat und damit auch eine zwanzigfache Schichtwachstumsrate.

6.2 Schichteigenschaften

Bei der Abscheidung von a-C:H-Schichten übt der Wärmefluß aus dem Plasma auf das Substrat und die damit verbundene Temperaturerhöhung einen wesentlichen Einfluß auf die entstehende Schichtstruktur aus [123, 124]. Für die Abscheidung von stabilen, amorphen a-C:H-Schichten muß die Substrattemperatur geringer als $T = 250\text{ °C}$ sein. Bei höheren Temperaturen sind die C-Ablagerungen instabil und der Erosionsprozeß der Schicht durch den freigesetzten H ist größer als die Depositionsrate aus dem Plasma. Für Substrattemperaturen im Bereich von $T = 500 - 700\text{ °C}$ reduziert sich die Schichterosion im Vergleich zur Abscheidung. Die auf die Schicht auftreffenden H-Atome induzieren neben der chemischen Erosion gleichzeitig die Dehydrogenisierung und damit die Stabilisierung der adsorbierten Kohlenwasserstoffe.

Durch die H-Abstraktion mit H-Atomen wird der C-Anteil auf der Schicht gesteigert und sp^3 -Bindungszustände werden abgebaut /103/. Die bei diesen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten sind von graphitischer Struktur (hauptsächlich sp^2 -gebunden) mit geringer Adhäsion zum Substrat. Um durch Zugabe von Kohlenwasserstoffgasen in das Plasma a-C:H-Schichten zu deponieren, mußte die Substrattemperatur unterhalb von $T = 250\text{ °C}$ gehalten werden. Dies konnte nur für geringe Entladungsströme ($I_D < 20\text{ A}$) und somit geringe Entladungsleistungen erreicht werden, da der verwendete Substrathalter kein Kühlsystem besitzt.

Schichten mit sehr glatter Oberflächenstruktur, die durch die Zugabe von CH_4 in das Plasma abgeschieden werden, können ebenfalls durch die gleichzeitige Zugabe von H_2 zu C_2H_2 erreicht werden. Ohne H_2 -Zugabe führt die Verwendung von C_2H_2 zu rauen, aber harten a-C:H-Schichten. Aufgrund hoher Eigenspannungen in der wachsenden Schicht kommt es zu mikroskopischen Abplatzungen während des Wachstumsprozesses. Ist der H-Partialdruck ausreichend, kann die Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt werden, wodurch H-reiche Filme aufwachsen. Wird der H-Partialdruck in der Kammer weiter gesteigert, wird auf der Substratoberfläche eine glatte, wasserstoffhaltige Schicht mit polymerartiger Struktur abgeschieden /125, 126/. Bei der Verwendung von CH_4 bildet sich der H_2 -Partialdruck durch Dissoziation (H) und Rekombination an den Kammerwänden (H_2). Die Zugabe von H_2 während der Beschichtung mit C_2H_2 erhöht den sonst relativ niedrigen H_2 -Partialdruck in der Kammer, analog zu der Verwendung von CH_4 .

Zur plasmagestützten Abscheidung von dichten und hoch vernetzten Schichten mit diamantähnlichen Strukturen (DLC) sind Ionenenergien von $E_i \approx 100 - 400\text{ eV}$ notwendig /33/. Bei Ionenenergien $E_i \geq 100\text{ eV}$ können harte a-C:H-Schichten, unabhängig von den zur Abscheidung verwendeten Reaktivgasen (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6), abgeschieden werden /127, 128/. Aus der Beschleunigung der Ionen durch das Potentialgefälle in der Vorschicht und der Potentialrandschicht vor dem Substrat folgt die Energie der schichtbildenden Ionen /48, 49/. In der Plasmaanlage PETRA kann mit dem Bohm-Kriterium die Energie der schichtbildenden Ionen ($E_i \approx 4\text{ kT}_e = 40\text{ eV}$) abgeschätzt werden (vgl. Kap 2.1.5). Das momentan in der Anlage durchgeführte Konzept des „self-biasing“ des elektrisch isolierten Substrates ist zur optimierten Abscheidung von Schichten mit diamantähnlicher Struktur nicht ausreichend. Durch das Anlegen einer geeigneten „Bias-Spannung“ ist es möglich, die Ionen auf das Substrat zu beschleunigen und DLC-Schichten abzuscheiden.

Diese Schichten sind elektrisch isolierend, daher ist ein DC-Bias nicht erfolgversprechend. Die technische Vorrichtung durch ein HF-Bias das Substrat vorzuspannen, ohne Nebenentladungen auf das Substrat zu zünden, befindet sich erst in der Erprobungsphase.

Zur Verbesserung der Haftung der a-C:H-Schichten auf den Substraten wurden Al-Zwischenschichten, die einen gradierten Übergang zur Deckschicht aufweisen, durch Kombination von PVD- (Sputtern bzw. Verdampfung) und CVD-Prozessen (Einlaß von den Reaktivgasen CH_4 bzw. C_2H_2) abgeschieden. Diese gradierten Al-C-Schichten weisen noch keinen vollständig stetigen Übergang von der Al-Zwischenschicht zu der C-Deckschicht auf, wie die SIMS- und TEM-Messungen zeigen. Dies ist jedoch ausschließlich auf die noch nicht optimierte Prozeßführung zurückzuführen und kann durch technische Maßnahmen verbessert werden, z.B. kontrollierte Regelung der Temperatur des Al während der Verdampfung. Der Vergleich mit den reinen Kohlenstoffschichten zeigt, daß bei dem vorliegenden (nicht optimierten) Schichtsystem eine wesentliche Steigerung der Schichthärte und eine deutlich höhere Schichtstärke erzielt wurde. Es wurden Schichtdicken von 100 - 800 nm Al und 1 - 3 μm starke a-C:H-Schichten abgeschieden.

Die Steigerung der Schichtdicke von stabilen, homogenen Deckschichten wird durch die Gradierung des Übergangs von der Zwischenschicht erreicht. Durch den „fließenden“ Übergang von der metallischen zur keramischen Komponente wird im Vergleich zur „Sandwich-Struktur“, bei der die Schichten ohne Gradierung nacheinander abgeschieden werden, die effektive Fläche des Interfaces von Zwischenschicht und Deckschicht vergrößert. Spannungen zwischen den Komponenten werden durch die Vermeidung eines abrupten Übergangs besser verteilt und damit die Schichthaftung gesteigert. Die verbesserten Hafteigenschaften für das in dieser Arbeit untersuchte Al-C-Schichtsystem können auch auf andere Metall-Keramik-Schichtsysteme übertragen werden. Insbesondere kann die Haftung von Keramikschichten mit kovalenter Bindung auf metallischen Substraten durch gradierte Übergänge wesentlich verbessert werden. Durch Verwendung anderer reaktiver Spezies (SiH_4 , $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) und anderer Zwischenschichten (Cr, Fe, Ni, Cu, Ir, Ti, V) können weitere keramische Schichtsysteme (SiC , Si_3N_4 , B_4C , BN) abgeschieden werden. Es ist zu erwarten, daß diese auf Edelstahl, niedriglegierten ferritischen Stählen oder Al-Legierungen mit ausreichend Schichthaftung abgeschieden werden. Die Zwischenschicht kann gleichzeitig als Barriere für Diffusionsprozesse zwischen Substrat und Deckschicht fungieren.

6.3 Prozeßtechnik

Am Beispiel von gradierten Al-C-Schichten konnte gezeigt werden, daß durch die Anwendung von sequentiell abgestimmten PVD- und CVD-Prozeßkomponenten in dichten Plasmen unter magnetischem Einschuß homogene Schichten abgeschieden werden können. Die mit der Plasmaanlage PETRA durchgeführte Entwicklung eines innovativen Plasmadepositionsverfahrens mit hohen Abscheideraten und Prozeßuntersuchung zur Synthese gradiertter Dünnschichten zeigt die Tauglichkeit des Konzepts zur Abscheidung gradiertter Metall-Keramik-Beschichtungen. Die einströmenden metallischen und molekularen Spezies werden in eine reaktive Zone, in der durch magnetischen Einschuß ($B \approx 80 \text{ G}$) hohe Dichten ($n_i \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) erreicht werden, eingeleitet. Die zugegebenen Teilchen werden in dieser Zone weitgehend dissoziiert und ionisiert. Von dort gelangen die gebildeten Ionen entlang des angelegten Magnetfeldes gezielt in die Substratebene. Die radialen Plasmaparameter in der Substratebene zeigen ausgezeichnete räumliche Homogenität und erlauben Beschichtungen großer Flächen mit guter lateraler Schichthomogenität. Bisher gemessene Werte zeigen eine Variation der Ionenflußdichte zum Substrat von $\pm 6,5 \%$ über 120 mm Durchmesser. Die ohne Optimierung erreichten Abscheideraten für die gradierten Al-C-Schichten im Bereich von $1 - 2 \text{ nms}^{-1}$ sind im Vergleich mit anderen Niederdruck-Plasmaverfahren günstig und bieten weiterhin Raum für massive Ratensteigerungen.

Die Plasma- und Abscheidebedingungen in PETRA sind trotz relativ hoher Abscheideraten reproduzierbar. Die Schichten sind homogen und aufgrund der Niederdrucktechnik verunreinigungsarm. Die Betriebskosten (elektrische Energie, Plasmagas, Beschichtungsmaterialien) sind gering, und die Verfügbarkeit der Plasmaquelle und -anlage erweist sich als extrem hoch. Lediglich das Wolframfilament mußte im Laufe der Plasmabetriebsdauer von ca. 1000 h einmal gewechselt werden. Ein Austausch der LaB_6 -Hohlkathode war bisher noch nicht nötig. Insgesamt erfüllt die Schichtabscheidung in der Laboranlage PETRA damit wichtige Kriterien für einen auch industriell einsetzbaren Beschichtungsprozeß.

7. Zusammenfassung

Die vorgestellten Arbeiten befassen sich mit der Untersuchung der Plasma-Werkstoff-Wechselwirkung bei der Deposition von Hartstoffschichten durch eine Kombination von plasmagestützten PVD- und CVD-Prozessen. Zum Ausgleich von mechanischen Spannungen im Schicht-Substrat-Verbund und zur Erhöhung der Schichthaftung wurden Schichtsysteme mit einem gradierten Übergang von einer metallischen Zwischenschicht zur nichtmetallischen Deckschicht aus der Plasmaphase abgeschieden. Für diese Abscheidungsexperimente wurde das Aluminium-Kohlenstoff-Schichtsystem zugrunde gelegt.

Die Schichtabscheidungsexperimente und Prozeßuntersuchungen wurden in der Plasmaanlage PETRA (Plasma Engineering and Technology Research Assembly) durchgeführt. In dieser Anlage können Gleichstrombogenentladungen mit Entladungsströmen bis zu $I_D = 100$ A gezündet werden, wobei eine LaB_6 -Hohlkathode verwendet wird. In Argonplasmen werden maximale Dichten von $n_i = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Die Elektronentemperatur beträgt hierbei $kT_e \approx 8$ eV. Für Heliumplasmen liegt die maximale Dichte typischerweise eine Größenordnung unter der von Argonplasmen bei $n_i = 4,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und die Elektronentemperatur bei $kT_e \approx 10$ eV. Die Anordnung der Kathode und Anode erlaubt den Einsatz von reaktiven Gasen, ohne Schädigung der LaB_6 -Kathode. Durch die Magnetfeldkonfiguration (Cusp-Feld) kann im Plasma eine reaktive Zone mit hoher Dichte und ein Gebiet zur Abscheidung auf großflächigen Substraten erzeugt werden. Die hohe Elektronendichte in der Zone, in der die Wechselwirkung der schichtbildenden Spezies mit dem Plasma (Dissoziation, Ionisation) erfolgt, führt zu einer effizienten Umsetzung von reaktiven Gasen bzw. von Metallatomen in schichtbildende Radikale und Ionen. Die radiale Plasmaparameterverteilung in der Substratebene zeigt ausgezeichnete räumliche Homogenität ($\pm 6,5$ % über 120 mm Durchmesser) und erlaubt so Beschichtungen großer Flächen.

Während der Deposition wurden in radialer und axialer Richtung die räumlichen Verteilungen der Ionendichte und der Elektronentemperatur durch Doppelsondenmessungen bestimmt. Eine Parameterstudie zeigte den Einfluß der äußeren Parameter Entladungsstrom, Gasfluß und Magnetfeldstärke auf die Plasmaparameter Ionendichte und Elektronentemperatur. Massenspektrometrische Analysen der Hintergrundgase ergaben, daß die eingebrachten Gase CH_4 bzw. C_2H_2 durch das Plasma fast vollständig dissoziiert werden.

Optische Emissionsspektroskopie wurde eingesetzt zur Bestimmung der räumlichen Verteilung der schichtbildenden Spezies im Plasma. Die Konzentration der dissoziierten kohlenstoffhaltigen Produkte ist streng auf die Region des Reaktivgaseinlasses beschränkt. Die Verteilung des neutralen Wasserstoffs im Plasma ist durch die in der gesamten Kammer vorliegende H-Konzentration bestimmt. Ferner zeigte sich, daß verdampftes Al mit hoher Effizienz innerhalb des Plasmas ionisiert wird (91 %), wogegen Anteile des zerstäubten Al aufgrund der hohen Teilchengeschwindigkeit das Plasma durchqueren können (50 %), ohne ionisiert zu werden. Es ergibt sich für die Al-Verdampfung, im Vergleich zur Al-Zerstäubung, ein um den Faktor 20 höherer Al-Ionenfluß auf das Substrat und damit auch eine zwanzigfache Schichtwachstumsrate.

Bei der Abscheidung von amorphen a-C:H-Schichten aus der Plasmaphase werden die verwendeten Reaktivgase (CH_4 , C_2H_2) zersetzt. Das Schichtwachstum erfolgt durch die Wechselwirkung von Ionen und reaktiven Radikalen mit der Substratoberfläche (Plasma-CVD-Komponente). In diesen Versuchen betrug die Abscheiderate für homogene a-C:H-Schichten $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$. Die aktive Kühlung der Substrate während der Beschichtung würde eine Steigerung des Plasmastroms von bisher $I_D = 20 \text{ A}$ auf $I_D = 100 \text{ A}$ erlauben und weitere Ratensteigerungen ermöglichen. Zur Deposition der metallischen Zwischenschicht wurden neutrale Al-Atome, die in das Plasma eingebracht und durch Elektronenstoß ionisiert wurden, eingesetzt. Diese PVD-Prozeßkomponente wurde mittels einer Verdampfungszelle bzw. eines Magnetrons realisiert. Durch theoretische Betrachtungen konnte in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen das Transportverhalten der metallischen Komponente im Plasma simuliert werden. Die experimentellen Daten und die modellierten Werte zeigen gute Übereinstimmung.

Durch den Einsatz von gradierten Al-C-Zwischenschichten konnte die Dicke der a-C:H-Schichten wesentlich erhöht werden. Die ohne Optimierung erreichten Abscheideraten im Bereich von $1\text{-}2 \text{ nms}^{-1}$ sind, im Vergleich mit anderen Niederdruck-Plasmaverfahren, bereits günstig und bieten weiterhin Raum für massive Ratensteigerungen. Das am Beispiel des Al-C-Schichtsystems aufgezeigte Depositionsverhalten ist auf andere abzuscheidende Schichtsysteme übertragbar. Durch Verwendung anderer reaktiver Spezies (SiH_4 , $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) und anderer metallischer Zwischenschichten können weitere keramische Schichtsysteme abgeschieden werden. Insgesamt erfüllt das PETRA-Anlagenkonzept wichtige Kriterien für ein auch industriell einsetzbares Beschichtungsverfahren, wobei auch die hohe Anlagenverfügbarkeit und die extrem geringen Betriebskosten zu nennen sind.

8. Literatur

- 1 R.J. Peters, V. Dietz; Oberflächen- und Schichttechnologie im Maschinenbau - einige Anmerkungen zur Marktsituation; VDI-Kolloquium:Oberflächen- und Schichttechnologien für den Maschinenbau; Frankfurt /Main (1993)
- 2 H. Dimigen; Potential der Oberflächen- und Schichttechnologien; VDI-Kolloquium:Oberflächen- und Schichttechnologien für den Maschinenbau; Frankfurt /Main (1993)
- 3 H. Freller; Anwendungsbezogene Auswahl von Harstoffschichten; VDI-Kolloquium:Oberflächen- und Schichttechnologien für den Maschinenbau; Frankfurt /Main (1993)
- 4 H.A. Jehn, S.S. Wilsch, H.S. Kluge; Dünnschichttechnologien '92-Physikalische Technologien im Auftrag des BMFT; VDI-Verlag, Düsseldorf (1992)
- 5 H. Kaufmann; Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 23
- 6 G. Janzen; Plasmatechnik; Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, Bd. 3 (1992)
- 7 H. Frey, G. Kienel; Dünnschichttechnologie; VDI-Verlag, Düsseldorf (1987)
- 8 J.L. Vossen, J.J. Cuomo; J.L. Vossen, W. Kern (Ed.);Thin Film Processes; Academic Press, New York (1978)
- 9 T.D. Bonfield in: R.F. Bunshah (Ed.); Deposition Technologies for Films and Coatings; Noyes, Park Rdge NJ (1982)
- 10 A.R. Reinberg; Ann. Rev. Mater. Sci. 9 (1979) 341
- 11 I.R. Hollahan, R.S. Rosler in: J.L. Vossen, W. Kern (Ed.);Thin Film Processes; Academic Press, New York (1978)
- 12 M.J. Rand; J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 420
- 13 H. Yashuda in: J.L. Vossen, W. Kern (Ed.);Thin Film Processes; Academic Press, New York (1978)
- 14 J.R. Hollahan in: A.T. Bell (Ed.); Techniques and Application of Plasma Chemistry; Wiley New York (1974)
- 15 A. Lunk; Mat. Sci. Eng. A140 (1991) 666

- 16 L. Holland, S.M. Ohja; Thin Solid Films 38 (1976) 17
- 17 S.M. Ohja, H. Nordström, D. McCulloh; Thin Solid Films 60 (1979) 213
- 18 M. Engelhard, W. Jacob, W. Möller, A. Koch; 6. Bundesdt. Fachtagung Plasmatechnologie, Wuppertal (1994) 18
- 19 A.J.M. Buuron; Plasma Deposition of Carbon Materials; PhD Thesis Univ. Eindhoven (1993)
- 20 R.F. Bunshah, C. Deshpandey; Vacuum 41 (7-9) (1990) 2190
- 21 J.K. Williams; High Temp. Chem. Processes 3 (1994) 707
- 22 H.-D. Steffens, J. Wilden, T. Dulda; Chem. Processes 3 (1994) 653
- 23 R.F. Bunshah; IEEE Transact, Plasma Sci. 18 (1990) 846
- 24 H. Holleck, H. Schulz; Thin Solid Films 153 (1987) 11
- 25 D.M. Goebel, G. Campell, R.W. Conn; J. Nucl. Mater. 121 (1984) 277
- 26 S. Matsuzaki, S. Takamura; J. Appl. Phys. 29 (1990) 2835
- 27 J. Lingertat, H. Grote, P. Pech; Fusion Technol. 19 (1991) 2098
- 28 H. Bolt, S. Tanaka; J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 364
- 29 Auszüge aus dem Förderschwerpunkt Oberflächen und Schichttechnologien 1993 - 1996, VDI Technologiezentrum im Auftrag des BMFT (1993)
- 30 W. Möller; Appl. Phys. A56 (1993) 527
- 31 H. Erhardt, 4th Int. Conf. on Plasma Engineering Garmisch-Partenkirchen (1994); Surface and Coatings 74-75 (1995)
- 32 C. Weissmantel in: K.J. Klabunde (Ed.); Thin Films from Free Atoms and Particles; Academic Press, New York (1985) 153
- 33 J. Robertson; Prog. Solid St. Chem. 21 (1991) 199
- 34 H. Bolt, V. Hemel, F. Koch; Patentanmeldung Nr. 195 38 045.2 - PT 1.1311 eingereicht beim dt. Patentamt am 13.10.1995: Vorrichtung zur Beschichtung von Substraten

- 35 H. Bolt, V. Hemel, F. Koch; Patentanmeldung Nr. 195 38 046.0 - PT 1.1312 eingereicht beim dt. Patentamt am 13.10.1995: Schichtsystem
- 36 I. Langmuir, H.M. Mott-Smith; The Collected Works of Irving Langmuir; Pergammon Press, New York (1926)
- 37 C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel; Physik; Springer-Verlag, Berlin (1974)
- 38 J.B. Hasted; Physics of Atomic Collisions; Butterworth Press, London (1972)
- 39 H. Frey, G. Kienel; Ionenstrahlgeschützte Halbleitertechnologie; VDI-Verlag, Düsseldorf (1992)
- 40 J.M. Lafferty; J. Appl. Phys. 22 (1951) 299
- 41 E.K. Storms, B.A. Mueller; J. Appl. Phys. 50 (1979) 3691
- 42 D.M. Goebel, Y. Hirooka, T.A. Sketchley; Rev. Sci. Instrum. 56 (9) (1985) 1717
- 43 W.H. Kohl; Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices; Reinhold, New York (1967)
- 44 K.N. Leuning, P.A. Pincosy; Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 469
- 45 H. Kanter, N.M. Mendoza, A.B. Chase; Samoco Report No. TR-79-22 (1979)
- 46 D.L. Jacobson, E.K. Storms; IEEE Trans. Ps-6 (1978) 191
- 47 W. Lochte-Holtgreven, J. Richter, L. Schott; Plasma Diagnostic; Publishing Company North-Holland, Amsterdam (1968)
- 48 P.C. Stangeby in: D.E. Post, R. Behrisch (Ed.); Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion; Plenum Press, London, New York Vol.131 (1986)
- 49 I.H. Hutchinson; Principles of Plasma Diagnostics; Cambridge Univ. Pr. V., Cambridge (1987)
- 50 D. Bohm, E.H.S. Burhop; The Characteristics of Electrical Discharges; McGraw-Hill, New York (1949)
- 51 M.J. Schönhuber; Z. angew. Phys. 15 (1963) 454

- 52 R.L.F. Boyd, J.B. Thompson, N.D. Twiddy; Proc. 3rd Intern. Conf. Ionization Phenomena Gases, Venice (1957) 112
- 53 W.H. Schneider, Acta. Phys. Austriaca 10 (1956) 54
- 54 F.F. Chen; T. Sekiguchi; L. Appl. Mater. 121 (1984) 41
- 55 D.M. Manos, H.F. Dylla; Diagnostics of Plasmas for Materials Processing; New Jersey (1988)
- 56 M.J. Druyvesteyn; Z. Phys. 64 (1930) 781
- 57 M.J. Druyvesteyn, N. Warmolitz; Phil. Mag. 17 (1935) 1
- 58 J.B. Thompson; Proc. Roy. Soc. A262 (1961) 503
- 59 K.T. Chao, T.Y. Tang; Phys. Rev. 68 (1945) 30
- 60 A. Wirtz; Sondenmessungen von Plasmaparametern zur Speziesverteilung in einem Niederdruckplasma; Diplomarbeit Forschungszentrum Jülich - IWE 1 (1994)
- 61 Yu.M. Kagan, V.I. Perel; Sov. Phys. Uspekhi 81 (1964) 767
- 62 A. Brockhaus, C. Borchardt, J. Engemann; Plasma Source Sci. Technol. 3 (1994) 539
- 63 H.-J. Kunze; Emissionsspektroskopie - Vorlesungsmanuskript des 1. IPP-Ferienkurses; Bad Honnef, KFA-Jülich (1989)
- 64 R. Neu; Graduiertenkolleg: Hochtemperatur-Plasmaphysik: Spektroskopische Diagnostik von Fusionsplasmen; Vorlesungsmanuskript, Forschungszentrum Jülich - IPP (1995)
- 65 A. Pospieszczyk; Diagnostic of Edge Plasmas by Optical Methods in: R.K. Janev, H.W. Drawin (Ed.); Atomic and Plasma-Material-Interaction Processes in Controlled Thermonuclear Fusion; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1993) 213
- 66 M.N. Saha; Ionisation in the Solar Chromosphere; Phil. Mag. 40 (1920)
- 67 R.W.P. McWhirter in: R.H. Huddleston, S.C. Leonard (Ed.); Plasma Diagnostic Techniques, Chap. 5 Spectral lines; Academic Press, New York (1965)

- 68 A. Pospieszczyk, G. Chevalier, Y. Hirooka, R.W. Conn, R. Doerner, L. Schmitz; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B72 (1992) 207
- 69 V.M. Lelevkin, D.K. Otorbaev, D.C. Schram; Physics of Non-Equilibrium Plasmas; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1992)
- 70 P. Malinowski, M. Mazurkiewicz, H. Nickel ; Spektralanalytische Untersuchungen an induktiv gekoppelten N₂/Ar und Ar/Ar Hochfrequenz-Plasmen; Jül-Bericht 1709, KFA-Jülich (1980)
- 71 E. Ferguson, H. Schlüter; Ann. Phys., New York 22 (1963) 351
- 72 H.R. Griem; Spectral Lines Broadening by Plasmas; Academic Press, New York (1974)
- 73 H.R. Griem; Plasma spectroscopy; McGraw Hill, New York (1964)
- 74 R. Gorenflo; Numerische Methoden zur Lösung einer ABELschen Integralgleichung; IPP-Garching, IPP/6/19 (1964)
- 75 B. Brown; Introduction to Electrical Discharges in Gases; Wiley & Sons, New York (1959)
- 76 S.S. Todd; J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 3277
- 77 S.S. Todd, K.R. Bronnicksen; J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 3894
- 78 S.S. Todd; J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 4669
- 79 S.S. Todd; J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1227
- 80 O. Kubaschewski, C.B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry; Pergamon Press, New York (1979)
- 81 K. Schwabe; Physikalische Chemie; Akademie-Verlag Berlin Bd. 1 (1986)
- 82 P. Sigmund; Phys. Rev. 184 (1969) 383
- 83 G. Franz; Kalte Plasmen; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1990)
- 84 E.O. Johnson, L. Malter; Phys. Rev. 80 (1950) 8
- 85 A.Orlando, D.L. Flamm; Plasma Diagnostic; Academic Press Inc., San Diego (1989)

- 86 Theoretische Grundlagen der Massenspektrometrie; Gebrauchsanweisung Quadruvac Q 100; Leybold (1983)
- 87 C.P. Clages, R. Memming; Mat. Sci Forum 52,53 (1989) 609
- 88 S.P. Cunningham; Conf. Thermonuclear Reactions; Univ. of California - Radiation Laboratory Livermore; US Atomic Energy Comission Report 279 (1955) 289
- 89 R.J. Sovie; Phys. Fluids 7(1964) 613
- 90 B.J. Easlund, D. Spero, M. Johnson, P. Korn, C.B. Wharton, E.R. Wilson; J. Appl. Phys. 44 (1973) 4930
- 91 A.I. Kislyakov, L.I. Krupnik; Sov. J. Plasma Phys. 7 (1981) 478
- 92 V.A. Abramov, L.A. Vainshtein, G.I. Krotova; Recommended Cross-Section for Inelastic Collisions with He-Atoms; I.V. Kurchatov Institute of Atomic Energy, Moscow (1987)
- 93 P. Kornejew; Heliumstrahldiagnostik am Plasmagenerator PSI-1; Vortrag im Rahmen des IPP-Institutskolloquium; Forschungszentrum Jülich - IPP (25.1.1996)
- 94 W. Schielke, G. Röttig, A. Ohl, M. Hannemann, W. Schleinitz; Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 552
- 95 W.L. Wiese, M.W. Smith, B.M. Miles, Atomic Transition Probabilities; NSRDS-NBS 2, Washington (1969)
- 96 A.R. Striganov, N.S. Sventitskii; Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms; Plenum Press, London, New York (1968)
- 97 D.R. Linde; Handbook of Chemistry and Physics (1994)
- 98 H. Dieke; J. Mol. Spectr. 22 (1967) 1
- 99 A. Pospieszczyk, Y. Ra, Y. Hirooka, R.W. Conn, D.M. Goebel; B. LaBombard; Spectroscopic Studies of Carbon Containing Molecules and their Break-up in PISCES-A; UCLA-PPG-1251 (1989)
- 100 J.C. Angus, P. Koidl, S. Domitz in: J. Mort, F. Jansen (Ed.); Plasma deposited films; CRC Press. Boca-Raton (Florida) (1986)

- 101 D.P. Dowling, M.J. Ahern, T.C. Kelly, B.J. Meenan, N.M.D. Brown, G.M. O'Connor, T.J. Glynn; Surface and Coatings Techn. 53 (1992) 177
- 102 L.H. Chou; J. Appl. Phys. 72 (5) (1992) 2027
- 103 J. Biener, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, U.A. Schubert, J. Küppers; Surface Sci. 307-309 (1994) 228
- 104 J. Biener, A. Schenk, B. Winter, J. Küppers; J. of Electron Spectroscopy 64/65 (1993) 331
- 105 S. Aisenberg, R. Chabot; J. of Appl. Phys. 42 (1971) 2953
- 106 B. Bliznakovska, Hh. Meixner; Progress in Diamond and Diamondlike Processing; Sci. Series of the Intern. Bureau KFA-Jülich; 23 (1994)
- 107 K. Schwendner; Diamant- und DLC-Schichten auf Titan und Titanlegierungen für die Anwendung in der biomedizinischen Technik; Diplomarbeit Universität Erlangen - Forschungszentrum Jülich - IWE 1 (1995)
- 108 C. Weissmantel; Thin Solid Films 63 (1979) 315
- 109 K. Miyoshi, J.J. Pouch, S.A. Alterovitz; Mat. Sci. Forum 52 & 53 (1989) 645
- 110 F.L. Freire jr., G. Mariotto, C.A. Cchete, D.F. Franceschini; Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 382
- 111 B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl; Solid St. Commun. 48 (1983) 105
- 112 A. Troost; Werkstoffkunde II; Vorlesungsmanuskript - Lehrstuhl für Werkstoffkunde A und Institut für Werkstoffkunde RWTH Aachen
- 113 S. Bennet, A. Matthews; Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 869
- 114 J.S. Becker, U. Breuer, H. Holzbrecher, H.-J. Dietze; Analysenmethoden und Arbeitsergebnisse der Zentralabteilung für Chemische Analysen; Jül-Bericht 2867, KFA-Jülich (1994)
- 115 Mighty Mak - Owner's Operation and Maintenance Manual; US Thin Film Products - Campbell CA (1994)
- 116 D. Reiter; Forschungszentrum Jülich; persönliche Mitteilung (1995)

- 117 W. Lotz; Electron Impact Ionization Cross Section and Ionization Rate Coefficients for Atoms and Ions from Hydrogen to Calcium, IPP-Garching IPP-1/062 (1967)
- 118 D.L.Book; NRL Plasma Formulary; The Office of Naval Research Washington DC 20375 (1987)
- 119 H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, H. Tanaka, Y. Nakamura; Cross-Section Data for Collisions of Electrons with Hydrocarbon Molecules in: R.K. Janev (Ed.); Atomic and plasma-material interaction data for fusion; IAEA, Vienna; 2 (1992) 41
- 120 W.D. Langer; Nuclear Fusion 22 (6) (1982) 751
- 121 A. Dol; Preliminary work and characterisation of a low pressure arc plasma for deposition of carbon layers; Diplomarbeit Université Pierre et Marie Curie Paris und Forschungszentrum Jülich - IWE 1 (1994)
- 122 L. Tsuji, H. Kounto, K.I. Matsamura, T. Funatsu, Y. Nishimura; J. Chem. Phys. 98 (1993) 2011
- 123 V.S. Smentkowski, J.T. Tate Jr.; J. Vac. Sci. Technol. A11 (6) (1993) 3002
- 124 M.C.M. van de Sanden, R.J. Severens, R.F.G. Meulenbroeks, M.J. de Graaf, Z. Quing, D.K. Otorbev, R. Engeln, J.W.A.M. van der Mullen, D.C. Schram; Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 1
- 125 K. Donnelly; Diamond and Rel. Materials; (in Druck)
- 126 K. Donnelly, D.P. Dowling; E. Davitt, T.P. O'Brian, T.C. Kelly; Proc. Advances in Materials and Processing Technologies; 8 (1993) 769
- 127 P. Koidl, C. Widl, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner; Mat. Sci. Forum 52 (1991) 41
- 128 P. Koidl, C. Wild, R. Locher, R.E. Sah in: R.E. Clausing (Ed.); Diamond and Diamond-like Carbon Films; Plenum Press, London, New York (1991)

9. Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei allen Mitarbeitern des Forschungszentrums Jülich ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonderer Dank gilt folgenden Personen, die bei der Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten und der Interpretation der Resultate beteiligt waren:

EDS	Dr. Wallura	KFA-IWE 1
IR	Prof. Yoshida	Universität Tokyo
Laser-Ramanspektroskopie	Dr. Beyer	KFA-ISI
Mikrohärtemessungen	Dr. Yan	KFA-IWE 1
REM	Fr. König / Dr. Wallura	KFA-IWE 1
SIMS	Hr. Holzbrecher / Dr. Breuer	KFA-ZCH
SNMS	Hr. Breuer	KFA-ZCH
TEM	Fr. Esser / Dr. Penkalla	KFA-IWE 1
XRD	Dr. Fischer	KFA-IWE 1