

**Achim von Keudell**

**Wachstumsmechanismen bei der plasmagestützten  
Abscheidung von Kohlenwasserstoffschichten,  
eine in situ Ellipsometriestudie**

Growth Mechanisms during the plasma enhanced  
chemical vapor deposition of hydrocarbon films,  
investigated by in situ ellipsometry

**IPP 9/110  
Februar 1996**

# MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

## **Wachstumsmechanismen bei der plasmagestützten Abscheidung von Kohlenwasserstoffschichten, eine in situ Ellipsometriestudie**

Growth Mechanisms during the plasma enhanced chemical vapor deposition  
of hydrocarbon films, investigated by in situ ellipsometry

**Achim von Keudell**

IPP 9/110

Februar 1996

Dissertation Universität Bayreuth, 1996

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Plasmaphysik durchgeführt.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Plasmagestützte Abscheidung von C:H-Filmen . . . . .	4
2.2	Eigenschaften von C:H-Filmen und deren Bestimmung . . . . .	6
2.3	Schichtdeposition . . . . .	8
2.3.1	Oberflächenreaktionen neutraler Moleküle auf C:H-Filmen . . . . .	8
2.3.2	Oberflächenreaktionen von Ionen mit C:H-Filmen . . . . .	9
2.3.3	Wachstumsmodelle . . . . .	11
2.3.4	Erosion von C:H-Filmen . . . . .	12
2.4	Ellipsometrie . . . . .	14
2.5	Optische Modelle für C:H-Schichten . . . . .	17
2.5.1	Grundlagen . . . . .	17
2.5.2	Modellierung einer in situ Messung . . . . .	18
2.5.3	Modellierung einer spektroskopischen Messung . . . . .	19
2.5.4	Modellierung von Oberflächeneffekten . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experiment</b>	<b>22</b>
3.1	ECR-Beschichtungsplasma . . . . .	22
3.2	Ellipsometrischer Aufbau . . . . .	24
3.2.1	Erzeugung monochromatischen linear polarisierten Lichts . . . . .	25
3.2.2	Detektion . . . . .	26
3.2.3	Justierung und Kalibrierung Meßaufbau . . . . .	27
3.3	Charakterisierung der Schichtdeposition . . . . .	29
3.3.1	Teilchenflüsse auf das Substrat . . . . .	29
3.3.2	Optische Güte der Schichtoberflächen . . . . .	30
3.3.3	Optische Güte der Oberfläche bei der Erosion durch ein O <sub>2</sub> -Plasma . . . . .	34
3.3.4	Temperaturmessung . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>38</b>
4.1	Fragen zum Wachstum von C:H-Filmen . . . . .	38
4.2	Eigenschaften der deponierten Filme . . . . .	41
4.3	Die Konkurrenz Deposition-Erosion . . . . .	42
4.3.1	Vergleich zwischen Depositions- und Erosionsraten . . . . .	42
4.3.2	Die Erosion von C:H-Filmen . . . . .	46
4.4	Wechselwirkung von Ionen mit polymerartigen Schichten . . . . .	55
4.4.1	Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem Wasserstoffplasma . . . . .	55

4.4.2	Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem Methanplasma . . . . .	55
4.4.3	Vergleich mit TRIM.SP-Rechnungen . . . . .	57
4.4.4	Modellvorstellung zur Wechselwirkung der Ionen mit einem polymer- artigen Film . . . . .	58
4.4.5	Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem CD <sub>4</sub> -Plasma . . . . .	61
4.5	Einfluß der Ionen auf das Schichtwachstum . . . . .	63
4.5.1	Optische Antwort einer C:H-Film-Oberfläche während der Deposition	63
4.5.2	Test der Hypothese einer modifizierten Oberfläche . . . . .	67
4.5.3	Abhängigkeit der optischen Antwort der Oberflächenschicht von den Beschichtungsparametern . . . . .	70
4.5.4	Relaxation der modifizierten Oberfläche . . . . .	72
4.5.5	Modellvorstellung für die modifizierte Oberfläche . . . . .	73
4.5.6	Auswirkung der modifizierten Oberfläche auf das Wachstum . . . . .	78
4.6	Wie wachsen C:H-Filme auf? . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>86</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Kohlenwasserstofffilme (C:H-Filme) werden schon seit langem als Beschichtung für eine Vielzahl von Anwendungszwecke verwendet, da dieses Material eine Reihe von außerordentlichen Eigenschaften besitzt [Angus86a, Catherine89, Koidl89, Robertson92a]. So wird es wegen seiner Härte als Verschleißschicht für Schneid- und Bohrwerkzeuge oder als Reibungsschutzschicht in mechanischen Lagern eingesetzt. Aufgrund seiner Infrarottransparenz dient es zudem als Oberflächenvergütung für optische Bauteile [Tsai87]. Diese außergewöhnlichen Materialeigenschaften lassen sich mit den zwei Hybridisierungen erklären, die Kohlenstoffatome in einem C:H-Film besitzen können:  $sp^3$ -koordinierter Kohlenstoff erzeugt durch seine regellose Verknüpfung einen mechanisch besonders stabilen Film [Angus88a], während  $sp^2$ -koordinierter Kohlenstoff die optischen Eigenschaften von Kohlenwasserstofffilmen bestimmt [Robertson87]. Für die Herstellung von C:H-Schichten verwendet man in der Regel Niederdruckplasmen mit einer Kohlenwasserstoffverbindung als Ausgangsgas. Hierbei ist man in der Lage, durch die geeignete Wahl des Plasmaverfahrens bzw. Plasmareaktors die unterschiedlichsten Formen in hoher Qualität zu beschichten [Catherine91, Koidl89, Bubbenzer83].

Neben der Dünnschichttechnologie finden diese Kohlenwasserstofffilme auch ihren Einsatz in der Fusionsforschung. In einem Fusionsreaktor wird die dem Wasserstoffplasma ausgesetzte Wand mit Kohlenstoffkacheln ausgekleidet auf denen sich im Betrieb ein Kohlenwasserstofffilm bildet. Eine Erosion dieser Kohlenwasserstoffoberfläche führt zu Strahlungsverlusten durch die Erosionsprodukte im Plasma. Da die Strahlungsverluste proportional zu Kernladungszahl  $Z^{4...5}$  der Plasmaverunreinigungen sind, werden durch eine Erosion von Niedrig- $Z$ -Elementen diese Verluste jedoch klein gehalten [Winter87, Koidl87].

Aufgrund dieses breiten Anwendungsgebietes und der außerordentlichen Eigenschaften sind Kohlenwasserstoffsichten schon seit langem ein Gegenstand der Forschung. In dem Großteil dieser Arbeiten werden jedoch nur makroskopische Größen wie Brechungsindex, Härte, Dichte und elementare Zusammensetzung des Materials beschrieben bzw. empirisch die Bedingungen für ein ganz spezielles Depositionssystem untersucht. Unklar ist jedoch wie diese makroskopischen Eigenschaften aus mikroskopischen Mechanismen hervorgehen, die in einem Niederdruckplasma zur Schichtbildung führen.

Die Beantwortung dieser Frage soll Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein. Es wird versucht, eine Einsicht in die atomaren Oberflächenprozesse zu gewinnen, die für die Deposition von Kohlenwasserstofffilmen aus Niederdruckplasmen bestimmend sind. Nur mit der Kenntnis dieser Oberflächenmechanismen ist es möglich, die Schichteigenschaften und Wachstumsraten in einem Depositionsreaktor vorherzusagen und damit z.B. das Gleichgewicht zwischen Deposition und Erosion in einem Fusionsreaktor vorauszuberechnen.

Die Deposition und Erosion von C:H-Filmen in Niederdruckplasmen wird im allgemeinen mit den folgenden Beobachtungen und Modellen beschrieben:

Bei der Beschichtung mit einem Niederdruckplasma aus einer Kohlenwasserstoffverbindung treffen  $C_xH_y^+$ -Ionen und  $C_xH_y$ -Radikale auf den aufwachsenden Film. Die auftreffenden Ionen gehen direkt eine chemische Bindung zur C:H-Oberfläche ein, da ihre kinetische Energie genügt, um eine neue chemische Bindung zu knüpfen. Die totale Depositionsrate übersteigt jedoch in der Regel den Fluß an Ionen auf das Substrat [Sugai90, Catherine86]. Da neutrale Teilchen, die auf eine gesättigte C:H-Filmoberfläche auftreffen, nur einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für die Bildung einer chemischen Bindung haben [Alfonso93, Lange93], benötigt man für die Erklärung der totalen Aufwachsrate einen Mechanismus, der zum ioneninduzierten Einbau von neutralen Molekülen in den aufwachsenden Film führt. Die bisherigen Modelle für einen solchen Mechanismus gehen von einer adsorbierten Schicht neutraler Radikale aus [Keudell93, Möller93a].

In diesen Plasmen werden durch die Dissoziation der Kohlenwasserstoffmoleküle in hohem Maße auch Wasserstoffatome und -ionen erzeugt. Diese Spezies führen zu einer Erosion der deponierten Filme, die ihrerseits von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen als auch von der Substrattemperatur abhängt. Die elementaren Schritte zur Erosion von C:H-Filmen mit atomarem Wasserstoff wurden erfolgreich mittels Experimenten mit quantifizierten Teilchenstrahlen identifiziert [Biener93a, Biener93b, Biener93c, Horn94]. Das daraus resultierende Modell kann die Temperaturabhängigkeit der Erosionsrate gut beschreiben.

Die kinetische Energie der während der Beschichtung auftreffenden Ionen ist für die Entstehung spezifischer Materialeigenschaften wie elementare Zusammensetzung, optische Konstanten oder Dichte verantwortlich. Die Eigenschaften von C:H-Filmen sind aber in der Regel unabhängig von dem verwendeten Ausgangsgas oder dem Beschichtungsverfahren [Koidl89]. Mit der Wahl des Ausgangsgases kann im allgemeinen nur die Wachstumsrate beeinflusst werden.

Ausgehend von dieser Beschreibung der Deposition und Erosion von C:H-Filmen ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Nach welchen Mechanismen führt das Ionenbombardement zu dem Einbau von neutralen Radikalen aus dem Plasma? Ist es möglich, eine Schicht von schwach adsorbierten neutralen Radikalen auf einem aufwachsenden Film direkt zu beobachten?
- Welchen Einfluß hat die Erosion dieser Filme durch atomaren Wasserstoff auf die Netto-Depositionsrate dieser Filme in einem Kohlenwasserstoffplasma? Bzw. können die Ergebnisse zur Erosion von C:H-Filmen mit atomarem Wasserstoff auf die Erosion mit einem  $H_2$ -Plasma übertragen werden, bei dem noch zusätzlich der simultane Ionenbeschuß die elementaren Reaktionsschritte beeinflussen kann?
- Nach welchen mikroskopischen Mechanismen führt das Ionenbombardement mit  $H^+$ -Ionen bzw.  $CH_x^+$ -Ionen zu spezifischen Schichteigenschaften? Bzw. nach welchen mikroskopischen Mechanismen beeinflusst die Wahl des Ausgangsgases die Netto-Depositionsrate und die Schichteigenschaften von C:H-Filmen?

Es soll versucht werden, die Oberflächenmechanismen während des Wachstums bzw. während der Erosion von C:H-Filmen direkt zu beobachten. Aus diesem Grund benötigt man ein Meßverfahren, das mit den Randbedingungen eines Niederdruckplasmas verträglich ist. Da bei den Drücken in einem Beschichtungsplasma von einigen  $10^{-3}$  mbar viele Verfahren der Oberflächenphysik, die auf der Verwendung von Elektronenstrahlen basieren, nicht

anwendbar sind, bleiben nur optische Verfahren zur Schichtdiagnostik. Dieses optische Verfahren soll gleichzeitig sehr empfindlich gegenüber einer Änderung der Schichtdicke und der Schichteigenschaften sein. Diese Anforderungen erfüllt die Ellipsometrie, bei der die Änderung des Polarisationszustands eines total polarisierten Lichtstrahls nach der Reflexion an einer Probe gemessen wird [Azzam77]. Aus der Analyse dieser Änderung können die Schichtdicke auf der Skala von Ångstrom und der komplexe Brechungsindex mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Im diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Niederdruckplasmadeposition von Kohlenwasserstofffilmen beschrieben. Es wird ein Überblick gegeben über die Eigenschaften von C:H-Filmen und den experimentellen Methoden, diese zu bestimmen. Auf dieser Grundlage wird die Wechselwirkung einfallender Teilchen mit aufwachsenden C:H-Filmen diskutiert und wie sich daraus nach Depositionsmodellen die Schichteigenschaften und die Aufwachsrate ergeben. Abschließend werden die Grundlagen der Meßmethode Ellipsometrie erläutert.

### 2.1 Plasmagestützte Abscheidung von C:H-Filmen

Zur Herstellung von C:H-Filmen wird oftmals ein Niederdruckplasma mit einer Kohlenwasserstoffverbindung wie Methan, Azetylen oder Benzol als Ausgangsgas verwendet. Dieses Plasma wird durch die Einkopplung von elektrischer Leistung in ein Gasvolumen erzeugt. Dadurch werden die Moleküle des Gases angeregt, ionisiert und dissoziiert, und die dabei entstehenden Ionen und Radikale führen beim Auftreffen auf die Wände zur Schichtbildung. Im folgenden werden die gebräuchlichsten Plasmaverfahren beschrieben [*Chapman80, Brown66*].

Ein Plasma ist gegenüber einer geerdeten Elektrode immer positiv geladen, da die Elektronen wegen ihrer kleineren Masse beweglicher als die Ionen sind, und somit das Plasma leichter verlassen können. Es entsteht das sogenannte Randschichtpotential zwischen Plasma und Elektrode, wobei das Potential des Plasmas als Plasmapotential bezeichnet wird [*Bohm49*]. Ionen werden in dieser Randschicht beschleunigt, bevor sie auf die aufwachsende Schicht treffen. Ihre kinetische Energie kann zusätzlich durch eine Vorspannung an dieser Elektrode variiert werden. Auch bei einer elektrisch isolierten Elektrode entsteht eine Randschicht zwischen Plasma und Elektrode, bei der sich der Ionen- und Elektronenstrom so einstellt, daß der Nettostrom auf diese Elektrode verschwindet. Das Potential dieser Elektrode bezeichnet man als 'floating potential'.

Der einfachste Weg, ein Plasma zu erzeugen, ist eine sogenannte Gleichspannungsentladung (DC-Entladung), bei der eine negative Spannung von mehreren 100 Volt an einer Elektrode angelegt wird. Vor der Elektrode entsteht der sog. Kathodenfall, über den die gesamte angelegte Spannung plus Plasmapotential abfällt. In diesem Potentialgefälle werden die Ladungsträger beschleunigt und ionisieren und dissoziieren durch weitere Stöße die Gasteilchen. Durch eine Variation der Spannung kann die kinetische Energie der auftreffenden Ionen geändert werden. Dieses Verfahren ist nur praktikabel, wenn die aufwachsenden Filme elektrisch leitend sind, da andernfalls die auftreffenden Ionen den Film aufladen und der Spannungsabfall nicht mehr zwischen Plasma und Filmoberfläche erfolgt, sondern zwi-

schen Filmober- und unterseite. Dabei entstehen hohe Feldstärken, die zu Überschlügen und damit zur Zerstörung der dünnen Schichten führen. Aus diesem Grund verwendet man zur Deposition von isolierenden Materialien eine Hochfrequenz-Entladung (HF-Entladung).

Bei einer HF-Entladung wird ein elektrisches Wechselfeld von einigen MHz über eine Kapazität an eine Elektrode angelegt (ein sog. HF-Bias). Da die Ionen der Hochfrequenzamplitude nicht folgen können, werden nach dem Anlegen dieser HF-Spannung zunächst nur die Elektronen zur Elektrode hin beschleunigt. Diese lädt sich solange negativ auf, bis der Potentialabfall zwischen Elektrode und Plasma die Elektronen soweit abbremst, daß der Netto-Strom zwischen Plasma und Elektrode verschwindet. Den entstehenden Gleichspannungsanteil an der kapazitiv gekoppelten Elektrode bezeichnet man als DC-Self-bias.

Bei den bisher genannten Verfahren sind die Erzeugung der Ladungsträger und das Randschichtpotential und damit die Energie der Ionen stark gekoppelt: mit einer Erhöhung der Elektrodenspannung steigen gleichzeitig die kinetische Energie und die Dichte der Ionen. Es ist also nicht möglich, hohe Ionenströme bei niedriger kinetischer Energie zu erzeugen. Um dieses Problem zu umgehen, ist es nötig, die Erzeugung der Ladungsträger und die Ausbildung des Randschichtpotentials zu trennen.

Dies gelingt mit einem sog. Mikrowellenplasma, in dem die Ladungsträger durch die Einkopplung von Mikrowellen erzeugt werden. Die Ionenenergie wird durch eine zusätzliche Vorspannung der Substrate variiert. Die Dichte der Ladungsträger wird im wesentlichen durch die absorbierte Mikrowellenleistung festgelegt und die kinetische Energie der Ionen, die auf den aufwachsenden Film auftreffen, wird durch die Vorspannung der Elektrode bestimmt.

Eine Abwandlung dieses Verfahrens ist das Electron-Cyclotron-Resonance-Plasma (ECR). Bei diesem wird zusätzlich ein Magnetfeld  $B$  angelegt, das die Ladungsträger zu einer Gyrationbewegung zwingt. Die Absorption der Mikrowellenleistung wird effektiver, da die Elektronen, bei einer Mikrowellenfrequenz entsprechend der Resonanzfrequenz  $\omega = eB/m_e$ , während ihrer ganzen Gyrationperiode resonant beschleunigt werden. Die Energie der Elektronen überträgt sich durch Stöße auf die Gasteilchen. Durch diese effektive Leistungseinkopplung erhält man einen hohen Ionisationsgrad im Plasma. Zudem ist es auch bei sehr geringen Drücken möglich, ein Plasma aufrechtzuerhalten.

Gerade für die Untersuchung der Depositionsmechanismen sind ECR-Plasmen besonders geeignet, da sie einen großen Parameterbereich für Plasmaleistung und Plasmadruck und damit für die Radikal- und Ionenflüsse auf das Substrat zulassen. Diese hohen Teilchenflüsse führen zu einer großen absoluten Variation der Aufwachsrate mit der Ionenenergie und damit zu einer großen Änderung der Meßsignale im Rahmen einer in situ Messung. Zudem hat der geringe Druck in einem ECR-Plasma den Vorteil, daß die freien Weglängen der einzelnen Spezies sehr groß werden und damit Gasraumreaktionen zwischen den einzelnen Dissoziationsprodukten bei der Diskussion der möglichen Reaktionskanäle vernachlässigt werden können. Dies schränkt das Spektrum der möglichen Teilchen ein, die während der Beschichtung auf den aufwachsenden Film auftreffen können. Weiterhin erleiden die Ionen in der Plasmarandschicht nur wenige Stöße mit Neutralteilchen, so daß die Ionenenergieverteilung sehr schmal ist und sich damit die kinetische Energie der auftreffenden Ionen direkt aus der gemessenen Vorspannung der Elektrode plus Plasmapotential ergibt [Reinke92]. Man erkaufte sich diese Vorteile jedoch mit einer komplizierteren Beschreibung des Plasmas, da jetzt die Absorption der Leistung, wie auch die Diffusion der Ladungsträger stark von dem Magnetfeld beeinflusst wird.

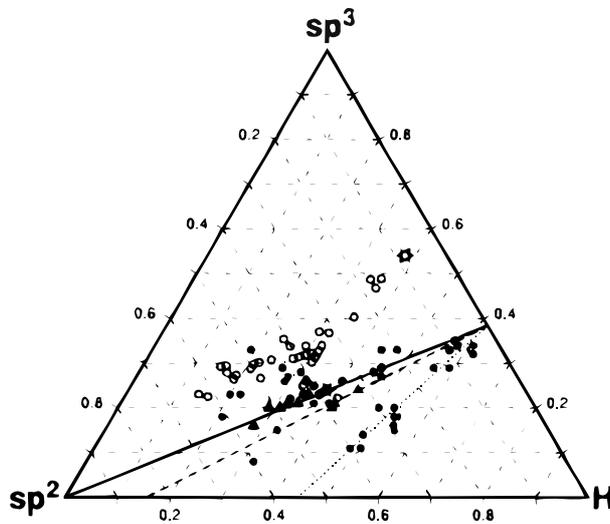


Abbildung 2.1: Zusammensetzung von C:H-Schichten, hinsichtlich der Anteile an Wasserstoff und  $sp^3$ - bzw.  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff. Die Eckpunkte in dieser Auftragung entsprechen jeweils 100% eines Anteils. Man erkennt, daß die Schichtzusammensetzung von sehr  $sp^2$ -haltigen Filmen mit geringem Wasserstoffanteil bis zu nahezu  $sp^2$ -freien Filmen mit hohem Wasserstoffanteil reicht. Dieses Verhalten der Zusammensetzung kann gut durch ein Random-Covalent-Network-Modell (eingezeichnete Linien) beschrieben werden [Jacob93] (Details zu diesem Modell siehe Text).

## 2.2 Eigenschaften von C:H-Filmen und deren Bestimmung

Einer der wichtigsten Parameter für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Kohlenwasserstofffilmen ist die kinetische Energie der Ionen, die bei der Abscheidung auf den Film auftreffen. Hohe Ionenenergien führen zu einem wasserstoffarmen, harten Film, während kleine Ionenenergien zu wasserstoffreichen, weichen Filmen führen [Angus86a, Koidl89, Robertson92a]. Aus diesem Grund spricht man bei diesem Material im ersten Fall oft von diamantartigem Kohlenstoff (DLC—'Diamond Like Carbon') und im zweiten Fall von polymerartigen Schichten.

Obwohl C:H-Filme mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren und mit zahlreichen Kohlenwasserstoffverbindungen als Ausgangsgas erzeugt werden können, besitzen sie doch alle ähnliche Eigenschaften. Diese kann man in einem Dreiphasen-Diagramm hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aus den Komponenten H,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -koordinierter Kohlenstoff zusammenfassen [Jacob93]. Man erkennt an Abbildung 2.1, daß alle Filme einem bestimmten Parameterbereich genügen, der durch das RCN-Modell (Random Covalent Network) [Phillips79, Angus86b] vorgegeben wird. Dieses Modell beruht auf der Annahme, daß sich in einem amorphen Netzwerk eine Gleichgewichtskonfiguration so einstellt, daß die Summe der Einschränkungen der Freiheitsgrade der einzelnen Bestandteile wie  $sp^3$ -,  $sp^2$ -koordinierter Kohlenstoff und Wasserstoff gleich der räumlichen Dimension dieses Netzwerks ist (=3) [Angus88a]. Hierzu müssen diese Einschränkungen der Freiheitsgrade eines Bestandteils noch mit dessen Häufigkeit in diesem Netzwerk gewichtet werden.

Im folgenden soll die Bestimmung der Schichtzusammensetzung und -struktur und deren Auswirkung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften von C:H-Filmen diskutiert werden.

Die elementare Zusammensetzung in diesen Filmen kann zuverlässig mit Beschleunigermethoden quantifiziert werden. Der Wasserstoffgehalt wird mit 'elastic recoil detection' (ERD) bestimmt [Doyle79, Boutard88]. Hierbei werden Heliumionen mit 2.6 MeV unter flachem Winkel auf die Probe geschossen. Aus der Menge an vorwärts gestreutem Wasserstoff und den bekannten Wirkungsquerschnitten für die Wechselwirkung von Helium mit Wasserstoff kann die H-Flächendichte in der Probe bestimmt werden. Der Kohlenstoffgehalt wird mit

'proton enhanced scattering' (PES) bestimmt [Blewer73, Boutard88]. Bei diesem Verfahren werden 1.5 MeV Protonen senkrecht eingestrahlt. Aus der Menge der rückgestreuten Protonen (Streuwinkel  $165^\circ$ ) bestimmt man die Flächendichte von Kohlenstoff in der Probe. Weiche polymerartige Filmen besitzen ein  $H/(H+C)$ -Verhältnis von ungefähr  $\sim 0.5$ , während harte C:H-Filme ein  $H/(H+C)$ -Verhältnis von  $\sim 0.3$  haben. Bei bekannter Schichtdicke kann aus den gemessenen Flächendichten die Volumendichte bestimmt werden. Sie beträgt für weiche Filme  $\sim 1.1 \text{ gcm}^{-3}$  und für harte Filme bis zu  $\sim 2 \text{ gcm}^{-3}$  [Bubenzer82, Locher91].

Die elektronische Struktur dieser Filme wurde erfolgreich im Rahmen von Bandstrukturrechnungen beschrieben. In 'Tight-Bindung'-Näherung wurden die besetzten und unbesetzten Zustände eines Kohlenstoffnetzwerks untersucht [Robertson87]. Demnach werden die optischen Eigenschaften von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff dominiert, da die elektronischen Zustände von  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoffgruppen einen sehr viel größeren Energieabstand zwischen oberstem besetztem und unterstem unbesetztem Zustand besitzen. Da bei amorphen Festkörpern keine Translationssymmetrie vorliegt und damit in der Bandlücke die Zustandsdichte nicht verschwindet, spricht man bei diesem Material von einer Beweglichkeitslücke [Mott79]. Zustände in dieser Beweglichkeitslücke entsprechen Defektzuständen aus offenen Kohlenstoffbindungen in dem amorphen Netzwerk. Durch eine Absättigung dieser offenen Bindung mit Wasserstoffatomen kann die Zustandsdichte in dieser Beweglichkeitslücke reduziert werden.

Die Bandstrukturrechnungen zeigen, daß die Beweglichkeitslücke von C:H-Filmen mit der Zahl  $M$  der  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoff- $C_6$ -Ringe in einem  $sp^2$ -Cluster korreliert ist:  $E_{\text{Beweglichkeitslücke}} = 6eV/\sqrt{M}$ . Ein Vergleich von gemessenen optischen Beweglichkeitslücken unterschiedlicher Filme und den Ergebnissen dieser Rechnung zeigt weiterhin, daß diese Kohlenstoffringe in Clustern und nicht in Ketten angeordnet sind [Robertson87]. Um die Beweglichkeitslücke verschiedener Filme zu vergleichen, wird die Energie angegeben, bei der die Absorption  $\alpha$  den Wert  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  überschreitet. Diese Energie wird als  $E_{04}$  bezeichnet und beträgt bei diamantartigen Filmen ungefähr 1.5eV bis 2eV beziehungsweise 3eV bis 4eV bei polymerartigen Filmen [Savvides86, Smith84].

Aus diesen theoretischen Arbeiten leiten sich die derzeitigen Strukturmodelle für C:H-Filme ab. Demnach bestehen diese Filme aus  $sp^2$ -hybridisierten Clustern aus Kohlenstoff- $C_6$ -Ringen, die im wesentlichen die optischen Eigenschaften bestimmen. Diese  $C_6$ -Ringe sind durch ein amorphes Netzwerk aus  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoffatomen verbunden, das die mechanischen Eigenschaften der Schichten festlegt.

Die Zusammensetzung hinsichtlich der einzelnen Hybridisierungen von Kohlenstoff kann direkt mit der Infrarotspektroskopie untersucht werden [Dischler83, Grill92]. In einem Infrarotspektrum können diese Hybridisierungen anhand unterschiedlicher Absorptionsfrequenzen der CH-Schwingungen identifiziert werden. Die Absorptionsbanden der C-C Bindungen könnten auch direkt ausgewertet werden, jedoch besitzen diese wegen der großen Verspannungen in den Filmen eine sehr große Halbwertsbreite, was die Identifizierung erschwert. Es zeigt sich, daß weiche Filme hauptsächlich aus  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff bestehen und harte Filme aus einem Gemisch von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Kohlenstoff. Diese Ergebnisse zu quantifizieren, ist schwierig, da zum einen nur die an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome ausgewertet werden und zum anderen die Oszillatorstärken der einzelnen Schwingungen in dem amorphen Netzwerk nicht bekannt sind. Trotz dieser Unwägbarkeiten werden Infrarotmessungen für eine Quantifizierung des Wasserstoffgehalts bzw. zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Hybridisierungen herangezogen, indem die Oszillatorstärken der einzelnen CH-Schwingungen alle gleich gesetzt werden [Grill92, Martinu93].

Die einzelnen Kohlenstoffhybridisierungen in einem C:H-Film können zuverlässig nur mittels Kernspinresonanz (NMR) bestimmt werden. Hierbei wird die Kernspinresonanz der  $^{13}\text{C}$ -Kerne gemessen, die in ihrer natürlichen Häufigkeit von  $\sim 1\%$  in dem Material vorkommen. Da die Lage der Kernspinresonanz der Kohlenstoffatome von ihrer Hybridisierung abhängt, kann aus der Analyse des Resonanzspektrums das  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis bestimmt werden. Man erhält für polymerartige Filme fast 100%  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoff, während bei harten C:H-Filmen 60% der Kohlenstoffatome  $sp^2$  hybridisiert sind [Kaplan85, Tamor91, Grill87, Jäger94].

Heizt man diese Filme nach der Deposition aus, so beginnt ab  $\sim 700$  K Wasserstoff zu desorbieren und  $sp^3$ -koordinierter Kohlenstoff wandelt sich in  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoff um [Fink84, Grill91, Walters94]. Mit dieser Umwandlung ändern sich auch die elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Wegen dieser Graphitisierung der Filme bei hohen Temperaturen ist es nicht möglich, hitzebeständige Schutzschichten aus Kohlenwasserstofffilmen herzustellen.

## 2.3 Schichtdeposition

### 2.3.1 Oberflächenreaktionen neutraler Moleküle auf C:H-Filmen

Im folgenden Abschnitt werden die möglichen Reaktionswege bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffmolekülen und Wasserstoffatomen auf Kohlenwasserstoffoberflächen beschrieben. Grundsätzlich unterscheidet man bei einer Adsorptionsreaktion zwischen Physisorption [Ross64] und Chemisorption [Hayward64].

Bei der Physisorption wird im Adsorbat sowie im Substrat ein Dipolmoment induziert, das eine Bindung zur Oberfläche vermittelt. Da die Bindungsenergie dieser van der Waals Bindung im Bereich von meV liegt, wird dieser Bindungstyp in der Regel nur bei tiefen Temperaturen untersucht. In der reinen Oberflächenphysik wird der Begriff Physisorption ausschließlich im Zusammenhang mit einer induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung benutzt. In der physikalischen Chemie hingegen ist dieser Begriff weiter gefaßt und beschreibt Bindungen zu der Oberfläche mit Energien unterhalb von 0.5 eV und ohne kovalenten Charakter [Atkins86]. Um diese beiden Sichtweisen in der vorliegenden Arbeit zu trennen, werden Moleküle, die auf diese Weise adsorbieren, als schwach gebunden bezeichnet.

Bei der Chemisorption bildet das auftreffende Molekül eine kovalente Bindung zu der Oberfläche aus. Die Wahrscheinlichkeit für eine solche Reaktion kann man aus dem Überlapp der Molekülorbitale bei der Reaktion abschätzen [Fukui82, Pearson76]: sie sollte nahe 1 sein, wenn das adsorbierende Molekül, wie auch der Oberflächenplatz, eine freie Bindung besitzen. Falls auf der Oberfläche keine offene Bindung vorhanden ist, muß in dem Adsorptionsprozeß eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, um diesen freien Oberflächenplatz erst zu schaffen.

Adsorbierte Teilchen können die Oberfläche wieder verlassen, wenn die Bindung durch Zufuhr thermischer Energie gebrochen wird. Diese Desorption hängt von der Substrattemperatur und der Bindungsenergie ab.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einfallendes Atom oder Molekül auf der Oberfläche adsorbiert, wird im allg. durch einen Sticking-Koeffizienten beschrieben. Der Begriff des Sticking-Koeffizienten wird in der Oberflächenphysik und der Plasmatechnologie oftmals unterschiedlich benutzt. In der Oberflächenphysik gibt er nur die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption eines Teilchens im Grenzfall niedriger Bedeckung an. In der Plasmatechnolo-

gie will man jedoch wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, mit der Teilchen, die auf die Oberfläche treffen, in die Schicht eingebaut werden. Hierzu ist es notwendig, ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht zu betrachten, bei dem sich erst ein effektiver Stickingkoeffizient einstellt, der sich aus einer Adsorptionsrate minus einer Desorptionsrate ergibt [Möller93b].

In einem ECR-Methanplasma sind die wichtigsten Spezies, die für eine Adsorption auf dem aufwachsenden Film in Frage kommen,  $\text{CH}_4^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_2^-$ -Moleküle bzw. Radikale, sowie atomarer Wasserstoff und Wasserstoffmoleküle. Größere Kohlenwasserstoffmoleküle, die durch Polymerisation im Plasma entstehen können, werden hier nicht betrachtet: der geringe Partialdruck der Kohlenwasserstoffradikale in einem ECR-Plasma führt zu sehr großen freien Weglängen, und damit sind chemische Reaktionen im Plasmavolumen vernachlässigbar.

Bei Raumtemperatur können  $\text{CH}_4^-$  und  $\text{H}_2^-$ -Moleküle auf einer Kohlenstoffoberfläche nicht adsorbieren [Ross64]: Bindungsenergien auf Graphit betragen 0.11 eV für  $\text{CH}_4$  bzw. 0.04 eV für  $\text{H}_2$ .  $\text{CH}_3^-$ -Radikale sollten auf einem C:H-Film chemisorbieren, solange sie auf einen Oberflächenplatz treffen, der eine offene Bindung besitzt. Ist dies nicht der Fall, so können sie keine chemische Bindung zu der Oberfläche eingehen, da hier die Aktivierungsenergie zu groß ist. Dieser Zusammenhang ist im Rahmen von theoretischen Rechnungen bestimmt worden [Alfonso93]. Ist die Oberfläche eines Kohlenwasserstofffilms vollständig mit Wasserstoff terminiert, könnten  $\text{CH}_3^-$ -Radikale allerdings schwach gebundenen werden, da sie aufgrund ihrer Asymmetrie im adsorbierten Zustand ein permanentes Dipolmoment tragen. Die Reaktionswege von  $\text{CH}_2^-$  und  $\text{CH}^-$ -Radikalen werden hier nicht diskutiert, da nach Plasmamodellrechnungen ihre Dichten in den untersuchten ECR-Plasmen im Vergleich zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3$  sehr gering sind, so daß sie quantitativ nicht zur Deposition beitragen [Engelhard93].

Atomarer Wasserstoff kann auf Kohlenwasserstofffilmen entweder mit freien Bindungen rekombinieren, gebundenen Wasserstoff abstrahieren oder  $sp^2$ -Bindungen in dem C:H-Film aufhydrieren. Die Details dieser Reaktionswege werden weiter unten im Abschnitt zur Erosion von C:H-Filmen durch atomaren Wasserstoff behandelt.

### 2.3.2 Oberflächenreaktionen von Ionen mit C:H-Filmen

Die Wechselwirkung von Ionen mit den aufwachsenden Filmen kann zu mehreren Effekten führen. Zum einen können eindringende Ionen gebundene Atome verlagern. Wenn diese verlagerten Atome den Film wieder verlassen, spricht man von einer Zerstäubung durch den Ionenbeschuß. Die wichtigste Größe für die Beschreibung der Wechselwirkung von Ionen mit dem aufwachsenden Film ist der Energieübertrag in einem Stoßprozeß von Projektil auf die Targetatome [Biersack84, Möller89]. Betrachtet man Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffionen, die auf einen C:H-Film treffen, so sind die Verlagerungsausbeuten bei  $\text{C}^+$ -Ionen sehr viel größer, da der Energieübertrag auf gebundene C-Atome und H-Atome sehr viel größer ist.

Diese Wechselwirkungen kann man sehr erfolgreich mit dem Computercode TRIM.SP (TRIM: 'Transport of Ions in Matter', SP: 'sputtering') modellieren [Eckstein91]. Hierbei berechnet man die Trajektorien von auftreffenden Ionen in einer Zweierstoß-Näherung. Die Eindringtiefen und Verlagerungsausbeuten erhält man über eine Statistik über viele Trajektorien. Die berechneten Strahlenschäden bzw. Implantationsverteilungen kann man mit Messungen von bestrahlten Proben vergleichen. Die Verlagerungs- bzw. Zerstäubungsausbeuten beim Beschuß von C:H-Filmen mit  $\text{CH}_3^+$ -Ionen wurden von Möller untersucht [Möller91]. Die Ergebnisse sind in Abb.2.2 gezeigt. Man erkennt, daß im wesentlichen gebundener Wasserstoff durch das Ionenbombardement verlagert wird.

Bei einer Untersuchung des Zusammenhangs von Ionenenergie und Schichtzusammenset-

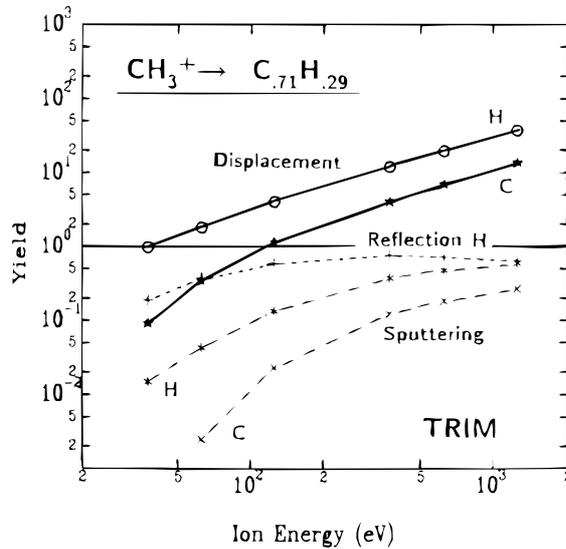


Abbildung 2.2: Die Verlagerungsausbeuten (displacement), Reflexion und Zerstäubung (sputtering) für Wasserstoff und Kohlenstoff beim Beschuss von C:H-Filmen mit  $\text{CH}_3^+$ -Ionen wurden mit dem Code TRIM.SP berechnet [Möller91].

zung beobachtet man ein Maximum in der  $sp^3$ -Konzentration bei einer Energie von  $\sim 100$  eV pro eingebautem Kohlenstoff-Ion [Kaplan85, Tamor91]. Um diesen Einfluß des Ionenbombardements auf die Zusammensetzung eines Targetmaterials zu erklären, wurde von Lifshitz das 'Subplantationsmodell' vorgeschlagen [Lifshitz90]. Robertson übertrug dieses Modell auf das Wachstum von Kohlenstofffilmen, um das Extremum der Schichteigenschaften bei 100 eV pro einfallendem Kohlenstoffion zu erklären [Robertson93a]. Dieser Modellierung zufolge dringen die auftreffenden Teilchen in das Material ein und verlagern dort in einem ersten Schritt gebundene Atome. Diese Zwischengitteratome verdichten dabei den aufwachsenden Film. Für die Erzeugung dieser Zwischengitteratome müssen die eindringenden Ionen zumindest die erste Atomlage durchdringen. Aus diesem Grund spricht man von einer 'Subplantation'. Der Anteil der kinetischen Energie des Projektils, der nicht durch diese Verlagerung verbraucht wird, führt zu thermischen Anregungen des Netzwerks. Mit steigender Ionenenergie steigt zunächst die Dichte der Filme durch den Einbau an Zwischengitterplätzen und damit der Anteil an  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoffatomen, da diese Hybridisierung eine sehr hohe Packungsdichte ermöglicht. Bei hohen Ionenenergien wird ein Großteil der kinetischen Energie in thermische Anregung an das Netzwerk abgegeben. Da ein  $sp^3$ -koordiniertes Netzwerk nur die metastabile Modifikation von Kohlenstoff darstellt, führt diese thermische Anregung zu einer Relaxation der  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoffgruppen zu  $sp^2$ -Kohlenstoffgruppen mit einer geringeren Dichte. Aus der Bilanz zwischen der Erzeugung von  $sp^3$ -koordinierten Zwischengitteratomen und der Relaxation zu  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff ergibt sich ein Maximum im  $sp^3$ -Gehalt und der Dichte der Filme bei einer Energie von ca. 100 eV pro  $\text{C}^+$ -Ion. Dieses Modell kann die Entstehung von sehr dichten  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstofffilmen (sog. *ta-C*-Filme, *ta* : *tetrahedral amorphous*) durch eine Deposition aus monoenergetischen Kohlenstoffionen beschreiben [Fallon93, McKenzie91]. In neueren Arbeiten wurde ähnlich zu *ta-C* auch die Deposition von *ta-C:H* bei der Beschichtung aus Azetylen beobachtet [Weiler94]. In diesem Sinne kann das 'Subplantations'-Modell auch die Eigenschaften von wasserstoffhaltigen Kohlenstofffilmen vorhersagen.

Die Modellvorstellung zur Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Ionenenergie erklärt auch die Beobachtung, daß die Schichteigenschaften von harten C:H-Filmen unabhängig

vom Ausgangsgas der Deposition sind. Bei genügend hoher kinetischer Energie werden die auftreffenden Molekülonen vollständig dissoziiert und die gebundenen Atome in dem C:H-Film während des Aufwuchsprozesses vielfach verlagert. Durch diese vollständige Durchmischung erreicht die Schichtzusammensetzung immer ihre Gleichgewichtskonfiguration, die wie oben erwähnt sehr gut durch das 'Random-Covalent-Network'-Modell beschrieben werden kann. Erst bei niedrigen Ionenenergien unterhalb von 80 eV pro eingebautem Kohlenstoffion beobachtet man Unterschiede in der Filmzusammensetzung, da hier die adsorbierten Teilchen nicht vollständig dissoziiert werden. Mit der Wahl des Ausgangsgases wird bei hinreichend hohen Ionenenergien allein die Wachstumsrate beeinflusst. So führt die Verwendung von längerkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen als Precursorgase zu höheren Depositionsraten [Koidl87].

Die bislang vorgestellten Modelle zum Schichtwachstum erklären eine starke Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Ionenenergie. Polymerartige Filme entstehen grundsätzlich bei niedrigen Ionenenergien, während harte Filme nur bei hohen Ionenenergien deponiert werden können. C:H-Filme, die aus einem 'cascaded arc'-Plasma abgeschieden wurden, zeigen jedoch eine große Härte, obwohl bei diesem Depositionsverfahren die Ionenenergien nur bei einigen eV liegen [Beulens91, Kroesen90]. Zudem steigt die Härte dieser Schichten mit steigender Wachstumsrate [Gielen95]. Die Aufwachsrate liegen bei diesem Verfahren bei  $100 \text{ nms}^{-1}$ . Dies legt den Schluß nahe, daß neben der Ionenenergie noch andere Parameter die Schichteigenschaften beeinflussen können.

### 2.3.3 Wachstumsmodelle

Messungen des Ionenflusses auf das Substrat während der Beschichtung in einem Niederdruckplasma zeigen, daß der Einbau von Ionen die totale Aufwachsrate der Filme nicht erklären kann [Sugai90, Catherine86]. Auftreffende Radikale können keine chemische Bindung zu einer wasserstoffterminierten Filmoberfläche eingehen, da ihre kinetische Energie zu gering ist, um die Aktivierungsbarriere für die Schaffung einer neuen kovalenten Bindung zu überwinden [Alfonso93]. Dieser geringe effektive Stickingkoeffizient wurde auch in Untersuchungen mittels Massenspektrometrie an  $\text{CH}_3$ -Radikalen nachgewiesen [Lange93]. Aus diesem Grund benötigt man für die Erklärung der totalen Aufwachsrate von Kohlenwasserstofffilmen einen synergistischen Effekt für den Einbau von Neutralen durch das Ionenbombardement. Weiterhin beobachtet man, daß in allen Experimenten, unabhängig vom Depositionsverfahren und vom verwendeten Ausgangsgas, die Wachstumsrate mit zunehmender Substrattemperatur sinkt, sie aber zugleich mit zunehmender Ionenenergie und zunehmendem Ionenfluß ansteigt [Angus86a, Catherine89].

Um die totale Aufwachsrate und ihre Abhängigkeit von Substrattemperatur und Ionenfluß und -energie zu beschreiben, wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Modelle entwickelt. Die zwei konkurrierenden Modellvorstellungen sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

- Ein Variante der Modellierung der Aufwachsrate entspricht dem 'adsorbed layer'-Modell [Deutsch88, Kersten90], das von von Keudell und Möller für die C:H-Deposition weiterentwickelt wurde [Keudell93, Möller93a, Möller93b]. Im Rahmen dieses Modells adsorbieren  $\text{CH}_3$ -Radikale aus dem Plasma auf der C:H-Filmoberfläche. In diesem postulierten Oberflächenzustand können sie eine bestimmte Aufenthaltszeit verweilen, bis sie gemäß ihrer Aktivierungsenergie für die Desorption und der Substrattemperatur wieder in die Gasphase desorbieren. Trifft ein einfallendes Ion auf ein solches adsorbiertes Radikal, kann es seine kinetische Energie zum Teil auf dieses Radikal über-

tragen und damit die Aktivierungsbarriere für eine chemische Bindung des Radikals zum C:H-Film überwinden. Eine Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Aufwachsrate ergibt eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 0.65 eV [Keudell93]. Dieser Mechanismus erklärt gleichzeitig die Abnahme der Depositionsrate mit zunehmender Substrattemperatur, da mit steigender Temperatur die adsorbierten Radikale schneller desorbieren und sich im zeitlichen Mittel eine geringere Bedeckung an der Filmoberfläche einstellt. Dies führt zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit für die Ionen, ein adsorbiertes Radikal zu treffen.

- Die Postulierung eines schwach gebundenen Oberflächenzustands kann man in einer alternativen Modellierung für das Wachstum von C:H-Filmen vermeiden. Hierbei entspricht der Einbau eines  $\text{CH}_3$ -Radikals in den aufwachsenden Film der Rekombination eines auftreffenden Radikals mit einer freien Oberflächenbindung ('active site') [Keudell93, Möller95]. Bei der Rekombination dieser beiden offenen Bindungen ist keine Aktivierungsbarriere zu überwinden, und damit besitzt dieser Prozeß einen großen Wirkungsquerschnitt. Die freien Bindungen an der Oberfläche werden durch das Ionenbombardement durch die Verlagerung bzw. Zerstäubung von gebundenem Wasserstoff oder Kohlenstoff erzeugt. Dieser Mechanismus führt wiederum zu einem synergistischen Effekt für den Einbau von neutralen Molekülen in den aufwachsenden Film, da die dafür notwendigen Bindungsplätze erst durch das Ionenbombardement erzeugt werden. Dies setzt allerdings voraus, daß die freien Oberflächenbindungen eine hinreichend lange Lebensdauer besitzen, um die beobachteten Raten quantitativ erklären zu können, da die Erzeugung dieser Adsorptionsplätze und deren Vernichtung durch die Rekombination mit einfallenden Radikalen nicht gleichzeitig erfolgt. Die Rate steigt mit zunehmendem Ionenbombardement an, da die dynamische Bedeckung an freien Oberflächenplätzen mit Ionenfluß und -energie zunimmt: mit zunehmendem Ionenfluß steigt die Zahl der Verlagerungsreaktionen auf der Oberfläche und mit zunehmender Ionenenergie die Ausbeute an verlagerten Atomen pro einfallendem Ion.

Diese Modellierungen wurden auf der Basis von makroskopischen Größen wie Wachstumsraten und Teilchenflüssen entwickelt. Da es jedoch bislang kein Einzelteilchenexperiment für die Untersuchung der mikroskopischen Mechanismen wie die Adsorption von Kohlenwasserstoffradikalen auf Kohlenwasserstofffilmen gibt, bleibt die Frage nach den eigentlichen Oberflächenreaktionen offen.

### 2.3.4 Erosion von C:H-Filmen

Neben den bislang diskutierten Depositionsmechanismen gibt es während der Beschichtung aus einem Methanplasma jedoch auch Erosionsmechanismen. Neben der schon erwähnten physikalischen Zerstäubung der Filme durch die einfallenden Ionen werden die Filme vor allem durch atomaren Wasserstoff erodiert, der durch die Dissoziation von  $\text{CH}_4$  im Plasma entsteht. Die Erosion von Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstofffilmen wurde mittels Wasserstoff-Ionenstrahlen bzw. mit Quellen für atomaren Wasserstoff untersucht [Vietzke89, Yamada87, Davis87, Roth87a]. Man beobachtet übereinstimmend eine temperaturabhängige Erosionsrate mit einem ausgeprägten Maximum bei einer Substrattemperatur von 600 K. Die zugrundeliegenden elementaren Schritte zur Erosion dieser Filme wurden von Küppers und Mitarbeitern identifiziert [Biener93a, Biener93b, Biener93c, Horn94]. Demnach erfolgt die Erosion eines C:H-Films in mehreren Schritten, wie sie schematisch in Abb.2.3

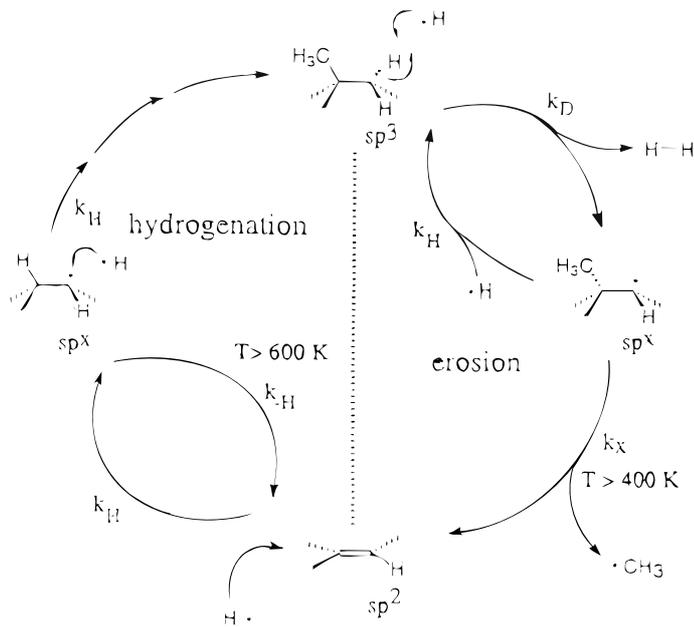


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der  $H^0$ -Erosion von C:H-Filmen [Horn94]. Details siehe Text.

gezeigt sind. Die Beschreibung der Erosionsschritte beginnt in Abb.2.3 unten und folgt den Reaktionen im Uhrzeigersinn: zuerst werden durch das Angebot von atomarem Wasserstoff  $sp^2$ -Bindungen im C:H-Netzwerk aufhydriert und in  $sp^3$ -Gruppen umgewandelt (Rate  $k_H$  in Abb.2.3). Hierzu ist die Addition von zwei Wasserstoffatomen notwendig. Dieser Schritt ist temperaturunabhängig und hat einen Wirkungsquerschnitt von  $4.5\text{\AA}^2$ . Danach werden durch die Abstraktion von gebundenem Wasserstoff durch  $H^0$  diese  $sp^3$ -Gruppen in radikalische  $sp^x$ -Gruppen umgewandelt (Rate  $k_D$  in Abb.2.3). Der Wirkungsquerschnitt für diese Abstraktion beträgt  $0.05\text{\AA}^2$ . Diese offene Bindung kann wieder abgesättigt werden durch andere freie Bindungen bzw. wieder rekombinieren mit einem weiteren Wasserstoffatom aus der Gasphase (Wirkungsquerschnitt =  $1.1\text{\AA}^2$  [Biener95]). Sie kann allerdings auch thermisch aktiviert relaxieren, indem sich ein  $CH_3$ -Radikal (Rate  $k_x$  in Abb.2.3, Aktivierungsenergie 1.6 eV) oder ein Wasserstoffatom (Rate  $k_{-H}$  in Abb.2.3, Aktivierungsenergie 1.73 eV) an einem benachbarten Kohlenstoffatom abspaltet und sich wieder eine  $sp^2$ -Gruppe bildet. Der Schritt der  $CH_3$ -Abspaltung führt zu einer Erosion des Films. Die Temperaturabhängigkeit dieser Erosion wurde in TDS-Messungen (Thermische Desorptionsspektroskopie) anhand des Erosionsproduktes  $CH_3$  untersucht bzw. mit HREELS-Messungen (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) für die temperaturabhängigen Änderungen der einzelnen Hybridisierungen der einzelnen Kohlenstoffgruppen.

Der erste Schritt für die Erosion ist die Aufhydrierung von Doppelbindungen in einem Kohlenstoffnetzwerk. Im Falle von Graphit erfolgt diese Aufhydrierung nur an denjenigen Kohlenstoffgruppen, die am Rande von Graphitebenen liegen, da für die Aufhydrierung einer Doppelbindung innerhalb einer Graphitebene das delokalisierte Elektronensystem gestört werden muß, was im Fall der  $H^0$ -Erosion energetisch ungünstig ist. Aus diesem Grund erhöht ein gleichzeitiger Ionenbeschuß die Reaktionsrate der chemischen Erosion, da durch die Verlagerung von Kohlenstoffatomen die  $sp^2$ -Ebenen aufgebrochen werden und somit die Zahl der Reaktionsplätze für atomaren Wasserstoff erhöht wird [Yamada87].

Der Beitrag der Wasserstoffionen zur chemischen Erosion beschränkt sich jedoch nicht nur

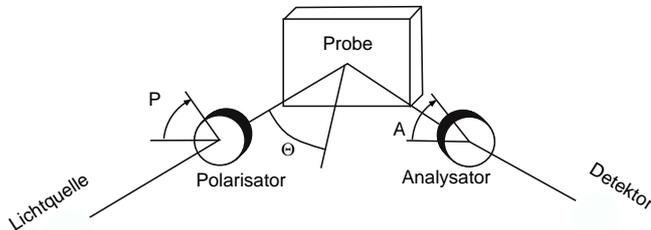


Abbildung 2.4: Das Koordinatensystem wird von der Einfallsebene aufgespannt.  $P, A$  sind die Winkel von Polarisator bzw. Analysator zur Einfallsebene.  $\theta$  ist der Winkel des einfallenden Lichtstrahls zur Oberflächennormalen.

auf die Erhöhung der Zahl der Reaktionsplätze, sondern die eindringenden Wasserstoffatome reagieren am Ende ihrer Reichweite selber mit dem amorphen Netzwerk nach den oben genannten Reaktionsschritten. Im Unterschied zur Desorption von  $\text{CH}_3$ -Radikalen beobachtet man jedoch eine Desorption von  $\text{CH}_4$ -Molekülen: bei der  $\text{H}^+$ -Erosion eines C:H-Films, der mit einem C:D-Film abgedeckt war, wurde die Ionenenergie so gewählt, daß die Reichweite der Wasserstoffionen bis in den C:H-Film reicht. Man beobachtet eine Desorption von  $\text{CH}_4$ -Molekülen und nicht von  $\text{CH}_3\text{D}$ -Molekülen, was bedeutet, daß die gebildeten  $\text{CH}_3$ -Radikale am Ort ihrer Entstehung mit Wasserstoff reagieren und anschließend zur Filmoberfläche gelangen [Roth87b, Chiu94].

Wasserstoffionen, die am Ende ihrer Reichweite nicht zu einer chemischen Erosion der Filme beitragen, rekombinieren dort mit gebundenen Wasserstoffatomen unter Bildung eines Wasserstoffmoleküls, das anschließend zur Oberfläche diffundiert und desorbiert [Möller87, Chiu92].

Diese Ausführungen zeigen, daß trotz der Fülle von Untersuchungen nur für die chemische  $\text{H}^0$ -Erosion von C:H-Filmen mikroskopische Mechanismen beobachtet bzw. identifiziert worden sind. Eine ähnliche Untersuchung für die Depositionsmechanismen gibt es bislang nicht.

## 2.4 Ellipsometrie

Um die Oberflächenmechanismen während der Niederdruckplasmadeposition zu untersuchen, bieten optische Methoden die einzige Möglichkeit einer in situ Messung. Der Druck von einigen Pa in einem Beschichtungsreaktor ist zu hoch für Analyse-Verfahren aus der Oberflächenphysik, die sich auf die Verwendung von Elektronenstrahlen stützen. Ein solches optisches Verfahren ist die Ellipsometrie, bei der die Änderung im Polarisationszustand eines total polarisierten Lichtstrahls nach der Reflexion an der Probe vermessen wird. Aus der Analyse der Daten kann man zugleich Informationen über Schichtdickenänderungen in Monolagen-Auflösung und über die optischen Konstanten des aufwachsenden Materials mit hoher Genauigkeit gewinnen.

Im folgenden sollen die Grundlagen des Ellipsometrie-Meßprozesses erläutert werden [Azzam77]. Die wichtigsten Elemente des optischen Strahlengangs sind Lichtquelle, Polarisator, Probe, Analysator und Detektor. Bezugssystem für alle auftretenden optischen Elemente ist die Einfallsebene, die durch den einfallenden und ausfallenden Lichtstrahl aufgespannt wird. Dies ist in Abb.2.4 schematisch dargestellt.

Die Transmission eines Lichtstrahls durch diesen Strahlengang wird durch eine Reihe von

Matrizen beschrieben. Das Koordinatensystem für diese  $2 \times 2$  Matrizen entspricht den Richtungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene, die mit den Indizes  $p$  und  $s$  gekennzeichnet sind. Die Reflexionskoeffizienten der Probe  $r_p$  und  $r_s$  seien als Eigenwerte in diesem Koordinatensystem gegeben. Die Transmissionsachse des Polarisators sei um den Winkel  $P$ , die des Analysator um den Winkel  $A$  gegenüber der Einfallsebene geneigt. Wir betrachten eine ebene Lichtwelle, die durch den sogenannten Jonesvektor beschrieben wird, wobei  $E_p$  und  $E_s$  die jeweiligen komplexen Feldamplituden sind.

$$\vec{E}_{ein} = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Die Transmission durch einen Polarisator beschreibt eine Matrix  $\hat{T}$ . Wenn die Durchlaßrichtung parallel zur Einfallsebene liegt, erhält man:

$$\hat{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Da die Transmissionsrichtung des Polarisator um den Winkel  $P$  gegenüber der Einfallsebene geneigt ist, wird  $\hat{T}$  bezüglich des Koordinatensystems transformiert. Hierzu benutzt man eine Drehmatrix  $\hat{D}$ , wobei  $\alpha$  dem Drehwinkel entspricht.

$$\hat{D}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Die Reflexion an der Probe wird durch eine Matrix  $\hat{R}$  beschrieben:

$$\hat{R} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Nach der Reflexion an der Probe passiert der Lichtstrahl den Analysator, dessen Transmissionsachse um den Winkel  $A$  gegenüber der Einfallsebene geneigt ist, bevor er auf den Detektor fällt. Die Behandlung ist analog zur Beschreibung der Transmission durch den Polarisator. Man erhält nach dem Durchgang eines monochromatischen Lichtstrahls durch den Strahlengang die Feldstärke  $\vec{E}_{aus}$  im Detektor.

$$\vec{E}_{aus} = \left[ \hat{D}(-A) \hat{T}_{Analysator} \hat{D}(A) \right] \hat{R} \left[ \hat{D}(-P) \hat{T}_{Polarisator} \hat{D}(P) \right] \vec{E}_{ein} \quad (2.5)$$

In einer ellipsometrischen Messung bestimmt man die Änderung des Polarisationszustandes durch die Reflexion an der Probe. Diese Änderung wird durch die komplexe Zahl  $\rho$  beschrieben, die sich aus den Amplituden der ein- und ausfallenden Wellen wie folgt zusammensetzt:

$$\rho = \frac{E_{s,ein}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{p,aus}} = \frac{E_{p,aus}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{s,ein}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.6)$$

Die Größe  $\rho$  wird durch die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  ausgedrückt, wobei  $\Psi$  Werte von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  und  $\Delta$  von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  annehmen kann. Damit ergibt sich für das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten  $r_p$  zu  $r_s$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.7)$$

Man erhält die Bestimmungsgleichung für die gemessene Intensität  $I_{Detector}$  in einer ellipsometrischen Messung, indem man das Produkt  $\vec{E}_{aus}\vec{E}_{aus}^*$  bildet:

$$I_{Detector} = g r_s^2 [1 - \cos 2\Psi (\cos 2A + \cos 2P) + \cos 2A \cos 2P + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2A \sin 2P] \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $g$  eine Konstante. Diese Gleichung hat die Form

$$I_{Detector} = f [1 + a \cos 2A + b \sin 2A] \quad (2.9)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor  $f$  und

$$a = \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad \text{und} \quad b = \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad (2.10)$$

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Ellipsometer handelt es sich um ein Ellipsometer mit rotierendem Analysator (RAE='Rotating Analyser Ellipsometer'). Mit diesem Aufbau ergibt sich der Winkel  $A$  zu  $A = \omega t$ . Die Intensität wird  $N$ -mal während einer Umdrehung des Analysators gemessen. Aus einer Fouriertransformation des Meßsignals bestimmt man die Koeffizienten  $a$  und  $b$ .

$$a = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \cos\left(\frac{2\pi(i-1)}{N}\right) \quad \text{und} \quad b = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \sin\left(\frac{2\pi(i-1)}{N}\right) \quad (2.11)$$

Da auf den Mittelwert  $\langle I \rangle$  der Intensitäten  $I_i$  normiert wird, fällt der Proportionalitätsfaktor  $f$  aus Gleichung 2.9 heraus. Das hat viele Vorteile. Eine Kalibrierung der Intensität und der spektralen Verteilung der Lichtquelle ist nicht notwendig. Transmissionsverluste im Polarisator, in den Fenstern bzw. im Analysator werden durch diese Normierung eliminiert. Mit diesen Koeffizienten  $a, b$  und bekanntem Winkel  $P$  erhält man die zwei ellipsometrischen Winkel  $\Psi, \Delta$  aus:

$$\cos 2\Psi = \frac{\cos 2P - a}{1 - a \cos 2P} \quad \text{und} \quad \cos \Delta = \frac{b}{\sqrt{1 - a^2}} \quad (2.12)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, daß  $\Psi$  zwar eine eindeutige Lösung besitzt, für  $\Delta$  jedoch zwei Lösungen existieren, da dieser Winkel Werte zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  annehmen kann. Mit Gl.2.12 zur Bestimmung der ellipsometrischen Winkel kann nicht entschieden werden, ob  $\Delta$  zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  oder zwischen  $180^\circ$  und  $360^\circ$  liegt. Bei einer in situ Messung kann man dies allerdings aus dem  $\Psi, \Delta$ -Verlauf während der Deposition eines C:H-Filmes auf einem Si-Substrat bestimmen: die optische Antwort von Silizium mit einer natürlichen Oxidschicht bei einem Einfallswinkel von  $\sim 70^\circ$  und einer Wellenlänge von 600 nm liegt bei Werten von  $\Psi \sim 11^\circ$  und  $\Delta \sim 170^\circ$ . Beginnt nun ein C:H-Film aufzuwachsen, nimmt  $\Delta$  kontinuierlich ab. Aus einem Durchgang der  $\Delta$ -Werte durch  $0^\circ$  bei gleichzeitig steigender Schichtdicke kann man schließen, daß die nachfolgend gemessenen Werte in den Bereich zwischen  $180^\circ$  und  $360^\circ$  verschoben werden müssen. Man erhält ein neuen Wert  $\Delta'$  mit  $\Delta' = 360^\circ - \Delta$ .

Die Empfindlichkeit des Verfahrens auf Änderungen im Brechungsindex oder der Schichtdicke der Probe ist für  $\Delta$ -Werte um  $0^\circ$  und  $180^\circ$  am größten, da hier die Phase von  $r_p/r_s$  jeweils einen Nulldurchgang hat. Falls diese Phase verschwindet, bleibt die lineare Polarisati-on des eingestrahltten Lichtstrahls nach der Reflexion an der Probe erhalten. Diese Sensitivität der ellipsometrischen Winkel in diesem Bereich läßt sich einfach an Gl.2.12 veranschaulichen:

linear polarisiertes Licht entspricht einem Fourierkoeffizienten  $|a| = 1$ ; d.h. nach Gl.2.12 führt schon eine geringe Änderung von  $a$  zu einer großen Variation von  $\Delta$ .

## 2.5 Optische Modelle für C:H-Schichten

Bei der Ellipsometrie an dünnen Filmen werden die zwei Meßgrößen  $\Psi$  und  $\Delta$  experimentell bestimmt. Es werden jedoch drei Unbekannte gesucht: der komplexe Brechungsindex  $\mathbf{n} = n - ik$  mit Realteil  $n$  und Imaginärteil  $k$ , sowie die Dicke  $d$  des Schichtsystems. Da es sich damit um ein unterbestimmtes Problem handelt, ist es nötig, mit Hilfe eines optischen Modells für die Reflexionskoeffizienten der Probe die Ergebnisse einer ellipsometrischen Messungen auszuwerten. Die Unterbestimmtheit dieser Modellierung kann eingeschränkt werden, wenn man Meßwerte zu verschiedenen Wellenlängen oder Einfallswinkeln zur Verfügung hat. Bei einem in situ Experiment bei einer Wellenlänge und einem Einfallswinkel kann man aus der zeitlichen Abfolge der  $\Psi, \Delta$ -Werte, die während des Aufwachsens des Films gemessen wurden, die optischen Konstanten sehr genau bestimmen. Dies gilt besonders gut unter der Annahme, daß sich die optischen Konstanten im Verlauf der Beschichtung nicht stark ändern. Im folgenden sollen die optischen Modelle zur Berechnung der Reflexionskoeffizienten von dünnen Filmen beschrieben werden.

### 2.5.1 Grundlagen

Die Reflexion einer ebenen Lichtwelle in Medium 1 an der Grenzfläche eines Mediums 2 wird durch die Fresnelkoeffizienten beschrieben [Born64]. Diese setzen sich zusammen aus den komplexen Brechungsindizes der beiden Medien und den Winkeln zur Grenzflächennormalen, unter dem der Lichtstrahl die Medien durchdringt. Man erhält für die Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur Einfallsebene  $r_p$  und  $r_s$ .

$$r_{p,12} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad r_{s,12} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.13)$$

Die Richtung der sich ausbreitenden Wellenfronten werden durch das Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.14)$$

Diese Reflexionskoeffizienten gelten für die Reflexion an einem isotropen Medium. Für anisotrope Materialien mit einer optischen Achse senkrecht zur Oberfläche erhält man folgende Ausdrücke ( $x$  bezeichnet eine Richtung parallel zur Filmoberfläche und  $z$  die Richtung senkrecht dazu):

$$r_{p,12} = \frac{n_{2,x} \cos \theta_{1,p} - n_{1,x} \cos \theta_{2,p}}{n_{2,x} \cos \theta_{1,p} + n_{1,x} \cos \theta_{2,p}} \quad r_{s,12} = \frac{n_{1,x} \cos \theta_{1,s} - n_{2,x} \cos \theta_{2,s}}{n_{1,x} \cos \theta_{1,s} + n_{2,x} \cos \theta_{2,s}} \quad (2.15)$$

$$n_{1,z} \sin \theta_{1,p} = n_{2,z} \sin \theta_{2,p} \quad n_{1,x} \sin \theta_{1,s} = n_{2,x} \sin \theta_{2,s} \quad (2.16)$$

Bei der Ellipsometriemessung an dünnen Filmen erhält man die optische Antwort eines Schichtsystems als einer Abfolge von mehreren Grenzflächen. Für den einfachsten Fall eines dünnen Films auf einem homogenen Substrat müssen Vielfachreflexionen in dem transparenten Film aufsummiert werden. Man erhält den folgenden Ausdruck für die Reflexion  $r_{Film}$ , der für beide Polarisationsrichtungen identisch ist:

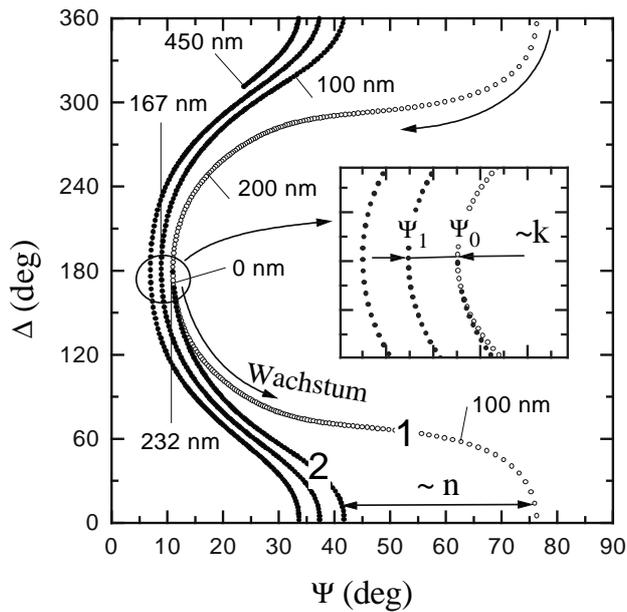


Abbildung 2.5: Modellierung einer ellipsometrischen Messung bei  $\lambda = 600$  nm und einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  während der Deposition eines harten ( $\mathbf{n} = 2.0 - i0.03$ , Kurve 2) und eines weichen C:H-Films ( $\mathbf{n} = 1.6 - i0.0$ , Kurve 1) auf einem Si-Substrat mit einer 4nm SiO<sub>2</sub>-Schicht. Der Punkt-zu-Punkt-Abstand entspricht 1 nm Schichtdickenunterschied. Der Bereich um  $\Delta = 180^\circ$  ist vergrößert dargestellt. Der Versatz in  $\Psi$  bei  $\Delta = 180^\circ$  zwischen  $\Psi_0$  für ein unbeschichtetes Substrat und dem Wert  $\Psi_1$  für einen Film mit einer Schichtdicke, die wieder einem  $\Delta$  von  $180^\circ$  entspricht, ist allein von dem Extinktionskoeffizienten  $k$  dieses Films abhängig.

$$r_{Film} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-i2\beta_{Film}}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-i2\beta_{Film}}} \quad \text{mit} \quad \beta_{Film} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{x,Film} d \cos \theta_{Film} \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $\beta_{Film}$  die Phasenverschiebung bei dem Durchgang des Lichts der Wellenlänge  $\lambda$  durch einen dünnen Film der Dicke  $d$ ,  $r_{12}$  ist der Reflexionskoeffizient für die Grenzfläche Vakuum-Film, und  $r_{23}$  der Reflexionskoeffizient für die Grenzfläche Film-Substrat.

### 2.5.2 Modellierung einer in situ Messung

Bei der ellipsometrischen Messung eines aufwachsenden Films mit gleichbleibenden optischen Konstanten ändert sich fortlaufend die Schichtdicke  $d = d(t)$ . Dieser Zeitverlauf wird anhand der Reflexion an einem Stapel vieler einzelner Schichten mit gleichen optischen Konstanten berechnet. Der Reflexionskoeffizient eines Schichtstapels aus  $N$  Einzelschichten der Dicke  $d_0$  mit gleichen optischen Konstanten entspricht der optischen Antwort des aufwachsenden Films mit einer bestimmten Filmdicke  $d(t) = Nd_0$  zu einem Zeitpunkt  $t$ . Ein inhomogener Verlauf der optischen Konstanten kann analog mit einem Schichtstapel aus Einzelschichten mit unterschiedlichen optischen Konstanten modelliert. Die ellipsometrischen Winkel berechnen sich aus einem solchen Schichtmodell wie folgt: gemäß der Schichtdicke  $d$  und den optischen Konstanten  $\mathbf{n}$  werden die Reflexionskoeffizienten  $r_p(d, \mathbf{n})$  und  $r_s(d, \mathbf{n})$  berechnet. Das Verhältnis  $r_p/r_s$  läßt sich anschließend nach Gl.2.7 in die Größen  $\Psi(d, \mathbf{n})$  und  $\Delta(d, \mathbf{n})$  umrechnen.

In Abb.2.5 sind berechnete  $\Psi, \Delta$ -Kurven für eine Wellenlänge von 600 nm und einem Einfallswinkel von  $70^\circ$  am Beispiel des Aufwachsens eines C:H-Films auf Silizium gezeigt. Die optischen Konstanten sind  $\mathbf{n} = 1.6 - i0.0$ ,  $d_{gesamt} = 232$  nm (Kurve 1) bzw.  $\mathbf{n} = 2.0 - i0.03$ ,  $d_{gesamt} = 450$  nm (Kurve 2). Der Punkt-zu-Punkt-Abstand der theoretischen Kurven entspricht 1 nm Schichtdickenunterschied. Mit steigender Schichtdicke nimmt der Winkel  $\Delta$  ab, während  $\Psi$  zunimmt. Nach dem Durchgang der  $\Delta$ -Werte durch  $0^\circ$  mit steigender Schichtdicke, wird die Auftragung dieses Winkels bei  $\Delta = 360^\circ$  fortgesetzt. Der Startpunkt (0 nm in Abb.2.5) entspricht den  $\Psi, \Delta$ -Werten eines unbeschichteten Si-Substrats mit einer 4 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht. Man erkennt in Abb.2.5, daß die  $\Psi, \Delta$ -Werte in Kurve 1 bei einer bestimmten Schichtdicke (232 nm) wieder den Startpunkt erreichen. Im Gegensatz dazu erreicht

man bei Kurve 2 nicht mehr den Ausgangspunkt (Schichtdicke 167 nm). Aus diesem Verhalten der  $\Psi, \Delta$ -Kurven kann man sehr genau die Absorption isotroper Filme bestimmen, da der Verlauf um  $\Delta=180^\circ$  nur vom Imaginärteil bestimmt wird. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich auch die Strategie für die Auswertung einer in situ Ellipsometriemessung. Zunächst wird aus dem Verhalten bei  $\Delta=180^\circ$  der Imaginärteil bestimmt. Anschließend wird mit bekanntem Imaginärteil aus den Werten für  $\Psi$  bei  $\Delta=0^\circ$  der Realteil des Brechungsindex ermittelt.

Im allgemeinen Fall inhomogener oder anisotroper Filme erhält man die optischen Konstanten aus der Anpassung des optischen Modells an den gesamten Depositionsverlauf.

### 2.5.3 Modellierung einer spektroskopischen Messung

Für die Auswertung einer spektroskopischen Ellipsometriemessung an einem deponierten Film benötigt man das optische Modell einer Schicht mit konstanter Dicke und mit optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Aus einer monochromatischen in situ Messung während der Präparation des Films wird zunächst dessen Dicke bestimmt. Anschließend werden an dem fertig präparierten Film die ellipsometrischen Winkel in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Unter der Annahme, daß der Brechungsindex über die Schichtdicke konstant ist, kann man die Dispersion  $n(\lambda), k(\lambda)$  des Films direkt aus  $\Psi(\lambda), \Delta(\lambda)$  bei bekanntem  $d$  ausrechnen. Mit diesem Verfahren berücksichtigt man nicht, daß die Dispersion einen stetigen Verlauf haben soll, da die Meßwerte  $\Psi, \Delta$  untereinander nicht korreliert sind und sich somit Unstetigkeiten in  $\Psi, \Delta$  direkt in  $n$  und  $k$  übertragen. Um dies zu vermeiden, schränkt man die Freiheitsgrade der Modellrechnung durch einen analytischen Ausdruck für  $k(\lambda)$  und  $n(\lambda)$  ein, der nur wenige Fitparameter enthält.

Für  $k(\lambda)$  wird bei amorphen Filmen im allgemeinen ein empirischer Ansatz, wie z.B. ein exponentieller Verlauf der Absorptionskante ('Urbach-Rule') benutzt [Urbach53]. Bei dieser Art der Auswertung vernachlässigt man, daß Imaginärteil und Realteil des Brechungsindex über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft sein müssen. Um diese zu berücksichtigen, kann man einen analytischen Ausdruck für  $k(\lambda)$  nach Forouhi-Bloomer verwenden [Forouhi86]. Dieser geht von dem Übergangsmatrixelement, der Zustandsdichte und einer endlichen Lebensdauer der elektronischen Zustände aus. Der Realteil des Brechungsindex  $n(\lambda)$  wird über die Kramers-Kronig-Relation aus  $k(\lambda)$  berechnet.

### 2.5.4 Modellierung von Oberflächeneffekten

Bislang wurde in den optischen Modellen eine ideale Grenzfläche betrachtet. Doch auch die Struktur bzw. die optische Güte der Oberflächen hat einen Einfluß auf die optische Antwort eines aufwachsenden Films. Hierbei unterscheidet man zwischen makroskopischen Oberflächenstrukturen, die auf der Größenskala der Lichtwellenlänge des einfallenden Lichtstrahls liegen, und mikroskopischen Oberflächenstrukturen, die kleiner als diese sind.

Als makroskopische Oberflächenbeschaffenheit kann eine Dickeninhomogenität über den Meßfleck bzw. Mie-Streuung des einfallenden Lichts an Rauigkeiten in der Größenordnung der Lichtwellenlänge zu einer Änderung der optischen Antwort führen.

Der Einfluß einer Inhomogenität in der Schichtdicke über den Meßfleck kann durch eine Mittelung über gerechnete  $\Psi, \Delta$ -Werte bei verschiedenen Schichtdicken modelliert werden. Als Schichtdickenverteilung benutzt man ein Gaußprofil mit der Halbwertsbreite  $\delta d$  und erhält:

$$\langle \Psi \rangle_j = \frac{\sum_i \Psi_i e^{-\frac{(d_i - d_j)^2}{\delta d^2}}}{\sum_i e^{-\frac{(d_i - d_j)^2}{\delta d^2}}} \quad (2.18)$$

Ein analoger Ausdruck ergibt sich für  $\Delta$ . Diese Mittelung hat ihren größten Einfluß auf die  $\Psi, \Delta$ -Kurven bei einer Schichtdicke, die zu  $\Delta$ -Werten um  $0^\circ$  führt, da bei diesem Wert der reflektierte Lichtstrahl linear polarisiert ist: im Falle einer Dickeninhomogenität ist der Erhalt eines linearen Polarisationszustandes nach der Reflexion jedoch prinzipiell unmöglich, da der reflektierte Lichtstrahl immer Beiträge von Teilen des Films enthält, die eine Schichtdicke besitzen, für die man in einer ellipsometrischen Messung  $\Delta$ -Werte abweichend von  $0^\circ$  erhält.

Bei der Miestreuung ist der streuende Körper in der Größenordnung der Meßwellenlänge. Im allgemeinen erfolgt eine Änderung des Polarisationszustands beim Durchgang der Lichtwelle durch den Streukörper [Hulst57]. Da man eine Größenverteilung von Streukörpern auf den Filmen annehmen kann, geht man im einfachsten Fall von einer Überlagerung der Polarisierungen und damit von einer Depolarisierung des Lichtstrahls nach der Reflexion aus. Durch die Überlagerung dieser Streuamplituden im Detektor erhält man einen Untergrund in dem modulierten Lichtsignal. Diese Depolarisierung tritt insbesondere an den Punkten in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene in Erscheinung, in denen die Reflexion eines linear polarisierten Lichtstrahls wieder einen linear polarisierten Lichtstrahl zur Folge hat. Dies ist der Fall für  $\Delta$  um  $0^\circ$  und  $180^\circ$ . Da ein Teil des Lichtes unpolarisiert ist, gibt es keine Analysatorstellung, an der die Intensität auf Null zurückgeht. Genau dies wäre aber der Fall, falls die gesamte Intensität des reflektierten Lichtstrahls linear polarisiert wäre.

Einen Anteil an unpolarisiertem Licht in der Intensität des reflektierten Lichtstrahls kann man wie folgt modellieren: die Fourierkoeffizienten  $a$  und  $b$  beschreiben den polarisierten Anteil der Lichtintensität (vgl. Gl. 2.9). Da aber im Falle einer Depolarisation nicht die gesamte Intensität polarisiert ist, muß der Betrag von  $a$  und  $b$  mit einem Faktor korrigiert werden. Dazu wandelt man die gemäß dem Modell berechneten  $\Psi, \Delta$ -Werte in die Größen  $a$  und  $b$  um (Gl.2.10) und multipliziert sie mit einem Faktor kleiner als 1. Diese korrigierten Werte werden danach wieder in  $\Psi, \Delta$ -Werte zurückgewandelt (Gl.2.12). Diese Art der Korrektur ist analog zur Kalibrierung einer Ellipsometriemessung, bei der die elektronische Dämpfung des modulierten Anteils im Detektorsignal durch einen Faktor  $\eta$  korrigiert wird (siehe Kapitel Experiment). Diese Korrektur durch Miestreuung an Partikeln auf der Oberfläche der Filme wird im folgenden in % der auf den Detektor fallenden Intensität angegeben.

Oberflächenrauigkeiten, deren Größendimension kleiner als die Meßwellenlänge ist, werden durch eine Oberflächenschicht mit geringerer optischer Dichte modelliert. Für die Auswertung von in situ Ellipsometriemessungen bei einer Wellenlänge nimmt man an, daß diese Oberflächenschicht aus einem Material besteht, daß nur zu 50% die Dichte des Volumenmaterials besitzt. Diese Annahme ist willkürlich und dient nur dazu, die Arbeiten unterschiedlicher Autoren miteinander zu vergleichen. Aus der 'Effective Medium Approximation' (EMA) erhält man die Bestimmungsgleichung für die optischen Konstanten einer Mischung aus zwei Medien 1 und 2 [Bruggeman35].

$$\frac{\epsilon_{gesamt} - \epsilon_{EMA}}{\epsilon_{gesamt} + 2\epsilon_{EMA}} = 0.5 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{EMA}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{EMA}} + 0.5 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{EMA}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{EMA}} \quad (2.19)$$

Hierbei sind  $\epsilon_1, \epsilon_2$  die dielektrischen Konstanten des Mediums 1 bzw. des Mediums 2,  $\epsilon_{gesamt}$  entspricht der unbekanntenen Dielektrizitätskonstante des effektiven Mediums und  $\epsilon_{EMA}$  beschreibt die lokale Umgebung von Medium 1 bzw. Medium 2. Im Fall einer Oberflächenrau-

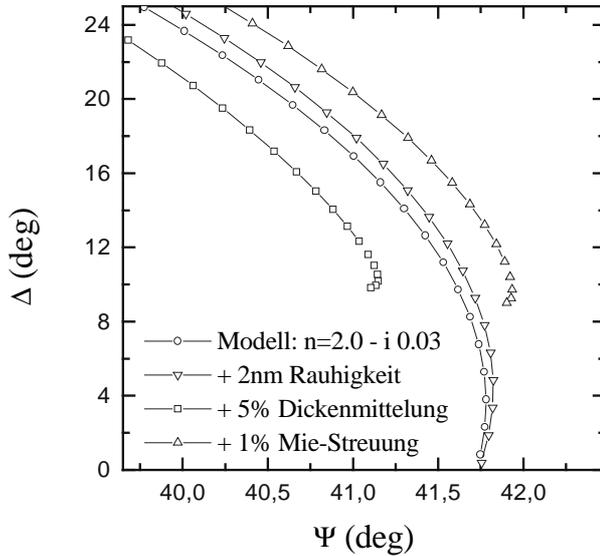


Abbildung 2.6: Optische Modelle für das Wachstum eines harten C:H-Films, bei dem angenommen wird, daß die Schichtoberfläche während der Deposition modifiziert wird. Als Oberflächenmodifikationen wird modelliert: eine Rauigkeit von 2 nm; eine Dickenmittelung  $\delta d/d$  von 5%; einen Anteil von 1% unpolarisiertem Lichts im reflektierten Lichtstrahl durch Miestreuung an Partikeln auf der Schichtoberfläche.

higkeit geht man davon aus, daß die beiden Medien Vakuum und Schichtmaterial gleichmäßig durchmischt sind: d.h. die lokale Umgebung eines Mediums wird durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{gesamt}$  des effektiven Mediums beschrieben. Damit ergibt sich die Dielektrizitätskonstante einer Oberflächenrauigkeit zu  $\epsilon_{gesamt} = \epsilon_{EMA}$ . Somit fällt die linke Seite in obiger Gleichung heraus, und man erhält eine Bestimmungsgleichung für  $\epsilon_{gesamt}$ .

In einer Modellierung des Aufwachsens eines rauhen Filmes wird eine Schicht mit den optischen Konstanten gemäß  $\epsilon_{gesamt}$  und frei wählbarer Schichtdicke dem optischen Modell des aufwachsenden Films hinzugefügt. An diesem Punkt sei angemerkt, daß diese Art der Oberflächenmodifizierung die optische Güte der Filme nicht beeinträchtigt, da die Grenzfläche auf der Größenordnung der Meßwellenlänge scharf ist.

Die Veränderungen der optischen Antwort durch die bisher diskutierten Effekte Dickeninhomogenität, Miestreuung und Oberflächenrauigkeit sind anhand einer Modellrechnung für das Aufwachsen eines C:H-Films ( $\mathbf{n} = 2.0 - i0.03$ ) mit und ohne Oberflächeneffekten in Abb.2.6 gezeigt.

# Kapitel 3

## Experiment

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau des Beschichtungsreaktors und der des *in situ* Ellipsometers beschrieben. Zudem werden die Oberflächenmorphologie der Filme während der Deposition und Erosion als auch die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung untersucht. Die Bewertung dieser Punkte ist Voraussetzung für die Diskussion der Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel.

### 3.1 ECR-Beschichtungsplasma

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb.3.1 gezeigt. Das Beschichtungssystem besteht aus einem Vakuumgefäß, das mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert wird. In diesem brennt ein ECR-Plasma, das mit einer Mikrowelle der Frequenz 2.45 GHz geheizt wird. Die Mikrowellenstrahlung wird von einem Magnetron erzeugt, mittels Standard-Rechteckhohlleiter (3.4 cm × 7.2 cm) zum Reaktor geführt und durch ein Keramikfenster in das Vakuumgefäß eingekoppelt. Die Mikrowellenleistung wird über zwei Richtkoppler im Hohlleiter abgegriffen, die die Amplituden der hinlaufenden als auch der reflektierten Wellen messen. Diese Amplituden werden über schnelle Dioden gleichgerichtet und mit einem AD-Wandler in einem Rechner erfaßt. Die gemessene DC-Spannung an den Dioden wird anschließend in eine Mikrowellenleistung umgerechnet. Dazu wird die Spannung mit derjenigen Leistung kalibriert, die man bei gleichen Einstellungen mit einem Powermeter am Richtkoppler mißt. Die Abstimmung der Leistungseinkopplung erfolgt mit einem sog. Stubtuner. Dieser wird so eingestellt, daß die Leistung der reflektierten Welle minimal wird. Aus der Differenz zwischen hinlaufender und reflektierter Leistung kann man die im Plasma eingekoppelte Leistung berechnen. Dabei wird angenommen, daß die gesamte, nicht reflektierte Leistung im Plasma absorbiert wird.

Das Magnetfeld wird durch Kupferspulen erzeugt. Der Strom von 240 A erzeugt ein Feld, das parallel zur Richtung der eingekoppelten Mikrowellenstrahlung liegt. Die Fläche konstanter resonanter Magnetfeldstärke von 87.5 mT für die 2.45 GHz-Mikrowelle liegt 4 cm unterhalb des Einkoppelfensters. Da durch die verwendete Anordnung von Magnetfeld, Vakuumgefäß und Mikrowelleneinkopplung das Magnetfeld auf dem Weg vom Einkoppelfenster zur Resonanzzone höher als die Resonanzfeldstärke ist, erhält man eine sog. Hochfeldeinkopplung. Damit wird eine Totalreflexion der einfallenden Mikrowelle am Plasma vermieden.

Für die Deposition der Filme werden als Ausgangsgase Methan und Azetylen und für die Erosion dieser Filme Sauerstoff und Wasserstoff verwendet. Der Fluß der eingelassenen Gase wird durch Flowcontroller gesteuert und reicht von 2.5 sccm bis 40 sccm. Der Druck während

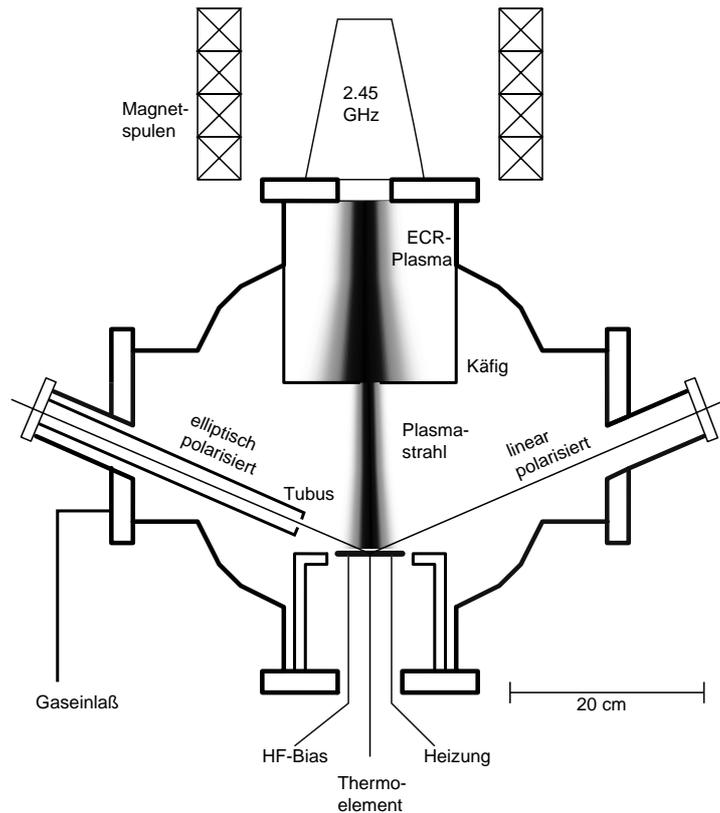


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

der Entladung wird mit einem Baratron gemessen und beträgt 0.2 bis 0.4 Pa. Der Basisdruck der Kammer ist  $10^{-7}$  mbar.

Die Si-Substrate sind auf einer HF-Elektrode montiert. Diese wird mit einer Hochfrequenz von 2 MHz angesteuert, um die kinetische Energie der auftreffenden Ionen über eine Variation des DC-Self-bias einstellen zu können. Im folgenden wird diese DC-Vorspannung, die sich an der HF-Elektrode einstellt, immer mit  $U_{SB}$  bezeichnet. Diese Spannung wird über eine Induktivität an der Elektrode abgegriffen und anschließend hochohmig gemessen und im Rechner digitalisiert. Die Anwendung einer reinen DC-Vorspannung, im Gegensatz zu einem HF-Bias, ist nicht praktikabel, da die C:H-Filme elektrisch isolierend sind und eine Aufladung des Films zu einer Reduktion des Randschichtpotentials führen würde.

In der Elektrode ist eine Heizung mittels eines Thermoheizleiters von 30 Watt eingebaut, mit der man Proben Temperaturen bis 700 K erreicht. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das in einer Bohrung auf der Rückseite der Elektrode versenkt ist. Die Abstände zwischen Probe, Elektrode, Thermoelement und Heizung betragen 1-2 mm. Damit vermeidet man große Temperaturunterschiede der einzelnen Komponenten. Bei zu kleinen Abmessungen hätte der Probenhalter nicht die genügende mechanische Stabilität bei Temperaturänderungen. Diese Stabilität ist jedoch zwingende Voraussetzung für eine Ellipsometrie-Messung. Der gesamte Probenhalter ist justierbar gelagert, um den ausfallenden Lichtstrahl auf den Detektor zu justieren. Sowohl die Probe als auch der Heizleiter und das Thermoelement sind mit kolloidalem Kohlenstoff mit dem Probenhalter verbunden, um einen guten Wärmekontakt zu erzielen ('Leit-C', Fa. Plano). Dieser kolloidale Kohlenstoff wird bei 500 K

Plasma	Gasfluß $\Phi$ (sccm)	Druck (Pa)	$P_{\text{absorbiert}}$ ( $\text{Wcm}^{-3}$ )
$\text{CH}_4$	15	0.2	0.01
$\text{C}_2\text{H}_2$	20	0.2	0.015
$\text{CH}_4:\text{H}_2$	$\Phi_{\text{CH}_4} + \Phi_{\text{H}_2} = 25$	0.4	0.015
$\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2} + \Phi_{\text{H}_2} = 25$	0.4	0.015
$\text{H}_2$	20	0.4	0.015
$\text{O}_2$	20	0.2	0.005

Tabelle 3.1: Plasmaparameter für die Depositionsversuche mit Kohlenwasserstoffplasmen bzw. für die Erosionsversuche mit  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Plasmen. Die absorbierte Leistungsdichte entspricht der absorbierten Mikrowellenleistung im Käfigvolumen.

ausgeheizt, um das Lösungsmittel zu verdampfen. Der zugängliche Temperaturbereich wird auf 700 K eingeschränkt, da durch eine Erhöhung der Substrattemperatur nur die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktionen beeinflusst werden soll. Thermisch induzierte Änderungen des schon deponierten Volumenmaterials werden durch diese Begrenzung der Temperatur vermieden, da diese Änderungen erst oberhalb einer Substrattemperatur von 700 K auftreten [Fink84].

Das Plasma soll in den vorgesehenen Experimenten nur als Quelle für Radikale und Ionen dienen. Eine Veränderung der Substrattemperatur oder der Elektrodenvorspannung soll die Plasmazusammensetzung nicht beeinflussen. Aus diesem Grund ist das Plasma in einem geerdeten Käfig eingeschlossen. Der Boden dieses Käfigs besteht aus einer massiven Edelstahlplatte. Durch eine Öffnung wird ein Plasmastrahl extrahiert und trifft auf die Silizium-Substrate.

Als zusätzliche Diagnostik dienen noch die optische Emissionsspektroskopie sowie ein Quadrupol-Massenspektrometer (HIDEN HAL 201). Mit beiden Diagnostiken ist es möglich, aus der Analyse des Restgases bzw. der emittierten Linienstrahlung auf den Zustand des Plasmas zu schließen. Eine vollständige Reinigung des beschichteten Vakuumgefäßes durch ein Sauerstoffplasma kann an einem Verschwinden der CO bzw.  $\text{CO}_2$ -Peaks im Massenspektrometer bzw. am Verschwinden der Emissionslinien von CO beobachtet werden. Andererseits kann aus der Intensität der  $\text{H}_\alpha$ -Linie die Menge an atomarem Wasserstoff in einem Kohlenwasserstoffplasma abgeschätzt werden.

Als zusätzliche Anregungsmöglichkeit für die eingelassenen Gasteilchen ist noch ein Wolframfilament in den Reaktor eingebaut, um damit z.B. durch thermische Dissoziation von  $\text{H}_2$  atomaren Wasserstoff zu erzeugen.

Die Plasmaparameter für die Depositionsversuche mit Plasmen aus Methan, Azetylen bzw. aus Gasgemischen von Methan/Azetylen und Wasserstoff sowie für die Erosionsversuche mit Wasserstoff und Sauerstoffplasmen sind in Tab.3.1 zusammengefaßt. Da das Plasmavolumen durch die geometrische Ausdehnung des Pasmaleuchtens nur schwer abzuschätzen ist, wird zur Berechnung der Leistungsdichte die absorbierte Mikrowellenleistung über das Volumen des Käfigs ( $2700 \text{ cm}^3$ ) gemittelt.

### 3.2 Ellipsometrischer Aufbau

Die in situ Diagnostik besteht aus einem Ellipsometer mit rotierendem Analysator RAE ('Rotating Analyser Ellipsometer') [Hauge80, Aspnes75, Collins90]. Die einzelnen Komponenten

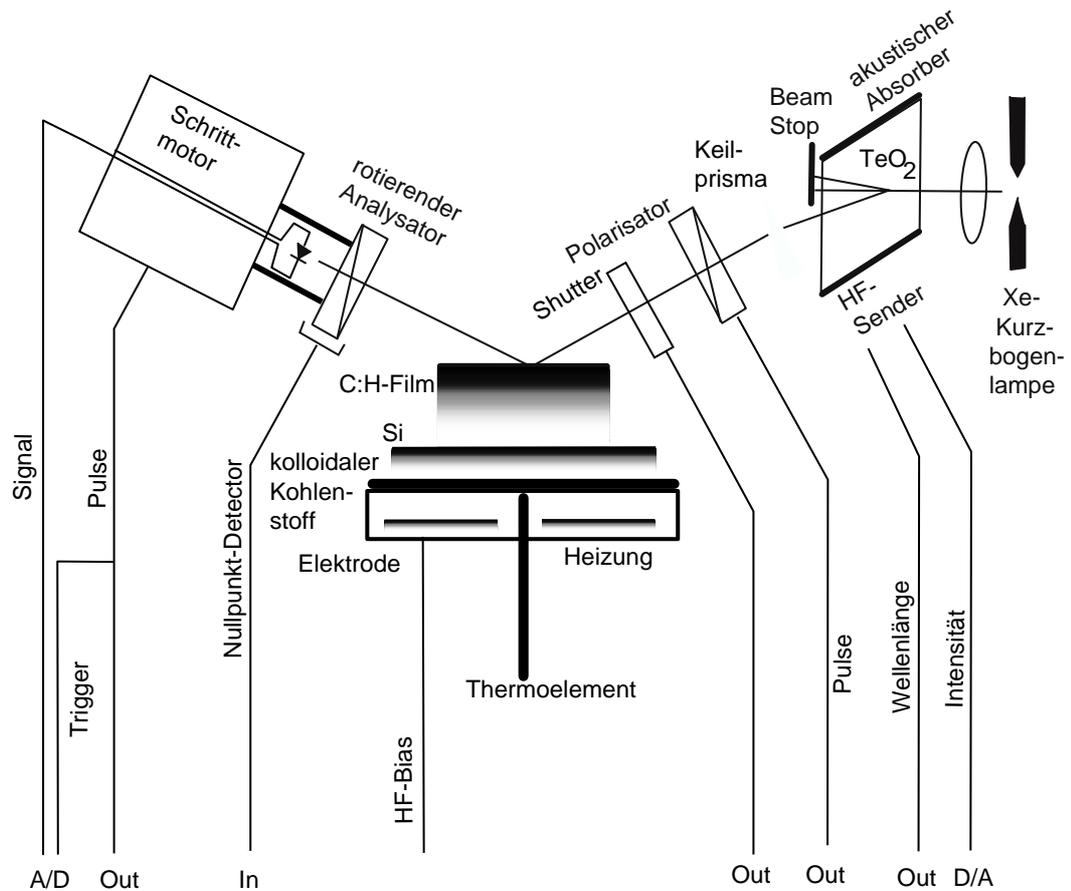


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Ellipsometers.

des Aufbaus sind in Abb.3.2 gezeigt.

### 3.2.1 Erzeugung monochromatischen linear polarisierten Lichts

Als Lichtquelle dient eine Hochdruck Xe-Kurzbogen-Lampe mit einer Leistung von 75 Watt. Bei Lampen dieser kleinen Leistung erhält man durch den räumlich kleinen Lichtbogen einen kleinen Objektpunkt, der auch wieder auf einen kleinen Bildpunkt abgebildet werden kann. Durch den hohen Druck im Lampenkolben werden die Xenon-Linien verbreitert, und man erhält ein weißes Spektrum. Der Lichtbogen wird durch eine Optik auf eine Glasfaser abgebildet, die das Licht zum Monochromator führt. Nach dem Austritt aus der Glasfaser wird der Lichtstrahl mit einem Linsensystem parallel gemacht. Um diesen weißen Lichtstrahl zu monochromatisieren, passiert er einen akusto-optischen Filter (AOTF = Acusto Optic Tunable Filter) aus einem  $\text{TeO}_2$ -Kristall [Chang76]. Das Funktionsprinzip eines AOTF's wird im folgenden beschrieben.

In dem  $\text{TeO}_2$ -Kristall wird durch eine Ultraschallektrode eine akustische Welle ange-regt. Diese erzeugt ein dreidimensionales Brechungsindexgitter, an dem der einfallende Lichtstrahl gebeugt wird. Die Amplitude der akustischen Welle bestimmt die Intensität, und deren Frequenz die Wellenlänge der gebeugten Lichtwelle. Es entstehen zwei Beugungsreflexe 1. Ordnung, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind. Die Nullte Ordnung und einer

der beiden Beugungsreflexe wird durch eine Raumblyende ausgeblendet. Da die Transmission durch eine Grenzfläche des Kristalls nicht senkrecht erfolgt, erhält man wegen der Dispersion eine wellenlängenabhängige Ablenkung des Lichtstrahls. Diese wird durch ein Keilprisma ausgeglichen. Danach wird der Lichtstrahl durch ein 'Rochon'-Prisma polarisiert, wobei die Polarisationsrichtung des Beugungsreflexes parallel zur Polarisationsrichtung des eigentlichen Polarisators gewählt wird. Da der Lichtstrahl nach dem Monochromator schon polarisiert ist, muß der Monochromator fest mit dem drehbaren Polarisator verbunden sein. Wenn dies nicht der Fall ist, verliert man bei einer Drehung des Polarisators an Lichtintensität, da sich der Winkel zwischen der Transmissionsrichtung des Polarisators und der des Monochromators ändert. Die mechanische Verbindung des Monochromators mit dem drehbaren Polarisator ist wegen des geringen Gewichts und der geringen Größe eines AOTF's möglich. Die weiteren prinzipiellen Vorzüge eines AOTF's als monochromatisierendes Element eines spektroskopischen Ellipsometers sind in [Fukarek95] diskutiert.

Mit dem verwendeten AOTF ist der Spektralbereich von 450 nm bis 700 nm zugänglich, bei einer Auflösung von  $\Delta\lambda = 2\text{nm}$ . Die in situ Messungen während der Deposition und Erosion werden bei einer Wellenlänge von 600 nm durchgeführt. Bei dieser Photonenenergie ist die Intensität des monochromatischen Lichtstrahls maximal.

Die Einkopplung des Lichtstrahls in das Vakuumgefäß erfolgt durch 'Suprasil'-Fenster, die keine Doppelbrechung aufweisen und somit die Polarisationsrichtung des Lichtstrahls nach dem Polarisator bzw. nach der Reflexion an der Probe nicht mehr verfälschen können. Zudem sind die Fenster hinreichend weit vom Depositionsplasma entfernt, um eine Beschichtung der Fenster zu vermeiden. Eine derartige Beschichtung könnte wiederum den Polarisationszustand der einfallenden linear polarisierten Lichtwelle ändern.

Der Einfallswinkel ist durch die Anordnung des Probenhalters und der Fenster für die Einkopplung des Lichtstrahls auf  $\sim 70^\circ$  festgelegt. Der exakte Einfallswinkel wird nach der Messung aus den  $\Psi, \Delta$ -Werten für die Reflexion an einem unbeschichteten Silizium-Substrat bestimmt (vgl. Abschnitt Kalibrierung).

### 3.2.2 Detektion

Nach der Reflexion des Lichtstrahls an der Probe ändert sich dessen Polarisationszustand, und er passiert einen rotierenden Analysator. Dahinter erfolgt die Detektion mittels einer fensterlosen Photodiode, die speziell UV-sensitiv ist. Um Streulicht des Plasmas vom Detektor abzuschirmen, wird der Strahlengang von der Probe zum Detektor noch durch einen geschwärtzten Tubus begrenzt, der bis kurz vor die Probe reicht. Der rotierende Analysator besteht aus einem Schrittmotor mit durchbohrter Welle, auf der der Analysator montiert ist. Der Arbeitspunkt der Frequenz des Schrittmotors ist 33 Hz, da bei dieser Frequenz die mechanischen Vibrationen in dem Detektoraufbau minimal werden. Durch die hohle Schrittmotorachse werden zum einen die Halterung der feststehenden Photodiode geführt, sowie die elektrischen Anschlüsse für den Strom-Spannungswandler, der direkt an der Photodiode angebracht ist und gleichzeitig um den Faktor  $10^6$  verstärkt. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß die Drehung des Analysators direkt vom Schrittmotor erzeugt wird und man jegliche Getriebe oder Riemenantriebe vermeiden kann. Da es sich bei diesen Getrieben um mechanische Systeme mit Eigenresonanzen handelt, zeigen derartige Ellipsometeraufbauten größere statistische Fehler, die durch eine ungleichmäßige Rotation hervorgerufen werden. Diese ungleichmäßige Rotation verursacht Fehler in der Auswertung, da sie Frequenzschwankungen in dem modulierten Signal entsprechen.

Um das Plasmaleuchten von der Lichtintensität im Meßstrahl zu subtrahieren, wird nach jeder  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Messung eine Offsetmessung durchgeführt, indem mit einem mechanischen Shutter der Meßstrahl ausgeblendet und nur die Intensität des Plasmaleuchtens vermessen wird.

Nach der I-U-Wandlung des Photodiodenstroms werden Signalanteile mit Frequenzen oberhalb von 40 Hz mit einem Bessel-Tiefpaß 3. Ordnung herausgefiltert. Der niederfrequente Anteil wird durch eine 12-bit Wandlung im Rechner digitalisiert.

Für die Bestimmung der ellipsometrischen Winkel werden 200 Meßwerte pro Umdrehung des Analysators aufgenommen und über mehrere Umdrehungen gemittelt. Die Zeitauflösung des verwendeten Ellipsometers errechnet sich aus der Zeitdauer für die Mittelung, der Zeitdauer für die Offsetmessung und der Zeitdauer für die Fouriertransformation. Bei einer typischen Mittelung über 20 Perioden ergibt das einen zeitlichen Abstand von 2 Meßpunkten von 3.18 Sekunden.

### 3.2.3 Justierung und Kalibrierung Meßaufbau

Bei der Justierung des Meßaufbaus müssen alle Komponenten zur optischen Achse des Strahlengangs ausgerichtet sein. Diese Justage erfolgt für die Seite der Lichterzeugung, Monochromatisierung und Polarisierung einmalig. Bei einer Drehung des Polarisators, bzw. einer Veränderung der Wellenlänge darf sich die Position des Strahlflecks auf der Probe nicht ändern. Die Justage der Detektor-Seite erfolgt durch die Analyse des aufgenommenen Photodiodensignals. Dieses Signal enthält im Idealfall nur Anteile mit einer Frequenz von  $2\omega$  (vgl. Gl.2.9). Eine Dejustierung erkennt man an zusätzlichen Frequenzen im Fourierspektrum, die dadurch hervorgerufen werden, daß der Strahlfleck während einer Umdrehung des Analysators nicht für alle Winkelstellungen auf den aktiven Teil der Photodiode trifft und damit der Polarisationszustand nicht vollständig erfaßt wird. Bei guter Justierung erreicht man ein Verhältnis der Amplituden der Frequenzen  $A(2\omega)$  zu  $A(\omega)$  von 1000:1.

Bei der theoretischen Beschreibung der optischen Antwort im Rahmen einer Ellipsometriemessung geht man von einem Koordinatensystem aus, das durch die Einfallsebene festgelegt ist. Diese muß für das Laborsystem erst noch bestimmt werden. Dazu wird der Meßaufbau nach der sog. 'Residuenkalibrierung' kalibriert [Aspnes75, Nijs88]. Mit dieser Art der Kalibrierung bestimmt man drei Größen: die Winkel des Polarisators und des Analysators zur Einfallsebene sowie die Dämpfung  $\eta = f_{Signal}/f_{DC}$  des Photodiodensignals durch die elektronische Tiefpaßfilterung.

Zunächst wird die Einfallsebene bestimmt: ein in der Einfallsebene linear polarisierter Lichtstrahl ist nach der Reflexion an einer Probe wieder linear polarisiert. Bei einer Umdrehung des Analysators erhält man in diesem Fall ein voll durchmoduliertes Detektorsignal, da bei einer Stellung des Analysators von  $90^\circ$  zur Einfallsebene im Idealfall totale Auslöschung stattfindet. Die Lage dieser Einfallsebene sucht man im Laborsystem iterativ, indem man die Fourierkoeffizienten  $a$  und  $b$  bei verschiedenen Polarisatorstellungen mißt. Falls die Transmissionsrichtung des Polarisators in der Einfallsebene liegt, erhält man ein Minimum der sog. Residuums-Funktion  $R$  (vgl. Gl. 2.10):

$$R(P_{Einfallsebene} - P_{Labor}) = 1 - \eta^2 (a^2 + b^2) \quad (3.1)$$

$$R(P_{Einfallsebene} - P_{Labor}) = 1 - \eta^2 + \left( \eta \frac{\sin \Delta \sin 2\Psi \sin 2(P_{Einfallsebene} - P_{Labor})}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(P_{Einfallsebene} - P_{Labor})} \right)^2 \quad (3.2)$$

Für kleine Abweichungen des Winkels  $P_{Laborsystem}$  von  $P_{Einfallsebene}$  erhält man für  $R$  eine Parabel. Der Scheitelpunkt dieser Parabel entspricht der Einfallsebene  $P_{Einfallsebene} = P_{Laborsystem}$ . Damit ist im Laborsystem die Einfallsebene bestimmt. An Gleichung 3.2 erkennt man, daß für Winkel von  $\Delta$  um  $0^\circ$  und  $180^\circ$  die Krümmung dieser Parabel sehr klein ist, d.h. der Fehler bei der Bestimmung des Scheitelpunkts bei fehlerbehafteten Daten wird groß. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Einfallsebene bei der Verwendung eines unbeschichteten Siliziumsubstrats als Probe ungünstig, da für eine reine Siliziumoberfläche und einer Wellenlänge von 600 nm  $\Delta$  bei  $179^\circ$  liegt. Aus diesem Grund wird die Bestimmung der Einfallsebene an Siliziumproben durchgeführt, die mit einem 50 nm dicken polymerartigen C:H-Film beschichtet sind. Bei dieser Schichtdicke erhält man  $\Delta$ -Werte um  $90^\circ$ . Für diese Winkel besitzt die Parabel zur Bestimmung der Einfallsebene maximale Krümmung.

Nach der Bestimmung der Einfallsebene wird die Dämpfung des Detektorsignals  $\eta$  und die Phasenlage des Analysatorwinkels  $\phi_A$  im Laborsystem bestimmt. Die theoretischen Fourierkoeffizienten  $a, b$  ergeben sich aus den gemessenen Fourierkoeffizienten  $a^{ex}, b^{ex}$  mit den Werten für  $\phi_A$  und  $\eta$ :

$$\frac{I^{ex}}{\langle I \rangle} = 1 + a^{ex} \cos(2\omega t) + b^{ex} \sin(2\omega t) = 1 + \eta a \cos(2\omega t - \phi_A) + \eta b \sin(2\omega t - \phi_A) \quad (3.3)$$

Um die Größen  $\eta$  und  $\phi_A$  zu bestimmen, dreht man die Transmissionsrichtung des Polarisator in die soeben bestimmte Einfallsebene. Da man wieder linear polarisiertes Licht nach der Reflexion an der Probe erhält, ist der theoretische Wert der Fourierkoeffizienten für  $a = 1$  und für  $b = 0$ . Mit diesen theoretischen Werten für die optische Antwort der Probe und den gemessenen Werten für  $a^{ex}, b^{ex}$  erhält man eine Bestimmungsgleichung für  $\eta$  und  $\phi_A$  durch einen Vergleich der Kosinus- und Sinusterme aus obiger Gleichung:

$$\begin{bmatrix} a^{ex} \\ b^{ex} \end{bmatrix} = \eta \begin{bmatrix} \cos \phi_A & -\sin \phi_A \\ \sin \phi_A & \cos \phi_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta \cos \phi_A \\ \eta \sin \phi_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_k \\ b_k \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Nach dieser Kalibrierung des Ellipsometers erhält man die korrigierten Werte  $a$  und  $b$  aus den gemessenen Werten  $a^{ex}$  und  $b^{ex}$  und den Korrekturwerten  $a_k$  und  $b_k$  mit:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \frac{1}{a_k^2 + b_k^2} \begin{bmatrix} a_k & b_k \\ -b_k & a_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a^{ex} \\ b^{ex} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Diese Korrekturwerte müssen nur bei einem Wechsel der Probe neu bestimmt werden. Der Bezugspunkt für den Winkel des Analysators im Laborsystem wird durch einen Nulldetektor festgelegt. Dieser Nulldetektor besteht aus einem Gabeloptokoppler, der die Stellung der Analysatorachse im Laborsystem erfaßt. Für die eigentliche Ellipsometriemessung an den a-C:H-Proben wird der Polarisator auf einen festen Winkel zur Einfallsebene eingestellt. Dieser betrug bei den durchgeführten Experimenten  $55^\circ$ .

Als Unbekannte für die Bestimmung der optischen Konstanten einer Probe mit einer Ellipsometriemessung bleibt noch der Einfallswinkel des Lichtstrahls. Dieser wird aus der ellipsometrischen Messung einer Siliziumprobe mit natürlicher Oxidschicht bestimmt. Da die optischen Konstanten von Si und  $\text{SiO}_2$  bekannt sind, bleiben als Unbekannte für die Modellierung der optischen Antwort dieser Probe nur der Einfallswinkel und die Schichtdicke des Oxides. Da eine Variation des Einfallswinkels  $\theta$  im wesentlichen eine Änderung von  $\Psi$  und die Variation der Oxiddicke  $d_{Oxid}$  eine Änderung von  $\Delta$  zur Folge hat, können die beiden Größen  $\theta$  und  $d_{Oxid}$  unabhängig voneinander sehr genau bestimmt werden.

Die statistischen Fehler der ellipsometrischen Messung mit diesem Aufbau werden bei einer Wellenlänge von 600 nm und einer Mittelung über 20 Perioden untersucht: Man erreicht minimale statistische Fehler von  $0.001^\circ$  in  $\Psi$  und  $0.01^\circ$  in  $\Delta$  für einen Bereich in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene um  $\Delta \sim 90^\circ$ . Bei  $\Delta$ -Werten im Bereich von  $0^\circ$  und  $180^\circ$  steigt der statistische Fehler in beiden Meßgrößen um eine Größenordnung. Der Grund für die Abhängigkeit des Fehlers von der absoluten Größe von  $\Delta$  erkennt man an Gleichung 2.12: bei Schwankungen der Lichtintensität bzw. des Gleichlaufs des Analysators ergeben sich Schwankungen in den Fourierkoeffizienten. Diese ergeben dann große Variationen von  $\Delta$ , falls  $a$  dem Betrag nach nahe 1 kommt. Dies ist der Fall für  $\Delta$ -Werte um  $0^\circ$  und  $180^\circ$ .

Mit einer optischen Modellierung kann man aus der statistischen Schwankung von  $\Psi$  und  $\Delta$  für den verwendeten Aufbau eine theoretische Schichtdickenauflösung von  $0.01 \text{ \AA}$  und eine theoretische Auflösung der optischen Konstanten von bis zu  $\delta n = 10^{-3}$  und  $\delta k = 10^{-5}$  berechnen. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der optischen Eigenschaften eines deponierten Filmes hat ihre Ursache jedoch nicht in der Ungenauigkeit der ellipsometrischen Messung, sondern in der Zuordnung und der Eindeutigkeit des optischen Modells zur Umrechnung der  $\Psi, \Delta$ -Werte in die gesuchten Größen  $n, k$  und  $d$ .

### 3.3 Charakterisierung der Schichtdeposition

Im folgenden soll der Depositionsprozeß charakterisiert werden. Für die Diskussion der Aufwuchsprozesse ist es wichtig, welche Spezies vorwiegend im Plasma gebildet werden, und mit welchen Flüssen sie auf das Substrat bei einer bestimmten Proben temperatur treffen. Um die Zuverlässigkeit der optischen Modellierung zu gewährleisten, wird zudem die optische Güte der Oberfläche und die Schichtdickeninhomogenität der in dieser Anlage deponierten Filme untersucht. Abschließend wird die Aussagekraft der Messung der Substrattemperatur diskutiert.

#### 3.3.1 Teilchenflüsse auf das Substrat

Für die Angabe von Wirkungsquerschnitten für Oberflächenreaktionen ist es notwendig, die Teilchenflüsse auf die Probe massen- und energieaufgelöst zu kennen. Dies ist möglich, wenn man quantifizierte Teilchenquellen für Ionen und Radikale zur Verfügung hat oder wenn man mittels Massenspektrometrie die Teilchenflüsse aus einem  $C_xH_y$ -Plasma quantitativ messen kann. Die erste Möglichkeit scheiterte bislang an der Schwierigkeit, Quellen für  $C_xH_y$ -Radikale zu entwickeln und deren Teilchenflüsse genau zu bestimmen. Die Massenspektrometrie zur quantitativen Absolutbestimmung der Teilchenflüsse aus Niederdruckplasmen wurde bislang nur an Gleichspannungsentladungen angewandt [Lange95]. Die Arbeiten zur Bestimmung aller Teilchenflüsse aus ECR-Plasmen stehen erst am Anfang.

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Weg eingeschlagen. Das ECR-Plasma dient nur als Teilchenquelle für  $C_xH_y^+$ -Ionen und  $C_xH_y$ -Radikale sowie  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  und  $H$ ,  $H_2$ . Durch die Entkopplung von Plasma als Teilchenquelle und den Substraten bleiben die Teilchenflüsse auf die Probe konstant, und nur die Energie der Ionen wird durch das HF-Bias variiert. Auch eine Variation der Substrattemperatur hat keinen Einfluß auf die Produktion der Teilchen im ECR-Plasma. Durch diese Entkopplung ist es möglich, bei konstantem Teilchenangebot die Abhängigkeit der Aufwuchsprozesse von der Substrattemperatur und der Ionenenergie zu bestimmen. Eine Aussage über Wirkungsquerschnitte ist mit diesem Ansatz allerdings nicht möglich.

Bei dem niedrigen Druck während der Deposition bzw. Erosion im Bereich von 0.2 bis 0.4 Pa erhält man eine freie Weglänge im Bereich von cm und somit sollten Gasraumreaktionen neutraler Moleküle nur zu einem geringen Beitrag längererkettiger Moleküle führen. Zudem sind die erzielten Ergebnisse in dieser Arbeit weitestgehend unabhängig von dem Auftreten längererkettiger  $C_xH_y$ -Moleküle und -Ionen im Teilchenfluß auf das Substrat.

Die Energie der Ionen ist mit dem DC-Self-bias festgelegt. Auch hier kann man wegen des geringen Druckes Stöße in der Randschicht vernachlässigen. Die Energieverteilung der Ionen wird nur durch die Phasenlage des Ions zum HF-Feld beim Eintreten in die Randschicht verbreitert [Wild89]. Dies ergibt eine Verbreiterung von 10 % des DC-Self-bias. Die Ionenenergie ergibt sich somit aus dem DC-Self-bias plus dem Plasmapotential. Dieses Plasmapotential ist korreliert mit der Elektronentemperatur, und beträgt  $\sim 15V$  in diesen Plasmen [Engelhard93].

Beim Auftreffen von Molekül-Ionen mit der Masse  $M_0$  und einer Energie  $E_0$  auf die Filmoberfläche dissoziieren diese. Die kinetische Energie eines Bruchstückes der Masse  $M_1$  ergibt sich unter Vernachlässigung der Bindungsenergie aus:

$$E_1 = \frac{M_1}{M_0} E_0 \quad (3.6)$$

Für die Diskussion der Wechselwirkung von Molekül-Ionen mit C:H-Filmen ist die kinetische Energie der einzelnen Atome nach der Dissoziation entscheidend: d.h. das Auftreffen eines  $CH_3^+$ -Ions mit 100 eV kann durch die Wechselwirkung eines C-Atoms mit 80 eV und 3 H-Atomen mit 6.66 eV beschrieben werden. Da der Einfluß auf die Schichtzusammensetzung mit der Ionenenergie steigt, wird die Wechselwirkung von  $C_xH_y^+$ -Ionen ( $x > 2$ ) durch die von  $CH_x^+$ -Ionen überlagert, da hier die kinetische Energie pro Kohlenstoffatom sehr viel größer ist. In diesem Sinne werden in der Diskussion der Wechselwirkung von Ionen mit aufwachsenden Filmen die Ionensorten betrachtet, die die höchsten Energien besitzen, da ihr Einfluß auf die Schichteigenschaften dominant ist.

### 3.3.2 Optische Güte der Schichtoberflächen

Eine wesentliche Voraussetzung für die Untersuchung der Oberflächenmechanismen beim Wachstum von C:H-Filmen und den Schlußfolgerungen, die aus den Ergebnissen gezogen werden, ist die Beurteilung der Oberflächenrauigkeiten. So wäre es z.B. unsinnig, Aussagen über Eindringtiefen von Plasmaspezies in den C:H-Film zu machen, wenn diese Eindringtiefen auf einer Größenskala liegen, die kleiner als die der Oberflächenrauigkeiten ist. Aus diesem Grund wird im folgenden die optische Güte der deponierten Filme untersucht.

Die mikroskopische Rauigkeit der Schichtoberfläche kann man prinzipiell aus einer Modellierung der Ellipsometrieergebnisse selbst bestimmen. Wie in dem Kapitel Grundlagen erläutert, benutzt man dazu ein Zweischichtsystem aus Volumenmaterial plus einer optisch dünneren Oberflächenschicht. Mit dieser Methode zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit umgeht man jedoch nicht das Problem, daß man wiederum ein optisches Modell zur Auswertung der Ellipsometriemessung heranziehen muß. Aus diesem Grund werden Kraftmikroskopaufnahmen (AFM = atomic force microscopy) der deponierten Filme angefertigt, um unabhängig von der Ellipsometrie die Oberflächenrauigkeit zu bestimmen. Diese AFM-Messungen werden ex situ durchgeführt für harte und weiche Kohlenwasserstofffilme, die in dem verwendeten Depositionsreaktor mit und ohne zusätzlichem HF-Bias abgeschieden wurden, sowie für einen harten Kohlenwasserstofffilm, dessen Oberfläche durch ein Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias aberodiert wurde. Man erkennt an den Höhenprofilen der unterschiedlichen Proben in Abb.3.3, daß die mikroskopische Rauigkeit der einzelnen Filme

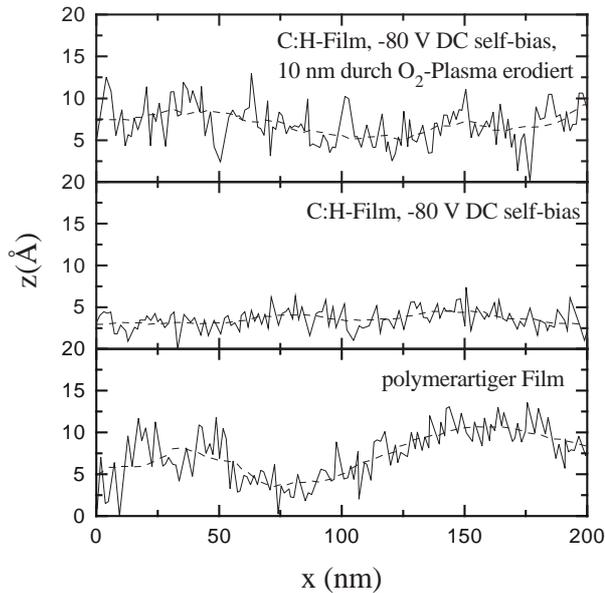


Abbildung 3.3: Höhenprofile, die aus Rauigkeitsmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmt werden, von einem polymerartigen C:H-Film, der bei  $U_{SB}=\text{floating}$  (Dicke 100 nm) und  $U_{SB}=-80\text{V}$  (Dicke 80 nm) abgeschieden wurde, sowie von einem C:H-Film der bei  $U_{SB}=-80\text{V}$  abgeschieden (Dicke 80 nm) und nachfolgend mit einem  $\text{O}_2$ -Plasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  um 10 nm erodiert wurde.

im Bereich von 0.5–1 nm liegt. Diese Punkt-zu-Punkt-Variation in den einzelnen Höhenprofilen ändert sich auch nicht, wenn man höhere laterale Auflösungen verwendet. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die Aufnahmen auf dieser Skala kein atomares Abbild der Oberfläche darstellen. Die Variation der Höhe gibt allerdings eine obere Grenze für die Oberflächenrauigkeit an: d.h. wäre die Rauigkeit der Oberfläche größer als 1 nm, so wäre sie auf den Aufnahmen sichtbar.

Neben den Oberflächenstrukturen auf einer Größenskala, die sehr viel kleiner als die der Meßwellenlänge ist, können auch Strukturen mit einer Dimension, die größer als diese ist, die optische Antwort in einer Ellipsometriemessung beeinflussen. Eine Schichtdickeninhomogenität erkennt man daran, daß die Messung der ellipsometrischen Winkel während einer Beschichtung  $\Delta$ -Werte um  $\sim 0^\circ$  nicht erreicht. Diese Auswirkung auf die  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Kurven während Deposition und Erosion wird wie folgt diskutiert:

Eine unterschiedliche Schichtdicke über den Meßfleck erzeugt eine Inhomogenität, die während des Aufwachsens des Films entweder konstant bleiben kann oder aber proportional zur Schichtdicke anwächst: der erste Fall kann eintreten, wenn während der Schichtbildung eine Nukleation der Plasmaspezies an der Oberfläche stattfindet, die zu einer gleichbleibenden Schichtdickeninhomogenität führt. Der zweite Fall kann eintreten, wenn die Schichtdickenschwankung durch einen lateral inhomogenen Teilchenfluß aus dem Plasma erzeugt wird (z.B. wenn der gerichtete Teilchenfluß der Ionen am Rand der Probe geringer als in der Mitte ist), was dazu führt, daß die Schichtdickeninhomogenität mit wachsender Schichtdicke zunimmt. Bei einer Erosion der Filme mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias ist die chemische Reaktion mit atomarem Sauerstoff der dominante Erosionsschritt. Nachdem hierbei der gerichtete Teilchenfluß der Ionen aus dem Plasma eine untergeordnete Rolle spielt, sollte die Erosion mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem Ionenbeschuß isotrop sein. Aus diesem Grund bleibt der absolute Wert einer Dickeninhomogenität der Filme während der Erosion erhalten.

Die Frage, ob die Schichtdickeninhomogenität konstant ist oder mit der Schichtdicke zunimmt, läßt sich an folgendem Experiment untersuchen: es wird ein Film mit einer Dicke von  $\sim 450$  nm deponiert. Während der Deposition dieses Filmes erhält man drei Umläufe in der

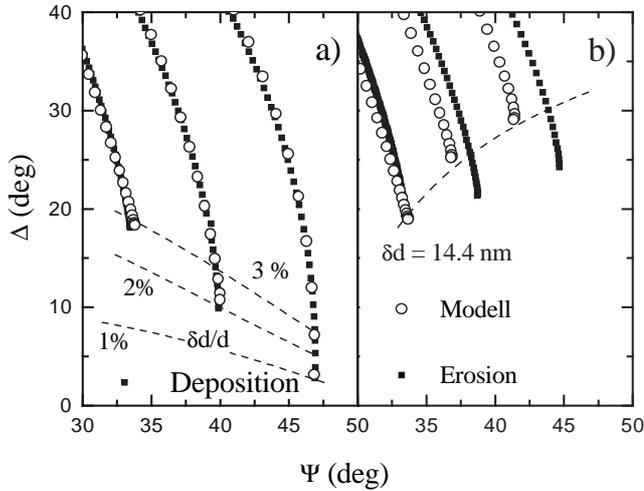


Abbildung 3.4: a) Deposition eines C:H-Films bei  $U_{SB}=-80V$  bis zu einer Dicke von 450 nm. b) Erosion dieses Filmes mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias. Eine Verschiebung gegenüber  $\Delta=0^\circ$  ist charakteristisch für eine Mie-Streuung an Partikeln auf der Schichtoberfläche oder für eine Schichtdickeninhomogenität (Gestrichelte Linien bezeichnen den Versatz gegenüber  $\Delta=0^\circ$  durch eine Schichtdickeninhomogenität  $\delta d$  bzw.  $\delta d/d$ ).

$\Psi, \Delta$ -Ebene (vgl. Abb.2.5), und kann damit innerhalb einer Messung den Versatz in  $\Psi, \Delta$  von  $\Delta=0^\circ$  für drei verschiedene Schichtdicken bestimmen. Diese  $\Psi, \Delta$ -Kurve ist im Bereich kleiner  $\Delta$ -Werte für die Beschichtung eines C:H-Films bei  $U_{SB}=-80V$  in Abb.3.4a gezeigt. Aus dem Verhalten der  $\Psi, \Delta$ -Kurve im Bereich  $\Delta \sim 0^\circ$  erkennt man, daß mit zunehmender Schichtdicke während der Beschichtung die Abweichung von  $\Delta=0^\circ$  zunimmt. Man kann diesen Verlauf mit dem Aufwachsen eines Films mit gleichbleibenden optischen Konstanten aber einer variablen Schichtdickeninhomogenität modellieren, die überproportional von  $\delta d/d=1\%$  bis  $\delta d/d=3\%$  mit der Schichtdicke zunimmt (vgl. Gl.2.18). Nach der Deposition des Films bis zu einer Schichtdicke von 450 nm ergibt dies eine absolute Inhomogenität von  $\delta d=14.4$  nm. Dieser Film wird nachfolgend mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  in situ aberosiert und man durchläuft die drei Umläufe in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene in umgekehrter Richtung. Wie man in Abb.3.4b sehen kann, bleibt bei einer Erosion des Filmes die Verschiebung gegenüber  $\Delta=0^\circ$  und damit die absolute Inhomogenität erhalten. Allerdings wird der Verlauf der Erosion nicht mehr von dem optischen Modell für die Deposition wiedergegeben, bei dem die variable Schichtdickeninhomogenität durch eine konstante Inhomogenität  $\delta d$  von 14.4 nm ersetzt wird.

Aus den bislang gezeigten Ergebnissen kann man noch nicht schließen, ob diese Inhomogenität mit der Beschichtungsdauer oder mit der absoluten Schichtdicke zunimmt. Auch Mie-Streuung an Partikeln, die sich auf der Probenoberfläche ablagern, können zu der beobachteten Verschiebung gegenüber  $\Delta=0^\circ$  führen (vgl. Abb.2.6). Diese Partikel können sich wie folgt bilden: an den Wänden des Käfigs, der das Plasmavolumen einschließt, scheiden sich bei der Deposition ebenfalls Schichten ab. Ab einer bestimmten Schichtdicke lösen sich größere Bestandteile dieses weichen, polymerartigen C:H-Films ab und gelangen auf die Probe. Mit zunehmender Beschichtungsdauer sammeln sie sich auf der Probenoberfläche an und verschlechtern dessen optische Güte. Auch bei einer Erosion des Filmes durch atomaren Sauerstoff bleiben diese Partikel erhalten, da sie nicht schneller als der deponierte Film erodiert werden. Das Ablösen der Schichten wird bei der Beschichtung von Edelstahlproben in dieser Apparatur mit polymerartigen Filmen bei einer Schichtdicke  $> 1-3 \mu m$  beobachtet.

Um zu entscheiden, ob die Inhomogenität von der Ansammlung von Partikeln an der Probenoberfläche verursacht wird, wird folgendes Experiment durchgeführt: zunächst wird ein C:H-Film bei  $U_{SB}=\text{floating}$  bis zu einer Dicke von  $\sim 100$  nm deponiert. Hierbei werden gleichzeitig die Innenwände des Käfigs beschichtet. Danach wird dieser C:H-Film auf dem

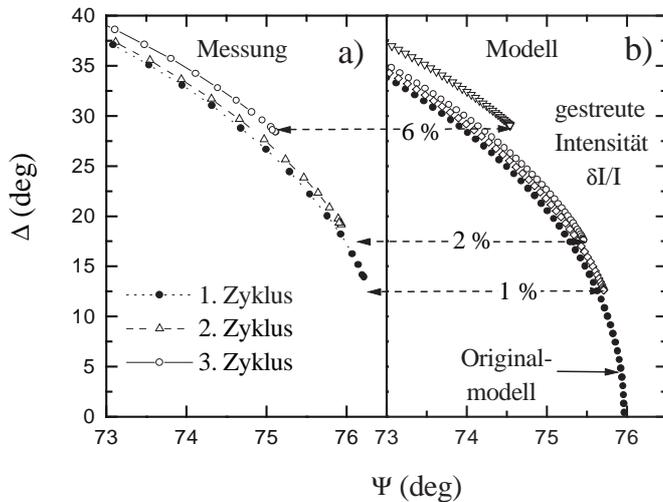


Abbildung 3.5: a) Die Zyklen beschreiben die Deposition eines C:H-Filmes bei  $U_{SB}=\text{floating}$  und die nachfolgende Erosion durch ein  $O_2$ -Plasma mit zusätzlichem HF-Bias. Die Beschichtung des Depositionsreaktors selbst wird zwischen den Zyklen nicht vollständig entfernt. b) Optisches Modell für die Mie-Streuung an der Oberfläche durch Partikel, die sich im Plasmahauptraum bilden und auf der Probe ablagern. Das Originalmodell beschreibt einen homogenen glatten Film.

Probenteller mit einem Sauerstoffplasma und zusätzlichem Ionenbeschuß erodiert. Die Erosionsrate am Substrat ist hierbei so hoch, daß nur der Probenteller, nicht aber der Plasmakäfig vollständig gereinigt wird: d.h. die durch die erste Deposition entstandenen Schichten im Plasmahauptraum werden durch diese Sauerstofferosion nicht vollständig aus dem System entfernt. Dieser Zyklus zwischen Deposition und schneller Erosion wird dreimal wiederholt. Handelt es sich um eine Inhomogenität proportional zur Schichtdicke der Probe (jeweils 100 nm), so erhält man bei drei aufeinander folgenden Versuchen dieselbe Verschiebung bei  $\Delta=0^\circ$ . Handelt es sich um eine Inhomogenität, die mit der Beschichtungsdauer im Käfig und mit der Schichtdicke im Plasmahauptraum zunimmt, so muß die Verschiebung bei  $\Delta=0^\circ$  mit der Zahl der Beschichtungs-Erosions-Zyklen ansteigen. Die  $\Psi, \Delta$ -Kurven für die drei Depositions-Erosions-Zyklen sind im Bereich kleiner  $\Delta$ -Werte in Abb.3.5 gezeigt. Man erkennt, daß der Versatz von  $\Delta=0^\circ$  nicht mit der Schichtdicke der Probe, sondern mit der Beschichtungsdauer des Plasmahauptraums ansteigt.

Diese Messungen werden mit dem optischen Modell eines homogenen polymerartigen Films verglichen, der für die Anpassung an alle drei Depositions-Erosionszyklen identische optische Konstanten besitzt. Die Modelle unterscheiden sich allerdings durch eine zusätzliche Miestreuung an Partikeln auf der Probenoberfläche von jeweils 1%, 2% und 6% gestreuter Lichtintensität. Man erkennt an der guten Übereinstimmung von Modell und Messung, daß die Verschiebung durch die Annahme von Miestreuung an Partikeln richtig wiedergegeben wird und zum anderen der Anteil der Miestreuung am Signal überproportional zunimmt. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung, daß die Produktion von Partikeln erst ab einer bestimmten Beschichtungsdicke im Plasmakäfig einsetzt. Diese Ansammlung von Partikeln auf den Proben kann man auch zusätzlich ex situ mit einem Lichtmikroskop beobachten.

Um diese Verschlechterung der Oberflächengüte durch diese Partikel zu vermeiden, werden Beschichtungen, die zur Untersuchung der Oberflächeneffekte dienen sollen, nur bis zu einer Dicke von 100 nm durchgeführt. Man erhält dabei Beschichtungszeiten im Bereich von Minuten. Damit bleibt die Menge an produzierten Partikeln im Plasmahauptraum gering. Zudem wird nach jeder Beschichtung das gesamte Gefäß durch ein Sauerstoffplasma wieder gereinigt, bis die beschichteten Flächen komplett erodiert sind. Dieser Erosionsschritt ist vollständig, wenn die CO-Banden im Emissionsspektrum verschwinden. Dies führt zu dem Schluß:

**Vorbemerkung 1:** Aussagen über Wechselwirkungen der einfallenden Teilchen mit diesen Oberflächen sind auf einer Schichtdickenskala  $>10 \text{ \AA}$  zulässig, da die mikroskopische Rauigkeit auf einer kleineren Größenskala liegt. Auf der Größenskala der Meßwellenlänge sind diese Oberflächen glatt, und nur bei sehr langen Beschichtungszeiten ( $> 15 \text{ min}$ ) beeinflussen Partikel, die im Plasmahauptraum gebildet werden und sich auf der Oberfläche ablagern, die ellipsometrische Messung. Dies kann man durch die Wahl von kurzen Depositionszeiten vermeiden.

### 3.3.3 Optische Güte der Oberfläche bei der Erosion durch ein $\text{O}_2$ -Plasma

Im Rahmen der Untersuchung der Wechselwirkung von Plasmaspezies mit C:H-Filmen mittels Ellipsometrie wird beobachtet, daß sich der  $\Psi, \Delta$ -Verlauf während der Deposition von dem  $\Psi, \Delta$ -Verlauf während der Erosion dieses deponierten Films mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  unterscheidet. Für die Erklärung dieser Beobachtung wird folgende Hypothese aufgestellt: bei der ellipsometrischen Messung eines aufwachsenden Films erhält man eine optische Antwort, die sich aus der des fertig deponierten Films plus der einer Oberflächenschicht zusammensetzt. Diese unterschiedlichen optischen Eigenschaften von Volumenmaterial und Oberfläche sind eine intrinsische Eigenschaft des Wachstumsprozesses, da die auftreffenden Ionen in ihrer Eindringtiefe von vielen Monolagen fortwährend zur Schichtbildung und Schichtmodifikation beitragen. Bei der Erosion mit einem  $\text{O}_2$ -Plasma ohne zusätzlichen Ionenbeschuß, sollte der Erosionsschritt mit atomarem Sauerstoff hingegen nur zu einer Abnahme der Schichtdicke führen, während die optischen Eigenschaften höchstens in der ersten Monolage beeinflusst werden. In diesem Sinne erhält man durch die Erosion mit atomarem Sauerstoff ein Tiefenprofil der optischen Eigenschaften der deponierten Schicht.

Diese Erklärung geht allerdings von zwei Voraussetzungen aus: zum einen, darf der Erosionsschritt mit atomarem Sauerstoff die optischen Konstanten des deponierten Schichtmaterials nur direkt an der Oberfläche beeinflussen. Zum anderen darf durch den Erosionsschritt die Oberflächenmorphologie der Schicht nicht verändert werden. Die Gültigkeit dieser Punkte sollen im folgenden verifiziert werden.

Zunächst wird ein polymerartiger Film aus Methan bei  $U_{SB}=\text{floating}$  deponiert und nachfolgend mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias erodiert. Der Verlauf in  $\Psi, \Delta$  für Deposition und Erosion wird in einem Bereich für  $\Psi$  um  $45^\circ$  mit optischen Modellen verglichen, da hier die Sensitivität der Ellipsometriemessung auf eine Änderung der Oberflächenmorphologie am größten ist. Man erkennt in Abb.3.6, daß der Verlauf in  $\Psi, \Delta$  für die Deposition nicht identisch mit dem für die Erosion ist. Dieses Ergebnis der Messung wird im folgenden mit optischen Modellen verglichen, die davon ausgehen, daß, im Gegensatz zur obigen Hypothese, der Unterschied in  $\Psi, \Delta$  zwischen Deposition und Erosion allein durch den Erosionsschritt hervorgerufen wird.

Hierzu wird zunächst ein optisches Modell dem Depositionsverlauf angepaßt und anschließend für die Beschreibung des Erosionsverlaufs mit einer Oberflächenmodifikation verändert: der  $\Psi, \Delta$ -Verlauf der Erosion soll dem des Depositionsverlaufs plus Oberflächenmodifikation entsprechen. Abb.3.6a. zeigt, daß die beobachtete Verschiebung in  $\Psi, \Delta$  zwischen Deposition und Erosion durch eine Oberflächenschicht modelliert werden kann, die durch die Erosion mit dem  $\text{O}_2$ -Plasma entsteht. Diese besitzt einen geringeren Brechungsindex und eine Dicke von 1 nm. Dieses Modell entspricht gleichermaßen einer Änderung der optischen Konstanten, als auch der Entstehung einer Oberflächenrauigkeit durch das  $\text{O}_2$ -Plasma (eine Oberflächenrauigkeit wird durch eine Oberflächenschicht mit geringerem Brechungsindex modelliert, vgl.

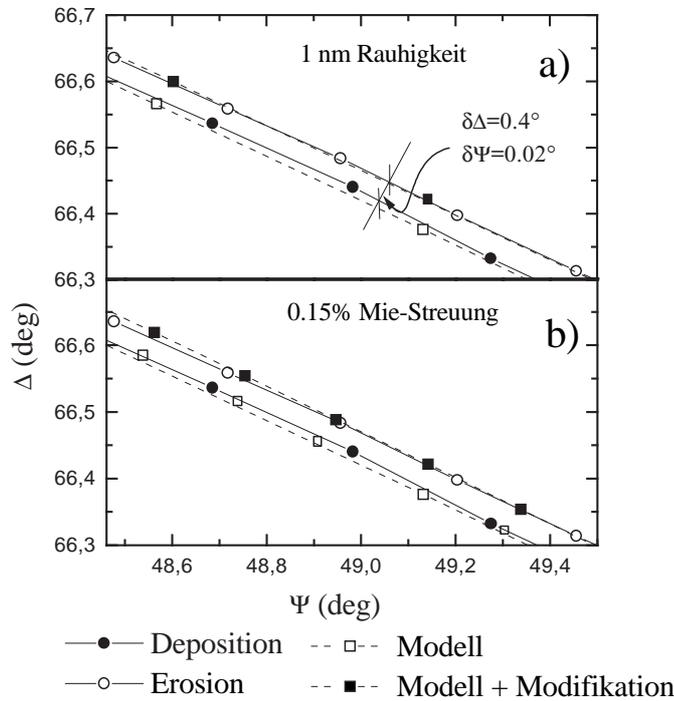


Abbildung 3.6: Vergleich der Deposition eines polymerartigen C:H-Films und der nachfolgenden Erosion dieses Filmes mit einem O<sub>2</sub>-Plasma mit optischen Modellen für den Unterschied in  $\Psi, \Delta$  für diese beiden Messungen. Details siehe Text.

Kap. Grundlagen).

Die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung bleibt allerdings auch erhalten, wenn man annimmt, daß sich während der Erosion mit dem O<sub>2</sub>-Plasma Partikel an der Oberfläche ansammeln, die zu einer Miestreuung von 0.15% der Lichtintensität führen (vgl. Abb.3.6b).

Dieser Vergleich mit Modellen zeigt, daß aus der Analyse der Ellipsometriedaten eine exakte Bestimmung des Einflusses der Erosion mit einem O<sub>2</sub>-Plasma auf die optischen Konstanten bzw. die Oberflächengüte nicht möglich ist. Allerdings kann aus diesem Vergleich zwischen Modell und Messung eine untere Grenze von 1 nm angegeben werden, bis zu der man ausschließen kann, daß die Erosion mit atomarem Sauerstoff die Oberflächenmorphologie bzw. die Schichteigenschaften ändert. Diese Grenze von 1 nm bedeutet auch, daß der Erosionsschritt mit atomarem Sauerstoff direkt an der Oberfläche stattfindet, da andernfalls die optischen Eigenschaften des deponierten Films in einer sehr viel größeren Tiefe geändert würden.

Diese Grenze von 1 nm kann man für polymerartige Filme somit direkt aus diesen Ellipsometriemessungen nachweisen. Bei harten C:H-Filmen ist der  $\Psi, \Delta$ -Verlauf der Deposition gegenüber dem der Erosion verschoben. Die Ursache hierfür sind die optischen Eigenschaften einer Oberflächenschicht, die nur während der Deposition vorhanden ist. Dies wird im Kapitel zur Diskussion der Ergebnisse im Detail behandelt. Eine Oberflächenmorphologie in der Größenordnung 1 nm während der Erosion eines harten C:H-Films wurde allerdings mit den vorher gezeigten AFM-Aufnahmen nachgewiesen. Beobachtet man demzufolge in den Experimenten zur Untersuchung der Oberflächenmechanismen eine größere Verschiebung zwischen Deposition und Erosion als sie in Abb.3.6 gezeigt ist (Verschiebung:  $\delta\Delta=0.4^\circ$ , und  $\delta\Psi=0.02^\circ$ ), so muß deren Ursache in einer Änderung der optischen Konstanten des Films während des Depositionsprozesses liegen.

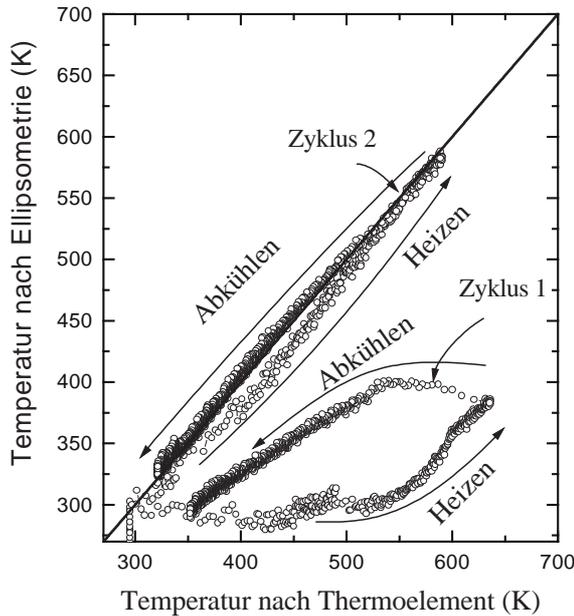


Abbildung 3.7: Bestimmung der Substrattemperatur mit der Ellipsometrie aus der Änderung der optischen Konstanten von Silizium und Bestimmung direkt mit einem Thermoelement im Probenhalter. In Zyklus 1 werden die Proben nur aufgelegt, in Zyklus 2 mit kolloidalem Kohlenstoff aufgeklebt.

**Vorbemerkung 2:** Durch die Erosion mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias ist es möglich, ein Tiefenprofil der Schichteigenschaften des deponierten Films zu erstellen. Die Rauigkeit der Oberfläche nimmt durch die Sauerstofferosion maximal um 1 nm zu. Dies gilt für polymerartige als auch für harte C:H-Filme.

### 3.3.4 Temperaturmessung

Da für die Untersuchung der Wachstumsmechanismen die Temperatur der Substratoberfläche eine wichtige Rolle spielt, soll die Zuverlässigkeit der Temperaturmessung im folgenden diskutiert werden.

Mit der Ellipsometrie ist es möglich, die Temperatur eines unbeschichteten Siliziumsubstrates zu bestimmen. Man wertet hierzu die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Silizium aus, die man es aus der Literatur entnehmen kann [Jellison86, Kroesen91]. So ändert sich der Realteil des Brechungsindex von Silizium bei einer Wellenlänge von 600 nm mit  $\delta n/T = 4.55 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ . Die verwendeten Siliziumproben besitzen ein natürliches Oxid auf der Oberfläche, so daß prinzipiell die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von  $\text{SiO}_2$  zusätzlich berücksichtigt werden muß. Da jedoch die Variation der optischen Konstanten von  $\text{SiO}_2$  mit der Substrattemperatur sehr gering ist, genügt es, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\delta d/d(T)$  der Oxidschicht zu kennen. Bei kleinen natürlichen Oxiddicken von 2-4 nm ist der Einfluß der thermischen Ausdehnung allerdings gering.

Die Bestimmung der Substrattemperatur wird wie folgt durchgeführt: man beginnt bei Raumtemperatur und heizt die Probe mit der externen Heizung auf eine Temperatur von 700 K, die mit einem Thermoelement im Probenhalter kontrolliert wird. Gleichzeitig wird die Änderung der ellipsometrischen Winkel gemessen. Im Ellipsometriesignal erhält man eine charakteristische Verschiebung zu größeren Werten von  $\Psi$  mit steigender Substrattemperatur. Aus einem Vergleich der gemessenen  $\Psi, \Delta$ -Daten mit einem optischen Modell für die temperaturabhängige Änderung der optischen Konstanten von Silizium kann man diese Verschiebung direkt in eine Substrattemperatur umrechnen.

Diese Art der Temperaturbestimmung während des Aufheizens und Abkühlens der Siliziumsubstrate wird für zwei Arten des thermischen Kontaktes der Siliziumsubstrate zum Probenhalter durchgeführt. Ein Vergleich zwischen der mit der Ellipsometrie bestimmten Temperatur und der mit dem im Probenhalter befestigten Thermoelement bestimmten Temperatur ist in Abb. 3.7 gezeigt. Bei Zyklus 1 wird die Probe nur auf den Probenhalter aufgelegt, während bei Zyklus 2 die Probe mit kolloidalem Kohlenstoff fest mit dem Probenhalter verbunden ist, was einen guten thermischen Kontakt gewährleistet.

Man erkennt, daß nur bei Zyklus 2 die beiden unabhängigen Temperaturmessungen nahezu dasselbe Ergebnis liefern. Hierbei sei angemerkt, daß für die Interpretation der Ellipsometriedaten keine Fitparameter verwendet werden, sondern die Daten alle aus der Literatur stammen. Diese Versuche dienen der Kalibrierung der Temperaturmessung: die Messung der Temperatur mit dem Ellipsometer liefert dasselbe Ergebnis wie die Messung mit dem Thermoelement. Die verbleibenden Abweichungen von max 20 K in Abb.3.7 lassen sich durch die Dynamik des Systems erklären. Bei schnellen Heizraten mißt das Thermoelement eine höhere Temperatur, da es direkt neben dem Heizleiter im Probenhalter angebracht ist. Bei kleineren Heiz- bzw. Abkühlraten gelangt das System immer ins thermische Gleichgewicht, und beide Meßmethoden ergeben die identische Substrattemperatur. Aus diesem Grund werden in den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit der Wachstumsprozesse die Heizraten klein gehalten.

Mit dem verwendeten Experimentaufbau ist es nicht möglich, während einer Plasmabeschichtung gleichzeitig eine unbeschichtete Probe zu messen. Durch diese Kalibrierung ist allerdings sichergestellt, daß eine Änderung der Oberflächentemperatur während der Plasmaposition bzw. -erosion durch eine Messung mit dem Thermoelement, das sich unter der Probe im Probenhalter befindet, richtig wiedergegeben wird.

**Vorbemerkung 3:** Durch die Kalibrierung bzw. Überprüfung der Thermoelementmessung mit der Ellipsometrie ist die Angabe einer exakten Substratoberflächentemperatur bei Depositions- und Erosionsmessungen möglich. Voraussetzung hierfür ist ein guter thermischer Kontakt zwischen Probe, Probenhalter, Thermoelement und Probenheizung.

## Kapitel 4

# Ergebnisse und Diskussion

Bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften dünner Filme mit der Ellipsometrie ist man immer gezwungen, ein optisches Modell für die Reflexion des Meßstrahls an der Probe aufzustellen. Diese Zuordnung von Modell zu Messung ist erst dann eindeutig, wenn deren Freiheitsgrade durch die Art und Weise einer einzelnen Messung oder durch den Vergleich zwischen verschiedenen Messungen ausreichend eingeschränkt sind. In diesem Sinne bauen die Ergebnisse der einzelnen Messungen zur Untersuchung der Wachstumsmechanismen aufeinander auf. Dieses Kapitel beginnt mit der einführenden Fragestellung zu Struktur und zum Wachstum von C:H-Filmen. Anhand von Messungen sollen diese Fragen nachfolgend beantwortet werden. Am Schluß wird daraus ein konsistentes Bild zum Wachstum von amorphen Kohlenwasserstofffilmen entwickelt.

### 4.1 Fragen zum Wachstum von C:H-Filmen

Wie im Kapitel Grundlagen beschrieben, kann die totale Aufwachsrate von C:H-Filmen aus Kohlenwasserstoffplasmen nur durch den ionen-induzierten Einbau von neutralen Radikalen aus dem Plasma in den Film erklärt werden. Dieser synergistische Effekt kann auf zwei Arten modelliert werden [Keudell93, Möller93a, Möller95]: in dem 'adsorbed layer'-Modell adsorbieren neutrale Radikale auf der Oberfläche des aufwachsenden Films. Da sie nur schwach gebunden sind, können sie schon bei niedrigen Substrattemperaturen wieder thermisch aktiviert desorbieren. Ein einfallendes Ion kann in einem Stoßprozess mit dem adsorbierten Radikal dieses in den Film einbauen. In einem 'active sites'-Modell schafft ein einfallendes Ion auf der Oberfläche durch die Verlagerung von gebundenen Atomen freie Oberflächenplätze. Einfallende neutrale Radikale können ohne Überwindung einer Aktivierungsbarriere mit diesen 'active sites' direkt eine chemische Bindung eingehen und tragen somit zur totalen Aufwachsrate bei.

Der ratenbestimmende Parameter ist im ersten Modell die Verweildauer der adsorbierten Teilchen, bzw. im zweiten Modell die Lebensdauer eines freien Oberflächenplatzes. Die beiden Modelle unterscheiden sich im wesentlichen hinsichtlich der postulierten Bindungstypen. Nur im ersten Modell ist es notwendig, die Existenz eines schwach gebundenen Vorläuferzustands für die neutralen Radikale zu fordern. Dies führt zu folgender Frage:

**Frage 1:** Gibt es eine schwach adsorbierte Schicht von  $\text{CH}_x$ -Molekülen auf Oberflächen von C:H-Filmen?

Neben dem Wachstum eines C:H-Films durch die Adsorption von  $\text{C}_x\text{H}_y$ -Radikalen und

$C_xH_y^+$ -Ionen kann atomarer Wasserstoff, der in hohem Masse in einem Kohlenwasserstoffplasma erzeugt wird, diesen Film auch wieder erodieren. Die Temperaturabhängigkeit der Erosionsprozesse in einem Kohlenwasserstoffplasma wird von den oben erwähnten Modellvorstellungen unterschiedlich behandelt. In dem 'adsorbed layer'-Modell wird die Erosion mit einem temperaturunabhängigen Ratenkoeffizienten berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate wird allein durch das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht der adsorbierten Schicht modelliert. In der Modellierung des Wachstums über 'active sites' an der Oberfläche ist die Rekombination neutraler Radikale mit diesen freien Bindungen unabhängig von der Substrattemperatur. Eine Abnahme der Depositionsrate mit steigender Substrattemperatur könnte im Rahmen dieser Modellierung nur mit einer temperaturabhängigen Erosionsrate modelliert werden. Aus diesem Grund kann durch einen Vergleich der Depositions- und Erosionsraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur die Gültigkeit der beiden Modellvorstellungen überprüft werden.

Die Arbeiten zur Identifizierung der elementaren Reaktionsschritte der Erosion von C:H-Filmen mit atomarem Wasserstoff sind in UHV-Experimenten durchgeführt worden (vgl. Kap. Grundlagen) [Biener93a, Biener93b, Biener93c, Horn94]. Bei der Frage der Erosionsreaktionen während der Deposition bzw. Erosion von C:H-Filmen mit Niederdruckplasmen treffen jedoch neben atomarem Wasserstoff auch Wasserstoffionen auf die Schicht. Dieses Ionenbombardement führt zu einer durch Zerstäubung zu einer Erosion der Schicht, aber zum andern können die einfallenden Ionen auch die Erosionsmechanismen von atomarem Wasserstoff beeinflussen. Daraus ergibt sich die Frage, ob die elementaren Reaktionsschritte zur Erosion von C:H-Filmen mit atomarem Wasserstoff die Erosion mit einem Wasserstoffplasma richtig beschreiben können:

**Frage 2:** Welchen Einfluß hat die Erosion durch atomaren Wasserstoff auf die Nettowachstumsrate von C:H-Filmen? Welchen Einfluß haben Wasserstoffionen auf die Erosionsrate von C:H-Filmen in einem Wasserstoffplasma?

Wie im Kapitel Grundlagen beschrieben, zeigt eine Zusammenstellung der Eigenschaften von unterschiedlichen C:H-Filmen, daß der Gehalt an Wasserstoff mit der Hybridisierung der Kohlenstoffatome in den Filmen stark korreliert ist. So besitzen  $sp^3$ -reiche Filme einen hohen Wasserstoffgehalt und  $sp^2$ -reiche Filme einen niedrigen Wasserstoffgehalt. Der wichtigste Parameter für die Entstehung dieser Schichteigenschaften während der Plasmadeposition ist die Ionenenergie, da die einfallenden Ionen durch die Verlagerung und Zerstäubung von gebundenem Wasserstoff das H/C-Verhältnis der Filme festlegen. Mit dieser Festlegung des Wasserstoffgehalts sind auch das Verhältnis der einzelnen Hybridisierungen zueinander und damit die mechanischen und optischen Schichteigenschaften festgelegt. Aus diesem Grund hängt die Entstehung bestimmter Schichteigenschaften bei der Niederdruckplasmaabscheidung nur von der Ionenenergie ab. Sie ist aber weitestgehend unabhängig vom Depositionsverfahren und dem verwendeten Ausgangsgas.

Die Deposition von *ta*-C:H aus einem monoenergetischen Ionenstrahl zeigt jedoch, daß es auch möglich ist,  $sp^3$ -reiche aber wasserstoffarme Filme zu deponieren [Weiler94]. Die Zusammensetzung liegt außerhalb des Parameterbereichs, wie er in dem Drei-Phasen-Diagramm durch das RCN-Modell vorgegeben wird (vgl. Abb.2.1). Eine Entstehung dieser Filme bei einer Deposition durch monoenergetische Ionen wird durch das 'Subplantations'-Modell vorhergesagt [Robertson93a].

Allerdings ist es auch möglich, harte, wasserstoffarme Filme ohne zusätzliches Ionenbombardement zu erzeugen. Diese beobachtet man in Depositionsverfahren bei sehr niedrigen

Ionenenergien, jedoch sehr hohen Aufwachsrate[n] [Gielen95].

Diese Punkte zeigen, daß die strenge Korrelation zwischen Wasserstoffgehalt, Kohlenstoffhybridisierung und der Ionenenergie während der Deposition nicht immer gültig ist. Dies führt zu der Frage:

**Frage 3:** Welche Oberflächenreaktionen bestimmen zusätzlich zum Ionenbombardement die Ausbildung von bestimmten Schichteigenschaften und die Zusammensetzung der deponierten Filme?

Die Aussage, daß die Schichteigenschaften unabhängig vom verwendeten Ausgangsgas sind, ist insbesondere bei hohen Ionenenergien zutreffend, da die deponierten Moleküle vollständig dissoziiert werden. Die Zusammensetzung der Precursormoleküle hat keinen Einfluß mehr auf den Schichtaufbau und die deponierten Atome gelangen immer in denjenigen Gleichgewichtszustand, der durch das RCN-Modell vorgegeben wird. Bei Ionenenergien unterhalb der Schwelle für die vollständige Dissoziation der adsorbierten Moleküle sollte sich die chemische Natur der Precursormoleküle bemerkbar machen.

Die Wahl des Ausgangsgases kann jedoch unabhängig von der Ionenenergie die totale Aufwachsrate beeinflussen, da die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von neutralen Molekülen aus dem Plasma von der chemischen Natur des adsorbierenden Moleküls abhängt. Dies führt zu der Frage:

**Frage 4:** Wie hängen die Schichteigenschaften bei der Verwendung von kleinen Ionenenergien von dem verwendeten Ausgangsgas ab, und wie beeinflußt die Wahl des Ausgangsgases für die Deposition die Aufwachsrate?

Im folgenden wird versucht, diese Fragestellungen zu beantworten.

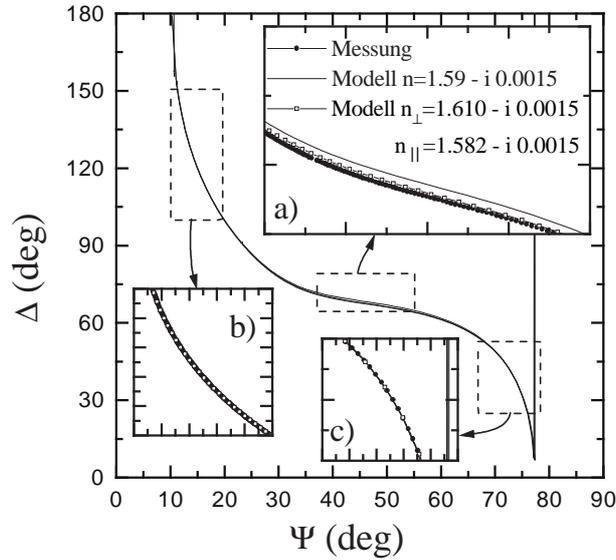


Abbildung 4.1: Vergleich eines optischen Modells mit isotropem und anisotropem Brechungsindex mit der  $\Psi, \Delta$ -Messung während der Deposition eines polymerartigen Filmes ( $U_{SB}=\text{floating}$ ).

## 4.2 Eigenschaften der deponierten Filme

Zunächst werden die optischen Eigenschaften von C:H-Filmen, die mit dem verwendeten Beschichtungsreaktor deponiert werden, in Abhängigkeit von dem verwendeten DC-Self-bias untersucht. Während der Deposition aus einem  $\text{CH}_4$ -Plasma bei Raumtemperatur wird die Änderung der ellipsometrischen Winkel gemessen. Wie eingangs beschrieben, kann man aus einem kompletten Umlauf in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene die optischen Konstanten der Filme sehr genau bestimmen. Der Vergleich zwischen  $\Psi, \Delta$ -Messung und einem optischen Modell dieser Schichten zeigt, daß alle Filme leicht anisotrop sind: d.h. der Real- und Imaginärteil des Brechungsindexes ist höher für Richtungen senkrecht zur Filmoberfläche als parallel zur Filmoberfläche. Die Bestimmung der anisotropen optischen Konstanten der Filme ist exemplarisch an der Depositionskurve eines polymerartigen Filmes in Abb.4.1 gezeigt. Der Verlauf in  $\Psi, \Delta$  für die Deposition eines polymerartigen Filmes wird mit einem optischen Modell mit isotropem Brechungsindex ( $\mathbf{n} = 1.59 - i0.0015$ ) und einem mit anisotropem Brechungsindex ( $\mathbf{n}_{\parallel} = 1.582 - i0.0015$ ,  $\mathbf{n}_{\perp} = 1.610 - i0.0015$ ) verglichen. Man erkennt an Abb. 4.1b,c, daß beide Modelle die optischen Eigenschaften im Bereich für  $\Delta \sim 30^\circ$  und  $\Delta \sim 160^\circ$  gut wiedergeben. Im Bereich um  $\Delta=80^\circ$  ergibt nur die Annahme eines anisotropen Brechungsindexes eine gute Übereinstimmung zwischen optischem Modell und Messung (Abb. 4.1a).

Die optischen Konstanten für Filme, die bei unterschiedlichem DC-Self-bias deponiert werden, sind in Abb.4.2a,b als Grafik und daneben als Tabelle gezeigt. Man erkennt eine Zunahme des Real- und Imaginärteils des Brechungsindexes mit zunehmendem DC-Self-bias. Insbesondere der Extinktionskoeffizient  $k$  steigt um fast 2 Größenordnungen von  $U_{SB}=\text{floating}$  bis  $U_{SB}=-100$  V. Der Anstieg im Realteil des Brechungsindexes ist gleichbedeutend mit einem Anstieg der Dichte der Filme mit der Ionenenergie. Der Anstieg im Imaginärteil des Brechungsindexes ist gleichbedeutend mit einem Anstieg des  $sp^2$ -Gehalts der Filme. Die Zusammensetzung der Filme ist mit ERD und PES direkt gemessen worden. Man erkennt an Abb. 4.2c einen Anstieg der Dichte mit zunehmendem DC-Self-bias. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an Wasserstoff mit steigendem DC-Self-bias ab. Aus dem Parameterbereich für C:H-Filme, wie er im Drei-Phasen-Diagramm aufgetragen ist (vgl. Kap. Grundlagen), erkennt man, daß eine Abnahme des Wasserstoffgehalts gleichbedeutend mit der Zunahme an

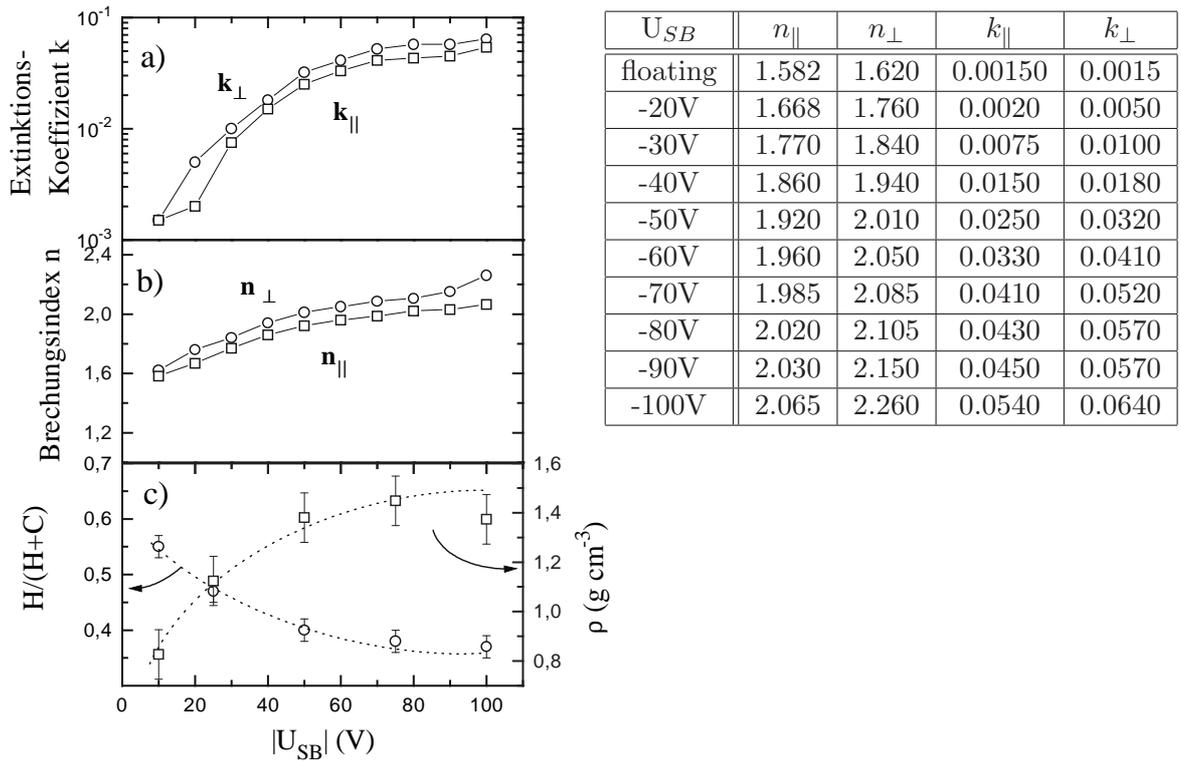


Abbildung 4.2: Schichteigenschaften der deponierten Filme in Abhängigkeit von  $U_{SB}$  während der Deposition.

$sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff ist. Diese Zunahme ist konsistent mit der Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Ionenenergie.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Filme, die bei  $U_{SB}=\text{floating}$  abgeschieden werden, als polymerartig oder weiche C:H-Schichten bezeichnet. Filme, die bei  $U_{SB} < -60$  V abgeschieden werden, werden im folgenden als harte C:H-Schichten bezeichnet, da ihr Wasserstoffgehalt und ihre optischen Eigenschaften denen von harten, diamantartigen Kohlenwasserstoffschichten gleichen.

## 4.3 Die Konkurrenz Deposition-Erosion

### 4.3.1 Vergleich zwischen Depositions- und Erosionsraten

Die Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate bei der Abscheidung von C:H-Filmen aus einem ECR- $\text{CH}_4$ -Plasma wird wie folgt untersucht: während der Beschichtung wird die Substrattemperatur erhöht, wobei das zusätzliche DC-Self-bias an der Probe konstant gehalten wird. Aus einer Messung der  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Werte während dieser Deposition und einem optischen Modell für einen C:H-Film auf einem Siliziumsubstrat mit variabler Substrattemperatur werden die optischen Konstanten des Filmes bestimmt. Mit diesen kann man nachfolgend die Schichtdicke zu jedem  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Meßwert zuordnen. Die erste Ableitung der Schichtdicke nach der Zeit ergibt die temperaturabhängige Depositionsrate.

In Abb.4.3 sind die Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem DC-Self-bias gezeigt. Die Depositionsrate fällt für alle Ionenenergien mit steigender Temperatur. Diese Abhängigkeit von der Substrattemperatur ist jedoch bei hohem DC-Self-bias und damit hoher Ionenenergie geringer als bei kleinem DC-Self-bias. Zusätzlich geht die

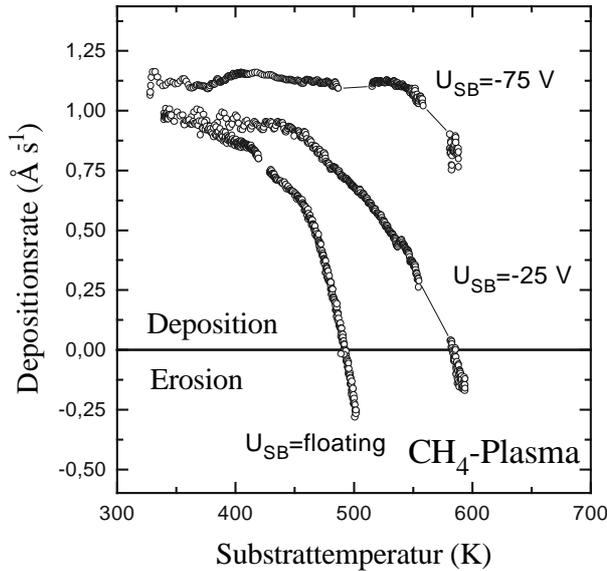


Abbildung 4.3: Wachstumsraten bei der Deposition von C:H-Filmen aus einem ECR-CH<sub>4</sub>-Plasma in Abhängigkeit von dem DC-Self-bias und der Substrattemperatur. Für Meßpunkte, die während der Beschichtung in dem Bereich um  $\Delta=0^\circ$  liegen, ist die Umrechnung der Ellipsometriedaten in Aufwachsrate nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Depositionsrate für diesen Bereich interpoliert (durchgezogene Linien).

Beschichtungsrate bei  $U_{SB}=\text{floating}$  und 500 K in eine Nettoerosion über. Dieser Übergang von einer Nettodeposition zu einer Nettoerosion verschiebt sich mit steigender Ionenenergie zu höheren Substrattemperaturen.

Dieser Übergang von einer Deposition in eine Nettoerosion wird im folgenden genauer diskutiert: wenn man annimmt, daß der Einbau von Radikalen über eine adsorbierte Schicht erfolgt, wird mit zunehmender Substrattemperatur dieser Depositionsmechanismus geschwächt, da die Verweilzeit der adsorbierten Radikale auf der Oberfläche sinkt und damit deren dynamische Bedeckung der Oberfläche abnimmt. Bei hohen Substrattemperaturen verschwindet der effektive Stickingkoeffizient von Radikalen, d.h. nur noch der temperaturunabhängige Einbau der Ionen trägt zum Schichtwachstum bei. Dieses Verhalten der Depositionsrate wurde auch bei der Schichtabscheidung in einem Hohlleiter beobachtet [Keudell93]: oberhalb einer Substrattemperatur von 550 K ist die Depositionsrate temperaturunabhängig. Ein Problem bei der Interpretation der Beschichtungsrate in einem Hohlleiter ist jedoch die starke Kopplung des Plasmas an die Filmoberfläche. Diese starke Kopplung führt zu einer Änderung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von den temperaturabhängigen Oberflächenprozessen. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachtete Temperaturunabhängigkeit der Aufwachsrate bei hohen Substrattemperaturen durch eine geänderte Plasmazusammensetzung hervorgerufen wird. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch ein Plasmastrahlverfahren verwendet, wobei das Plasma und der aufwachsende Film entkoppelt sind. Durch diese Trennung kann man die Plasmazusammensetzung und damit den Fluß an Ionen und Neutralen auf die Schichtoberfläche als konstant gegenüber einer Variation der Substrattemperatur annehmen.

Die mit der Plasmastrahlquelle untersuchten Depositionsraten zeigen, daß bei hohen Substrattemperaturen ein konkurrierender Erosionsmechanismus zu einer Nettoerosion führt. An Abb.4.3 erkennt man jedoch, daß die Ableitung der Wachstumsrate nach der Temperatur beim Übergang von Deposition zu Erosion differenzierbar bleibt, obwohl nach obiger Annahme ein temperaturabhängiger Depositionsmechanismus verschwindet und durch einen möglichen temperaturabhängigen Erosionsmechanismus ersetzt wird. Dies ist auf den ersten Blick zwar noch kein Widerspruch, aber eine identische funktionelle Abhängigkeit von

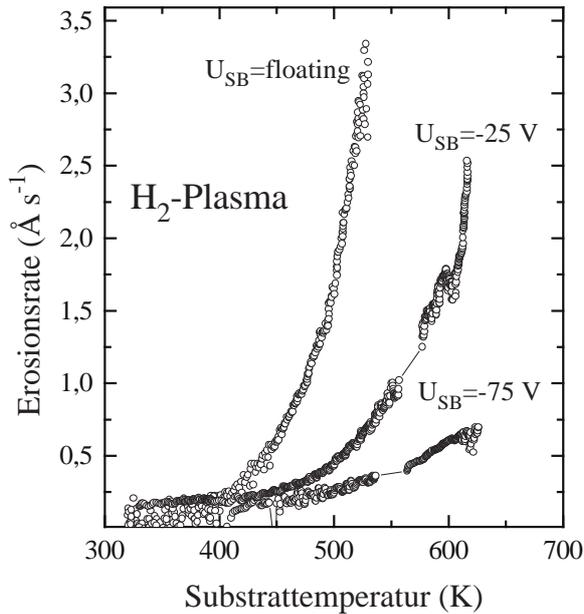


Abbildung 4.4: Erosion von C:H-Filmen mit einem Wasserstoffplasma in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem DC-Self-bias. Die Filme werden bei identischen DC-Self-bias mit einem CH<sub>4</sub>-Plasma deponiert. Für Meßpunkte, die während der Erosion in dem Bereich um  $\Delta=0^\circ$  liegen, ist die Umrechnung der Ellipsometriedaten in Erosionsraten nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Erosionsrate für diesen Bereich interpoliert (durchgezogene Linien).

der Substrattemperatur für zwei unterschiedliche Oberflächenreaktionen ist äußerst unwahrscheinlich. Dieser Übergang von Deposition zu Erosion läßt sich einfacher durch einen temperaturabhängigen Erosionsmechanismus erklären, der bei einer Substrattemperatur von 500 K gegenüber einem temperaturunabhängigen Depositionsmechanismus dominiert. Um diese Vermutung zu bestätigen, wird die Erosion von C:H-Filmen durch Wasserstoffplasmen untersucht.

Zunächst werden Filme bei einem bestimmten DC-Self-bias und bei Raumtemperatur abgeschieden. Aus der ellipsometrischen Messung der Deposition werden die optischen Konstanten der Schichten bestimmt. Anschließend werden diese Filme bei dem identischen DC-Self-bias, jedoch variabler Substrattemperatur durch ein Wasserstoffplasma erodiert. Aus der ellipsometrischen Messung der Erosion und einem optischen Modell des Films kann man, wie oben beschrieben, die Rate bestimmen.

Die temperaturabhängigen Erosionsraten bei unterschiedlichem DC-Self-bias sind in Abb. 4.4 gezeigt. Man erkennt, daß die Erosionsrate von Filmen, die bei einer höheren Ionenenergie abgeschieden werden, eine schwächere Temperaturabhängigkeit zeigt als die Erosionsrate von Filmen, die bei niedriger Ionenenergie abgeschieden werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Raten mit der Energie der auftreffenden Ionen korreliert ist. Dies gilt für die Deposition als auch für die Erosion. Bei der Erosion besteht der einfallende Teilchenfluß auf das Substrat aus Wasserstoffatomen und -ionen, während bei der Deposition noch zusätzlich CH<sub>x</sub>-Moleküle und CH<sub>x</sub><sup>+</sup>-Ionen auf die Oberfläche treffen. Das bedeutet, daß bei der Untersuchung der Depositionsraten sich die Temperaturabhängigkeit der Depositionsmechanismen mit der der Erosionsmechanismen überlagert. Um die Temperaturabhängigkeit des Depositionsmechanismus alleine zu bestimmen, wird die Depositions- und Erosionsrate eines polymerartigen Films direkt verglichen.

Anhand von Abb. 4.5 erkennt man, daß es möglich ist, die temperaturabhängige Depositions- und Erosionsrate zur Deckung zu bringen. Hierzu setzt man den Nullpunkt für die Auftragung der Erosionsrate auf den Wert der Depositionsrate bei Raumtemperatur und trägt die Erosionsrate in geeigneter Skalierung nach unten auf. Hinter dieser Auftragung verbirgt sich die Annahme, daß die totale Aufwachsrate sich aus einem temperaturunabhängigen

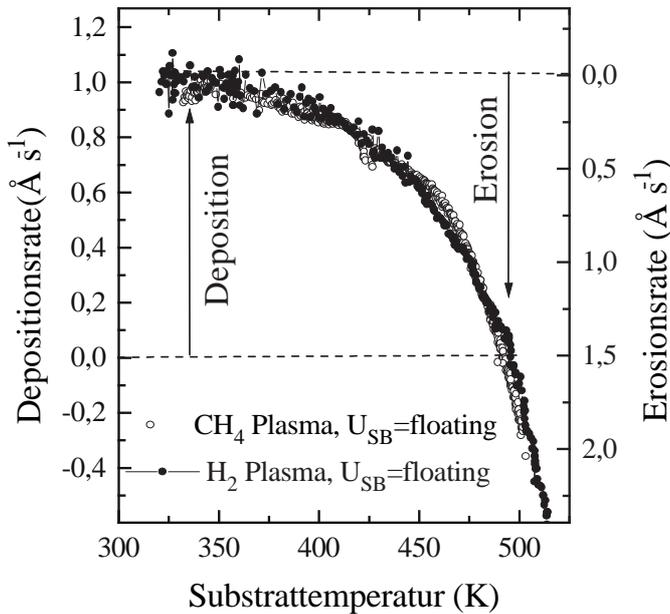


Abbildung 4.5: Vergleich des Temperaturverlaufs der Erosionsrate eines polymerartigen Filmes mit einem  $H_2$ -Plasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  mit dem Temperaturverlauf der Depositionsrate eines polymerartigen Filmes aus einem  $CH_4$ -Plasma. Durch eine geeignete Auftragung können beide Kurven zur Deckung gebracht werden.

Depositionsmechanismus minus einem temperaturabhängigen Erosionsmechanismus ergibt. Die geeignete Skalierung berücksichtigt den unterschiedlichen Teilchenfluß an Wasserstoffatomen auf das Substrat bei einem  $H_2$ -Plasma im Vergleich zu einem  $CH_4$ -Plasma. Eine direkte Bestimmung der Teilchenflüsse war experimentell nicht möglich.

Die gute Übereinstimmung des Temperaturverlaufs von Depositions- und Erosionsrate bestätigt die Vermutung, daß nicht der Depositionsprozeß, sondern die konkurrierende Erosion durch atomaren Wasserstoff zur Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate führt. Dieser Erosionsmechanismus gewinnt bei hohen Substrattemperaturen gegenüber dem Depositionsmechanismus. Mit dem Gleichgewicht zwischen Depositions- und Erosionsmechanismus kann man auch leicht die Verschiebung des Übergangs von Deposition zu Erosion zu höheren Substrattemperaturen mit steigender Ionenenergie erklären. Da die Temperaturabhängigkeit der Erosion bei einer höheren Ionenenergie geringer ist (vgl. Abb. 4.4), kann die Erosion die temperaturunabhängige Deposition erst bei vergleichsweise höherer Substrattemperatur übertreffen.

In diesem Sinne kann die totale Depositionsrate  $\Gamma_{total}$  durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Gamma_{total}(T_{Substrat}) = \Gamma_{Deposition} - \Gamma_{Erosion}(T_{Substrat}) \quad (4.1)$$

Der Vergleich von Depositions- und Erosionsrate hat folgende Konsequenz für die Modellvorstellung eines ionen-induzierten Einbaus von neutralen Radikalen in den aufwachsenden Film. In dem 'adsorbed layer'-Modell wird die Erosion durch atomaren Wasserstoff als temperaturunabhängig angenommen. Dies wird durch die gezeigten Messungen widerlegt, da das Temperaturverhalten der Depositionsrate komplett durch die Temperaturabhängigkeit der Erosion erklärt werden kann. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die Existenz von schwach gebundenen  $CH_x$ -Radikalen an der Oberfläche durch diese Messungen nicht widerlegt wird. Die Forderung nach einer adsorbierten Schicht ist jedoch nicht mehr notwendig, um die Abnahme der Wachstumsrate mit steigender Substrattemperatur zu erklären.

Gegen die Existenz von schwach gebundenen  $CH_x$ -Radikalen spricht zusätzlich noch fol-

gendes: wenn man annimmt, daß die adsorbierte Schicht zwar nicht das Temperaturverhalten der Deposition erklärt, aber einen synergistischen Mechanismus für den Einbau von Radikalen durch das Ionenbombardement darstellt, der bis 550 K temperaturunabhängig ist, so wäre die Aktivierungsenergie für die thermische Desorption dieser Radikale mit 1.5...2 eV sehr viel größer als die Aktivierungsenergie von 0.65 eV in der ursprünglichen Modellierung [Keudell93]. Dies kann man mit einer Bilanzgleichung für ein einfaches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zeigen, unter der Voraussetzung, daß diese Bilanz eine konstante Bedeckung an  $\text{CH}_x$ -Radikalen an der Oberfläche für Substrattemperaturen kleiner als 650 K ergibt. Die hohen Bindungsenergien von  $\geq 1\text{eV}$  entsprechen dann allerdings nicht mehr einem schwachen Bindungszustand, sondern liegen im Bereich einer chemischen Bindung der Moleküle zu der Oberfläche. Diese Argumentation zeigt, daß man die Frage nach einer adsorbierten Schicht (vgl. Frage 1 in Abs.4.1) wie folgt relativieren kann:

**Ergebnis 1:** Die Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate wird durch den temperaturabhängigen Erosionsmechanismus durch atomaren Wasserstoff bestimmt. Die Einführung einer adsorbierten Schicht zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate ist nicht erforderlich.

### 4.3.2 Die Erosion von C:H-Filmen

Bei der bisherigen Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Erosionsraten konnte man zwei Fälle nicht unterscheiden: die Temperaturabhängigkeit der Erosion kann mit der Energie der Wasserstoffionen in einem  $\text{H}_2$ -Plasma oder mit der Zusammensetzung der C:H-Schichten korreliert sein. Diese Zusammensetzung der Schichten ist ihrerseits ein Resultat der Ionenenergie während der Deposition. Bei den oben gezeigten Versuchen wurden die Ionenenergien während Deposition und Erosion jedoch gleich gewählt.

Im folgenden werden zwei Versuche diskutiert, um die Abhängigkeit der Erosionsrate von der Schichtzusammensetzung bzw. von der Energie der Wasserstoffionen während der Erosion zu unterscheiden: die Erosion eines polymerartigen Filmes mit einem  $\text{H}_2$ -Plasma mit und ohne zusätzlichem HF-Bias und die Erosion eines harten C:H-Films mit einem  $\text{H}_2$ -Plasma mit und ohne zusätzlichem HF-Bias.

#### Erosion mit atomarem Wasserstoff

Um den Einfluß der  $\text{H}^+$ -Ionen grundsätzlich auszuschließen, werden zunächst C:H-Filme nur mit atomarem Wasserstoff erodiert, der durch die thermische Dissoziation von molekularem Wasserstoff an einem Wolfram-Filament erzeugt wird. Diese Erosionsraten werden mit der Erosion der Filme durch ein  $\text{H}_2$ -Plasma ohne zusätzlichem HF-Bias verglichen. Man erkennt an Abb.4.6, daß die Temperaturabhängigkeit der Raten für die Erosion eines polymerartigen Films mit einem Wasserstoffplasma (Kurve 1 in Abb. 4.6) sowie mit thermischem Wasserstoff (Kurve 2 in Abb.4.6) identisch sind. Allein ihr absoluter Wert unterscheidet sich auf Grund der unterschiedlichen Flüsse an atomarem Wasserstoff auf das Substrat. Dieser Vergleich zeigt, daß ein Wasserstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias in guter Näherung als Quelle für atomaren Wasserstoff dienen kann. Im Falle eines  $\text{H}_2$ -Plasmas haben die Wasserstoffionen zwar eine kinetische Energie in der Größenordnung des Plasmapotentials von  $\sim 20\text{ eV}$ . Bei diesen niedrigen Ionenenergien wird jedoch die Reaktion des Filmes mit atomarem Wasserstoff durch die auftreffenden Ionen nicht wesentlich beeinflusst.

Man erkennt an Abb. 4.6, daß die Temperaturabhängigkeit der Raten für die Erosion eines polymerartigen Films (Kurve 2 in Abb.4.6) und eines harten C:H-Films (Kurve 3 in

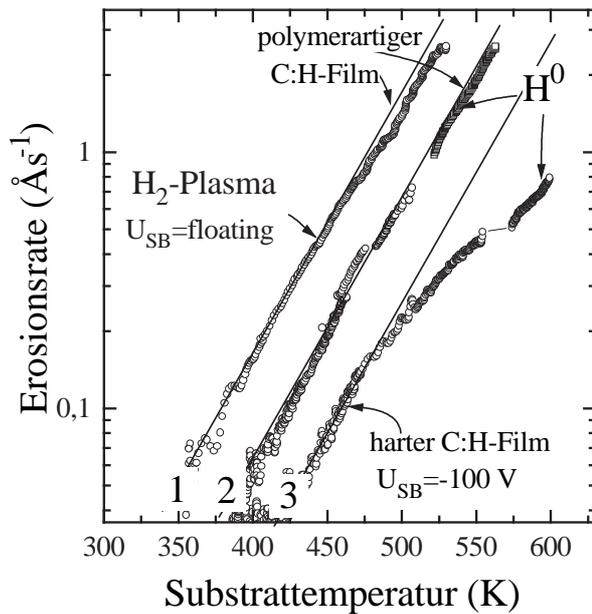


Abbildung 4.6: Vergleich der Erosion eines polymerartigen Films mit einem Wasserstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias mit der Erosion durch atomaren Wasserstoff, der durch thermische Dissoziation erzeugt wird (Kurve 1,2). Erosion eines polymerartigen Films und eines harten Films mit atomarem Wasserstoff (Kurve 2,3).

Abb. 4.6) mit thermischem Wasserstoff für niedrige Substrattemperaturen identisch ist. Erst bei Substrattemperaturen oberhalb von 500 K ergibt sich eine Abweichung vom rein exponentiellen Anstieg der Erosionsrate. Weiterhin erkennt man, daß bei gleichem Angebot an atomarem Wasserstoff die Erosion eines harten C:H-Films wesentlich geringer als die eines polymerartigen Films ist. Dies führt zu dem Ergebnis:

**Ergebnis 2:** Bei gleichem Angebot an atomarem Wasserstoff ist die Erosionsrate eines harten,  $sp^2$ -reichen C:H-Films sehr viel geringer als die eines polymerartigen,  $sp^3$ -reichen C:H-Films.

### Erosion polymerartiger Filme mit einem $H_2$ -Plasma

Mit den bisherigen Versuchen wurde der Einfluß der Schichtzusammensetzung auf die Erosionsrate durch atomaren Wasserstoff beschrieben. Im folgenden wird die Abhängigkeit der Erosionsrate von der Ionenenergie diskutiert. Der Verlauf der Erosionsraten polymerartiger Filme durch ein  $H_2$ -Plasma mit und ohne zusätzlichem HF-Bias ist in Abb.4.7 gezeigt. Bei der Erosion von polymerartigen Filmen ohne zusätzliches HF-Bias erhält man einen exponentiellen Anstieg der Erosionsrate mit steigender Substrattemperatur. Bei der Erosion dieses polymerartigen Filmes durch ein Wasserstoffplasma mit zusätzlichem HF-Bias wird die Erosionsrate bei niedrigen Substrattemperaturen erhöht, jedoch bei hohen Substrattemperaturen reduziert.

Um diese Reduktion der Erosionsrate zu erklären, wird angenommen, daß der Film durch den zusätzlichen Ionenbeschuß an der Oberfläche umgewandelt wird. Diese Umwandlung durch die Wasserstoffionen behindert die Erosion durch atomaren Wasserstoff. Die Annahme einer umgewandelten Oberfläche wird durch folgende Beobachtung unterstützt: schaltet man während der Erosion des polymerartigen Films das zusätzliche HF-Bias ab (Punkt 1 in Abb. 4.7) und reduziert damit die kinetische Energie der auftreffenden  $H^+$ -Ionen, so steigt die Erosionsrate auf einen Wert, der der Erosion eines polymerartigen Films durch ein Wasserstoffplasma ohne Ionenbeschuß entspricht. Dieser Sprung in der Rate erfolgt nicht instantan, sondern benötigt eine gewisse Zeit. Aus einer Integration der Rate für den Übergang von der

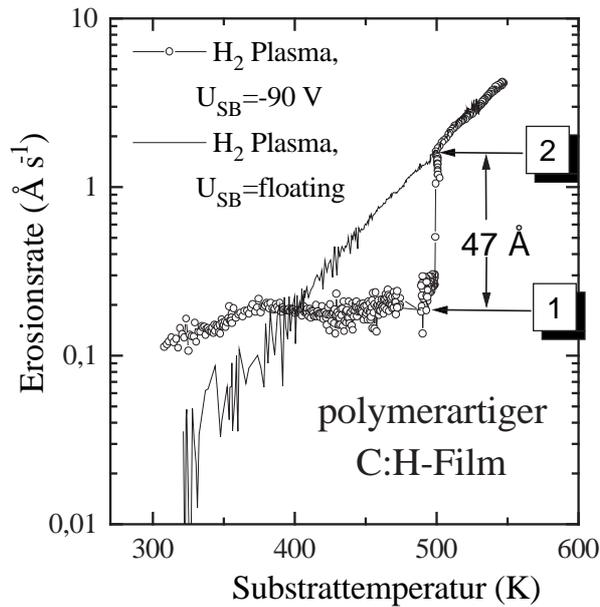


Abbildung 4.7: Vergleich der Erosion eines polymerartigen Films mit einem  $H_2$ -Plasma mit und ohne zusätzlichem HF-Bias. An Punkt 1 wird das zusätzliche HF-Bias während der Erosion abgeschaltet.

langsamen zur schnellen Erosion (Punkt 1 zu Punkt 2 in Abb. 4.7) kann man die Dicke der umgewandelten Oberflächenschicht bestimmen. Sie beträgt bei  $U_{SB} = -90$  eV,  $47 \text{ \AA}$ . Erst nach dem Abtragen dieser umgewandelten Oberfläche ist die Erosionsrate identisch mit der eines Wasserstoffplasmas ohne zusätzlichem HF-Bias.

Da die Erosion eines harten C:H-Films durch  $H^0$  sehr viel geringer als die eines polymerartigen Films ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Eigenschaften dieser umgewandelten Oberfläche der eines harten C:H-Films ähneln. Da die optischen Konstanten von C:H-Filmen mit deren Struktur verknüpft sind, muß demzufolge die Umwandlung durch den Wasserstoffbeschuß mit einer Änderung der optischen Konstanten des polymerartigen Films korreliert sein. Dies wird mit der ellipsometrischen Messung des Erosionsverlaufs demonstriert, wie er in Abb.4.8 gezeigt ist.

Zunächst wird ein polymerartiger Film deponiert, bis die optische Antwort einen  $\Delta$ -Wert nahe  $0^\circ$  erreicht (Punkt 1 in Abb.4.8). In diesem Bereich der  $\Psi, \Delta$ -Ebene ist die Empfindlichkeit der Ellipsometrie auf Änderungen der Schichteigenschaften am größten. Anschließend wird dieser polymerartige Film mit einem Wasserstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias erodiert. Der Verlauf der Deposition in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene ist identisch mit dem Verlauf der Erosion durch das Wasserstoffplasma ohne HF-Bias (Punkt 1 bis Punkt 2 in Abb.4.8). Dies zeigt, daß sich die optischen Konstanten eines polymerartigen Films bei der  $H^0$ -Erosion nicht ändern, und lediglich die Schichtdicke während der Erosion abnimmt. Schaltet man ein zusätzliches HF-Bias mit  $U_{SB} = -90$  V ein, so verschieben sich die gemessenen  $\Psi, \Delta$ -Werte zu kleineren Werten in  $\Psi$ . Nach dem Abschalten des Wasserstoffplasmas werden die Filme mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB} = \text{floating}$  abgetragen (Punkt 3 in Abb.4.8). Man erkennt, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt die Erosion mit einem Sauerstoffplasma wieder die  $\Psi, \Delta$ -Werte der Deposition des polymerartigen Films erreicht. Der weitere Kurvenverlauf für die Erosion des polymerartigen Films mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias ist wieder identisch mit dem Kurvenverlauf für die Deposition des polymerartigen Films bei gleicher Schichtdicke.

Der Verlauf der Erosion durch atomaren Sauerstoff erlaubt die Analyse des Schichtsystems, das man durch den Beschuß mit energetischem Wasserstoff erhalten hat (vgl. Kap.

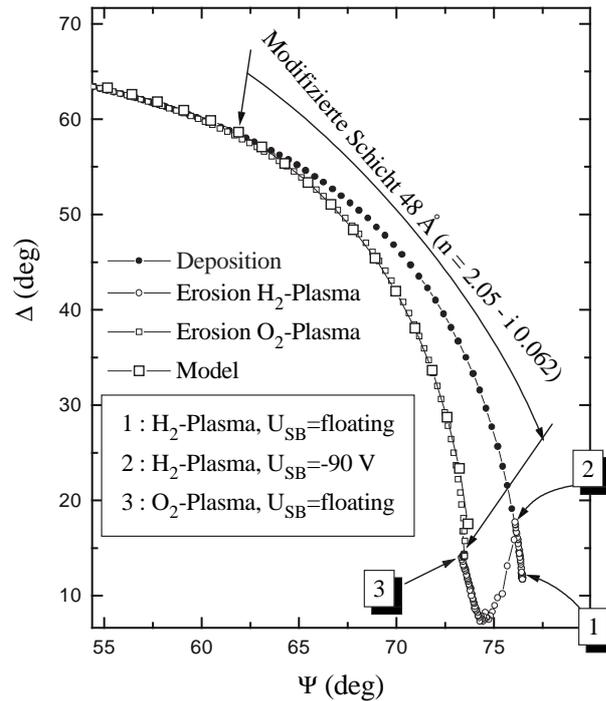


Abbildung 4.8: Ellipsometrische Messung der Erosion eines polymerartigen C:H-Films mit einem H<sub>2</sub>-Plasma. Die Deposition wird an Punkt 1 abgeschaltet. Nachfolgend wird ein H<sub>2</sub>-Plasma bei U<sub>SB</sub>=floating gezündet und der C:H-Film erodiert. An Punkt 2 wird ein zusätzliches HF-Bias mit U<sub>SB</sub>=-90 V eingeschaltet. Das einsetzende Ionenbombardement führt zur Ausbildung einer modifizierten Oberfläche. Diese Oberflächenschicht wird anschließend mit einem Sauerstoffplasma bei U<sub>SB</sub>=floating abgetragen (ab Punkt 3). Aus einem optischen Modell kann man die Dicke dieser modifizierten Oberflächenschicht bestimmen.

Experiment: O<sub>2</sub>-Erosion). Aus einem Zweischichtmodell, bestehend aus einem polymerartigen Film mit einer modifizierten Oberfläche, kann man die Dicke und die optischen Eigenschaften dieser Oberfläche bestimmen. Für deren optische Konstanten erhält man nahezu die Werte, die für die Deposition von C:H-Filmen bei dieser Ionenenergie ermittelt wurden (vgl. Abb.4.2). Die Dicke dieser Oberflächenschicht, wie man sie aus diesem optischen Modell bestimmt, ist identisch mit der Dicke, wie sie aus der Änderung der Erosionsrate nach dem Abschalten des zusätzlichen HF-Bias bestimmt wurde (vgl. Abb.4.7). Der höhere Extinktionskoeffizient der Oberflächenschicht im Vergleich zum Volumen entspricht einem höheren Anteil an *sp*<sup>2</sup>-gebundenem Kohlenstoff. Der höhere Brechungsindex ist gleichbedeutend mit einer höheren Dichte des Films. Da C:H-Filme mit diesen Schichteigenschaften eine geringere Erosion zeigen, wird die H<sup>0</sup>-Erosion des polymerartigen Films durch die Ausbildung dieser Oberflächenschicht unterdrückt. Entscheidend hierbei sind der *sp*<sup>2</sup>-Gehalt und die Dichte an der Oberfläche, die prinzipiell durch die Zusammensetzung des Schichtmaterials vorgegeben sind, die sich aber auch durch den nachträglichen Ionenbeschuss während der Erosion erst einstellen können.

### Erosion harter C:H-Filme mit einem H<sub>2</sub>-Plasma

In diesem Abschnitt wird die Erosion harter, wasserstoffarmer C:H-Filme mit einem Wasserstoffplasma mit und ohne zusätzlichem Ionenbeschuss diskutiert.

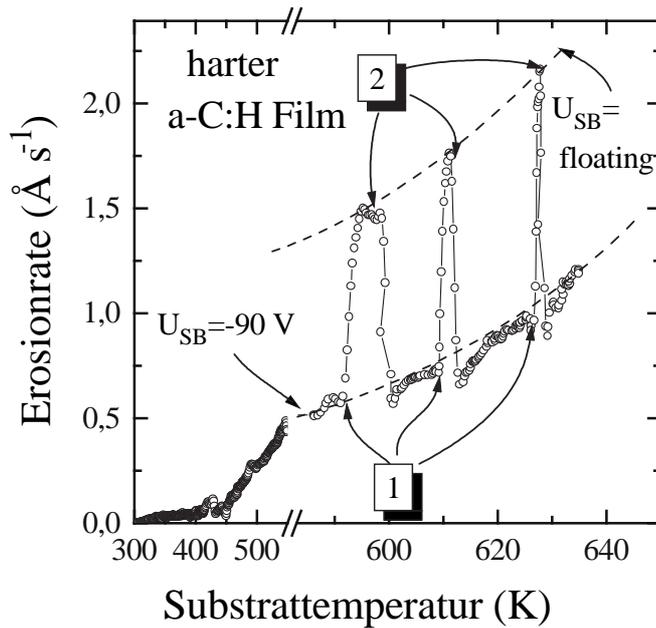


Abbildung 4.9: Erosion eines harten C:H-Films mit einem H<sub>2</sub>-Plasma. An den Punkten 1 wird das zusätzliche HF-Bias während der Erosion ausgeschaltet und an den Punkten 2 wieder eingeschaltet.

Zunächst wird ein C:H-Film bei  $U_{SB} = -90$  V deponiert und nachfolgend durch ein H<sub>2</sub>-Plasma erodiert. Während der Erosion wird zeitweise ein HF-Bias mit  $U_{SB} = -90$  V eingeschaltet. An Abb. 4.9 erkennt man, daß die Erosionsrate prinzipiell mit der Substrattemperatur ansteigt. An den Punkten 1 in Abb. 4.9 wird das zusätzliche HF-Bias ausgeschaltet und an den Punkten 2 wieder eingeschaltet. Man erkennt, daß der zusätzliche Ionenbeschuß die Erosionsrate reduziert, daß aber die Abhängigkeit von der Substrattemperatur prinzipiell gleich bleibt. Es wird angenommen, daß auch während der Erosion eines harten C:H-Films der Ionenbeschuß durch eine Umwandlung der Oberfläche die H<sup>0</sup>-Erosion behindert. Diese Umwandlung ist reversibel, wie man an dem mehrmaligen Ein- und Ausschalten des zusätzlichen HF-Bias erkennen kann.

Diese Veränderung der Oberfläche während der Erosion kann man auch an einer Änderung der optischen Eigenschaften des harten C:H-Films beobachten. Zunächst wird die optische Antwort des C:H-Films ohne die Ausbildung einer modifizierten Oberflächenschicht bestimmt und anschließend mit den  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Kurven der Erosion mit einem H<sub>2</sub>-Plasma verglichen. Man erkennt an Abb. 4.10a, daß die  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Kurve für die Deposition eines harten C:H-Films gegenüber der  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Kurve für die Erosion mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias verschoben ist. Dies ist im Gegensatz zur Erosion eines polymerartigen Films mit einem Sauerstoffplasma. Der Hintergrund der Verschiebung ist eine Oberflächenschicht mit größerem Extinktionskoeffizienten, die nur während der Deposition vorhanden ist. Nach dem Abschalten des Depositionsplasmas (Punkt 0 in Abb. 4.10) relaxiert diese Oberfläche in ihren Gleichgewichtszustand. Diese modifizierte Oberfläche beobachtet man nur bei der Deposition mit zusätzlicher Ionenenergie. Die Einzelheiten dieser Verschiebung werden im Detail in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Da die Erosion mit einem O<sub>2</sub>-Plasma die optischen Eigenschaften der deponierten Filme nicht verändert, entspricht bei harten C:H-Filmen nur die  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Kurve der Sauerstofferosion den optischen Eigenschaften des homogenen Volumenmaterials. Deshalb wird für die Diskussion der Ergebnisse die Erosionskurve mit atomarem Sauerstoff als Vergleich für die optische Antwort des Volumenmaterials herangezogen. Jede Verschiebung gegenüber dieser Vergleichskurve während der Erosion mit einem H<sub>2</sub>-Plasma ist gleichbedeutend mit der Aus-



Oberfläche jedoch dem des Volumens äquivalent. Da die  $H^0$ -Erosionsrate direkt mit dem  $sp^3$ -Gehalt an der Oberfläche korreliert ist, erhält man bei zusätzlichem Ionenbeschuß eine kleinere Erosionsrate. Die Reduktion der Netto-Erosionsrate durch das Ionenbombardement wird mit zunehmender Substrattemperatur immer bedeutender, da mit steigender Substrattemperatur auch die  $H^0$ -Erosion exponentiell zunimmt.

### Modell der Erosion von C:H-Filmen mit einem Wasserstoffplasma

Die Abhängigkeit der Erosion von der Substrattemperatur und der Ionenenergie wird im folgenden auf der Basis der elementaren Schritte zur  $H^0$ -Erosion diskutiert.

#### *Erosion durch atomaren Wasserstoff*

Wie im Kapitel Grundlagen erläutert, kann man die  $H^0$ -Erosion von C:H-Filmen in zwei Schritten zusammenfassen. In einem ersten Schritt werden durch das Angebot von atomarem Wasserstoff  $sp^2$ -Bindungen im C:H-Netzwerk aufhydriert und in  $sp^3$ -Gruppen umgewandelt. Dieser Schritt ist temperaturunabhängig. In einem zweiten Schritt werden diese  $sp^3$ -koordinierten C-Gruppen durch H-Abstraktion in radikalische C-Gruppen umgewandelt. Die offene Bindung kann u.a. thermisch aktiviert relaxieren, indem sich an einem benachbarten C-Atom eine  $CH_3$ -Gruppe abspaltet.

Mit diesen elementaren Schritten der  $H^0$ -Erosion lassen sich die beobachteten Abhängigkeiten der Erosion von der Schichtzusammensetzung und der Substrattemperatur erklären. Der Vergleich der  $H^0$ -Erosion eines polymerartigen Films mit der eines harten C:H-Films zeigt, daß die Rate jeweils nahezu exponentiell mit der Substrattemperatur ansteigt; nur der absolute Wert der beiden Raten unterscheidet sich (vgl. Abb. 4.6). Die identische funktionelle Abhängigkeit deutet darauf hin, daß in beiden Fällen die Erosion mit der thermisch aktivierten (Aktivierungsenergie 1.6 eV) Desorption von  $CH_3$ -Radikalen als chemischer Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Der Vergleich der Erosionsraten, wie sie in Abb.4.6 gezeigt sind, mit einem einfachen Arrheniusgesetz für diese Aktivierungsenergie zeigt, daß der theoretische Anstieg der Erosionsrate mit der Substrattemperatur sehr viel steiler ist als der in der Messung beobachtete. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in der Literatur [*Biener93a, Vietzke91*]: so ist für eine korrekte Anpassung der Raten mit einer chemischen Reaktion 1. Ordnung, die Annahme einer Verteilung von Aktivierungsenergien notwendig.

Bei den Versuchen zur  $H^0$ -Erosion eines polymerartigen und eines harten Films war der Fluß an atomarem Wasserstoff auf das Substrat jeweils identisch. Der Unterschied in den absoluten Erosionsraten kann man folgendermaßen erklären: im Falle der Erosion eines  $sp^2$ -reichen Filmes wird ein Teil der einfallenden Wasserstoffatome für die Aufhydrierung der  $sp^2$ -Gruppen verbraucht. Zusätzlich ist ein  $sp^2$ -reicher Film auch sehr viel stärker vernetzt, so daß für eine Erosion der C:H-Schicht sehr viel mehr Bindungen gebrochen werden müssen. Aus diesem Grund ist die Erosion eines  $sp^2$ -reichen Filmes bei gleichem Angebot an atomarem Wasserstoff immer geringer als die Erosion eines  $sp^3$ -reichen Filmes.

Bei der  $H^0$ -Erosion werden  $sp^2$ -koordinierte Kohlenstoffatome an der Oberfläche in  $sp^3$ -koordinierte Kohlenstoffatome umgewandelt. Deshalb kann man bei der Erosion einer polymerartigen Schicht keine modifizierte Oberflächenschicht beobachten, da der Film schon bereits vollständig aus  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff besteht. Bei der Erosion eines harten,  $sp^2$ -reichen Filmes hingegen entsteht eine Oberflächenschicht mit geringerer Absorption im Vergleich zum Volumen, da hier  $sp^2$ -Kohlenstoff in  $sp^3$ -Kohlenstoff umgewandelt wird.

Der Vergleich der Erosionsraten in einem Wasserstoffplasma mit den elementaren Schrit-

ten der  $H^0$ -Erosion zeigt:

**Ergebnis 3:** Die thermisch aktivierte Desorption von  $CH_3$ -Radikalen erklärt die Erosion mit einem Wasserstoffplasma in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Erosionsrate sinkt mit steigendem  $sp^2$ -Anteil bzw. steigender Vernetzung der Filme, da in dem Erosionsschritt mehr Bindungen gebrochen werden müssen.

#### *Einfluß der Ionenenergie auf die Erosion durch atomaren Wasserstoff*

Ein zusätzlich angelegtes HF-Bias während der Erosion mit einem Wasserstoffplasma beeinflusst die absolute Erosionsrate folgendermaßen:

- Bei niedrigen Substrattemperaturen ist die Erosion durch atomaren Wasserstoff vernachlässigbar, da die Temperatur unterhalb der Schwelle für die thermisch aktivierte Desorption von  $CH_3$ -Radikalen liegt. In diesem Temperaturbereich erhöht ein zusätzliches Ionenbombardement die Erosion der Filme. Der zugrundeliegende Mechanismus ist noch unbekannt. Einfache physikalische Zerstäubung kann ausgeschlossen werden, da die Ionenenergien unterhalb der Schwelle für die Verlagerung von Kohlenstoff liegen. Ein möglicher Erosionsmechanismus wäre die Ionen-induzierte Desorption von  $CH_3$ -Radikalen. Die Erosion von C:H-Filmen durch  $H^+$ -Ionen bei niedriger Substrattemperatur und Ionenenergien unterhalb der Schwelle für die physikalische Zerstäubung wird übereinstimmend in der Literatur beobachtet [Rosales92, Vietzke91].
- Bei hohen Substrattemperaturen dominiert die Erosion durch atomaren Wasserstoff. Hierbei reduziert ein zusätzliches Ionenbombardement die Erosionsrate, da dadurch an der Oberfläche des Films das Kohlenstoffnetzwerk stärker verknüpft wird und  $sp^3$ -Gruppen in  $sp^2$ -Gruppen umgewandelt werden.

Der letzte Punkt ist im Widerspruch zu der Beobachtung, daß die Erosion von Graphit durch einen gleichzeitigen Ionenbeschuß prinzipiell erhöht wird [Vietzke91]. Dies läßt sich wie folgt auflösen: der erste Schritt der Erosion ist die Aufhydrierung einer  $sp^2$ -Bindung. Diese Reaktion erfolgt aber nur an den Rändern der Graphitebenen, da die Aufhydrierung einer  $sp^2$ -Bindung in der Ebene energetisch ungünstig ist. Durch ein zusätzliches Ionenbombardement werden diese Graphitebenen zerstört, und damit erhöht sich die Zahl der Reaktionsplätze. Im Falle von C:H-Schichten ist die Ausdehnung der graphitischen Bereiche jedoch relativ klein (aus der Korrelation mit der optischen Beweglichkeitslücke ergibt sich eine mittlere Zahl von 10  $C_6$ -Ringen pro  $sp^2$ -Cluster): d.h. die Wahrscheinlichkeit für den einfallenden atomaren Wasserstoff auf ein C-Atom am Rand eines graphitischen Bereichs zu treffen, ist relativ groß.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Ionenbeschuß den ersten Schritt der Aufhydrierung beschleunigt und den zweiten Schritt der thermischen Desorption von  $CH_3$ -Radikalen behindert. Bei Graphit ist der erste Schritt ratenbestimmend, bei C:H-Schichten der zweite.

Die Schichtzusammensetzung während der Erosion von polymerartigen und von harten C:H-Filmen ist schematisch in Abb.4.11 gezeigt. Bei der Erosion von polymerartigen Filmen ohne Ionenbeschuß ist die Schichtzusammensetzung homogen über die Schichtdicke. Bei zusätzlichem Ionenbeschuß wird an der Oberfläche  $sp^2$ -Kohlenstoff erzeugt, und man erhält ein Zweischichtsystem während der Erosion. Die Dicke der so modifizierten Schicht wird durch die energieabhängige Reichweite der  $H^+$ -Ionen bestimmt (siehe folgender Abschnitt). Bei der

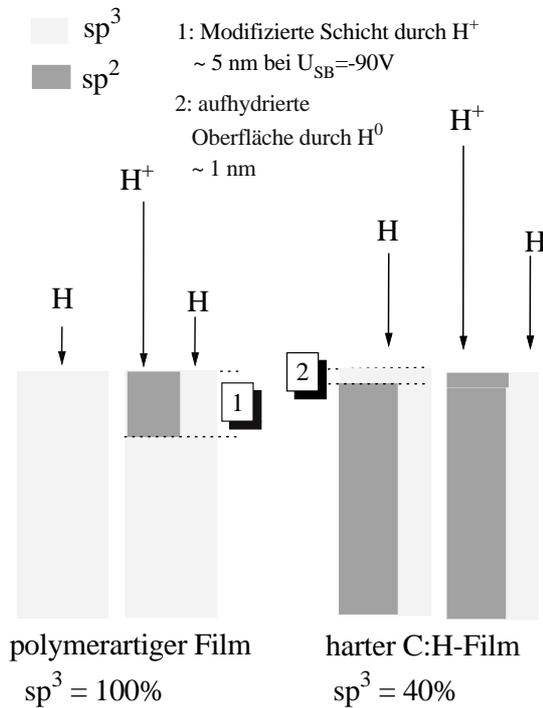


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Schichtzusammensetzung ( $sp^3$ - und  $sp^2$ -Anteile) während der Erosion von polymerartigen und harten Filmen mit einem  $H_2$ -Plasma mit und ohne zusätzlichem Ionenbeschuss (Details siehe Text).

Erosion eines harten C:H-Films wird die Oberfläche durch  $H^0$  aufhydriert, und man erhält ein Zweischichtsystem aus dem Volumenmaterial mit konstantem  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis und einer  $sp^3$ -reichen Oberfläche, deren Dicke durch die Reichweite von  $H^0$  bestimmt wird. Bei einem DC-Self-bias während der Erosion, das identisch zu dem während der Deposition gewählt wird, erhält man bei einem harten Film eine homogene Schichtzusammensetzung, da sich an der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen Aufhydrierung der  $sp^2$ -Gruppen und deren Erzeugung durch das Ionenbombardement einstellt. Den Einfluß des Ionenbombardements auf die Erosionsrate von C:H-Filmen in einem  $H_2$ -Plasma kann man wie folgt zusammenfassen:

**Ergebnis 4:** Das zusätzliche Ionenbombardement während der Erosion von C:H-Schichten mit einem Wasserstoffplasma reduziert den Gehalt an  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff und führt zu einer stärkeren Vernetzung des Films. Da allerdings nur schwach vernetzter,  $sp^3$ -koordinierter Kohlenstoff den Precursor für die thermisch aktivierte Erosion durch atomaren Wasserstoff darstellt, wird damit die Erosionsrate reduziert. Dies gilt nur bei erhöhter Substrattemperatur, da erst dann die chemische Erosion mit atomarem Wasserstoff einen wesentlichen Beitrag zur Nettoerosionsrate liefert. Bei Raumtemperatur hingegen erhöht ein zusätzlicher Ionenbeschuss die Erosion.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, mit den elementaren Reaktionsschritten zur Erosion von C:H-Filmen durch atomaren Wasserstoff die Erosion von Kohlenwasserstofffilmen mit einem  $H_2$ -Plasma zu beschreiben. Diese Übertragbarkeit der elementaren Erosionsmechanismen und die Abhängigkeiten der Erosionsrate von der Ionenenergie und der Schichtzusammensetzung beantworten somit Frage 2 in Abs.4.1.

## 4.4 Wechselwirkung von Ionen mit polymerartigen Schichten

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, führt der Beschuß eines polymerartigen C:H-Films mit  $H^+$ -Ionen zu dessen Umwandlung an der Oberfläche. Diese Wechselwirkung wird in diesem Abschnitt genauer diskutiert.

### 4.4.1 Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem Wasserstoffplasma

Die Wechselwirkung von Wasserstoffionen mit einer weichen polymerartigen Schicht führt zu einer modifizierten Oberflächenschicht mit einem im Vergleich zum Volumenmaterial höheren Extinktionskoeffizienten, der durch einen höheren  $sp^2$ -Anteil hervorgerufen wird. Die Bestimmung dieser ionen-induzierten Oberflächenmodifikation wird in Abhängigkeit von dem DC-Self-bias während der Erosion untersucht.

Die  $\Psi, \Delta$ -Messung der Erosion eines polymerartigen Films mit einem  $H_2$ -Plasma bei unterschiedlichen Ionenenergien ist in Abb.4.12 gezeigt. Hierzu wird zunächst ein polymerartiger Film mit einer Dicke von  $\sim 110$  nm aus einem  $CH_4$ -Plasma ohne zusätzliches HF-Bias deponiert. Für die Reflexion des einfallenden Meßstrahls an einer polymerartigen Schicht dieser Dicke erreichen die ellipsometrischen Winkel bei einer Meßwellenlänge von 600 nm den Bereich kleiner  $\Delta$ -Werte. Danach wird ein Wasserstoffplasma ohne zusätzliches HF-Bias eingeschaltet (Punkt 1 in Abb.4.12). Der Film wird durch das Wasserstoffplasma zwar langsam erodiert, die optischen Konstanten ändern sich während dieser Erosion jedoch nicht, da die Depositionskurve mit der Erosionskurve identisch ist (Kurvenverlauf von Punkt 1 zu 2). An Punkt 2 wird ein zusätzliches HF-Bias eingeschaltet, und die  $\Psi, \Delta$ -Werte verschieben sich durch den Ionenbeschuß gegenüber den  $\Psi, \Delta$ -Werten der Deposition in Richtung kleinerer Werte in  $\Psi$ . An Punkt 3 wird das  $H_2$ -Plasma ausgeschaltet und nachfolgend ein  $O_2$ -Plasma ohne zusätzliches HF-Bias an der Probe eingeschaltet. Dieses Sauerstoffplasma erodiert zuerst den Bereich des polymerartigen Films, der durch das Bombardement mit den Wasserstoffionen modifiziert wurde, und anschließend den darunterliegenden, nicht modifizierten polymerartigen Film. Die vollständige Erosion des modifizierten Bereiches ist an dem Punkt erreicht, an dem die Erosionskurve durch das Sauerstoffplasma und die Depositionskurve zusammenfallen (Punkt 4 in Abb. 4.12). In diesem Sinne erhält man durch die Erosion durch atomaren Sauerstoff ein Tiefenprofil des durch den Ionenbeschuß erzeugten Schichtsystems.

Mit einem optischen Modell für das Volumenmaterial plus einer Oberflächenschicht kann man die optischen Konstanten und die Dicke dieser modifizierten Oberfläche bestimmen. Für die optischen Konstanten dieser Topschicht wird ein isotropes Schichtmodell verwendet. Dessen Brechungsindex wird äquivalent zu dem Brechungsindex gewählt, der aus der Deposition von C:H-Filmen mit dem gleichen DC-Self-bias bestimmt wurde. Die Ergebnisse dieser Modellrechnung sind in Abb.4.12 eingetragen (Abstand zwischen Punkt 3 und 4). Mit zunehmender Ionenenergie steigen zum einen die Dicke und zum anderen der Real- und Imaginärteil der optischen Konstanten dieser modifizierten Oberflächenschicht an.

### 4.4.2 Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem Methanplasma

Die Modifikation eines polymerartigen C:H-Films durch den Ionenbeschuß kann man nicht nur bei der Wechselwirkung mit einem  $H_2$ -Plasma beobachten, sondern auch bei der Wechselwirkung mit einem  $CH_4$ -Plasma. Hierzu wird ein polymerartiger Film mit einer Dicke von  $\sim 80$  nm präpariert. Für die ellipsometrischen Winkel bei einer Meßwellenlänge von 600 nm

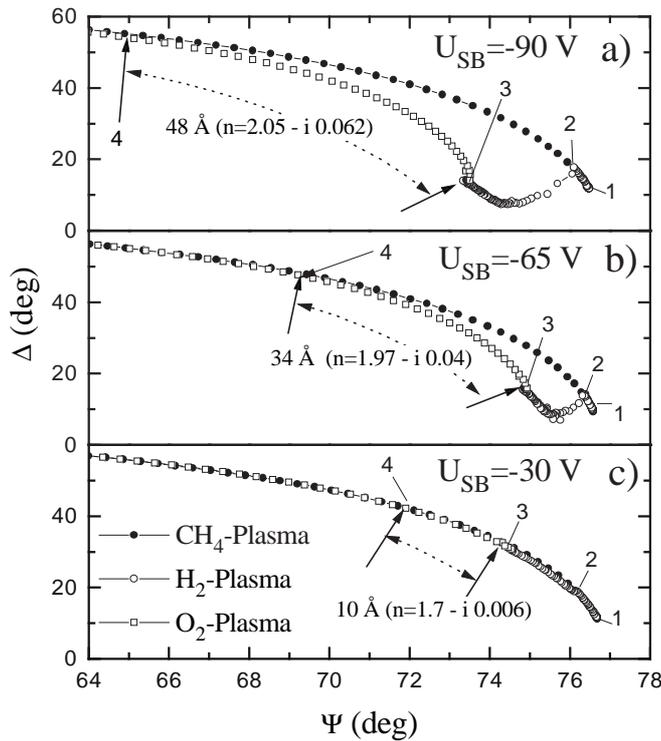


Abbildung 4.12: Ellipsometrische Messung der Erosion eines polymerartigen Films mit einem  $H_2$ -Plasma bei unterschiedlichem DC-Self-bias. Die Deposition wird an Punkt 1 abgeschaltet. Nachfolgend wird ein Wasserstoffplasma gezündet und an Punkt 2 ein zusätzliches HF-Bias eingeschaltet. Das einsetzende Ionenbombardement führt zur Ausbildung einer modifizierten Oberfläche. Dieses Schichtsystem wird anschließend mit einem  $O_2$ -Plasma ohne zusätzliches HF-Bias abgetragen (Punkt 3). Aus einem optischen Modell kann man die Dicke dieser modifizierten Schicht bestimmen (Punkt 3 bis Punkt 4).

erhält man für einen Film dieser Dicke  $\Delta$ -Werte um  $68^\circ$ . Bei Winkeln in dem Bereich von  $40^\circ$  bis  $120^\circ$  sind die statistischen Fehler der ellipsometrischen Messung minimal. Während der Deposition des polymerartigen Films wird bei einem Wert  $\Psi_0$  ein zusätzliches HF-Bias eingeschaltet. Durch dieses Ionenbombardement wächst zum einen ein harter C:H-Film auf dem polymerartigen auf, aber zusätzlich dringen auch die  $H^+$ - und  $CH_x^+$ -Ionen in den polymerartigen Film ein und ändern dessen Schichteigenschaften.

Nach dem Abschalten des Methanplasmas wird ein Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias eingeschaltet. Wiederum führt die Erosion zu einem lagenweisen Abtragen des erhaltenen Schichtsystems. Der Kurvenverlauf in der  $\Psi, \Delta$ -Ebene für die Erosion ist an dem Übergang vom harten zum polymerartigen Film nicht identisch mit dem Verlauf für die Deposition. Die Kurve für die Erosion mit dem Sauerstoffplasma fällt mit der Kurve für die Deposition erst bei kleineren Werten in  $\Psi$  im Vergleich zu  $\Psi_0$  zusammen. Dieses Verhalten läßt sich wie folgt erklären: da mit dem Einschalten des Ionenbombardements während der Deposition der polymerartige Film umgewandelt wird, muß während der Erosion mit dem Sauerstoffplasma zusätzlich noch dieser umgewandelte Bereich erodiert werden, bevor die Erosion den polymerartigen Film erreicht. Aus dem Abstand in  $\Psi, \Delta$  zwischen dem Punkt, an dem während der Deposition das Ionenbombardement einsetzt (Punkt 1 in Abb.4.13), und dem Punkt an dem die Erosionskurve mit atomarem Sauerstoff und die Depositionskurve wieder zusammenlaufen (Punkt 2 in Abb.4.13), kann man die Dicke dieser ioneninduzierten Zwischenschicht berechnen. Hierfür bestimmt man zunächst die optischen Konstanten des polymerartigen Films. Mit diesen lassen sich anschließend die  $\Psi, \Delta$ -Werte einer bestimmten Schichtdicke zuordnen. Die Differenz der Schichtdicken von Punkt 1 zu Punkt 2 entspricht der Reichweite, in der das Ionenbombardement den polymerartigen Film modifiziert. Die optischen Konstanten des umgewandelten Films lassen sich daraus allerdings nicht bestimmen. Diese Versuche wurden für verschiedene Ionenenergien durchgeführt, wie es in Abb.4.13 ge-

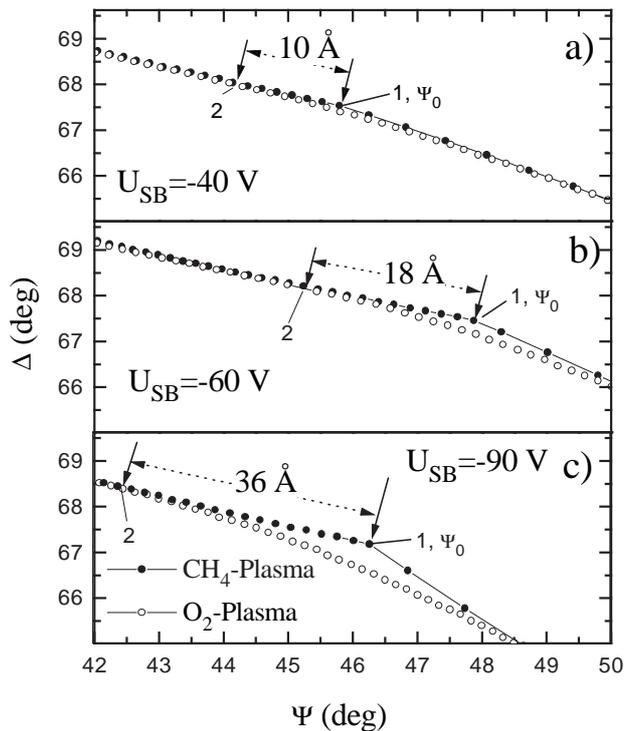


Abbildung 4.13: Wechselwirkung eines polymerartigen Films mit einem  $\text{CH}_4$ -Plasma. An Punkt 1 wird ein zusätzliches HF-Bias eingeschaltet, und ein harter C:H-Film wächst auf der polymerartigen Unterlage. Nachfolgend wird dieses Schichtsystem mit einem Sauerstoffplasma erodiert. Durch das Ionenbombardement nach dem Einschalten des HF-Bias wird der polymerartige Film in der Reichweite der Ionen modifiziert.

zeigt ist. Die Dicke dieser modifizierten Zwischenschicht steigt mit zunehmender Ionenenergie.

#### 4.4.3 Vergleich mit TRIM.SP-Rechnungen

Die Reichweite der Schichtmodifikation eines polymerartigen Films durch die Wechselwirkung mit einem  $\text{H}_2$ -Plasma bzw. einem  $\text{CH}_4$ -Plasma ist in Abhängigkeit von dem DC-Self-bias in Abb.4.14 gezeigt. Zum Vergleich sind TRIM.SP-Rechnungen für die Reichweite von Wasserstoffionen und Kohlenstoffionen in polymerartigen Filmen ( $\text{H:C}=1$ ,  $\rho=1.1 \text{ gcm}^{-3}$ ) aufgeführt.

Der TRIM.SP-Code wurde prinzipiell für die Wechselwirkung von Teilchen mit kinetischen Energien  $> 100 \text{ eV}$  entwickelt. Bei diesen Energien gilt die Annahme von Zweierstößen für die Wechselwirkung von Projektil und Target in sehr guter Näherung. Bei kleineren Ionenenergien beschreibt jedoch nur die kollektive Wechselwirkung, wie sie in molekulardynamischen Rechnungen (MD) verwendet wird, den Einfluß des Ionenbombardments auf die Schichteigenschaften korrekt. Ein Vergleich von MD-Rechnungen und TRIM.SP-Rechnungen zeigt allerdings, daß zumindestens die Reichweiten der eindringenden Projektile in Übereinstimmung richtig wiedergegeben werden [Sigmund89]. Ein Vergleich der Messungen zur Wechselwirkung von Ionen mit polymerartigen Filmen mit den Reichweiten aus TRIM.SP-Rechnungen ist demnach auch bei den verwendeten geringen Teilchenenergien zulässig.

Man erkennt an Abb.4.14, daß nur die Reichweite der  $\text{H}^+$ -Ionen die Dicke der modifizierten Schicht richtig wiedergibt. Dies gilt für die Wechselwirkung mit einem  $\text{H}_2$ -Plasma, aber auch für die Wechselwirkung mit einem  $\text{CH}_4$ -Plasma. An dieser Stelle sei angemerkt, daß wir durch die Wechselwirkung von polymerartigen Filmen mit einem Methanplasma den Einfluß der Kohlenstoffionen von dem der Wasserstoffionen nicht trennen können, da diese gleichzeitig aus der Dissoziation bzw. Ionisation von Methan erzeugt werden und beide auf die Probe treffen: d.h. die Reichweite der  $\text{CH}_x^+$ -Ionen überlagert sich mit der Reichweite der  $\text{H}^+$ -Ionen. Da die Reichweite der  $\text{CH}_x^+$ -Ionen jedoch sehr viel geringer ist, kann die Dicke der

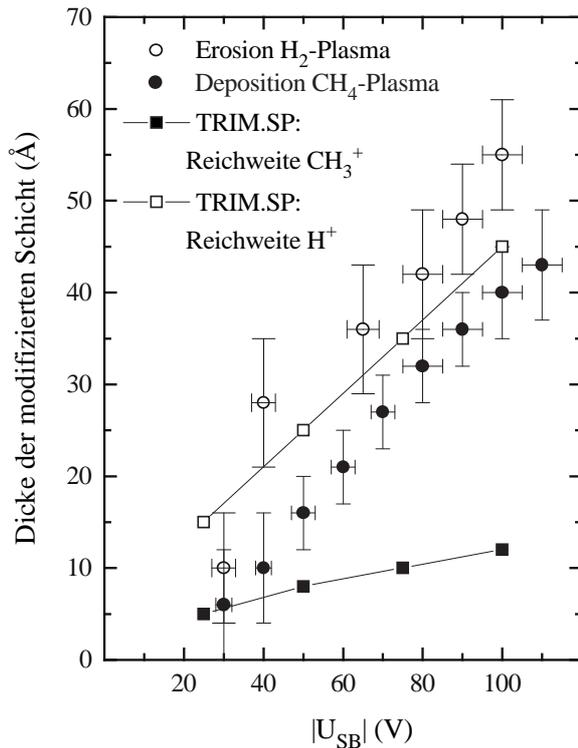


Abbildung 4.14: Dicke der modifizierten Schicht bei der Wechselwirkung von einem Wasserstoff bzw. Methanplasma mit polymerartigen Filmen in Abhängigkeit vom DC-Self-bias. Zum Vergleich sind TRIM.SP-Reichweiten für  $H^+$ - und  $CH_3^+$ -Ionen aufgeführt.

modifizierten Schicht nur durch das Eindringen der  $H^+$ -Ionen erklärt werden.

Prinzipiell sind in diesen Niederdruckplasmen zusätzlich noch  $H_2^+$ -Ionen und  $H_3^+$ -Ionen vorhanden. Beim Auftreffen auf den Film werden diese auftreffenden Molekülonen jedoch dissoziiert, und die kinetische Energie verteilt sich auf die einzelnen Atome. Demnach ist bei gleicher kinetischer Energie die Reichweite von  $H^+$ -Ionen grundsätzlich größer als die von  $H_x^+$ -Ionen ( $x > 1$ ). Dieses Argument gilt auch bei der Wechselwirkung mit  $C_xH_y$ -Ionen: d.h. sämtliche größeren Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffmoleküle haben eine geringere Reichweite als  $H^+$ -Ionen. Da somit die Reichweite von  $H^+$  nicht durch die Reichweiten anderer Spezies überlagert werden kann, ist die Zuordnung der Dicke der modifizierten Schicht zu den berechneten Eindringtiefen der  $H^+$ -Ionen zulässig.

#### 4.4.4 Modellvorstellung zur Wechselwirkung der Ionen mit einem polymerartigen Film

Die Auswertung der berechneten TRIM.SP-Reichweiten deutet darauf hin, daß nur die Protonen für die Schichtumwandlung verantwortlich sind. Um eine polymerartige C:H-Schicht in einen Film mit größerer Absorption und größerem Brechungsindex umzuwandeln, muß zum einen der  $sp^2$ -Anteil und zum anderen die Dichte ansteigen. Wie diese beiden Effekte durch das Eindringen von Wasserstoffionen erklärt werden können, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Für die Umwandlung von  $sp^3$ -Kohlenstoff in  $sp^2$ -Kohlenstoff müssen zunächst C-H Bindungen gebrochen werden. Dieser Bindungsbruch kann durch die Verlagerung von gebundenem Wasserstoff bei der Wechselwirkung mit den eindringenden Ionen erfolgen. Die Verlagerungsausbeute in einem weichen C:H-Film für die Wechselwirkung mit  $H^+$ -Ionen und  $CH_3^+$ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 100 eV wird mittels TRIM.SP berechnet. Die Verlagerungsausbeute der Targetatome pro einfallendem Ion und Schichttiefe ist in Abb.4.15

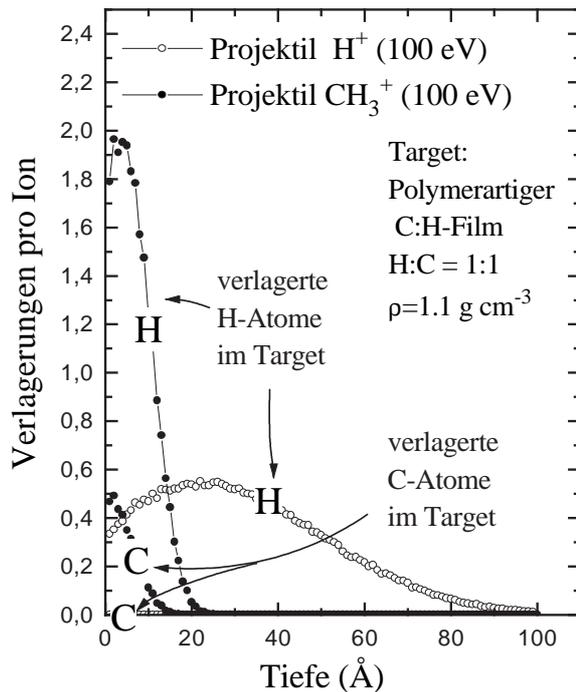


Abbildung 4.15: TRIM.SP-Rechnungen für die Wechselwirkung von H<sup>+</sup>- und CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen mit einem polymerartigen C:H-Film. Nach der Dissoziation an der Oberfläche entsteht aus einem 100eV CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion ein C<sup>+</sup>-Ion mit 80 eV.

gezeigt. Die Reichweite der Wasserstoffionen ist zwar sehr viel größer als die der Kohlenstoffionen, allerdings können H<sup>+</sup>-Ionen dieser Energie keine gebundenen Kohlenstoffatome verlagern, da der Energieübertrag von H<sup>+</sup> auf den gebundenen Kohlenstoff zu gering ist: d.h. eindringende H<sup>+</sup>-Ionen können ausschließlich gebundene H-Atome verlagern. Die Entstehung eines dichteren Films ist jedoch gleichbedeutend mit der Knüpfung von neuen C-C-Bindungen, d.h. die Verlagerung von gebundenem Wasserstoff allein kann die Ausbildung eines dichteren Films noch nicht erklären. Der mögliche Reaktionsweg, der trotzdem zu einer modifizierten Oberfläche führt, wird im folgenden beschrieben.

Neben der physikalischen Verlagerung von gebundenem Wasserstoff können die eindringenden H<sup>+</sup>-Ionen am Ende ihrer Reichweite auch chemisch Wasserstoff abstrahieren. In diesem Fall entstehen H<sub>2</sub>-Moleküle, die an die Oberfläche diffundieren und desorbieren [Möller87]. Trifft dieser Wasserstoff auf einen offenen Bindungsplatz, so kann dieser dort rekombinieren. Aus einem Gleichgewicht zwischen Rekombination von H<sup>0</sup> mit freien Bindungen und der Verlagerung von gebundenem Wasserstoff durch H<sup>+</sup> stellt sich im Bereich der Reichweite eine Dichte an offenen Bindungen ein. Bei dem Angebot von thermischem Wasserstoff allein ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Abstraktion und Rekombination ein Anteil von 5% an freien Bindungen [Biener95]. Bei zusätzlichem Ionenbeschuss sollte dieser Anteil signifikant größer sein, da ein zusätzlicher Erzeugungsmechanismus durch die physikalische Verlagerung existiert. Diese offenen Bindungen können nun auf zwei Arten weiter reagieren.

- Freie Bindungen, die an benachbarten sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatomen sitzen, rekombinieren unter Bildung von sp<sup>2</sup>-koordiniertem Kohlenstoff. Eine einfache freie Bindung an einem sp<sup>3</sup>-koordinierten Kohlenstoffatom kann thermisch aktiviert unter Abspaltung eines gebundenen Wasserstoffatoms oder CH<sub>3</sub>-Radikals an einer benachbarten C-Gruppe zu sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff relaxieren (vgl. Mechanismen der chem. H<sup>0</sup>-Erosion). Beide Mechanismen führen zu einem Anstieg der Absorption in dem Film.

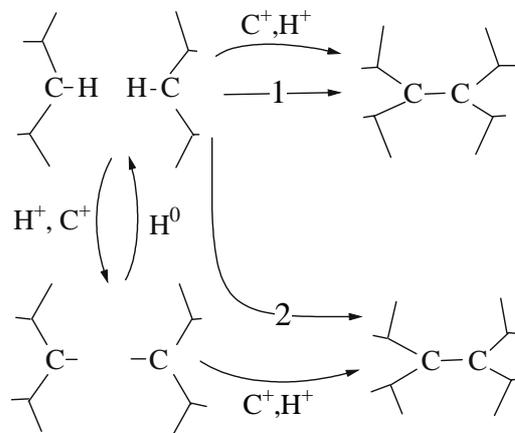


Abbildung 4.16: Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von C-C-Bindungen durch das Ionenbombardement. Auf dem Weg 1 werden direkt in einer Stoßkaskade neue Verknüpfungen erzeugt. Auf dem Weg 2 wird zunächst eine offene Bindung erzeugt und in einem zweiten Schritt rekombiniert diese mit einer weiteren offenen Bindung. Die Effektivität des zweiten Weges ist von der Dichte an offenen Bindungen abhängig.

- Freie Bindungen an unterschiedlichen Kohlenstoffketten können untereinander rekombinieren, was zur Bildung von neuen C-C-Bindungen führt und damit zu einer Verdichtung des Materials und zu einem Anstieg des Realteils des Brechungsindex. Für diese Rekombination von offenen Bindungen unterschiedlicher Kohlenstoffketten müssen diese sich jedoch in dem amorphen Netzwerk räumlich umordnen. Falls die Freiheitsgrade der Polymerketten nicht eingeschränkt sind und die thermische Energie für diese Umordnung ausreicht, erfolgt diese Rekombination spontan. Im allgemeinen sind jedoch die Freiheitsgrade der Kohlenstoffketten durch starre Bindungswinkel und durch die vorhandenen Verknüpfungen der Ketten untereinander räumlich eingeschränkt. Um die Aktivierungsbarriere für eine Umordnung zu überwinden, muß dem Netzwerk Energie zugeführt werden. Dieser Energieübertrag kann durch die einfallenden Ionen erfolgen. Dies soll am Beispiel der Wechselwirkung eines polymerartigen Films mit einem Methanplasma erläutert werden. Der Reaktionsweg ist schematisch in Abb.4.16 gezeigt.

Der Bindungsbruch durch den eindringenden Wasserstoff legt zunächst die Reichweite fest, in der die Schicht umgewandelt wird. Beim Auftreffen eines  $\text{CH}_x^+$ -Ions werden in der Stoßkaskade Wasserstoff- und Kohlenstoffatome verlagert und direkt neue C-C-Bindungen erzeugt (Weg 1 in Abb.4.16). Die kinetische Energie, die nicht in einem Bindungsbruch verbraucht wird, wird an das amorphe Netzwerk übertragen. Durch diesen Energieübertrag können schon vorhandene offene Bindungen durch eine Umorientierung der Kohlenstoffketten rekombinieren (Weg 2 in Abb. 4.16). Die Effektivität des letzten Schrittes hängt von der Dichte an freien Bindungen in dem Material ab. Diese Dichte ihrerseits ergibt sich aus einer Bilanz zwischen der Erzeugung von freien Bindungen und deren Rekombination mit atomarem Wasserstoff oder anderen offenen Bindungen. Der Energieübertrag, der nötig ist, um das Netzwerk umzuorientieren, steigt mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Gitters an, da jede neue Verknüpfung die räumlichen Freiheitsgrade weiter einschränkt.

Auf der Grundlage dieser Modellvorstellung sind die entscheidenden Parameter für die Entstehung der Schichteigenschaften die kinetische Energie der Ionen und die Dichte an offenen Bindungen in einer Oberflächenschicht, die sich während der Deposition einstellt. So gilt:

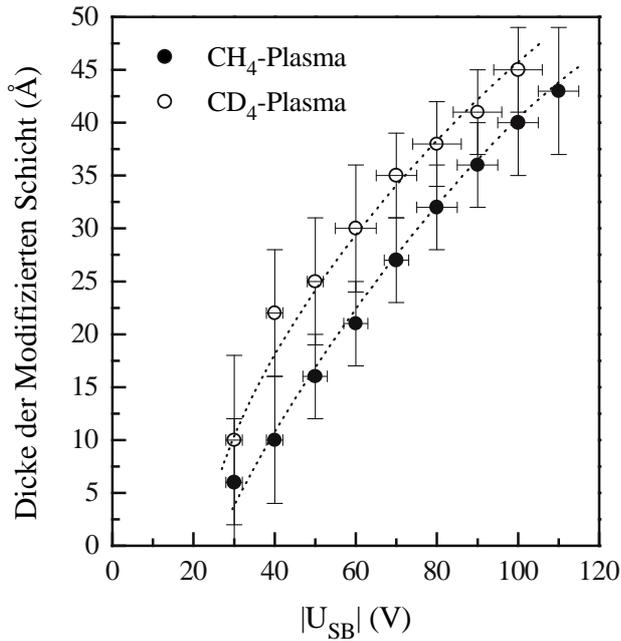


Abbildung 4.17: Dicke der modifizierten Schicht bei der Wechselwirkung eines C:H-Films mit einem CH<sub>4</sub>-Plasma bzw. eines C:D-Films mit einem CD<sub>4</sub>-Plasma.

$$\text{Schichteigenschaften} \sim f(n_{\text{offene Bindungen}}, E_{\text{Ionen}}) \quad (4.2)$$

Diese Vorstellung zur Entstehung von dichten Schichten durch das Eindringen von Wasserstoffionen gilt nur unter der Voraussetzung, daß die offenen Bindungen in dem Netzwerk eine hinreichend lange Lebensdauer haben. Zudem ist die Basis dieser Argumentation, daß die Schichtumwandlung nur innerhalb der Reichweite der beteiligten Ionen stattfinden kann. Falls dies unzulässig ist, kann man nicht ausschließen, daß die beobachtete Schichtmodifikation bei der Wechselwirkung mit einem Methanplasma durch die CH<sub>x</sub><sup>+</sup>-Ionen bestimmt wird, die über ihre Reichweite hinaus den polymerartigen Film umwandeln.

#### 4.4.5 Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem CD<sub>4</sub>-Plasma

Um den Punkt zu klären, ob die Stoßkinetik der auftreffenden Kohlenstoffionen oder die Stoßkinetik der Wasserstoffionen die Änderung der Schichteigenschaften hervorruft, werden die Experimente zur Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem CH<sub>4</sub>-Plasma mit Plasmen aus deuteriertem Methan wiederholt. Bei dem Vergleich von Versuchen mit CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> unterscheiden sich die kinetischen Energien der Kohlenstoffionen und Wasserstoffionen wie folgt:

Bei einem CH<sub>4</sub>-Plasma mit zusätzlichem HF-Bias erhält man z.B. H<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 100 eV. Ein CH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion dissoziiert nach dem Auftreffen auf die Oberfläche und man erhält ein C-Atom mit 80 eV (vgl. Gl.3.6). Bei einem CD<sub>4</sub>-Plasma erhält man wieder D<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 100 eV. Aus einem CD<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion entsteht nach der Dissoziation hingegen ein C-Atom mit 66 eV: d.h. skaliert die Reichweite der Schichtänderung mit der Energie der Kohlenstoffionen, so muß diese Reichweite im Fall der Wechselwirkung mit einem CD<sub>4</sub>-Plasma geringer sein als bei der Wechselwirkung mit einem CH<sub>4</sub>-Plasma. Skaliert die Reichweite mit der Energie der Wasserstoffionen, so müssen die Reichweiten für die Wechselwirkung mit einem CH<sub>4</sub>- und einem CD<sub>4</sub>-Plasma nahezu identisch sein.

Man erkennt aus Abb.4.17, daß die Reichweiten der Schichtänderung bei der Wechselwirkung polymerartiger Filme mit einem CD<sub>4</sub>-Plasma sogar größer sind im Vergleich zu einem CH<sub>4</sub>-Plasma. Das zeigt zunächst, daß die Ursache der Schichtmodifikation nicht mit

der Reichweite der  $\text{CH}_x^+$ -Ionen korreliert ist. Beide Fälle unterscheiden sich hinsichtlich der Stoßkinetik von  $\text{H}^+$  an Kohlenstoff und  $\text{D}^+$  an Kohlenstoff. Eine größere Reichweite für  $\text{D}^+$  in einem C:D-Film im Vergleich zu  $\text{H}^+$  in einem C:H-Film bei gleicher kinetischer Energie wird durch die TRIM.SP-Rechnungen richtig vorhergesagt. Obwohl der Energieübertrag von  $\text{D}^+$  auf Kohlenstoff doppelt so groß ist, wird die Reichweite in diesem Energiebereich durch die Winkelstreuung bestimmt [Eckstein95]: Da Deuterium schwerer als Wasserstoff ist, wird ein einfallendes  $\text{D}^+$ -Ion im Mittel unter geringerem Winkel abgelenkt als ein  $\text{H}^+$ -Ion. In diesem Sinne bleibt sein Vorwärtsimpuls länger erhalten und es kann deshalb tiefer in den Film eindringen. Dieses Ergebnis unterstützt die Aussage, daß die beobachteten Schichtänderungen bei der Wechselwirkung von polymerartigen Filmen mit  $\text{CH}_4$ -Plasmen durch die eindringenden Wasserstoffionen hervorgerufen werden. Dies führt zu folgendem Ergebnis.

**Ergebnis 5:** Bei der Wechselwirkung eines polymerartigen Films mit einem  $\text{CH}_4$ - oder  $\text{H}_2$ -Plasma mit zusätzlichem HF-Bias wird in beiden Fällen eine modifizierte Oberflächenschicht erzeugt, deren Dicke durch die Reichweite der  $\text{H}^+$ -Ionen festgelegt ist.

## 4.5 Einfluß der Ionen auf das Schichtwachstum

Die Ergebnisse zur Wechselwirkung von Ionen mit polymerartigen Filmen legen den Schluß nahe, daß  $H^+$ -Ionen generell die Schichteigenschaften während der Deposition von C:H-Filmen festlegen. Diese Aussage ist jedoch aus zwei Gründen nicht zutreffend.

- Wegen des effektiveren Energieübertrags sollte im allgemeinen die Wechselwirkung der  $CH_x^+$ -Ionen mit dem aufwachsenden Film bestimmend für die Schichteigenschaften sein. Die Messungen zur Wechselwirkung von Ionen mit einem polymerartigen Film lassen jedoch nur Aussagen über eine maximale Reichweite der beteiligten Ionen zu. Da die Reichweite von  $H^+$ -Ionen sehr viel größer als die der  $CH_x^+$ -Ionen ist, kann man den Einfluß von  $CH_x^+$ -Ionen auf die Schichteigenschaften bei gleichzeitigem Beschuß mit  $H^+$ -Ionen nicht untersuchen.
- Die bisherigen Messungen wurden immer so durchgeführt, daß ein Film, der ohne zusätzlichen Ionenbeschuß deponiert wurde, nachträglich mit dem Eindringen von Ionen verändert wird: d.h. ein Targetmaterial, das sehr schwach vernetzt und wasserstoffreich ist, wird in einem oberflächennahen Bereich durch das Ionenbombardement umgewandelt. Bei der Deposition von C:H-Filmen mit zusätzlichem HF-Bias hingegen entsteht im Aufwuchsprozeß selbst schon ein wasserstoffarmer und stark vernetzter Film, der fortwährend dem Ionenbombardement ausgesetzt ist: d.h. die Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Wechselwirkung polymerartiger Filme mit dem Ionenbombardement entsprechen nicht denen während der Deposition von C:H-Filmen mit zusätzlichem HF-Bias.

Den Einfluß des Ionenbombardements auf das Schichtwachstum kann man also nicht mit Experimenten untersuchen, bei denen während der Deposition die Ionenenergie variiert wird. Allerdings sollte sich bei der Beschichtung mit gleichbleibendem HF-Bias ein Zweischichtsystem einstellen. Dies besteht aus einem Volumenanteil, der dem fertig deponierten Film entspricht, und einer Oberflächenschicht, in der die eindringenden Ionen fortwährend zur Ausbildung der Schichteigenschaften beitragen. Die mögliche Existenz eines solchen Doppelschichtsystems während der Deposition dieser Filme wird in diesem Abschnitt diskutiert.

### 4.5.1 Optische Antwort einer C:H-Film-Oberfläche während der Deposition

Die optische Antwort der Oberfläche eines C:H-Films während des Wachstums wird an Schichten untersucht, die mit zusätzlichem HF-Bias abgeschieden werden. Diese Schichten werden mit einer Dicke präpariert, bei der in der ellipsometrischen Messung  $\Delta$ -Werte um  $0^\circ$  erreicht werden. In diesem Bereich der  $\Psi, \Delta$ -Ebene ist die Empfindlichkeit der Ellipsometrie auf Änderungen der Schichteigenschaften und der Schichtdicke am größten. Der  $\Psi, \Delta$ -Verlauf für die Deposition eines Filmes bei  $U_{SB} = -80V$  ist in Abb.4.18 gezeigt.

An Punkt 1 in Abb.4.18 wird das Methanplasma ausgeschaltet. Man erkennt an Zyklus 1, daß nach dem Abschalten des Plasmas sich die ellipsometrischen Winkel um  $\delta_1$  verschieben: d.h. der Film ist nach der Deposition noch nicht in seinem Gleichgewichtszustand, sondern man beobachtet eine Relaxation, die an einer Änderung der optischen Antwort sichtbar wird. Nach 800 sec wird der Film mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB} = \text{floating}$  erodiert. Man erkennt am Verlauf in  $\Psi, \Delta$ , daß die Verschiebung zwischen Depositions- und Erosionskurve während der Erosion erhalten bleibt.

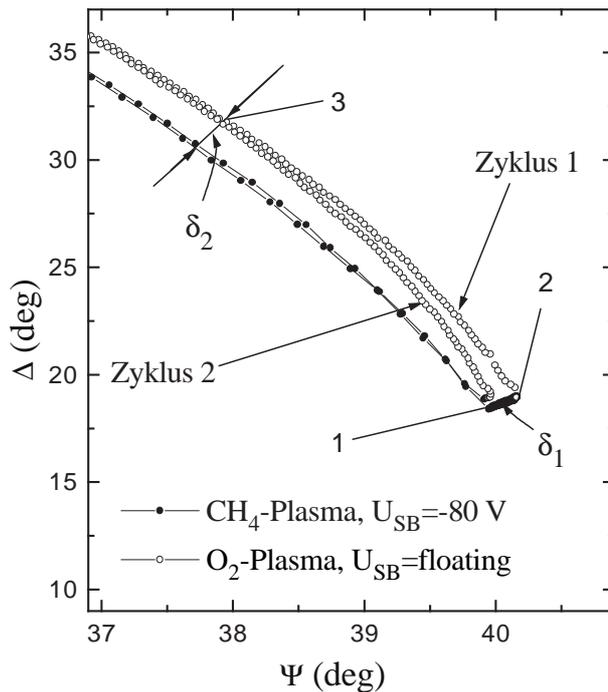


Abbildung 4.18: Beschichtung eines C:H-Films bei  $U_{SB}=-80V$ . An Punkt 1 wird das Plasma abgeschaltet. Die Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  verschieben sich um  $\delta_1$  auf einer Zeitskala von 800 s (Zyklus 1). Ab Punkt 2 wird der Film mit einem Sauerstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias aberodiert. Im Vergleich dazu wird der Film direkt im Anschluß an die Deposition für 200 s erodiert (Zyklus 2). Es ergibt sich dieselbe Verschiebung  $\delta_2$  nach der Erosion der ersten 5nm der Oberfläche.

Anhand dieser Messung kann man jedoch nicht entscheiden, ob diese Verschiebung durch eine Änderung der optischen Eigenschaften des Volumenmaterials oder der der Oberfläche verursacht wird. Um diese beiden Fälle zu trennen, wird der identisch abgeschiedene Film gleich im Anschluß an die Deposition mit einem Sauerstoffplasma erodiert. Man erkennt am  $\Psi, \Delta$ -Verlauf für den Zyklus 2, daß die Verschiebung  $\delta_2$  zwischen Depositions- und Erosionskurve nach der Erosion der Oberfläche identisch ist mit der Verschiebung  $\delta_1$ . Hierbei wird innerhalb von 200 s eine Schicht der Dicke 5 nm abgetragen (vgl. Modell in Abb.4.19): d.h. auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala ( $200 \text{ s} < 800 \text{ s}$ ) kann die Verschiebung zwischen den  $\Psi, \Delta$ -Werten der Deposition und denen der Erosion durch die Entfernung einer Oberflächenschicht erreicht werden. Dieses Ergebnis führt zu folgender Hypothese:

Die Ursache für die Verschiebung von  $\Psi, \Delta$  nach dem Abschalten des Plasmas ist eine modifizierte Oberflächenschicht. Diese ist nur während der Deposition des Kohlenwasserstofffilms vorhanden, da sie fortlaufend durch das Ionenbombardement gebildet wird. Nach dem Abschalten des Plasmas klingt diese Oberflächenmodifikation ab, und  $\Psi$  und  $\Delta$  verschieben sich zu Werten, die denen des Volumenmaterials entsprechen (Punkt 2 in Abb.4.18). Wenn man hingegen direkt nach dem Abschalten des Plasmas diese Oberflächenschicht sehr viel schneller als die Zeitdauer der Relaxation aberodiert, erhält man direkt die optische Antwort des Volumenmaterials (Punkt 3 in Abb.4.18).

Die ellipsometrische Messung während der Deposition entspricht der Messung eines Zweischichtsystems aus einer modifizierten Oberflächenschicht auf einem Volumenmaterial. Nach dem Abtragen der modifizierten Oberfläche durch die Sauerstofferosion entspricht die ellipsometrische Messung des Erosionsverlaufs der Messung eines Einschichtsystems für den homogenen Film. Da bei der ellipsometrischen Messung während der Erosion diese Oberflächenschicht nicht vorhanden ist, ist auch der  $\Psi, \Delta$ -Verlauf der Erosion konstant gegenüber dem der Deposition verschoben.

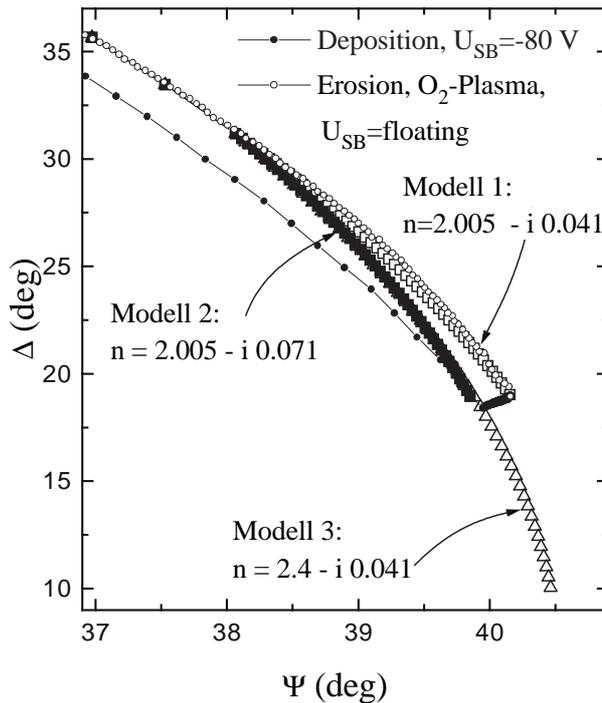


Abbildung 4.19: Vergleich der ellipsometrischen Messung der Relaxation einer modifizierten Oberfläche mit optischen Modellen. Modell 1 entspricht dem Volumenmaterial. Bei Modell 2 wird der Extinktionskoeffizient und bei Modell 3 der Realteil des Brechungsindex der Oberfläche erhöht. Die Änderung der optischen Konstanten einer Oberflächenschicht im Anschluß an das Abschalten des Plasmas entspricht einer Verschiebung der Endpunkte von Modell 2 und 3 zu dem Endpunkt von Modell 1.

Bislang ist es noch unklar, ob die Verschiebung der ellipsometrischen Winkel durch eine Änderung des Real- oder des Imaginärteils des Brechungsindex der Oberfläche hervorgerufen wird. Ein Vergleich der optischen Modelle, bestehend aus einer homogenen Schicht plus einer modifizierten Oberfläche von 5 nm, ist in Abb. 4.19 gezeigt. Die Skalierung der Abbildungen 4.18 und 4.19 ist identisch. Für Modell 1 werden die optischen Konstanten des homogenen Volumenmaterials auch für die 5 nm dicke Oberflächenschicht verwendet. Der Punkt-zu-Punkt-Abstand in den optischen Modellen für diese Oberflächenschicht entspricht  $1 \text{ \AA}$ . In Modell 2 wird der Extinktionskoeffizient und in Modell 3 nur der Realteil des Brechungsindex der Oberflächenschicht erhöht. Eine Relaxation der modifizierten Oberflächenschicht während der in situ Messung bedeutet eine kontinuierliche Änderung des komplexen Brechungsindex dieser Oberflächenschicht. Diese wiederum kann man in eine Änderung der ellipsometrischen Winkel umrechnen. Falls der Realteil des Brechungsindex der Oberflächenschicht während der Relaxation abnimmt, bedeutet das für die in situ Ellipsometriemessung, daß sich die  $\Psi, \Delta$ -Werte, entsprechend dem Endpunkt von Modell 3 zu dem Endpunkt von Modell 1, verschieben. Falls der Extinktionskoeffizient der Oberflächenschicht abnimmt, verschieben sich die  $\Psi, \Delta$ -Werte vom Endpunkt des Modells 2 zu dem Endpunkt von Modell 1. Ein Vergleich mit der Messung in Abb. 4.19 zeigt, daß nur eine Änderung des Extinktionskoeffizienten dieser Oberflächenschicht das Experiment richtig wiedergibt. Eine Änderung des Brechungsindex würde zwar eine identische Verschiebung in  $\Psi$  zur Folge haben, jedoch ändert sich mit dem Brechungsindex auch die optische Dicke dieser Schichten, was zu einer sehr großen Änderung in  $\Delta$  führt. Diese Änderung wird jedoch nicht beobachtet. An Hand von Abb. 4.19 erkennt man weiterhin, daß die Erosion mit einem Sauerstoffplasma kurz nach dem Abschalten des Depositionsplasmas, wie sie in Abb. 4.18 gezeigt ist (Zyklus 2), dem Verlauf von Modell 2 entspricht. In diesem Sinne mißt man durch die Erosion mit einem Sauerstoffplasma das Tiefenprofil einer Oberflächenschicht mit erhöhtem Extinktionskoeffizienten.

Auf der Basis eines optischen Modells für ein homogenes Volumenmaterial plus einer

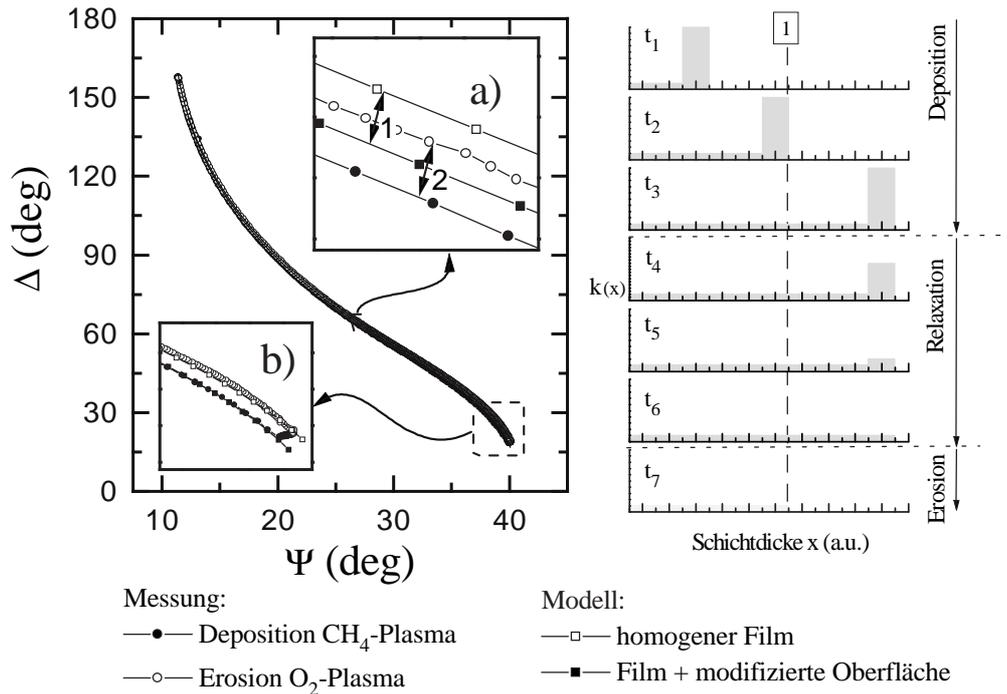


Abbildung 4.20: Vergleich der  $\Psi, \Delta$ -Kurve für die Deposition bei  $U_{SB}=-80V$  und der nachfolgenden Erosion mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  mit dem optischen Modell eines homogenen Films mit einer modifizierten Oberfläche. Die Deposition entspricht den Zeiten  $t_1$  bis  $t_3$ , die Relaxation  $t_3$  bis  $t_6$ , die Erosion  $t_6$  bis  $t_7$ . In Teilbild a) bezeichnet der Abstand 1 die Differenz in den optischen Modellen eines homogenen Films mit und ohne absorbierende Oberflächenschicht. Abstand 2 bezeichnet die Differenz zwischen Deposition und Erosion in der Messung.

Oberflächenschicht mit höherem Extinktionskoeffizienten wird der gesamte Verlauf der Deposition und Erosion modelliert. Dieses Modell ist schematisch in Abb.4.20 gezeigt. Während der Deposition mißt man immer ein Zweischichtsystem aus einem Volumenmaterial plus einer absorbierenden Oberfläche ( $t_1, t_2, t_3$  in Abb.4.20). Nach der Deposition verschwindet dieser erhöhte Extinktionskoeffizient der Oberfläche ( $t_3$  bis  $t_6$  in Abb.4.20) durch die Relaxation. Wird der Film nachfolgend erodiert ( $t_6$  bis  $t_7$  in Abb.4.20), mißt man die optische Antwort des homogenen Filmes. Die Meßpunkte bei gleicher Schichtdicke für Deposition und Erosion unterscheiden sich durch das Vorhandensein einer Oberfläche mit erhöhtem Extinktionskoeffizienten ( $t_2$  und  $t_7$ , gestrichelte Linie in Abb.4.20).

Man erkennt in Abb.4.20, daß die gemessene Verschiebung zwischen Depositions- und Erosionskurve mit diesem Modell gleichermaßen gut wiedergegeben wird (Abb.4.20b, sowie Abstand 1 und 2 in Abb.4.20a). Der Unterschied in den absoluten  $\Psi, \Delta$ -Werten bei  $\Psi \sim 28^\circ$  von Modell und Messung für den Verlauf der Deposition als auch für den Verlauf der Erosion ist für die Frage nach der Zulässigkeit des Zweischichtsystems aus Volumenmaterial plus absorbierender Oberflächenschicht unerheblich. Das Volumenmaterial besitzt die optischen Konstanten  $\mathbf{n}_{\parallel}=2.01-i\ 0.045$  und  $\mathbf{n}_{\perp}=2.11-i\ 0.055$ , die Oberflächenschicht von 5nm einen isotropen Brechungsindex  $\mathbf{n}=2.07 - i\ 0.070$ .

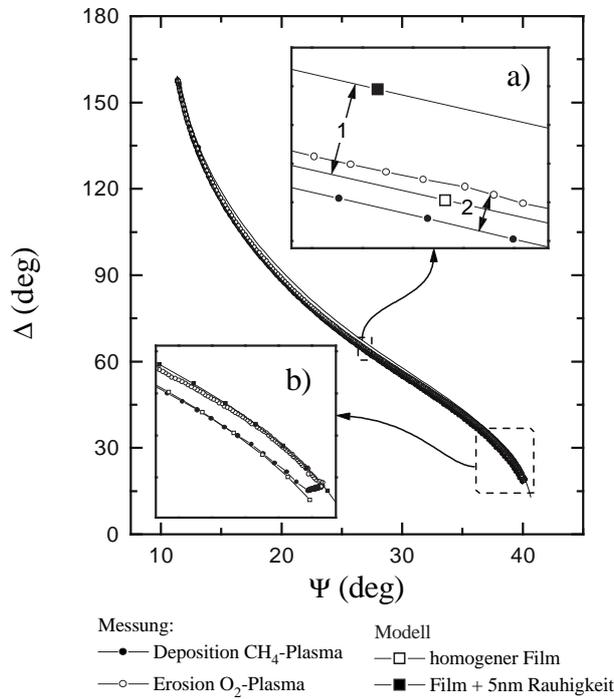


Abbildung 4.21: Vergleich der  $\Psi, \Delta$ -Kurve für die Deposition bei  $U_{SB}=-80V$  und die nachfolgende Erosion mit einem  $\text{O}_2$ -Plasma mit einem optischen Modell einer rauhen Oberfläche, die durch den Erosionsschritt entstehen könnte. Abstand 1 in Teilbild a) bezeichnet die Differenz zwischen den optischen Modellen des glatten Films mit dem des aufgerauhten Films. Im Vergleich dazu bezeichnet Abstand 2 die Differenz zwischen Deposition und Erosion in der Messung.

### 4.5.2 Test der Hypothese einer modifizierten Oberfläche

In die Änderung der ellipsometrischen Winkel während der Relaxation gehen die optischen Eigenschaften des gesamten Films einschließlich Substrat ein. Die Gültigkeit der Hypothese, daß die Relaxation hingegen nur von den optischen Eigenschaften einer modifizierten Oberfläche abhängt, soll im folgenden verifiziert werden. Dazu werden zum einen alternative optische Modelle zur Erklärung der Relaxation diskutiert und zum anderen Experimente zur Wechselwirkung dieser Oberfläche mit atomarem Wasserstoff herangezogen:

- In der Literatur zur Modellierung von Ellipsometriemessungen wird eine Verschiebung der  $\Psi, \Delta$ -Kurven während der Erosion zumeist mit der Entstehung einer rauhen Oberfläche beschrieben [Azzam77, Collins89, Collins93]. Bei der Erosion von Graphit mit atomarem Sauerstoff ist die Entstehung von sehr rauhen Oberflächen möglich, da die anisotrope Struktur von Graphit zu unterschiedliche Ätzzraten in Abhängigkeit von der Kristallrichtung führt. Bei C:H-Filmen sind jedoch nur kleine Graphitcluster vorhanden mit einem typischen Durchmesser von 1-2 nm (Durchmesser eines  $sp^2$ -Clusters mit 10  $\text{C}_6$ -Ringen): d.h. durch die anisotrope Struktur dieser Graphitcluster stellt sich durch die Sauerstofferosion von C:H-Filmen nur eine Rauigkeit von  $\sim 1$  nm ein.

Unter der Annahme, daß die Verschiebung der  $\Psi, \Delta$ -Kurve während der Erosion gegenüber der der Deposition trotzdem durch die Aufrauung des glatten Films hervorgerufen wird, ergibt sich ein optisches Modell, dessen Ergebnis in Abb.4.21 gezeigt ist. Die Depositionskurve wird mit dem Modell eines homogenen Films mit den optischen Konstanten  $n_{\parallel} = 2.02 - i0.035$  und  $n_{\perp} = 2.03 - i0.040$  angepaßt. Um die Verschiebung zu der Erosionskurve bei kleinen  $\Delta$ -Werten zu erzeugen, muß eine Rauigkeit von 5 nm hinzugefügt werden. Dieses Modell führt bei kleinen  $\Delta$ -Werten zu einer guten Übereinstimmung (Abb.4.21b), jedoch bei  $\Delta$ -Werten um  $70^\circ$  ist die Verschiebung durch das

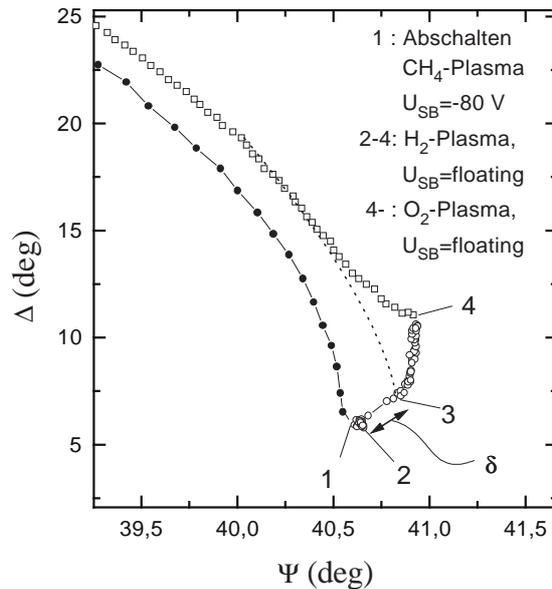


Abbildung 4.22: Wechselwirkung der modifizierten Oberfläche mit dem Angebot von atomarem Wasserstoff. An Punkt 1 wird das Depositionsplasma ( $\text{CH}_4$ ,  $U_{SB} = -80\text{V}$ ) abgeschaltet. An Punkt 2 wird ein  $\text{H}_2$ -Plasma bei  $U_{SB} = \text{floating}$  gezündet. Ab Punkt 4 wird der Film mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB} = \text{floating}$  erodiert. Die gestrichelte Linie bezeichnet den Verlauf, den man nach der Relaxation der Oberfläche durch die Erosion mit einem Sauerstoffplasma bei  $U_{SB} = \text{floating}$  erhalten hätte.

Hinzufügen einer rauhen Oberfläche (Abstand 1 in Abb. 4.21a) sehr viel größer als in der Messung (Abstand 2 in Abb. 4.21a).

Die mögliche Entstehung einer rauhen Oberfläche während der Erosion wird zusätzlich noch durch zwei Punkte widerlegt. Zum einen wird eine sehr kleine Rauigkeit in der Größenordnung von 1 nm explizit mit Kraftmikroskopaufnahmen für eine C:H-Oberfläche, die mit Sauerstoff erodiert wurde, gemessen (vgl. Kap. Experiment). Zum anderen wird nach dem Abschalten des Plasmas eine zeitabhängige Verschiebung der  $\Psi, \Delta$ -Werte beobachtet. Dies würde bedeuten, daß sich eine Rauigkeit im Anschluß an die Deposition ohne äußere Einwirkung ausbildet. Diese Annahme ist nicht sinnvoll.

- Um die Wechselwirkung dieser Oberfläche mit atomarem Wasserstoff zu untersuchen, wird ein C:H-Film bei  $U_{SB} = -80\text{V}$  bis zu einer Dicke von 80 nm deponiert. Im Anschluß daran wird ein Wasserstoffplasma ohne zusätzlichem HF-Bias eingeschaltet (Abb. 4.22, Punkt 2). Nach 300 sec wird dieses Wasserstoffplasma abgeschaltet (Abb. 4.22, Punkt 4) und der erhaltene Film mit einem Sauerstoffplasma wieder erodiert. Man erkennt, daß sich die ellipsometrischen Winkel nach dem Einschalten des Wasserstoffplasmas sehr schnell ändern (Großer Punkt-zu-Punkt-Abstand von Punkt 2 nach Punkt 3 in Abb. 4.22). Zusätzlich wird die Oberfläche noch aufhydriert (Punkt 3 bis Punkt 4 in Abb. 4.22), was im Detail im Abschnitt 4.3 schon diskutiert wurde.

Dieses Ergebnis zeigt, daß diese Relaxation durch die Wechselwirkung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff stark beschleunigt wird. Dies führt wiederum zu dem Schluß, daß die Ursache für diese Verschiebung eine Änderung der Schichtoberfläche ist. Wäre die Ursache dieser Relaxation ein Volumeneffekt, so könnte die Wechselwirkung mit atomarem Wasserstoff diese nur zum Teil abbauen, da die Reichweite von  $\text{H}^0$  in dem C:H-Film sehr gering ist. Diese geringe Reichweite ergibt sich aus den großen Wirkungsquerschnitten für die Reaktionskanäle von  $\text{H}^0$  in C:H-Filmen, wie die H-Abstraktion bzw. die Aufhydrierung von  $sp^2$ -Gruppen. Diese kleine Eindringtiefe sieht man auch anhand der  $\text{H}^0$ -Erosion von harten C:H-Filmen, bei der nur die  $sp^2$ -Gruppen bis in eine Tiefe von 1 nm aufhydriert werden (vgl. Abschnitt 4.3).

- Eine lokale elektrische Aufladung der Proben während der Plasmadeposition kann sich im Anschluß an die Deposition wieder entladen. Diese Verschiebung der Ladungsträger wäre im Einklang mit der beobachteten Verschiebung in  $\Psi$  und  $\Delta$ . Diese Möglichkeit kann jedoch durch zwei Punkte widerlegt werden:

Zum einen wird keine Beeinflussung der Relaxation der Oberfläche durch eine Änderung der HF-Amplitude oder dem Anlegen einer DC-Spannung während der Abklingzeit beobachtet. Durch diese Änderung der elektrischen Beschaltung der Probe müßte sich die postulierte Oberflächenladung verschieben und damit die optische Antwort beeinflussen. Dies wird nicht beobachtet.

Bei einer Variation des Ausgangsgases von Methan zu Azetylen für die Deposition des C:H-Films ohne zusätzliches HF-Bias beobachtet man nach dem Abschalten des Plasmas eine unterschiedliche Relaxation. Die Messungen hierzu werden weiter unten aufgeführt. Da die elektrische Beschaltung der Probe bei dem Vergleich dieser unterschiedlichen Beschichtungsgase nicht geändert wird, müßte die Verschiebung konstant bleiben, wenn dessen Ursache eine Aufladung der Oberfläche wäre. Dies wird nicht beobachtet.

- Eine Änderung der Substrattemperatur führt zu einer charakteristischen Verschiebung in  $\Psi$  und  $\Delta$ . Unter dieser Annahme bedeutet die gemessene Verschiebung in  $\Psi$ ,  $\Delta$  zu größeren Winkeln eine Zunahme der Substrattemperatur um ca. 100 K. Diese Annahme ist aus zwei Gründen nicht gerechtfertigt: zum einen widerspricht dies dem thermischen Gleichgewicht nach dem Abschalten der Beschichtung, da der Energieeintrag auf die Probe durch den Ionenbeschuß wegfällt. Zum anderen wird nach dem Abschalten des Plasmas eine Temperaturerniedrigung von 10 bis 20 K gemessen. Diese Temperaturmessung mittels eines Thermoelements ist sehr zuverlässig, wie im Kapitel Experiment gezeigt wurde.
- Auf den deponierten Filmen könnten nach der Beendigung der Abscheidung Moleküle aus dem Restgas adsorbieren. Dieser Adsorptionsprozeß könnte zu einer Verschiebung der optischen Antwort führen. Dies wird durch folgendes widerlegt: bei der Erosion eines harten Films, plus einer adsorbierten Schicht würde zunächst diese adsorbierte Schicht abgetragen werden und nachfolgend das Volumenmaterial: d.h. der  $\Psi$ ,  $\Delta$ -Verlauf der Erosionskurve müßte genau dem Verlauf der Relaxation und anschließend dem der Deposition folgen. Dies wird allerdings nicht beobachtet.

Diese Argumentation zeigt, daß die Relaxation des Films nach der Deposition nur mit dem optischen Modell einer Filmoberfläche mit abklingendem Extinktionskoeffizienten erklärt werden kann. Alle alternativen Modelle zur Beschreibung der Relaxation, wie der Änderung der Substrattemperatur, der Restgasadsorption oder der Ausbildung von Rauigkeiten können ausgeschlossen werden. Dies führt zu dem Ergebnis:

**Ergebnis 6:** Während der Deposition von C:H-Filmen mit zusätzlichem HF-Bias wird eine Oberflächenschicht mit erhöhtem Extinktionskoeffizienten beobachtet. Dieser erhöhte Extinktionskoeffizient im Vergleich zum Volumenmaterial klingt nach dem Abschalten des Depositionsplasmas ab.

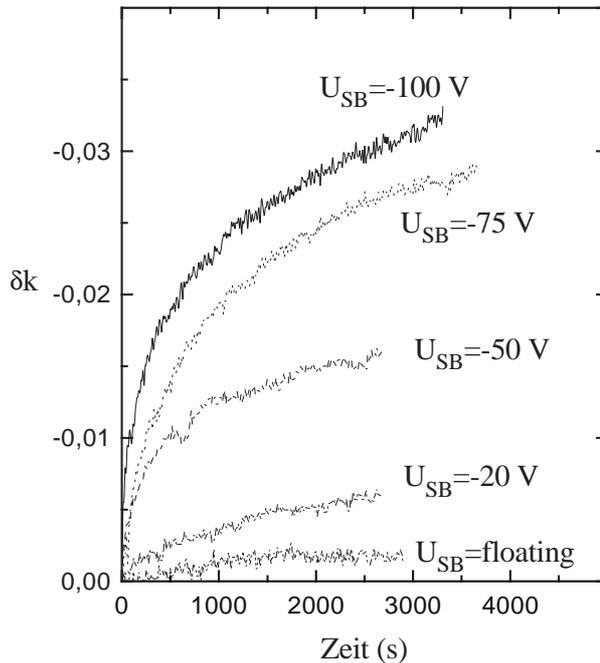


Abbildung 4.23: Variation des Extinktionskoeffizienten der modifizierten Oberflächenschicht während der Relaxation der Filme im Anschluß an die Deposition aus einem  $\text{CH}_4$ -Plasma mit zusätzlichem DC-Self-bias.

### 4.5.3 Abhängigkeit der optischen Antwort der Oberflächenschicht von den Beschichtungsparametern

Im folgenden wird die Verschiebung in  $\Psi$ ,  $\Delta$  zwischen Deposition und Erosion, bzw. die Relaxation der Oberflächenschicht in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern diskutiert. Hierzu wird die Ionenenergie sowie das verwendete Ausgangsgas für die Beschichtung variiert.

#### Einfluß der Ionenenergie

Zur Untersuchung der Relaxation in Abhängigkeit von der Ionenenergie während der Beschichtung werden Filme mit einer Schichtdicke präpariert, die in der ellipsometrischen Messung bei 600 nm  $\Delta$ -Werten um  $0^\circ$  entsprechen. In diesem Bereich ist die Empfindlichkeit auf Änderungen der Schichteigenschaften am größten. Nach dem Abschalten des Plasmas wird die Relaxation der Oberfläche beobachtet. Die Verschiebung der ellipsometrischen Winkel wird mit einem optischen Modell in eine Variation des Extinktionskoeffizienten dieser Oberflächenschicht umgerechnet. Dieses Modell besteht aus einem homogenen Film plus einer 5 nm dicken Oberflächenschicht mit identischem Realteil des Brechungsindex, aber variablem Extinktionskoeffizienten. Das zeitabhängige Verhalten des Extinktionskoeffizienten der Oberfläche ist in Abb.4.23 gezeigt. Man sieht, daß mit zunehmender Ionenenergie der absolute Betrag der Änderung des Extinktionskoeffizienten ansteigt. Dies führt zu dem Schluß, daß das Ionenbombardement ursächlich für die Ausbildung einer modifizierten Oberfläche ist.

Unter der Annahme, daß die eindringenden Ionen für die Ausbildung einer modifizierten Oberflächenschicht verantwortlich sind, sollte deren Schichtdicke mit der Reichweite der Ionen korreliert sein. In diesem Sinne wäre eine identische Dicke der modifizierten Oberfläche bei verschiedenen Ionenenergien in dem optischen Modell falsch. Dem widerspricht folgendes:

Für die Frage der Korrelation der Ionenenergie mit der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht wird die mittlere Reichweite eines Kohlenstoffions in C:H-Filmen, die bei dieser Ionenenergie entstehen, für zwei Fälle ausgerechnet: Im Falle der Wechselwirkung eines Ions mit 20 eV mit einem polymerartigen Film ( $\rho=1.1 \text{ gcm}^{-3}$  und H:C=1:1) erhält man eine

Reichweite aus TRIM.SP Rechnungen von  $\sim 6 \text{ \AA}$ . Im Falle der Wechselwirkung eines Ions mit 100 eV mit einem harten C:H- Film ( $\rho=1.4 \text{ gcm}^{-3}$  und H:C = 0.5) erhält man eine Reichweite  $\sim 12 \text{ \AA}$ . Die Dicke des modifizierten Bereichs ergibt sich jedoch nicht aus der Reichweite der eindringenden Ionen, sondern aus einer Bilanz für die Erzeugung dieser Modifikation durch das Ionenbombardement und deren Relaxation. Die Grenzfläche Oberflächenschicht-Volumenmaterial liegt in der Tiefe, in die zum einen die Ionen nicht mehr eindringen können und zum anderen das Material Gelegenheit hatte in seine Gleichgewichtskonfiguration zu gelangen. So erhält man z.B. eine sehr große Schichtdicke für die modifizierte Oberfläche, wenn die Relaxationszeit sehr lang ist, da diese Modifikation im Volumen sehr lange erhalten bleibt. In diesem Sinne kann man die Dicke der Oberflächenschicht durch das Produkt aus Aufwachsrate  $\Gamma$  mal Zeitkonstante  $\tau$  der Relaxation ausdrücken:

$$d_{\text{Oberflächenschicht}} \sim \Gamma \cdot \tau \quad (4.3)$$

Dies zeigt, daß die Dicke der modifizierten Oberfläche nicht von ihrer Erzeugung durch das Ionenbombardement, sondern von der Aufwachsrate und der Relaxation abhängt. Da die Aufwachsrate nur von  $0.9 \text{ \AA s}^{-1}$  auf  $1 \text{ \AA s}^{-1}$  für die Deposition bei  $U_{SB}=\text{floating}$  bis  $U_{SB}=-100\text{V}$  ansteigen und die Zeitkonstante  $\tau$  in erster Näherung konstant ist, bleibt die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht nach obigem Modell nahezu gleich.

Eine direkte Messung der Dicke der modifizierten Schicht in Abhängigkeit von der Ionenenergie erlaubt keine zuverlässige absolute Aussage. Zusammenfassend wird anhand der Messung des Abklingverhaltens in Abhängigkeit von der Ionenenergie nur die Aussage getroffen, daß der Extinktionskoeffizient der modifizierten Oberfläche mit der Ionenenergie ansteigt.

### Einfluß des Ausgangsgases auf die Beschichtung

Um den Einfluß des Ausgangsgases auf die Relaxation der modifizierten Oberfläche zu bestimmen, werden Mischungen aus Azetylen und Wasserstoff als Quellgase für die Schichtdeposition ohne zusätzliches HF-Bias gewählt. Die Schichten werden mit einer Dicke präpariert, die ellipsometrischen Winkeln im Bereich  $\Delta$  um  $0^\circ$  entsprechen. Nach dem Abschalten des Depositionsplasmas wird die zeitabhängige Verschiebung der ellipsometrischen Winkel und damit die Änderung des Extinktionskoeffizienten dieser Oberfläche gemessen. Die Relaxation ist in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung im Ausgangsgas in Abb.4.24 gezeigt. Man erkennt, daß die totale Änderung der optischen Antwort eines Films, der aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  abgeschieden wird, sehr viel größer ist als die eines Films, der aus  $\text{CH}_4$  abgeschieden wird. Der absolute Wert der Relaxation kann durch die Zumischung von Wasserstoff zu dem Azetylenplasma reduziert werden.

Diese Messung zeigt, daß eine modifizierte Oberfläche nicht nur durch das Ionenbombardement erzeugt werden kann, sondern auch durch die Verwendung von Azetylen als Ausgangsgas. Die Ergebnisse zur Abhängigkeit der modifizierten Oberfläche von den Beschichtungsparametern werden wie folgt zusammengefaßt.

**Ergebnis 7:** Die Größe des Extinktionskoeffizienten der modifizierten Oberfläche hängt von der Energie der auftreffenden Ionen während der Beschichtung ab. Er ist bei Azetylen als Ausgangsgas signifikant höher als bei Methan. Weiterhin kann er durch die Zumischung von Wasserstoff zu dem  $\text{C}_x\text{H}_y$ -Plasma reduziert werden.

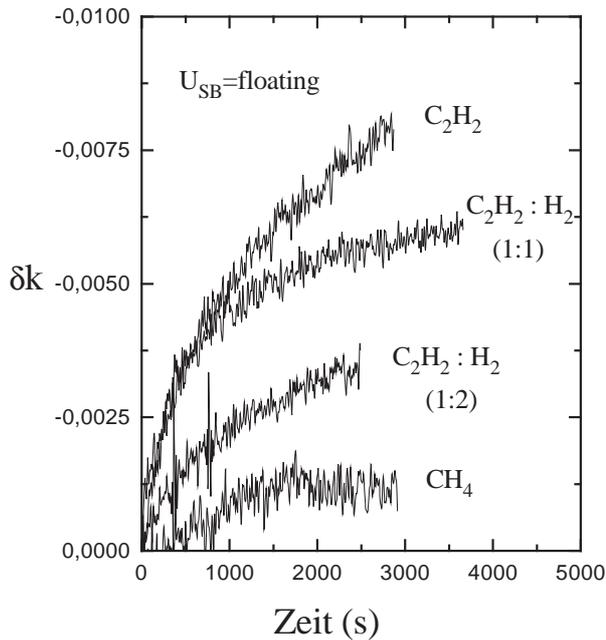


Abbildung 4.24: Zeitliche Änderung des Extinktionskoeffizienten der Oberflächenschicht in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsgases. Der gesamte Gasfluß von 25 sccm und der Plasmadruck von 0.4 Pa werden hierbei immer konstant gehalten: d.h. das Verhältnis  $C_2H_2:H_2=1:1$  entspricht 12.5 sccm Azetylen und 12.5 sccm  $H_2$ .

#### 4.5.4 Relaxation der modifizierten Oberfläche

Bislang wurde nur die Erzeugung dieser modifizierten Oberfläche durch das Ionenbombardement, bzw. durch die Wahl des Beschichtungsgases untersucht. Der Mechanismus, der für die beobachtete Relaxation der Oberfläche verantwortlich ist, soll im folgenden diskutiert werden. Falls dieser Mechanismus mit einer einfachen chemischen Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann, sollte die Rate einem exponentiellen Verlauf folgen. Wenn diese Reaktion außerdem thermisch aktiviert ist, sollte zudem die Reaktionsrate exponentiell mit der Substrattemperatur ansteigen. Beide Punkte sollen anhand von Messungen mit variabler Substrattemperatur überprüft werden.

Es werden C:H-Filme bei unterschiedlicher Substrattemperatur, aber konstantem zusätzlichem DC-Self-bias von -80V deponiert. Aus der ellipsometrischen Messung des Abklingverhaltens der Oberfläche wird mit dem optischen Modell einer modifizierten Oberfläche die zeitabhängige Änderung des Extinktionskoeffizienten dieser Oberfläche bestimmt. Bei einem Vergleich der Messungen für unterschiedliche Substrattemperaturen werden prinzipiell unterschiedliche Proben verglichen, da die Modifikation einer Oberfläche, die bei 500 K präpariert wird, anders sein sollte als die einer Oberfläche, die bei 300 K präpariert wurde. Wenn die Relaxation der Oberfläche von der Substrattemperatur abhängt, stellt sich im dynamischen Gleichgewicht schon während der Präparation der Proben eine unterschiedliche Oberflächenmodifikation ein. Aus diesem Grund ist ein quantitativer Vergleich der Messungen nicht sinnvoll. Dieser direkte Vergleich wäre nur dann zulässig, wenn die Probentemperatur erst nach der Deposition erhöht worden wäre. Die dafür notwendigen schnellen Heizraten waren jedoch experimentell nicht zugänglich.

Man erkennt in Abb.4.25, daß die funktionelle Abhängigkeit der Relaxation des Extinktionskoeffizienten unabhängig von der Substrattemperatur erhalten bleibt: zunächst erfolgt im Anschluß an das Abschalten des Plasmas eine schnelle Abnahme des Extinktionskoeffizienten. Nachfolgend besitzt die Relaxation eine sehr große Zeitkonstante. Die logarithmische Auftragung des Abklingens der Oberfläche über einen Zeitraum von 7h in Abb.4.25a zeigt, daß die Relaxation keinem einfachen exponentiellen Gesetz folgt und damit nicht durch eine

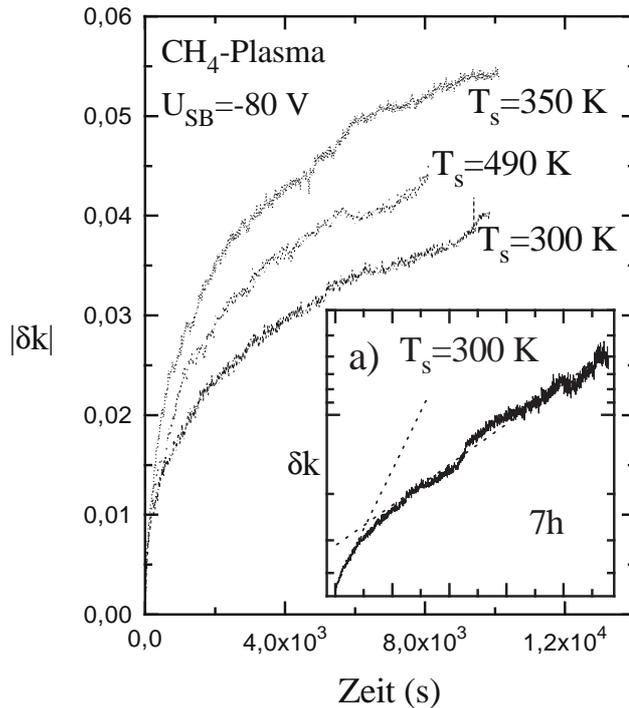


Abbildung 4.25: Zeitabhängige Änderung des Extinktionskoeffizienten der modifizierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. In Teilbild a) ist die Änderung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 7 Stunden logarithmisch aufgetragen.

chemische Reaktion mit einer einzelnen Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Falls diese Reaktion thermisch aktiviert ist, besitzt sie eine hohe Aktivierungsbarriere ( $> 2\text{eV}$ ), da sie andernfalls durch eine Erhöhung der Substrattemperatur sehr viel schneller ablaufen müßte.

#### 4.5.5 Modellvorstellung für die modifizierte Oberfläche

In diesem Abschnitt werden die bisherigen Beobachtungen zur Erzeugung und zur Relaxation der modifizierten Oberfläche in einem konsistenten Bild zusammengefaßt. Dazu werden zunächst die möglichen elektronischen Zustände, die zur Absorption beitragen, diskutiert, und anschließend deren Erzeugung durch das Ionenbombardement bzw. deren Vernichtung während der Relaxation.

##### Extinktionskoeffizient der Oberfläche

Der Imaginärteil des Brechungsindex im betrachteten Spektralbereich ist ein Maß für die Absorption dieses Materials durch Anregungen von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Absorption ist korreliert mit der Faltung von besetzten mit unbesetzten Zuständen. Diese müssen der Bedingung genügen, daß der Energieabstand von besetztem zu unbesetztem Zustand gleich der Photonenenergie ist. Mit der Zustandsdichte  $N(E)$  und der Fermiverteilung  $f(E)$  ergibt sich:

$$k \sim \int N(E)f(E)N(E + E_{\text{Photon}})(1 - f(E + E_{\text{Photon}}))dE \quad (4.4)$$

d.h. bei einer Wellenlänge von  $600\text{ nm}$  enthält der Extinktionskoeffizient Beiträge von Zuständen ab der Valenzbandkante bis zu  $2.07\text{ eV}$  oberhalb. Der Extinktionskoeffizient von Proben, die bei unterschiedlicher Ionenenergie deponiert werden, wird mit spektroskopischer ex situ Ellipsometrie in dem Spektralbereich von  $1.5\text{ eV}$  bis  $5\text{ eV}$  gemessen. Für die Auswertung der  $\Psi(E_{\text{Photon}})$ ,  $\Delta(E_{\text{Photon}})$ -Messung werden die optischen Konstanten für das Schicht-

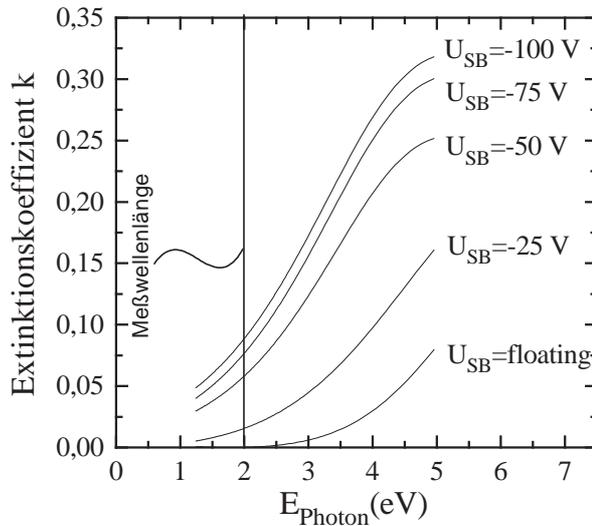


Abbildung 4.26: Spektrale Verteilung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von dem HF-Bias während der Deposition.

modell mit dem analytischen Ausdruck nach Forouhi-Bloomer angepaßt. Der Verlauf des Extinktionskoeffizienten  $k(E_{\text{Photon}})$  ist in Abb.4.26 gezeigt. Man erkennt, daß der Anstieg in dem Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Ionenenergie zu kleineren Photonenergien verschoben ist. Dies ist konsistent mit einem Anstieg des  $sp^2$ -Gehalts in den Proben mit zunehmendem HF-Bias während der Deposition.

Wie schon im Kapitel Grundlagen erläutert, wird die Größe der Beweglichkeitslücke durch die elektronischen Zustände von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff bestimmt. Die Defektzustände in der Beweglichkeitslücke entsprechen offenen Bindungen in dem amorphen Netzwerk: d.h. die Messung der Absorption bei einer Photonenergie von 2.07eV enthält Beiträge der elektronischen Zustände von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff und Defektzuständen. Beobachtet man eine Relaxation des Extinktionskoeffizienten in der Messung, kann dies gleichbedeutend sein mit einer Umwandlung von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff in  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoff, mit einer Absättigung von offenen Bindungen durch atomaren Wasserstoff bzw. mit der Rekombination der offenen Bindungen untereinander.

Eine Unterscheidung dieser Beiträge zur Absorption ist mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht möglich. Da die kleinste Anregungsenergie in einem Kohlenstoffnetzwerk, bestehend aus einem  $sp^3$ -C-Gerüst und  $sp^2$ -Clustern einer Größe von 1-2nm, bei  $\sim 1$  eV liegt [Robertson87], werden erst bei einer optischen Messung bei noch kleineren Photonenergien ausschließlich Defektzustände angeregt.

### Erzeugung der modifizierten Oberfläche

Wie in den Experimenten demonstriert wurde, ist die Entstehung einer modifizierten Oberfläche abhängig von dem Ionenbombardement und dem Quellgas für die Abscheidung. Weiterhin wird diese Oberflächenmodifikation durch das Angebot von atomarem Wasserstoff sehr leicht wieder abgebaut.

Wie man an den Verlagerungsausbeuten in Abb.4.15 sieht, wird durch das Ionenbombardement in hohem Masse gebundener Wasserstoff verlagert. Entstehen diese offenen Bindungen an zwei benachbarten  $sp^3$ -Kohlenstoffatomen, können sie nachfolgend untereinander rekombinieren unter Bildung von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff. Ist diese Rekombination nicht möglich und werden diese Bindungen auch nicht durch atomaren Wasserstoff wieder abgesättigt, so bleiben sie in dem Netzwerk beim Raumtemperatur erhalten: d.h. durch das

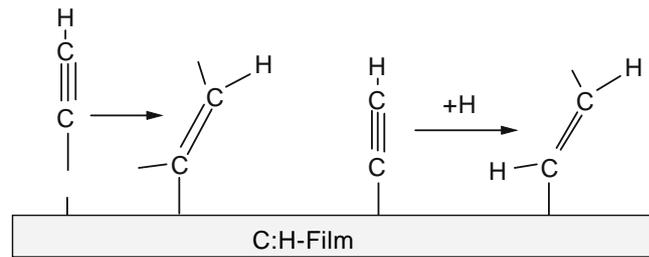


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung zweier möglicher Reaktionskanäle für die Adsorption von  $C_2H$ -Radikalen. Durch das Aufbrechen der Mehrfachbindung bei der Adsorption (analog zur Radikalpolymerisation) bzw. durch deren Aufhydrierung entstehen neue freie Bindungen an der Oberfläche.

Ionenbombardement werden sowohl  $sp^2$ -koordinierte Kohlenstoffgruppen als auch durch die Verlagerung von gebundenen Atomen freie Bindungen erzeugt. Beides trägt zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten bei.

Durch das Angebot von atomarem Wasserstoff wird der Extinktionskoeffizient der Oberfläche sehr effektiv erniedrigt. Der Wirkungsquerschnitt sowohl für die Rekombination von atomarem Wasserstoff mit einer offenen Bindung ( $1.1 \text{ \AA}^2$ ) als auch für die Aufhydrierung einer  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoffgruppe ( $4.5 \text{ \AA}^2$ ) ist sehr viel größer als für die Erzeugung von freien Bindungen durch die Wasserstoffabstraktion ( $0.05 \text{ \AA}^2$ ) [Biener95]. In diesem Sinne führt die Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit der Oberfläche in jedem Fall zu einer Abnahme des Extinktionskoeffizienten.

Bei der Wahl von Azetylen im Vergleich zu Methan kann die Entstehung einer modifizierten Oberfläche aus zwei Gründen sehr viel effektiver sein:

- Die Dichte an atomarem Wasserstoff in einem  $C_2H_2$ -Plasma ist sehr viel geringer. Dies erkennt man an einer sehr viel geringeren Intensität der  $H_\alpha$ -Linienstrahlung im Plasmaleuchten. Durch diese geringere Wasserstoffdichte im Plasma ist die Reaktionsrate für die Absättigung der freien Oberflächenbindungen bzw. die Aufhydrierung von  $sp^2$ -koordiniertem Kohlenstoff geringer als im Vergleich zu einem  $CH_4$ -Plasma.
- Bei der Dissoziation von  $C_2H_2$  in einem Niederdruckplasma entstehen in hohem Maße  $C_2H$ -Radikale [Weiler94]. Bei der Adsorption eines solchen  $C_2H$ -Radikals kann dieses seine  $sp^1$ -Hybridisierung verlieren und sich in  $sp^2$ - bzw.  $sp^3$ -koordinierten Kohlenstoff umwandeln. Dies ist analog zu der Radikalpolymerisation von Kohlenwasserstoffen wie z.B. von Ethylen zu Polyethylen [Atkins86]. Zusätzlich können freie Bindungen noch durch die Aufhydrierung der Mehrfachbindung entstehen. Diese beiden Möglichkeiten stellen den wesentlichen Unterschied zu den Reaktionskanälen für  $CH_x$ -Radikale dar, da bei diesen ein Aufbrechen einer Mehrfachbindung nicht möglich ist. Somit entstehen bei der Adsorption von  $C_2H$ -Radikalen an der Oberfläche offene Bindungen, bzw.  $sp^2$ -koordinierte Kohlenstoffatome. Beides trägt zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten der Oberfläche bei. Diese möglichen Reaktionswege sind in Abb.4.27 schematisch dargestellt.

### Relaxation der Oberfläche

Im folgenden werden mögliche Mechanismen für die Relaxation diskutiert, bei der die Dichte an freien Bindungen bzw. an  $sp^2$ -Gruppen abnimmt. Offene Bindungen können vernichtet werden, indem sie mit atomarem Wasserstoff oder anderen freien Bindungen rekombinieren.  $sp^2$ -koordinierte Kohlenstoffgruppen können durch die Addition von atomarem Wasserstoff in  $sp^3$ -Gruppen umgewandelt werden. Die Reaktionsmöglichkeiten mit  $H^0$  setzen allerdings voraus, daß atomarer Wasserstoff, der möglicherweise durch die Deposition implantiert wurde, eine hinreichend lange Lebensdauer in dem C:H-Film besitzt, da ansonsten die langen Relaxationszeiten (bis zu mehreren Stunden) nicht erklärbar wären. Diese langen Lebensdauern stehen jedoch im Widerspruch zu der großen Reaktivität von  $H^0$  in einem C:H-Netzwerk, die man an den relativ großen Wirkungsquerschnitten für die H-Abstraktion oder die Aufhydrierung von  $sp^2$ -Gruppen ablesen kann.

Alternativ könnte dieser atomare Wasserstoff auch während der Relaxation immer wieder durch den Zerfall einer radikalischen Kohlenstoffgruppe gebildet werden (vgl. Kap. Grundlagen). Die Aktivierungsenergie für den Zerfall ist mit 1.73 eV jedoch so groß, daß er bei Raumtemperatur nicht stattfinden kann und somit eine Relaxation bei Raumtemperatur nicht zu beobachten wäre.

Diese Argumentation zeigt, daß Reaktionen mit atomarem Wasserstoff das Zeitverhalten der Relaxation nicht erklären können. Aus diesem Grund wird folgender Relaxationsmechanismus vorgeschlagen:

Bei der Adsorption von neutralen Molekülen und dem Auftreffen von Ionen mit hoher kinetischer Energie auf C:H-Filmen entsteht im Moment der Schichtbildung ein amorphes Netzwerk, das sich noch nicht in seiner Gleichgewichtskonfiguration befindet: zum einen entsprechen die Bindungswinkel und Bindungslängen nicht denen der Moleküle in der Gasphase bzw. denen in einem geordneten Festkörper und zum anderen entstehen offene Bindungen, da nicht alle freien Bindungsplätze einen Reaktionspartner finden. Die dadurch entstehende hohe potentielle Energie des amorphen Netzwerks kann durch dessen Umorientierung reduziert werden. Die dafür notwendigen strukturellen Umwandlungen sind durch starre Bindungswinkel und durch die Vernetzung des Gitters selbst eingeschränkt. Die damit verbundene Aktivierungsbarriere kann durch die Zufuhr von Energie durch das Ionenbombardement überwunden werden. Dies findet fortlaufend während der Deposition von C:H-Filmen statt.

Mit dem Abschalten des Depositionsplasmas und damit des Ionenbombardements gelangt das amorphe Netzwerk nicht mehr vollständig in seine Gleichgewichtskonfiguration. Die verbleibende Aktivierungsbarriere wird jedoch auf einer langen Zeitkonstante durch kleine Änderungen in der Netzwerkstruktur überwunden. Diese Änderungen werden durch eine Relaxation von verzerrten Bindungslängen und -winkeln hervorgerufen. Im Zuge dieser strukturellen Umordnung können verbleibende offene Bindungen rekombinieren und freiwerdender atomarer Wasserstoff kann vorhandene  $sp^2$ -Bindungen aufhydrieren. Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten ist somit ein indirekte Meßgröße für die strukturelle Umordnung des amorphen Netzwerks.

Einen solchen Übergang von einer Nichtgleichgewichtskonfiguration in eine Gleichgewichtskonfiguration hat ein charakteristisches Zeitverhalten, das man

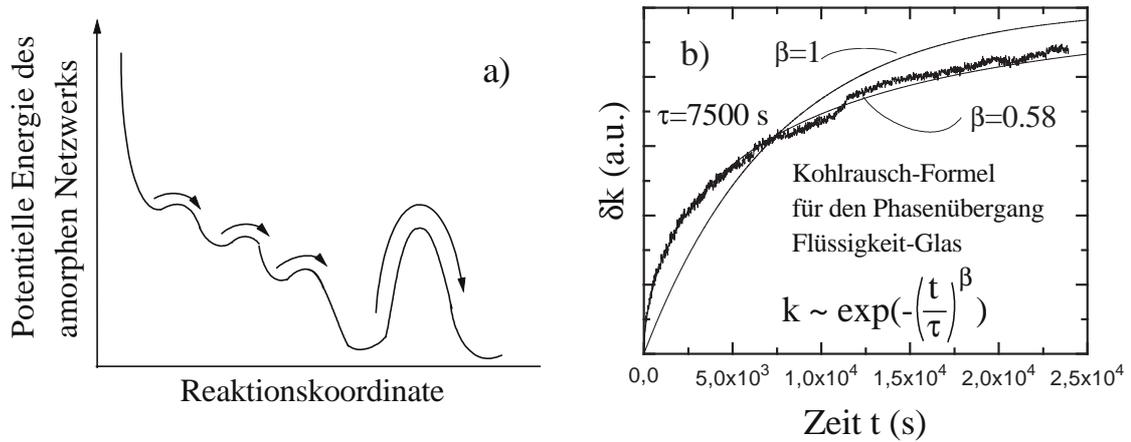


Abbildung 4.28: a) Verlauf der potentiellen Energie des amorphen Netzwerks während der Relaxation der modifizierten Oberfläche. b) Anpassung der Relaxation mit der Kohlrausch-Formel für den Phasenübergang Flüssigkeit-Glas in Polymeren.

grundsätzlich bei Relaxationsphänomenen in Polymeren beobachtet: bei der Relaxation eines Polymers nach dem Einwirken einer äußeren Kraft, oder beim Phasenübergang von einer Polymerschmelze zu einem Glas, gehorcht die Änderung der Strukturparameter, wie Bindungslängen, -winkel etc., einem universellen Zeitgesetz [Donth92]. Diese langsame Relaxation wird als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet und üblicherweise mit der empirischen Kohlrausch-William-Watts-Formel (KWW) beschrieben [Buchenau91]:

$$Relaxation \sim e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (4.5)$$

Der Parameter  $\beta$  beschreibt die Abweichung der Relaxation von einem rein exponentiellen Verhalten. Er liegt typischerweise im Bereich von 0.3 bis 0.7. Mit dieser Formel wird die beobachtete Änderung des Extinktionskoeffizienten als Maß für die Änderung der Netzwerkstruktur mit  $\beta = 0.58$ ,  $\tau = 7500$ s angepasst, wie es in Abb.4.28 gezeigt ist. Die beobachtete Änderung des Extinktionskoeffizienten ist in Einklang mit diesem Bild. Zu Beginn der Relaxation ist die Dichte an offenen Bindungen in der modifizierten oberflächenschicht sehr groß und schon durch kleine Änderungen in der Netzwerkstruktur können diese rekombinieren. Dadurch entsteht ein immer stabileres Netzwerk und die Aktivierungsbarriere für eine weitere Erniedrigung der potentiellen Energie wird größer. Der Verlauf der potentiellen Energie des Gitters während dieser Relaxation ist schematisch in Abb. 4.28 gezeigt.

Die Bildung einer modifizierten Oberfläche und deren Relaxation nach dem Abschalten des Beschichtungsplasmas soll wie folgt zusammengefaßt werden.

**Ergebnis 8:** Durch das Ionenbombardement während der Beschichtung werden an der Oberfläche durch die Verlagerung von gebundenen Atomen freie Bindungen erzeugt. Die elektronischen Zustände dieser freien Bindungen liegen in der Beweglichkeitslücke und tragen zu der Absorption bei 600 nm ( $h\nu=2.07$  eV) bei.

Diese freien Bindungen rekombinieren untereinander während der Relaxation des amorphen Netzwerks. Dies ist analog zur  $\alpha$ -Relaxation beim Phasenübergang Flüssigkeit–Glas in Polymeren. Durch diese Umordnung werden freie Bindungen abgesättigt, bzw. dabei freiwerdender Wasserstoff führt zur Aufhydrierung von  $sp^2$ -Gruppen. Dies hat zur Folge, daß der Extinktionskoeffizient dieser modifizierten Oberfläche während der Relaxation erniedrigt wird.

### Bilanzgleichung für die modifizierte Oberfläche

Die Entstehung der modifizierten Oberfläche durch das Ionenbombardement ist in folgender Bilanzgleichung für die dynamische Bedeckung  $\Theta$  an freien Bindungen  $n_{act}$  in einer Oberflächenschicht zusammengefaßt. Während des eigentlichen Wachstumsprozesses kann die Relaxation vernachlässigt werden, da sie im Vergleich zu den beobachteten Depositionsraten eine sehr große Zeitkonstante besitzt.

$$\frac{dn_{act}}{dt} = j_{Ionen} Y_{Verlagerung} (1 - \Theta) - j_{Radikale} \Theta f - j_H \Theta \quad (4.6)$$

Hierbei sind  $j_{Ionen}$  der Fluß an auftreffenden Ionen,  $Y_{Verlagerung}$  die Verlagerungsausbeute von gebundenen Atomen an der Oberfläche durch das Ionenbombardement,  $j_{Radikale}$  der Fluß an Radikalen zur Oberfläche,  $f$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine freie Oberflächenbindung bei der Adsorption eines Radikals vernichtet wird (im Fall von Methan ist dieser Faktor 1, da bei der Adsorption eines  $CH_3$ -Radikals wieder eine H-terminierte Oberfläche entsteht. Im Fall von Azetylen ist dieser Faktor 0, da durch die Umwandlung der  $sp^1$ -Hybridisierung in eine  $sp^2$ - oder  $sp^3$ -Hybridisierung neue freie Bindungen zur Verfügung gestellt werden),  $j_H$  ist der Fluß an atomarem Wasserstoff auf die Oberfläche. Bei einem stationären Gleichgewicht wird die Zeitableitung 0 gesetzt und damit die Bedeckung  $\Theta$  bestimmt.

### 4.5.6 Auswirkung der modifizierten Oberfläche auf das Wachstum

Im folgenden sollen die Auswirkungen der dynamischen Bedeckung an freien Oberflächenbindungen auf die Deposition von C:H-Filmen untersucht werden.

#### Aufwachsrate

Aus dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Depositions- und Erosionsrate wurde gefolgert, daß der Mechanismus für den Einbau der neutralen Radikale durch eine adsorbierte Schicht ausgeschlossen werden kann. Demnach verbleibt als Möglichkeit für einen Einbau der Radikale in den aufwachsenden Film deren Rekombination mit freien Oberflächenbindungen. Diese freien Bindungen werden während des Aufwuchsprozesses durch das Ionenbombardement erzeugt (Die Schaffung von freien Bindungsplätzen durch atomaren Wasserstoff ist zu vernachlässigen, da der Wirkungsquerschnitt ( $0.05 \text{ \AA}^2$ ) für die H-Abstraktion sehr klein ist). Hierfür ist die Verlagerungsausbeute von gebundenem Wasserstoff an der Oberfläche durch das Ionenbombardement der wichtigste Parameter. Mit TRIM.SP-Rechnungen wurde die Menge der verlagerten H-Atome in der ersten Monolage berechnet, wie es in Abb.4.29a gezeigt ist [Möller94]. Dies ist gleichzeitig ein Maß für die Dichte an freien Bindungen in einer Oberflächenschicht, da mit steigender Ionenenergie zwar die Gesamtmenge an verlagertem Wasserstoff ansteigt, jedoch gleichzeitig auch das geschädigte Volumen zunimmt. Aus diesem Grund läuft die Ausbeute pro Volumen in dem Bereich von 50eV–100eV Ionenenergie in eine Sättigung.

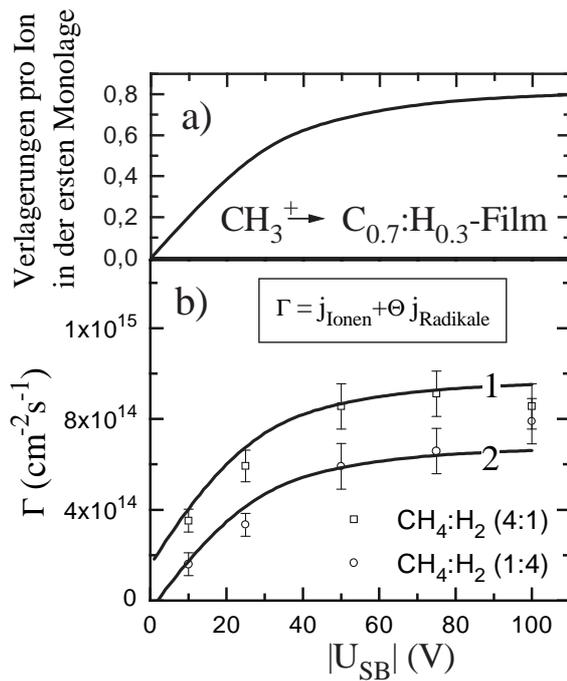


Abbildung 4.29: a) Mit TRIM.SP-Rechnungen bestimmte Verlagerungsausbeute von gebundenem Wasserstoff in der ersten Monolage durch den Ionenbeschuss in Abhängigkeit von der Ionenenergie [Möller94]. b) Variation der Aufwachraten aus einem Methanplasma in Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Gaszusammensetzung. Hierbei wird jeweils der Gasfluß von CH<sub>4</sub> zu H<sub>2</sub> mit dem Flowcontroller als 4:1 bzw. 1:4 eingestellt.

Diese Verlagerungsausbeute wird in die Gleichung 4.6 für die dynamische Bedeckung an freien Oberflächenbindungen eingesetzt und damit die totale Aufwachrate in Abhängigkeit von der Ionenenergie für konstante Teilchenflüsse auf das Substrat berechnet. Hierzu werden die Teilchenflüsse in willkürlichen Einheiten verwendet, da nur die funktionelle Abhängigkeit der Aufwachrate von der Ionenenergie diskutiert wird. Der Vergleich dieser Rechnung mit den gemessenen Wachstumsraten für die Deposition aus einem Methanplasma mit unterschiedlicher Zumischung von Wasserstoff im Quellgas ist in Abb.4.29b gezeigt. Die modellierte Wachstumsrate als Funktion der Ionenenergie ist konsistent mit den Vorhersagen des Modells.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Zugabe von Wasserstoff bei der Deposition bei Raumtemperatur die Aufwachssrate durch eine konkurrierende Erosion nicht beeinflussen kann, da die H<sup>0</sup>-Erosion bei diesen Substrattemperaturen verschwindet. Allein die Absättigung der freien Bindungen an der Oberfläche kann die Adsorption von Radikalen aus dem Plasma behindern.

Bei einer perfekten Entkopplung von Plasmavolumen und Probenoberfläche ist der Ionenfluß bei einer Variation von U<sub>SB</sub> konstant. Unter dieser Voraussetzung stellt die Beobachtung einer Variation der Aufwachrate mit der Ionenenergie einen indirekten Nachweis für einen synergistischen Effekt für den Einbau von Neutralen durch die Ionen dar. Diese Aussage ist allerdings erst dann belastbar, wenn die Konstanz des Ionenflusses durch eine direkte Messung nachgewiesen wird.

Jedoch beeinflusst auch die Wahl des Ausgangsgases die Wachstumsrate. Vergleicht man die Depositionsraten in einem Methanplasma mit denen in einem Azetylenplasma bei ähnlichen Depositionsparametern, so ergibt sich im Falle von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eine sehr viel größere Aufwachssrate. Das legt den Schluß nahe, daß in einem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Plasma die Dissoziationsprodukte sehr effektiv in den aufwachsenden Film eingebaut werden. Diese Vermutung läßt sich anschaulich an der Druckvariation durch das Zünden des Beschichtungsplasmas zeigen, wie es in Abb.4.30 gezeigt ist. So sinkt bei einem hohen effektiven Stickingkoeffizienten der Druck nach dem Zünden des Plasmas in der Entladung sehr stark, da die Gefäßwände eine sehr effektive Senke für die Dissoziationsprodukte darstellen. Man sieht, daß im Falle von Methan

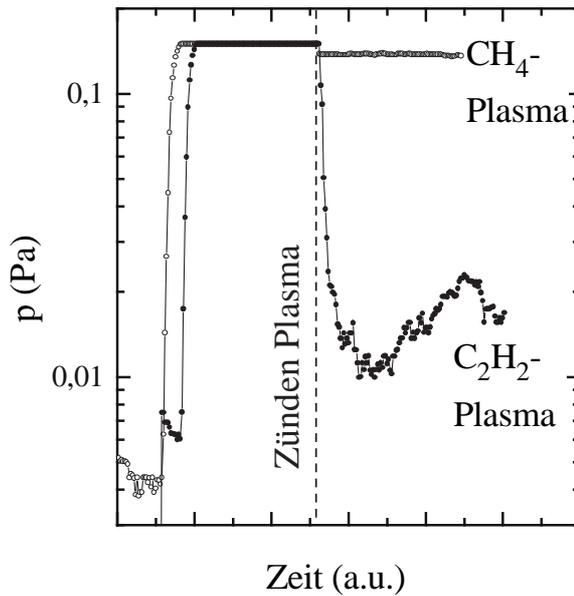


Abbildung 4.30: Druckänderung nach dem Zünden eines Methan- bzw. Azetylenplasmas.

der Druck nur leicht abfällt, während hingegen im Falle von Azetylen der Druck um eine Größenordnung kleiner wird: d.h. durch das Zünden des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Plasmas wird ein Großteil der im Plasma entstehenden Teilchen beim Auftreffen auf die Wand gebunden. Hierbei kann es sich nicht nur um die im Plasma entstehenden Ionen handeln, da bei einem typischen Ionengrad von  $10^{-3} - 10^{-1}$  dies nur zu einer Druckerniedrigung im Prozentbereich führt: d.h. der beobachtete Druckabfall durch das Zünden des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Plasmas, kann nur mit einem sehr hohen effektiven Stickingkoeffizienten für neutrale  $\text{C}_2\text{H}$ -Radikale, die sich in einem  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Plasma bilden, erklärt werden.

Diese hohe Haftwahrscheinlichkeit für  $\text{C}_2\text{H}$ -Radikale auf C:H-Oberflächen läßt sich mit der Entstehung von zusätzlichen freien Oberflächenbindungen bei der Adsorption von  $\text{C}_2\text{H}$  erklären. Die möglichen Reaktionswege, die bei dieser Adsorption zu neue freie Bindungen führen können, wurden in Abschnitt 4.5.5 diskutiert. Bei einem Azetylenplasma erhält man somit, im Gegensatz zu einem Methanplasma, auch ohne zusätzliches Ionenbombardement schon eine hohe Dichte an freien Bindungen an der Oberfläche und damit eine hohe Aufwachsrate, bzw. eine hohen effektiven Stickingkoeffizienten für neutrale Radikale.

### Auswirkung auf die Schichteigenschaften

Im Abschnitt zur Wechselwirkung von Ionen mit polymerartigen Filmen wurde die Hypothese aufgestellt, daß die Schichteigenschaften mit der Dichte an offenen Bindungen in einer oberflächenschicht korreliert sind. Je mehr offene Bindungen in einem Aufwuchsprozeß erzeugt werden, desto mehr C-C-Verknüpfungen sind möglich, und um so dichter werden die Filme. Wie im letzten Abschnitt beschrieben, wird diese Dichte an offenen Bindungen durch das Ionenbombardement, den Fluß an atomarem Wasserstoff und durch die Wahl des Quellgases bestimmt.

Der Brechungsindex  $n$  stellt über die Clausius-Mosotti-Beziehung ein Maß für die Dichte der Filme dar. Dieser wird in Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Gaszusammensetzung im Quellgas untersucht. Dazu werden Schichten aus Gasmischungen von Methan und Wasserstoff bei variablem DC-Self-bias deponiert und aus der in situ Ellipsometriemessung deren Brechungsindizes bestimmt. In Abb. 4.31 erkennt man, daß für kleine Ionenenergien der

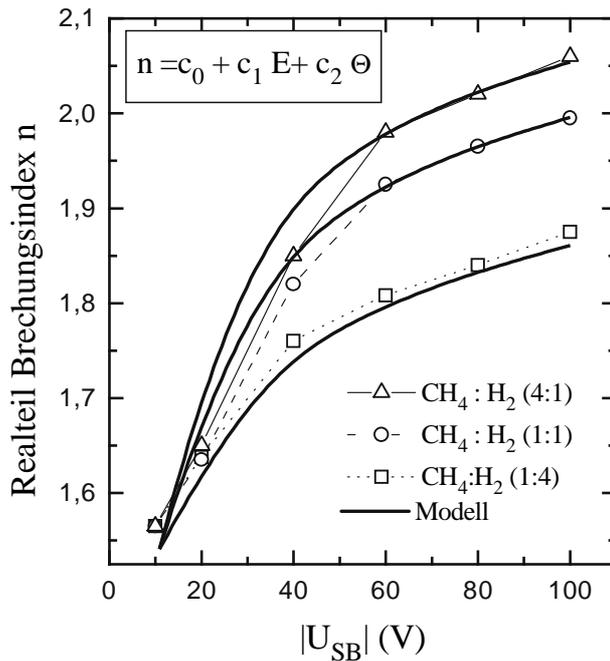


Abbildung 4.31: Brechungsindex in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Ionenenergie während der Deposition. Die Gaszusammensetzung wird in unterschiedlichen Verhältnissen der Teilchenflüsse im Flowcontroller eingestellt. Diese Messung wird mit einem Modell verglichen, nach dem der Brechungsindex von der Ionenenergie und der Bedeckung an offenen Bindungen abhängt.

Brechungsindex unabhängig von der Zugabe von Wasserstoff zu dem Quellgas Methan ist. Bei hohen Ionenenergien reduziert die Zugabe von Wasserstoff zum Plasma die Dichte der Schichten. Diese Werte sind mit der Modellvorstellung für die Entstehung der Schichteigenschaften durch das Ionenbombardement verglichen worden. Hierzu wird auf der Basis von Gl.4.2 für  $n$  als einfachster Ansatz gesetzt (vgl. Abschnitt4.4):

$$n = c_0 + c_1 E_{Ionen} + c_2 \Theta \quad (4.7)$$

Der Parameter  $c_1$  beschreibt die Entstehung von neuen C–C–Bindungen durch das Ionenbombardement direkt in einer Stoßkaskade. Der Parameter  $c_2$  beschreibt die Entstehung von neuen Verknüpfungen in dem Netzwerk durch die Rekombination von offenen Bindungen. Die Größe  $\Theta$  wird aus Gleichung 4.6 für unterschiedliche Teilchenflüsse auf das Substrat berechnet. Sämtliche Parameter dieser Rechnung wie Teilchenflüsse und Koeffizienten  $c_0 \dots c_2$  werden in willkürlichen Einheiten angesetzt, da nur die funktionellen Abhängigkeiten von der Ionenenergie diskutiert werden. Man erkennt am Vergleich zwischen Modell und Messung in Abb.4.31, daß der Einfluß der Zugabe von Wasserstoff auf die Schichteigenschaften richtig wiedergegeben wird. Dies läßt sich anschaulich erklären: bei niedrigen Ionenenergien ist  $\Theta$  wegen der geringen Verlagerungsausbeute sehr klein, d.h. die Rekombination der freien Oberflächenbindungen mit atomarem Wasserstoff hat nur einen geringen Einfluß auf  $\Theta$  und damit auf  $n$  in Gl.4.7. Im Gegensatz dazu ist die Bedeckung an freien Oberflächenbindungen bei hohen Ionenenergien sehr viel größer, und damit führt ein steigender Fluß an atomarem Wasserstoff auf die Oberfläche zu einer effektiven Reduktion der Bedeckung  $\Theta$  an freien Bindungen und damit gemäß Gl.4.7 zu einer Abnahme des Brechungsindex  $n$ .

Zusätzlich werden die Schichteigenschaften mit Beschleunigeranalysen für diese Variation der Gaszusammensetzung und der Ionenenergie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.4.32 dargestellt. Der Vergleich von Abb.4.31 und Abb.4.32 zeigt, daß die Änderung der Schichteigenschaften nur mit der Änderung der Dichte des Materials verknüpft ist, da nur die Dichte, nicht aber das H/(H+C)–Verhältnis stark mit  $U_{SB}$  variiert. Das bedeutet, daß die Dichte der Filme mit der Zumischung von Wasserstoff zum Methanplasma bei hohem DC–Self-bias

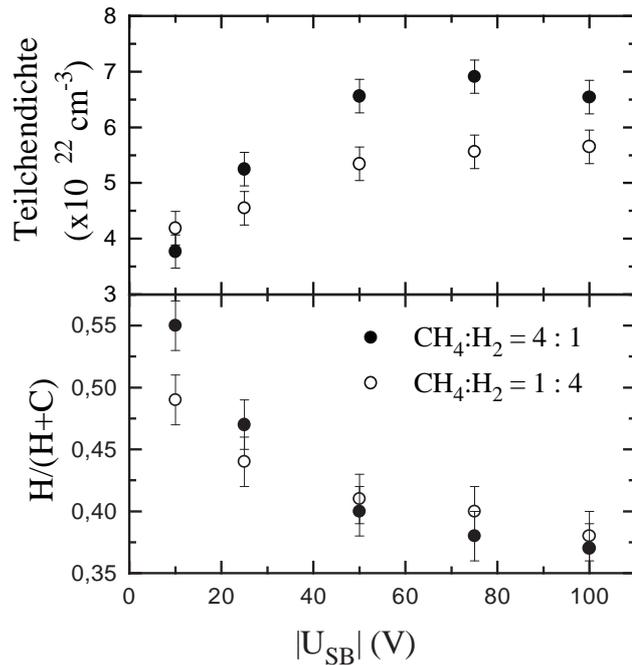


Abbildung 4.32: Teilchenzahl- und H/(H+C)-Verhältnis nach Beschleunigeranalysen in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Ionenenergie während der Deposition. Die Gaszusammensetzung wird über das Verhältnis der Teilchenflüsse im Flowcontroller eingestellt.

nicht aufgrund einer zusätzlichen Wasserstoffimplantation abnimmt.

Die Untersuchungen zur Variation des Brechungsindex mit der Ionenenergie und der Gaszusammensetzung werden auch mit Mischungen aus Azetylen und Wasserstoff durchgeführt. Abb.4.33 zeigt, daß der Einfluß der Zumischung von  $\text{H}_2$  bei hohen Ionenenergien größer ist als bei kleinen Ionenenergien. Dies ist analog zu der Deposition mit Plasmen aus Mischungen von Methan und Wasserstoff. Zusätzlich sieht man allerdings noch einen geringen Einfluß auf den Brechungsindex bei  $U_{SB}=\text{floating}$ . Der Grund hierfür ist die Entstehung der freien Oberflächenbindungen durch die Chemisorption von  $\text{C}_2\text{H}$ -Radikalen: d.h. auch bei einer geringen Ionenenergie entsteht eine endliche Bedeckung an freien Oberflächenbindungen. Da diese Bedeckung durch den Fluß an atomarem Wasserstoff auf das Substrat reduziert wird, kann die Zugabe von Wasserstoff zu einem Azetylen-Plasma bei  $U_{SB}=\text{floating}$  die Schichtzusammensetzung gemäß Gleichung 4.7 beeinflussen.

Der Brechungsindex und damit die Dichte der Schichten ist bei hohen Ionenenergien im Falle eines  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Plasmas signifikant größer als bei der Deposition aus einem  $\text{CH}_4$ -Plasma. Nimmt man an, daß bei einem Azetylenplasma  $\text{C}_2\text{H}^+$ -Ionen dominant sind, so erhält man eine kinetische Energie von 48 eV pro Kohlenstoffion bei einem Randschichtpotential von 100 V. Bei dem Auftreffen von  $\text{CH}_3^+$ -Ionen bei der Deposition aus einem Methanplasma bei einem Randschichtpotential von 100 V erhält man 80 V pro einfallendem Kohlenstoffion: d.h. obwohl die kinetische Energie pro Kohlenstoffion im Falle von Azetylen geringer ist, erhält man im Vergleich zu Methan bei gleicher Ionenenergie eine höhere Schichtdichte. Dies kann man wieder mit einer Erhöhung der Bedeckung  $\Theta$  durch die Chemisorption von  $\text{C}_2\text{H}$ -Radikalen erklären. Diese führt wiederum nach Gl.4.7 zu dichteren Schichten.

Der Einfluß einer Bedeckung von freien Bindungen in einer Oberflächenschicht auf die Wachstumsrate und die Schichteigenschaften wird wie folgt zusammengefaßt:

**Ergebnis 9:** Eine Bedeckung an freien Bindungen an der Oberfläche beeinflusst die Wachstumsrate, da diese mit Radikalen aus der Gasphase rekombinieren können und so zur Deposition beitragen. Eine hohe Dichte an offenen Bindungen in einer Oberflächenschicht führt zu dichten Schichten, da diese durch die Rekombination

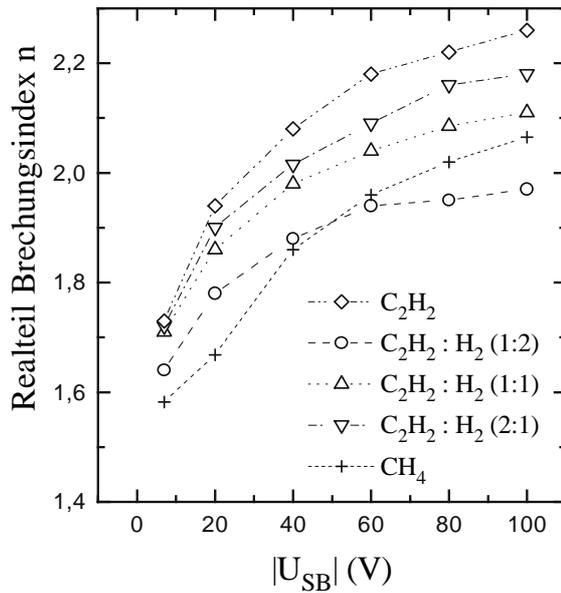


Abbildung 4.33: Brechungsindex in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Ionenenergie während der Deposition aus einem  $C_2H_2$ -Plasma. Die Gaszusammensetzung wird über das Verhältnis der Teilchenflüsse im Flowcontroller variiert.

untereinander den Vernetzungsgrad des amorphen C:H-Films erhöhen.

Diese Zusammenfassung stellt auch die Beantwortung von Frage 3 und 4 in Abs.4.1 dar: die dynamische Bedeckung an freien Oberflächenbindungen, die während des Aufwachsens von C:H-Filmen an der Oberfläche entstehen, entspricht einem zusätzlichen Parameter, der neben der Ionenenergie für die Entstehung spezifischer Schichteigenschaften und der Wachstumsrate verantwortlich ist. Die Dichte dieser freien Oberflächenbindungen wird durch das Ionenbombardement als auch durch die Wahl des Ausgangsgases beeinflusst.

## 4.6 Wie wachsen C:H-Filme auf?

Im folgenden werden die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit in einen Satz von Ratengleichungen für das Wachstum von C:H-Schichten zusammengefaßt.

Für die Wachstumsrate und die Schichteigenschaften ist die Ausbildung von freien Bindungen in einer oberflächennahen Schicht verantwortlich. Diese werden durch das Ionenbombardement oder durch die Adsorption von  $C_2H$ -Radikalen erzeugt und werden vernichtet, indem sie mit  $C_xH_y$ -Radikalen und atomarem Wasserstoff aus dem Plasma rekombinieren. Dies ergibt folgende Ratengleichungen für die dynamische Bedeckung  $\Theta = n_{act}/n_0$  an freien Oberflächenbindungen  $n_{act}$  bei  $n_0$  Oberflächenplätzen insgesamt, für die Aufwachsrate  $\Gamma$  und die Schichteigenschaften. Parameter sind hierbei die Teilchenflüsse auf das Substrat  $j_{Ionen}$ ,  $j_{Radikale}$ ,  $j_H$ , die Verlagerungsausbeute  $Y_{Verlagerung}$  an der Oberfläche und die Ionenenergie  $E$ .  $f$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß eine freie Oberflächenbindung durch die Adsorption eines Radikals vernichtet wird. Der Faktor  $Y_{Erosion}(T_{Substrat}, Schichteigenschaften)$  beschreibt die temperaturabhängige Erosion durch atomaren Wasserstoff.  $c_0, c_1, c_2$  sind die Parameter für die lineare Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Ionenenergie und der Bedeckung  $\Theta$

$$\frac{dn_{act}}{dt} = j_{Ionen}Y_{Verlagerung}(1 - \Theta) - j_{Radikale}\Theta f - j_H\Theta \quad (4.8)$$

$$\Gamma = j_{Ionen} + \Theta j_{Radikale} - j_H Y_{Erosion}(T_{Substrat}, Schichteigenschaften) \quad (4.9)$$

$$\text{Schichteigenschaften} = c_0 + c_1 E + c_2 \Theta \quad (4.10)$$

Diese Gleichungen beschreiben konsistent die Abhängigkeit der Depositionsrates von den Beschichtungsparametern:

- Die Wachstumsrate steigt mit steigender Ionenenergie, da die Verlagerungsausbeute an gebundenen Atomen  $Y_{\text{Verlagerung}}$  zunimmt und damit die mittlere Bedeckung an freien Oberflächenplätzen. Einfallende Radikale aus dem Plasma rekombinieren mit diesen freien Bindungen und tragen so zur Depositionsrates bei.
- Die Wachstumsrate steigt mit dem Ionenfluß, da zum einen die Zahl der eingebauten Ionen steigt, zum anderen sich aber auch durch die Verlagerung von gebundenen Atomen eine größere Bedeckung an freien Oberflächenplätzen einstellt. Durch diese größere Bedeckung wird der Einbau von Radikalen aus dem Plasma effektiver.
- Die Wachstumsrate sinkt mit steigender Substrattemperatur, da die Erosion durch atomaren Wasserstoff mit der Substrattemperatur ansteigt. In einem Kohlenwasserstoffplasma entsteht dieser atomare Wasserstoff durch die Dissoziation des Ausgangsgases.
- Die Erosionsrate bei gleichem Angebot an atomarem Wasserstoff ist für  $sp^2$ -reiche, stärker vernetzte Filme geringer, da mehr C–C-Bindungen gebrochen werden müssen.
- Zusätzliches Ionenbombardement mit kinetischen Energien unterhalb der Schwelle für die physikalische Zerstäubung unterdrückt immer die Erosion durch atomaren Wasserstoff, da die eindringenden Ionen den Film stärker vernetzen und  $sp^3$ -Kohlenstoff in  $sp^2$ -Kohlenstoff umwandeln. Da der Precursor für die  $H^0$ -Erosion jedoch schwach vernetzter,  $sp^3$ -koordinierter Kohlenstoff ist, wird dadurch die Erosionsrate reduziert.
- Die Wachstumsrate hängt von der Wahl des Ausgangsgases ab, da bei der Adsorption eines  $CH_3$ -Radikals an einem freien Oberflächenplatz wieder eine wasserstoffterminierte Oberfläche entsteht, während bei der Adsorption eines  $C_2H$ -Radikals das Adsorbat seine  $sp^1$ -Hybridisierung wie bei der Radikalpolymerisation verliert und damit neue offene Bindungen zur Verfügung stellt. Der Faktor  $f$  in Gleichung 4.8 beschreibt die Wahrscheinlichkeit, einen offenen Oberflächenplatz durch die Adsorption eines Radikals aus dem Plasma zu verlieren.
- Die Dichte der Schichten nimmt mit steigender Ionenenergie zu, da diese zum einen über  $c_1$  direkt mit der Ionenenergie, zum anderen über  $c_2$  mit der Bedeckung an freien Oberflächenbindungen korreliert ist.  $c_1$  beschreibt die Bildung von neuen C–C-Bindungen in einer Stoßkaskade;  $c_2$  beschreibt die Rekombination von freien Bindungen in dem Netzwerk untereinander.
- Die Dichte der Schichten kann bei gleicher Ionenenergie durch die Zugabe von atomarem Wasserstoff zum Depositionsplasma verringert werden, da durch die Rekombination mit den freien Oberflächenbindungen deren Bedeckungsgrad  $\Theta$  reduziert wird. Die Dichte der Filme ist wieder über  $c_2$  mit der Dichte an freien Bindungen korreliert. Den Einfluß der Wasserstoffzumengung auf die Schichtdichte beobachtet man nur bei hohen Ionenenergien, da erst dann der absolute Wert der Bedeckung mit offenen Bindungen groß genug ist, um durch die Reaktion mit  $H^0$  merklich beeinflusst zu werden.

- Die Dichte der Filme hängt von der Wahl des Ausgangsgases ab, da durch die Adsorption von  $C_2H$ -Radikalen in hohem Maße freie Oberflächenbindungen gebildet werden. Diese Bedeckung an freien Oberflächenbindungen ist über  $c_2$  mit der Schichtdichte korreliert.
- Nach dem Abschalten des Plasmas relaxiert das amorphe Netzwerk auf einer langen Zeitskala, bei der die freien Bindungen in einer Oberflächenschicht untereinander rekombinieren. Treibende Kraft ist hierbei die Erniedrigung der potentiellen Energie des amorphen Netzwerks. Diese Relaxation kann sehr gut mit der empirischen Kohlrausch-Formel für die sog.  $\alpha$ -Relaxation bei Polymeren beschrieben werden.

Diese Zusammenfassung zeigt, daß sämtliche Abhängigkeiten der Wachstumsrate und der Schichteigenschaften von der Plasmazusammensetzung und von der Ionenenergie richtig wiedergegeben werden. Als bekannte Eingangsgrößen gehen in diese Modellrechnung die Erosionsraten durch atomaren Wasserstoff in Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Schichtzusammensetzung und die Verlagerungsausbeuten von gebundenem Wasserstoff durch das Ionenbombardement ein. Als Hypothese verbleibt die Existenz von freien Bindungen mit einer endlichen Lebensdauer in einer Oberflächenschicht. Diese Hypothese wird durch die in situ Messungen einer modifizierten Oberflächenschicht bestätigt.

## Kapitel 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur zur plasma-gestützten Deposition von C:H-Schichten und ein neuartiges spektroskopisches in situ Ellipsometer zur Untersuchung der Depositions- und Erosionsmechanismen aufgebaut. Anhand von in situ Messungen wurden wesentlich neue Ergebnisse erzielt, die hier kurz zusammengefaßt werden.

- Der Vergleich der Depositionsraten in einem Methanplasma mit den Erosionsraten von C:H-Filmen mit atomarem Wasserstoff und H<sub>2</sub>-Plasmen zeigt, daß die Abhängigkeit der Depositionsrate von der Substrattemperatur vollständig durch die Temperaturabhängigkeit der Erosion durch atomaren Wasserstoff beschrieben werden kann. Dadurch ist die Einführung einer adsorbierten Schicht von neutralen Radikalen, wie sie in den bisherigen Modellierungen zum Schichtwachstum vorgeschlagen wurde, nicht mehr notwendig. Diese Erosionsmechanismen sind in Übereinstimmung mit den elementaren Reaktionsschritten zur chemischen Erosion mit atomarem Wasserstoff, wie sie in der Literatur identifiziert wurden. Der eigentliche Erosionsschritt ist hierbei die thermisch aktivierte Desorption von CH<sub>3</sub>-Radikalen. Diese Mechanismen erklären auch die Abhängigkeit der Erosionsrate von der Zusammensetzung der C:H-Schichten. So zeigen harte, stark vernetzte, *sp*<sup>2</sup>-haltige C:H-Filme im Vergleich zu weichen, polymerartigen, *sp*<sup>3</sup>-reichen Schichten eine geringere Erosionsrate, da zum einen der *sp*<sup>2</sup>-koordinierte Kohlenstoff durch den atomaren Wasserstoff in *sp*<sup>3</sup>-koordinierten Kohlenstoff umgewandelt werden muß und zum anderen mehr C-C-Bindungen gebrochen werden müssen.

Weiterhin kann mit diesen elementaren Reaktionsschritten der Beitrag der H<sup>+</sup>-Ionen zur Erosion von Kohlenwasserstoffschichten mit H<sub>2</sub>-Plasmen konsistent beschrieben werden. Bei kinetischen Energien unterhalb der Schwelle für die physikalische Zerstäubung und erhöhter Substrattemperatur unterdrückt ein gleichzeitiges Ionenbombardement immer die Erosion von harten und polymerartigen C:H-Filmen durch atomaren Wasserstoff. Der Grund hierfür ist eine fortwährende Vernetzung der Filme durch den Ionenbeschuß an der Oberfläche, die die Erosion durch atomaren Wasserstoff sehr effektiv behindert. Diese Änderung der Schichtzusammensetzung an der Oberfläche während der Erosion konnte in situ mit der Ellipsometrie direkt beobachtet werden.

- Es wurde die Wechselwirkung von H<sup>+</sup>-Ionen mit variabler kinetischer Energie mit polymerartigen Filmen während der Erosion mit einem Wasserstoffplasma und während der Beschichtung mit einem Methanplasma untersucht. Aus einem Vergleich der in situ Ellipsometriemessungen für die Modifikation des polymerartigen Films durch das Ionenbombardement mit der nachfolgenden Erosion des entstandenen Schichtsystems

durch ein Sauerstoffplasma konnte die Reichweite der  $H^+$ -Ionen bestimmt werden. Es zeigte sich, daß sowohl bei der Wechselwirkung mit einem  $H_2$ -Plasma als auch mit einem  $CH_4$ -Plasma die eindringenden  $H^+$ -Ionen zu einer Transformation der Schichteigenschaften führen. Man erhält eine Umwandlung des polymerartigen C:H-Films von 1 nm bei einem DC-Self-bias von  $\sim 30V$  bis zu 5 nm bei einem DC-Self-bias von 100V. Diese Ergebnisse sind konsistent mit theoretischen TRIM.SP-Rechnungen. Diese Transformation findet statt, obwohl bei Ionenenergien unterhalb von 100 eV die eindringenden  $H^+$ -Ionen lediglich gebundenen Wasserstoff verlagern können. Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, durch den das amorphe Kohlenstoffnetzwerk nur durch das Austreiben von Wasserstoffatomen in eine neue, stärker vernetzte Gleichgewichtskonfiguration gelangt. Grundlage hierfür ist die Existenz von offenen Bindungen in dem Netzwerk mit einer hinreichend langen Lebensdauer. Diese Bindungen werden durch das Bombardement mit  $H^+$ -Ionen erzeugt und rekombinieren anschließend untereinander unter Bildung eines dichten, wasserstoffarmen Films.

- Während der Deposition von C:H-Filmen aus einem Methanplasma mit zusätzlichem Ionenbombardement beobachtet man eine Oberflächenschicht mit einem erhöhten Extinktionskoeffizienten im Vergleich zum Volumenmaterial. Dieser klingt mit einer großen Zeitkonstante nach dem Abschalten des Beschichtungsplasmas ab. Diese erhöhte Absorption bei einer Wellenlänge von 600 nm wird durch  $sp^2$ -koordinierten Kohlenstoff und durch offene Bindungen in dem C-Netzwerk verursacht werden. Der Extinktionskoeffizient dieser Oberflächenschicht steigt mit zunehmender Ionenenergie während der Beschichtung an und ist bei der Verwendung von Azetylen an Stelle von Methan als Ausgangsgas signifikant größer. Der Zeitverlauf des Abklingens des Extinktionskoeffizienten der Oberflächenschicht ist in Übereinstimmung mit dem charakteristischen Zeitverhalten für die sog.  $\alpha$ -Relaxation in Polymeren. Die Existenz von freien Bindungen an der Oberfläche während der Deposition beeinflusst direkt die Aufwachsrate und die Schichteigenschaften. Eine hohe Dichte an offenen Bindungen erzeugt eine hohe Aufwachsrate, da neutrale Radikale aus dem Plasma direkt mit diesen Bindungen rekombinieren. Die Dichte der Schichten nimmt mit der Dichte an offenen Bindungen an der Oberfläche zu, da diese untereinander rekombinieren können und somit den Vernetzungsgrad eines aufwachsenden Kohlenwasserstofffilms erhöhen. Durch die beobachteten Abhängigkeiten der modifizierten Oberfläche von dem Angebot an Ionen und neutralen Molekülen während der Deposition und dem Einfluß der offenen Bindungen auf die Schichteigenschaften und Depositionsraten ist es möglich, Vorhersagen über die Güte eines Beschichtungssystems und der damit deponierten C:H-Filme zu machen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es mit der Meßmethode der in situ Ellipsometrie möglich ist, detaillierte Aussagen über Wachstumsmechanismen während der Niederdruckplasmadeposition von Kohlenwasserstoffschichten zu machen.

Ein wesentlicher Parameter für die Depositionsraten und die Schichteigenschaften ist die Dichte an offenen Bindungen, die sich während der Beschichtung im dynamischen Gleichgewicht an der Oberfläche einstellt. Diese konnte nur indirekt durch ihren Beitrag zur optischen Absorption bei der Wellenlänge von 600 nm nachgewiesen werden. Zur endgültigen Klärung dieser Frage ist es daher notwendig, diese Defektzustände mit in situ Methoden direkt zu messen. Weiterhin wurde die Wechselwirkung von Ionen und neutralen Molekülen mit den aufwachsenden Filmen nur mit einem Kohlenwasserstoffplasma als Teilchenquelle untersucht. Um synergistische Effekte der einzelnen Spezies untereinander direkt zu beobachten, ist es

notwendig, die Oberflächenreaktionen in Experimenten mit quantifizierten Teilchenquellen zu untersuchen.

# Literaturverzeichnis

- [*Alfonso93*] D.R. Alfonso, S.E. Ulloa, Phys. Rev. **B48**, 12235 (1993)
- [*Angus86a*] J.C. Angus, P. Koidl and S. Domitz in: *Plasma deposited thin films*, edited by J. Mort and F. Jansen (CRC Press, Boca Raton, 1986), p. 89
- [*Angus86b*] J.C. Angus, Thin Solid Films **142**, 145 (1986)
- [*Angus88a*] J.C. Angus, F. Jansen, J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 1778 (1988)
- [*Angus88b*] J.C. Angus, C.C. Hayman, Science **241**, 913 (1988)
- [*Arumainayagam89*] C.R. Arumainayagam, M.C.M. McMaster, G.R. Schoofs, R.J. Madix, Surf. Sci. **222**, 213 (1989)
- [*Aspnes75*] D.E. Aspnes, A.A. Studna, Appl. Opt. **14**, 220 (1975)
- [*Atkins86*] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3rd ed., Oxford Univ. Press, (1986)
- [*Azzam77*] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized Light*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1977)
- [*Biener93a*] J. Biener, U.A. Schubert, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, J. Küppers, Advan. Mater. **5**, 639 (1993)
- [*Biener93b*] J. Biener, U.A. Schubert, A. Schenk, B. Winter, C. Lutterloh, J. Küppers, J. Chem. Phys. **99**, 3125 (1993)
- [*Biener93c*] J. Biener, A. Schenk, B. Winter, J. Küppers, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **64/65**, 331, (1993)
- [*Biener95*] J. Biener, persönliche Mitteilung
- [*Biersack84*] J.P. Biersack, W. Eckstein, Appl. Phys. **A34**, 73 (1984)
- [*Blewer73*] R.S. Blewer, Appl. Phys. Lett. **23**, 593 (1973)
- [*Burgermeister80*] E.A. Burgermeister, C.A.J. Ammerlaan, G. Davies, J. Phys. C. **13**, L691 (1980)
- [*Beulens91*] J.J. Beulens, A.J.M. Buuron, D.C. Scharm, Surf. Coat. Technol. **47**, 401 (1991)
- [*Bohm49*] D. Bohm in: *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, edited by A. Guthrie and R.K. Wakerling McGraw-Hill, New York, (1949)
- [*Born64*] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1964)

- [Brown66] S.C. Brown, *Introduction to electrical discharges in gases*, John Wiley & Sons, New York, (1966)
- [Bruggeman35] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **24**, 635 (1935)
- [Boutard88] D. Boutard, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *Phys. Rev.* **B38**, 2988 (1988)
- [Buuron95] A.J.M. Buuron, M.C.M. van de Sanden, W.J. Vanooij, R.M.A. Driessens, D.C. Schram, *J. Appl. Phys.* **78**, 528 (1995)
- [Bubenzer82] A. Bubenzer, B. Dischler, A. Nyaiesh, *Thin Solid Films* **91**, 81 (1982)
- [Bubenzer83] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P.Koidl, *J. Appl. Phys.* **54**, 4590 (1983)
- [Buchenau91] U. Buchenau, in *Physik der Polymere*, IFF-Ferienkurs 1991, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [Chapman80] B. Chapman, *Glow Discharge processes*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [Catherine86] Y. Catherine, P. Couderc, *Thin Solid Films* **144**, 265 (1986)
- [Catherine89] Y. Catherine, *Materials Science Forum* **52&53**, 175 (1989)
- [Catherine91] Y. Catherine, in R.E. Clausing et al. (eds.) *Proc. NATO ASI on Diamond and Diamond-like Carbon Films*, Plenum, New York, 1991
- [Chang76] I.C. Chang, in *Acousto-Optic Signal Processing*, Optical Engineering Series **3**, 139, (Marcel Dekker, New York, 1976)
- [Chiu92] S. Chiu, A.A. Haasz, *J. Nucl. Mater.* **196-198**, 972 (1992)
- [Chiu94] S. Chiu, A.A. Haasz, *J. Nucl. Mater.* **208**, 282 (1994)
- [Collins90] R.W. Collins, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 2029 (1990)
- [Collins89] R.W. Collins, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2874 (1989)
- [Collins93] R.W. Collins, I. An, H.V. Nguyen, Y.W. Lu, *Thin Solid Films* **233**, 244 (1993)
- [Davis95] C.A. Davis, K.M. Knowles, G.A.J. Amaratunga, *Diamond & Related Materials*, (submitted) (1995)
- [Davis87] J.W. Davis, A.A. Haasz, P.C. Stangeby, *J. Nucl. Mater.* **145-147**, 417 (1987)
- [Dischler83] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, *Solid State Commun.* **48**, 105 (1983)
- [Deutsch88] H. Deutsch, H. Kersten, S. Klagge, A. Rutscher, *Contrib. Plasma Phys.* **28**, 149 (1988)
- [Donth92] E.J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition*, Akademie-Verlag Berlin (1992)
- [Doyle79] B.L. Doyle, P.S. Percy, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 811, (1979)
- [Eckstein91] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion Solid Interactions*, Springer Series in Materials Science, 10 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1991)

- [*Eckstein95*] W. Eckstein, persönliche Mitteilung
- [*Engelhard93*] M. Engelhard, *Messung und Modellierung absoluter Radikaldichten in einem ECR-Methanplasma*, Dissertation, TU-München 1993
- [*Fallon93*] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, Phys. Rev. **B48**, 4777 (1993)
- [*Fink84*] J. Fink, T. Mueller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, P. Koidl, B. Dischler, A. Bubenzer, R.E. Sah, Phys. Rev. **B30**, 4713 (1984)
- [*Forouhi86*] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. **B34**, 7018 (1986)
- [*Fukarek95*] W. Fukarek, A. von Keudell, Rev. Sci. Instrum. **66**, 3545 (1995)
- [*Fukui82*] K. Fukui, Angew. Chem. **94**, 852 (1982)
- [*Gielen95*] J.W.A.M. Gielen, P.R.M. Kleuskens, M.J. van der Zande, A.G.M. Kliers, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram, Proceedings ISPC '12, ed. J.V. Eberlein, D.W. Ernie, J.T. Roberts, p. 2203
- [*Günther95*] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd. ed. (1995), pp.463
- [*Grill87*] A. Grill, B.S. Meyerson, V. Patel, J.A. Reimer, M. A. Petrich, J. Appl. Phys. **61**, 2874 (1987)
- [*Grill91*] A. Grill, V. Patel, B.S. Meyerson, J. Electrochem. Soc. **138**, 2362 (1991)
- [*Grill92*] A. Grill, V. Patel, Appl. Phys. Lett. **60**, 2089 (1992)
- [*Hauge80*] P.S. Hauge, Surface Science **96**, 108 (1980)
- [*Hayward64*] D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, 2nd ed., Butterworths & Co., London (1964)
- [*Herzberg61*] G. Herzberg, Proc. R. Soc. London **A262**, 291 (1961)
- [*Horn94*] A. Horn, A. Schenk, J. Biener, B. Winter, C. Lutterloh, M. Wittmann, J. Küppers, Chem. Phys. Lett. **231**, 193 (1994)
- [*Hulst57*] H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York (1957)
- [*Jäger94*] C. Jäger, J. Gottwald, H.W. Spiess, R.J. Newport, Phys. Rev **B50**, 846 (1994)
- [*Jacob93*] W. Jacob, W. Möller, Appl. Phys. Lett. **63**, 1771 (1993)
- [*Jellison86*] G.E. Jellison, H.H. Burke, J. Appl. Phys. **60**, 841 (1986)
- [*Kaplan85*] S. Kaplan, F. Jansen, M. Machonkin, Appl. Phys. Lett. **47**, 750 (1985)
- [*Kelly81*] B.T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science, London (1981)
- [*Keudell93*] A. v.Keudell, W. Möller, R. Hytry, Appl. Phys.Lett. **62**,937 (1993)

- [Keudell94] A. v.Keudell, W. Möller, J. Appl. Phys. **75**,7718 (1994)
- [Kersten90] H. Kersten, G.M.W. Kroesen, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 38 (1990)
- [Koidl87] P. Koidl and P. Oelhafen (eds.), *Amorphous hydrogenated carbon films*, E-MRS Symp. Proc. Vol. XVII (Les Editions des Physique, Les Ulis, 1987)
- [Koidl89] P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, Materials Science Forum, **52&53**, 41 (1989)
- [Kroesen90] G.M.W. Kroesen, D.C. Schram, M.J.F. van de Sande, Plasma Chem. and Plasma proc. 10, 49 (1990)
- [Kroesen91] G.M.W. Kroesen, G.S. Oehrlein, T.D. Bestwick, J. Appl. Phys. **69**, 3390 (1991)
- [Lange93] K. Lange, W. Jacob, W. Möller, Proc. 11th Int. Symp. on Plasma Chemistry, ed. by J.E.Harry (IUPACV 1993), p. 1266
- [Lange95] K. Lange, *Die Rolle von Ionen und Radikalen bei der plasmagestützten Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten*, Dissertation TU München, 1995
- [Lifshitz90] Y. Lifshitz, S.R.Kasi, J.W. Rabalais, W.Eckstein, Phys. Rev. **B41**, 10468 (1990)
- [Locher91] R. Locher, C. Wild, P. Koidl, Surf. Coat. Technol. **47**, 426 (1991)
- [Martinu93] L. Martinu, A. Raveh, D. Boutard, S. Houle, D. Poitras, N. Vella, M.R. Wertheimer, Diam. Rel. Mater. **2**, 673 (1993)
- [McKenzie91] D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, Phys. Rev. Lett. **67**, 773 (1991)
- [Möller87] W.Möller, B.M.U. Scherzer, Appl. Phys. Lett. **50**, 1870 (1987)
- [Möller89] W. Möller in *Materials modification by high fluence ion beams*, edited by R. Kelly and M.F. da Silva, NATO ASI Series E, 155, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989), p. 151
- [Möller91] W. Möller, Appl. Phys. Lett. **59**, 2391 (1991)
- [Möller93a] W. Möller, Thin Solid Films **228**, 319 (1993)
- [Möller93b] W. Möller, Appl. Phys. **A56**, 527 (1993)
- [Möller94] W. Möller, persönliche Mitteilung
- [Möller95] W. Möller, W. Fukarek, K. Lange, A. von Keudell, W. Jacob, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2163 (1995)
- [Mott79] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non- Crystalline Materials*, Oxford Univ. Press 2nd ed. (1979)
- [Nijs88] J.M.M. de Nijs, A.H.M. Holtslag, A. Hoeksta and A. van Silfhout, J. Opt. Soc. Am. **A5**, 1466 (1988)
- [Pearson76] R.G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, New York, (1976)

- [*Phillips79*] J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **42**, 1151 (1979)
- [*Reinke92*] P. Reinke, S. Schelz, W. Jacob, W. Möller, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 434 (1992)
- [*Robertson87*] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. **B35**, 2946 (1987)
- [*Robertson92a*] J. Robertson, Surf. and Coat. Technol. **50**, 185 (1992)
- [*Robertson92b*] J. Robertson, Phys. Rev. Lett. **68**, 220 (1992)
- [*Robertson93a*] J. Robertson, Diam. Rel. Mater. **2**, 984 (1993)
- [*Robertson93b*] J. Robertson, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A342**, 277 (1993)
- [*Rosales92*] C. Garcia-Rosales, J. Roth, J. Nucl. Mater. **196-198**, 573 (1992)
- [*Roth87a*] J. Roth, J. Bodhansky, Nucl. Instrum. Meth. **B23**, 549 (1987)
- [*Roth87b*] J. Roth, J. Bodhansky, Appl. Phys. Lett. **51**, 964 (1987)
- [*Ross64*] S. Ross, J.P. Oliver, *On physical adsorption*, John Wiley & Sons, New York (1964)
- [*Savvides86*] N. Savvides, J. Appl. Phys. **69**, 4133 (1986)
- [*Sigmund89*] P. Sigmund et al., Nucl. Instr. Mat. **B36**, 110 (1989)
- [*Smith84*] F.W. Smith, J. Appl. Phys. **55**, 764 (1984)
- [*Stone63*] J.M. Stone, *Radiation and Optics*, Mcraw-Hill, New York (1963)
- [*Sugai90*] H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida, H. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **56**, 2616 (1990)
- [*Tsai87*] H. Tsai, D.B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 3287 (1987)
- [*Tamor91*] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, Appl. Phys. Lett. **58**, 592 (1991)
- [*Urbach53*] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953)
- [*Vietzke89*] E. Vietzke, V. Phillips, Fusion Technol. **15**, 108 (1989)
- [*Vietzke91*] E. Vietzke, V. Phillips, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, Surf. Coat. Technol. **47**, 156 (1991)
- [*Walters94*] J.K. Walters, D.M. Fox, T.M. Burke, O.D. Weedon, R.J. Newport, W.S. Howells, J. Chem. Phys. **101**, 4288 (1994)
- [*Weiler94*] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. **64**, 2797 (1994)
- [*Wild89*] C. Wild, P. Koidl, Appl. Phys. Lett. **54**, 505 (1989)
- [*Wilson91*] K.L. Wilson, R. Bastasz, R.A. Causey, D.K. Brice, B.L. Doyle, W.R. Wampler, W. Möller, B.M.U. Scherzer, T. Tanabe, in *Atomic and PLasma-Material Interaction Data for Fusion*, IAEA, Wien (1991)
- [*Winter87*] J. Winter, J. Nucl. Mater. **145-147**, 131 (1987)
- [*Yamada87*] R. Yamada, J. Nucl. Mater. **145-147**, 359 (1987)
- [*Zou89*] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **65**, 3914 (1989)

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dose danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und für seine Unterstützung, die es mir ermöglichte die Ergebnisse dieser Arbeit in mehreren Forschungseinrichtungen vorstellen zu können. Die sich daraus ergebenden Anregungen haben sehr wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Jacob für die zahlreichen, kritischen Diskussionen über die Modellvorstellungen in dieser Arbeit und für seine Anregungen für die geschicktesten Varianten der Experimentführung.

Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Fukarek danken, der zum einen das verwendete Ellipsometer konzipiert hat und zum anderen mich mit den Tiefen und Untiefen der Ellipsometrie vertraut gemacht hat. Ohne seinen Beitrag wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Zudem möchte ich Herrn Dr. Biener danken, der mir die Geheimnisse der chemischen Erosion erläuterte. Dieser Gedankenaustausch mit einem Chemiker war für mich als Physiker eine große Hilfe, da viele Prozesse in der Plasmatechnologie mit den Begriffen der Chemie erklärt werden können.

Herrn Dr. Mayer gebührt Dank für die durchgeführten TRIM.SP-Rechnungen, sowie Herrn Annen für die Beschleunigungsmessungen.

Natürlich möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie für die angenehme Laboratmosphäre bedanken. Zudem gilt mein Dank den restlichen Doktoranden der Abteilung Oberflächenphysik, die es mir in vielen Diskussionen ermöglichten, durch ihre weit gefächerten Arbeitsgebiete etwas über den Tellerrand der Plasmatechnologie hinauszuschauen.

Zu guter Letzt danke ich Herrn G. Kerkloh für sein Engagement und Einfallsreichtum bei allen technischen Problemen, die eigentlich die meiste Zeit des Laboralltags ausmachen.