

Klaus Lange

**Die Rolle von Ionen und Radikalen
bei der plasmagestützten Abscheidung
amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten**

The role of ions and radical in plasma-enhanced
deposition of amorphous hydrogenated carbon films

**IPP 9/106
Juli 1995**

Klaus Lange

**Die Rolle von Ionen und Radikalen
bei der plasmagestützten Abscheidung
amorpher wasserstoffhaltiger
Kohlenstoffschichten**

The role of ions and radicals in plasma-enhanced
deposition of amorphous hydrogenated carbon films

IPP 9/106
Juli 1995

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik
Arbeitsgruppe Plasmatechnologie

Die Rolle von Ionen und Radikalen bei der plasmagestützten Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten

Klaus Lange

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. K. Pinkau
2.
3.

Die Dissertation wurde am bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am
..... angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten	1
1.2	Beschichtungsverfahren	3
1.3	Ionen und Radikale in Niederdruck-Gasentladungen	4
2	Grundlagen zur Gasentladung	8
2.1	Physikalische Grundlagen des Plasmas	8
2.1.1	Charakterisierung und Klassifizierung von Gasentladungen	8
2.1.2	Die Plasmarandschicht	10
2.2	Gleichspannungs-Glimmentladungen	11
2.2.1	Erzeugung und charakteristische Merkmale einer DC-Entladung	11
2.2.2	Vergleich mit anderen Niederdruck-Entladungstypen	16
2.2.3	Teilchenenergie- und Winkelverteilungen an der Kathode	17
2.2.4	Ion-Molekül-Stöße in der Randschicht von Methan-Entladungen	22
3	Depositionsmodelle	30
3.1	Prozesse im Entladungsvolumen	31
3.1.1	Elektronenstoß-induzierte Prozesse	31
3.1.2	Plasmachemie	32
3.1.3	Teilcheneinschlußzeiten	34
3.2	Oberflächenprozesse	34
3.2.1	Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht	35
3.2.2	Adsorption neutraler Spezies	40
3.2.3	Chemie an der Oberfläche	42
3.3	Depositionsmodellierung	45
3.3.1	Physisorptions-Oberflächenmodellierung	45
3.3.2	Oberflächenmodellierung auf der Grundlage direkter Chemisorption	49
4	Experimentbeschreibung	51
4.1	Experimentelle Anordnung	51
4.1.1	Beschreibung des Gesamtsystems	51
4.1.2	Energie-/Masse-Analysatoren	53
4.1.3	Der Gegenfeldanalysator	57
4.2	Prinzip und Durchführung der Messungen	59

4.2.1	Entladungsparameter der Methan-Glimmentladungen	59
4.2.2	Ionenflußmessungen	60
4.2.3	Massenspektrometrie mit dem HAL-Analysator	64
4.2.4	Konventionelle Massenspektrometrie	65
4.2.5	Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie	77
4.2.6	Massenspektrometrischer Nachweis schneller Neutraler	86
4.2.7	Schichtcharakterisierung und Depositionsraten	89
5	Meßergebnisse und Diskussion	95
5.1	Ionenflüsse auf das Substrat	95
5.1.1	Zusammensetzung der Ionenflüsse	95
5.1.2	Form der Ionenenergieverteilungen	101
5.2	Flüsse energiereicher Neutralteilchen	102
5.3	Quasithermische Neutralteilchen	105
5.4	Schichteigenschaften	107
5.5	Depositionsratenbestimmende Teilchenflüsse	110
6	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Literaturverzeichnis	116
	Abbildungsverzeichnis	132

Kapitel 1

Einleitung

Die Plasmatechnologie hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend zu einer Schlüsseltechnologie entwickelt. Beispiele für die vielfältigen Anwendungen von Plasmen finden sich bei der Lichterzeugung, der Materialbearbeitung, und reichen vom Ätzen, Beschichten und der Modifikation von Oberflächen bis hin zur Entwicklung der kontrollierten Kernfusion [Rutscher 84, Janzen 92]. Die weite Verbreitung plasmatechnologischer Anwendungen steht zum Teil jedoch im deutlichen Gegensatz zum Verständnis der zugrundeliegenden prinzipiellen Prozeßmechanismen. Diese Diskrepanz charakterisiert insbesondere Vorgänge, bei denen plasmachemische Reaktionen und/oder die Wechselwirkung von Plasmateilchen mit Oberflächen ausgenutzt werden, wie z.B. bei der plasmagestützten Abscheidung dünner Schichten [Konuma 92, Klabunde 85, Mort 86]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich speziell mit der Abscheidung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten aus Methan-Glimmentladungen. Dabei sollte die Rolle von Ionen und Radikalen beim Schichtwachstum untersucht werden. Die zu diesem Zweck gemessenen Teilchenflüsse auf das Substrat ermöglichen insbesondere die Überprüfung bestehender Vorstellungen der Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung und den direkten Test entsprechender Depositionsmodelle.

1.1 Amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten

Bereits im vorigen Jahrhundert wurde beobachtet, daß sich dünne Kohlenstoffschichten auf den Wänden von Entladungsgefäßen mit Plasmen in kohlenstoffhaltigen Gasen abscheiden. Erste systematische Untersuchungen zu harten Kohlenstoffschichten, die aus Gleichspannungsplasmen in Acetylen abgeschieden wurden, erfolgten durch Schmellenmeier [Schmellenmeier 55, Schmellenmeier 53]. Seit Beginn der 70er Jahre nahmen, als Folge eines zunehmenden technologischen Interesses an amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten und dem Wunsch nach optimierten Beschichtungsbedingungen, ebenfalls Untersuchungen zu den Grundlagen der Abscheidung und der Struktur dieser Schichten zu [Angus 86a]. Ursache für dieses Interesse sind die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses Materials, das, abhängig vom Herstellungsverfahren, polymerartig, graphitartig oder diamantähnlich sein kann. Die diamantähnlichen Schichten zeichnen sich u.a. durch große Härte, Resistenz gegenüber den meisten Chemikalien, hohen elektrischen Widerstand, sowie durch Transparenz im Sichtbaren und Infraroten und einen in weiten Bereichen kontrollierbaren Brechungsindex aus. Diese Klasse von Kohlenstoffschicht-

ten wird teilweise noch mit „DLC“ für „Diamond-Like Carbon“ bezeichnet, im allgemeinen jedoch mit „a-C:H“, falls tatsächlich ein amorphes Material vorliegt [*Angus 86b*]. (Für eine Übersicht über Präparation und Eigenschaften von a-C:H-Schichten siehe z.B.: [*Angus 86a, Tsai 87, Pouch 90, Clausing 91, Robertson 92*].) Entsprechend ihrer Eigenschaften können a-C:H-Schichten beispielsweise zum Schutz mechanisch stark belasteter Oberflächen, als Korrosionsschutz oder zur Vergütung optischer Elemente eingesetzt werden [*Haefer 87, Pouch 90, Lettington 91, Nakaue 92*]. Bei Experimenten zur kontrollierten Kernfusion vermindert die Kohlenstoffbeschichtung von Wandkomponenten Strahlungsverluste des geheizten Plasmas durch Verunreinigungsatome hoher Ordnungszahl (z.B. Eisen oder Kupfer), die durch Plasma-Wand-Wechselwirkungen erodiert wurden [*Winter 89, Koidl 87*].

Die Mehrzahl der Veröffentlichungen zur Abscheidung und Charakterisierung von a-C:H-Schichten beschäftigte sich hauptsächlich mit empirischen Studien der Abhängigkeit der Schichteigenschaften (Härte, Brechungsindex usw.) von den äußeren Prozeßparametern (elektr. Leistung im Plasma, Gasdruck, ...). Dagegen ist die genaue Strukturbestimmung und die detaillierte physikalische Beschreibung der amorphen Kohlenstoffschichten bis heute noch nicht vollständig gelungen. Dies ist zumindest zum Teil auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen, verlässliche quantitative Informationen über die Art der Bindungen in diesen amorphen Dünnschichten zu erhalten [*Koidl 89, Robertson 91, Jacob 93a*]. Gesichert ist jedoch bereits, daß die Struktur der a-C:H-Schichten im wesentlichen durch den Gehalt an Wasserstoff und das Konzentrationsverhältnis von sp^3 -hybridisiertem (diamantartigem) zu sp^2 -hybridisiertem (graphitartigem) Kohlenstoff bestimmt wird [*Angus 86a, Robertson 87, Robertson 91, Robertson 92, Jacob 93a*]. Eine theoretische Beschreibung der a-C:H-Struktur ist im Rahmen des Modells der „zufälligen kovalenten Netzwerke“ möglich (Random Covalent Network Model) [*Angus 88, Angus 91, Angus 92, Robertson 92*]. Dieses Modell wurde ursprünglich für amorphe Halbleiter entwickelt [*Phillips 79, Thorpe 83*]. Außerdem wurden stabile Formen amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffs mit molekular-dynamischen Computersimulationen bestimmt [*Blaudeck 92, Blaudeck 93, Frauenheim 93*]. So wurde gezeigt, daß sp^3 -Kohlenstoffatome in a-C:H-Filmen ein dreidimensionales Netzwerk bilden, in dem sp^2 -koordinierte, graphitische Cluster eingebettet sind. Hierbei führt das stark gebundene Gerüst zu den diamantähnlichen mechanischen Eigenschaften. Die elektronischen und optischen Eigenschaften werden andererseits durch die sp^2 -Cluster und insbesondere auch durch deren Größe bestimmt. Der Wasserstoff in a-C:H-Schichten sättigt offene Bindungen vor allem der sp^3 -Kohlenstoffatome ab und reduziert somit die Verknüpfungen im Netzwerk. Makroskopisch hat dies eine geringere Härte des Materials, aber auch kleinere innere Spannungen zur Folge. Typisch für harte a-C:H-Schichten sind daher ein kleiner Wasserstoffgehalt von weniger als etwa 40 at.%, jedoch auch sehr große innere Spannungen, welche die möglichen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Adhäsion zum Substrat begrenzen (z.B. auf Dicken um etwa $1 \mu\text{m}$ für Siliziumsubstrate). Auf der anderen Seite sind Kohlenstoffschichten mit größeren Wasserstoffkonzentrationen weich, zeigen aber auch eine bessere Substrathaftung (polymerartige C:H-Schichten). Im Rahmen des oben erwähnten Modells der zufälligen kovalenten Netzwerke kann man das a-C:H-Material als vollständig gesättigtes Netzwerk („FCN“, „Fully Constrained Network“ Model) oder übersättigtes Netzwerk ansehen. Mit „vollständig gesättigtem Netzwerk“ ist hier gemeint, daß die Anzahl der Zwangsbedingungen aufgrund der Bindungen zu den nächsten Nachbarn (bei begrenzter Anzahl von Bindungswinkeln

und -längen im amorphen [zufälligen] Netzwerk) gerade gleich der Anzahl der möglichen Freiheitsgrade (3 pro Kohlenstoffatom) ist. Wasserstoff verringert in diesem Zusammenhang die Anzahl der Zwangsbedingungen durch Absättigung von Bindungen. Dadurch wird bei gegebenem Wasserstoffgehalt das sp^2/sp^3 -Verhältnis durch die FCN-Bedingung festgelegt. Übersättigte (überbestimmte) Netzwerke sind entsprechend härter und verspannter als gesättigte.

1.2 Beschichtungsverfahren

Amorphe Kohlenstoffschichten können mit mehreren Verfahren deponiert werden [Angus 86a, Catherine 91]. Am verbreitetsten sind plasmagestützte Prozesse, insbesondere die sogenannten „PECVD“-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [Mort 86, Konuma 92]. Seltener werden Ionenstrahlmethoden eingesetzt [Aisenberg 71, Weissmantel 80, Aisenberg 89]. Die PECVD-Verfahren lassen sich noch zusätzlich nach den verwendeten Entladungstypen untergliedern: Gleichspannungs- oder DC(Direct Current)-Glimmentladungen, Hochfrequenz(HF)- und schließlich noch Mikrowellen(MW)-Entladungen einschließlich der ECR(Electron Cyclotron Resonance)-Entladungen. PECVD-Verfahren bieten eine Reihe genereller Vorteile. Ein entscheidender Vorteil im Vergleich zur klassischen Bedampfung liegt in der möglichen Absenkung der Substrattemperatur. Auf diese Weise können auch temperaturempfindliche Substrate wie z.B. Bausteine der Mikroelektronik oder Kunststoffe beschichtet werden. Ein weiteres Merkmal der plasmagestützten Methoden ist die effiziente Erzeugung reaktiver Spezies, das sind Radikale und energetische Ionen, die sowohl hohe Depositionsraten als auch eine Kontrolle der Schichtstruktur erlauben. Für die Abscheidung amorpher Kohlenstoffschichten hat sich dabei die Energie, mit der die Ionen auf die wachsende Schicht treffen, als der entscheidende *strukturbestimmende* Prozeßparameter erwiesen [Weissmantel 82, Koidl 89]. Für die Abscheidung harter a-C:H-Filme sind Ionenenergien im Bereich oberhalb etwa 100 eV notwendig. Kleinere Energien (einige 10 eV) führen zu polymerartigen Schichten, größere Energien (größer ≈ 1000 eV) zur Graphitisierung. Die Prozeßgasart ist dagegen im Fall der Deposition harter a-C:H-Schichten – im Gegensatz zu der polymerartiger Filme – von nur geringer Bedeutung für die Struktur [Koidl 89]. Die relativ einfachen Beschichtungsmethoden und die niedrige mögliche Substrattemperatur machen die harten a-C:H-Schichten insbesondere auch attraktiv in Konkurrenz zu plasmadeponierten Diamantschichten [Bachmann 91a, Bachmann 91b, Angus 92], falls die Eigenschaften der a-C:H-Filme für spezielle Anwendungen ausreichen oder hohe Substrattemperaturen unerwünscht sind. Zum Abschluß sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß die oben beschriebene Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Ionenenergie für typische Niederdruckentladungen beobachtet wird. Mit Hilfe eines expandierenden thermischen Plasmastrahls aus einer Kanalbogenentladung wurden harte a-C:H-Schichten dagegen auch schon bei Ionenenergien im Bereich unterhalb von 1 eV abgeschieden [Beulens 91]. Die Größe und Zusammensetzung der Teilchenflüsse sowie der Leistungsfluß auf die wachsende Schicht unterscheiden sich bei diesen Experimenten jedoch drastisch von denen bei typischen Niederdruckentladungen. Der für die Plasmastrahldeposition typische Energieeintrag in die Schicht liegt bei etwa 50 eV pro deponiertem Teilchen. Es ist bis heute ungeklärt, ob möglicherweise die pro Depositionsprozeß eingetragene Energie der entscheidende Parameter für die Schichtstruktur ist.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden mit Gleichspannungsplasmen in reinem

Methan mit Drücken zwischen 2 Pa und 10 Pa bei konstanter Substratvorspannung von -710 V durchgeführt. Die große Vorspannung führt zu hohen Ionenenergien und entsprechend harten a-C:H-Schichten mit einem Wasserstoffgehalt, der zu etwa 33 at.% bestimmt wurde. Üblicherweise werden zwar zumeist HF- und zunehmend auch MW-Plasmen zur a-C:H-Beschichtung eingesetzt, da diese Plasmen höhere Ionisations- und Dissoziationsraten ermöglichen sowie speziell zur Deposition nichtleitender, dielektrischer Materialien geeignet sind (s. Kap. 2). Jedoch haben DC-Glimmentladungen insbesondere in Hinsicht auf die Untersuchungen in dieser Arbeit den Vorteil, daß auch große oder mehrere einzelne Substratelektroden simultan betrieben werden können (siehe z.B. [Ham 90]) und somit Substrat-Teilchenflüsse mit mehreren Analysatoren simultan untersucht werden können. Außerdem sind die Beschichtungsbedingungen gut reproduzierbar, da der Plasmastrom als einfach zugänglicher, zuverlässiger Monitor ausgenutzt werden kann. Die Möglichkeit großflächiger Beschichtungen ist auch der Grund für den Einsatz von DC-Glimmentladungen zur Konditionierung [Poschenrieder 80] und Beschichtung [Winter 89] der Wände von Fusionsexperimenten (die von Poschenrieder beschriebene Anordnung wird auch noch aktuell im Tokamak „ASDEX Upgrade“ im Max-Planck-Inst. f. Plasmaphysik zur Borierung verwendet). Einzelne Wandkomponenten wie z.B. Bauteile der plasmanahen Antenne der „Ionen Zyklotron Resonanz Heizung“ am ASDEX Upgrade wurden darüber hinaus mit Hilfe der DC-Glimmentladungen, die in dieser Arbeit untersucht werden, mit harten a-C:H-Schichten belegt.

1.3 Ionen und Radikale in Niederdruck-Gasentladungen

Im Vergleich zur relativ fortgeschrittenen Beschreibung der Struktur amorpher Kohlenstoffschichten ist das grundlegende Verständnis der Depositionsmechanismen noch im Anfangsstadium begriffen. In einer vollständigen Modellierung eines PECVD-Verfahrens müssen sowohl die Prozesse, die zur Erzeugung depositionsrelevanter Teilchen im Plasma führen, als auch der Transport dieser Teilchen und ihre Wechselwirkung mit der Oberfläche der wachsenden Schicht zusammen betrachtet werden. Neueste kinetische Modelle dieser Art, für ECR-Entladungen in reinem Methan entwickelt, erlauben bereits die Berechnung der Teilchendichten im Plasma sowie der entsprechenden Flüsse von Ionen und Radikalen auf die Wände bzw. das Substrat [v.Keudell 93, Möller 93a, Möller 93b, v.Keudell 94a]. Die Modellierung der Vorgänge im Plasma selbst folgt hierbei den Ansätzen früherer Rechnungen [Tachibana 84, Kline 89a, Sugai 90, Behringer 91, Sugai 92], die auf Bilanzgleichungen beruhen, die für die einzelnen Teilchensorten im Plasma mit Hilfe bekannter Ratenkoeffizienten aufgestellt werden. Bei der Modellierung der Oberflächenprozesse werden zwei verschiedene Depositionsmechanismen angenommen: der direkte Einbau energetischer Kohlenwasserstoff-Ionen und der ioneninduzierte Einbau von Radikalen aus einer Adsorbatschicht. Ursprünglich wurden die dem Adsorbatmodell zugrundeliegenden Vorstellungen zur Diskussion des Schichtaufbaus unter dem Einfluß schneller Elektronen [Christy 60, Kunze 67] oder Ionen [Möller 81] in Gegenwart organischer Gase (z.B. auch Diffusionspumpentreibmittel) entwickelt. Eine Beschreibung der plasmagestützten Deposition von Kohlenstoffschichten im Rahmen des sogenannten „Adsorbed Layer Model“ wurde zum ersten Mal vor allem zur Erklärung der Abhängigkeit gemessener Depositionsraten von der Substrattemperatur vorgeschlagen [Deutsch 88, Kersten 90]. Der Grad der Oberflächenbedeckung

mit Radikalen wird dabei durch das temperaturabhängige Gleichgewicht von Adsorption und Desorption bestimmt. Die eigentliche Überführung von Radikalen aus dem physisorbierten in den chemisorbierten Zustand erfolgt durch die Einwirkung energiereicher Teilchen, die aus der Entladung auf das Substrat treffen.

Neueste experimentelle Untersuchungen elementarer chemischer Reaktionsschritte für die Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren thermischen Wasserstoff [*Horn 94, Lutterloh 94*] und unveröffentlichte Resultate ellipsometrischer Messungen der Temperaturabhängigkeit von Depositions- und Ätzraten für Methan- bzw. Wasserstoffentladungen [*v.Keudell 94b*] regen zu einer alternativen Beschreibung des Einbaus von Radikalen an. Dem resultierenden Modell liegt die Vorstellung zugrunde, daß Radikale direkt an der Oberfläche chemisorbieren und die Netto-depositionsrate durch einen temperaturabhängigen Erosionsprozeß beeinflußt wird. Dabei wird davon ausgegangen, daß eine Chemisorption nur an aktivierten Bindungsplätzen mit radikalischem Charakter möglich ist (siehe Seite 42). Derartige Oberflächenplätze werden hauptsächlich durch die Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht erzeugt.

Der Wunsch nach einem detaillierten Test von Depositionsmodellen motiviert zur Messung der Teilchendichten im Plasma und in Hinsicht auf die Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung auch zur Messung der Ionen- und Radikalflüsse auf das Substrat einschließlich der entsprechenden Energieverteilungen. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten, speziell beim quantitativen Nachweis von Radikalen, wurden bisher jedoch nur vereinzelte Untersuchungen hierzu durchgeführt. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb eine möglichst vollständige Messung absoluter Substrat-Teilchenflüsse aus einer Glimmentladung in reinem Methan. Die Verwendung reinen Methans als Prozeßgas bietet dabei den besonderen Vorteil einer bestehenden breiten Datenbasis über Wirkungsquerschnitte für elektronenstoß-induzierte Ionisations- und Dissoziationsprozesse sowie für plasmachemische Reaktionen. Diese Daten sind notwendig sowohl für die Absolutkalibrierung gemessener Teilchenflüsse als auch für eine Depositionsmodellierung. Da bisher Kenntnisse über die Grundlagen der Oberflächenreaktionen in Beschichtungssystemen (Wirkungsquerschnitte, Haftkoeffizienten für Radikale usw.) nahezu vollständig fehlen, wären darüber hinaus auch Experimente an definierten Oberflächen im UHV unter dem Einfluß unabhängig voneinander einstellbarer Radikal- und Ionenstrahlen wünschenswert. Derartige „Teilchenstrahl-Oberflächen-Experimente“ wurden bisher aber nur für Ätzsysteme im Bereich der Mikroelektronik durchgeführt [*Coburn 91, Coburn 79, Gerlach-Meyer 81*].

Wie bereits ausgeführt wurde, haben die kinetischen Energien der auf die wachsende Schicht treffenden Ionen einen wesentlichen Einfluß auf die Schichtstruktur. Experimentell weitgehend ungeklärt ist dagegen, inwieweit Ionen direkt zur Depositionsrate beitragen und wie bedeutend ioneninduzierte Oberflächenreaktionen wie z.B. der Einbau adsorbierter Moleküle für die Schichtdeposition sind. Im Zusammenhang mit den Oberflächenreaktionen sollten neben den absoluten Ionenflüssen auch die Energieverteilungen der Ionen von Bedeutung sein. Demnach ist eine Kenntnis der nach Masse und Energie differenzierten Ionenflüsse für ein besseres Verständnis notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei besonderer Wert auf eine zuverlässige Absolutkalibrierung gemessener Flüsse gelegt. Bisher wurden derartige absolutnormierte, massendifferenzierte Energieverteilungen von Ionen, die auf die vorgespannte (Substrat-)Elektrode von Entladungen in Kohlenwasserstoffen treffen, nach Kenntnis des Autors noch nicht veröffentlicht. Auf die Bedeutung schneller Neutralteilchen, die bei Umladungsstößen in der Plasma-

randschicht entstehen, wurde bei der Behandlung von plasmagestützten Ätzprozessen in neueren Veröffentlichungen bereits hingewiesen (z.B. [Jurgensen 88a, Janes 93b]). Im Fall plasmagestützter Depositionsprozesse blieben energiereiche Umladungsneutrale dagegen bis zum heutigen Zeitpunkt generell unberücksichtigt, obwohl vielfach Entladungen mit stoßbestimmten Randschichten eingesetzt werden (s.a. Kap. 2). Die Randschichten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Entladungen beispielsweise erwiesen sich als vollständig stoßbestimmt. Die Substratflüsse an schnellen Umladungsneutralen und deren mittlere Energien wurden hier anhand der gemessenen absoluten massendifferenzierten Ionenenergieverteilungen mit Hilfe bekannter Wirkungsquerschnitte für Umladungsstöße abgeschätzt, da eine experimentelle Bestimmung dieser Größen aufgrund apparativer Probleme nicht erfolgreich war.

Die wenigen Diskussionen des Schichtwachstums und insbesondere der Wachstumsrate allein anhand gemessener Ionenflüsse [Catherine 87, Weiler 92, Ehrhardt 92, Kleber 93, Reinke 92a] müssen zwangsläufig unvollständig bleiben. Ein detailliertes Bild kann man nur erhalten, wenn gleichzeitig mit massen- und energiedifferenzierten Ionenflüssen auch die Flüsse wichtiger Radikale bestimmt werden, die nach heutiger Vorstellung in den meisten Fällen entscheidend für die Wachstumsrate sein sollten. Für Methanplasmen ausreichend kleinen Druckes, bei dem primär elektronenstoß-induzierte Prozesse die Teilchenerzeugung dominieren, werden in diesem Zusammenhang Methylradikale (CH_3) als wichtigste Spezies angenommen [Tachibana 84, Kline 89a, Vandentop 90, Möller 93a]. In der vorliegenden Arbeit wurden absolute CH_3 -Flüsse mit Hilfe der sogenannten „Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie“ (siehe z.B. [Sugai 92]) bestimmt. Diese Methode wurde bereits zur Messung von CH_3 - und auch CH_2 -Flüssen (bzw. -Dichten) in HF-Plasmen [Toyoda 89, Kojima 89, Sugai 90, Sugai 92] und Hohlkathodenentladungen [Sanz 92] eingesetzt. Toyoda und Mitarbeiter [Toyoda 89] haben zusätzlich auch noch Masseverteilungen von Ionen, die auf die vorgespannte HF-Elektrode fallen, untersucht. Eine Messung absoluter Ionenflüsse oder der Versuch einer Depositionsmodellierung wurde in diesen Arbeiten jedoch nicht unternommen.

Ebenfalls allein mit dem Ziel eines besseren Verständnisses der Vorgänge im Plasma selbst wurden CH_3 -Dichten auch noch mit Hilfe der Infrarot-Diodenlaser-Absorptionspektroskopie bestimmt [Wormhoudt 90, Davies 92]. Dieses Verfahren wurde außerdem bei der „Hot Filament Chemical Vapour Deposition“ von Diamantschichten verwendet [Celi 88]. Ein Nachteil dieses Verfahrens sind die notwendigen großen Absorptionslängen von einigen Metern zum Nachweis von CH_3 -Dichten im Bereich 10^{11} cm^{-3} . Die benötigten Absorptionslängen können i.a. nur durch Vielfachreflexion erreicht werden. Kleinere Absorptionslängen, jedoch auch höhere Nachweisgrenzen charakterisieren neuere Absorptionsmessungen im nahen UV [Childs 92, Menningen 93]. Eine weitere Methode, „Resonance Enhanced Multiphoton Ionization“ (REMPI) [Celi 92], erlaubt nur eine Messung relativer CH_3 -Dichten.

Mit „laserinduzierter Fluoreszenz“ (LIF) können zwar CH_3 -Radikale nicht quantitativ nachgewiesen werden, da diese nach der Anregung zum größten Teil prädissoziieren. LIF ermöglicht jedoch eine empfindliche, orts aufgelöste Messung absoluter CH -Radikaldichten, die (wie auch CH_2 -Dichten) nur vernachlässigbar zum Schichtaufbau selbst beitragen, aber zum Test von Plasmamodellen herangezogen werden können [Tachibana 90, Hummernbrum 92, Engelhard 93, Jacob 93b]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden CH - und CH_2 -Radikale nicht nachgewiesen.

Bisher ungeklärt ist schließlich auch noch die Frage, inwieweit höhere Kohlenwasserstoffe (C_nH_m , $n \geq 2$) zum Schichtwachstum beitragen. Von spezieller Bedeutung könnten hier Äthylradikale (C_2H_5) sein (siehe beispielsweise [Kline 89a, Mutsukura 92]). Daß Polymerisationsprozesse bei Methan-Gleichspannungsentladungen, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, eine erhebliche Rolle spielen, wurde bereits sehr früh durch die sorgfältig ausgeführte Arbeit von *Tickner* gezeigt [Tickner 61]. Der in diesen Entladungen mit der größten Häufigkeit vorkommene höhere Kohlenwasserstoff Äthan (C_2H_6) ist als mögliche Vorläuferspezies für die Erzeugung von Äthylradikalen durch Elektronenstöße in Betracht zu ziehen. Die Polymerisationsmechanismen selbst sind dabei nur unvollständig verstanden (z.B. [Smolinsky 75]). Ungeklärt ist insbesondere die Bedeutung von Oberflächenreaktionen, für die es im Gegensatz zu Volumenreaktionen an grundlegenden Daten mangelt.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit erstmalig gleichzeitig Absolutflüsse von CH_3 -Radikalen und absolutkalibrierte massen- und energiedifferenzierte Ionenflüsse aus einer DC-Glimmentladung in Methan bestimmt. Ebenfalls zum ersten Mal wurde der Beitrag schneller Umladungsneutralteilchen zur Depositionsrates und deren Einfluß auf Oberflächenprozesse explizit berücksichtigt. Grundlagen und Begriffe zu Gasentladungen und speziell zu der hier verwendeten DC-Glimmentladung werden im 2. Kapitel beschrieben. Außerdem werden in diesem Kapitel Energie- und Winkelverteilungen von Teilchen, die auf ein stark negativ vorgespanntes Substrat treffen, behandelt. Das Kapitel wird abgeschlossen mit einer Betrachtung von Umladungsstößen speziell in der Randschicht von Methanentladungen. In Kap. 3 folgt ein Überblick über die wesentlichen Prozesse in der Entladung und an der Oberfläche der wachsenden Schicht. Die Diskussion der Oberflächenprozesse bildet die Grundlage für die darauf folgende Behandlung der alternativen Modellvorstellungen zur Deposition von a-C:H-Schichten aus Methanentladungen. Details der Depositionsmodelle werden im letzten Teil des Kapitels beschrieben. Der experimentelle Aufbau und die Diagnostik zur Messung der Teilchenflüsse und zur Charakterisierung abgeschiedener Schichten ist Thema des 4. Kapitels. Hier werden außerdem die Meßverfahren und Methoden zur Absolutkalibrierung gemessener Flüsse vorgestellt und mögliche Fehlerquellen betrachtet. Die experimentellen Ergebnisse zu den Teilchenflüssen werden in Kapitel 5 dargestellt und im Zusammenhang mit den Modellvorstellungen über die Depositionsmechanismen abschließend diskutiert. Außerdem werden hier kurz Aussagen zur Korrelation der Energie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen mit den gemessenen Schichteigenschaften vorgestellt.

Kapitel 2

Grundlagen zur Gasentladung

In diesem Kapitel werden zunächst einige wichtige Grundbegriffe der Plasmaphysik [Chen 74, Chapman 80, Nicholson 83, Bergmann 92, Janzen 92] erläutert. Der darauf folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Erzeugung und den Eigenschaften speziell von DC-Glimmentladungen [v.Engel 34, v.Engel 65, Francis 56, Brown 66, Weston 68, Nasser 71, Chapman 80, v.Engel 83]. Eine kurze Beschreibung weiterer Entladungstypen [Chapman 80, Konuma 92] soll einen Einblick in die Übertragbarkeit von Aussagen für verschiedene Entladungstypen geben. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem Überblick über Untersuchungen zu Energie- und Winkelverteilungen von Plasmaspezies an der Kathode von Glimmentladungen.

2.1 Physikalische Grundlagen des Plasmas

2.1.1 Charakterisierung und Klassifizierung von Gasentladungen

Die Erzeugung sogenannter Niederdruckplasmen bildet die Grundlage vieler plasmagestützter Verfahren zur Oberflächenmodifikation wie z.B. den PECVD-Prozessen. Dabei wird nach einer gebräuchlichen Definition ein Gas aus neutralen Teilchen, Ionen und Elektronen als *Plasma* bezeichnet, falls dieses Gas quasineutral ist und ein kollektives Verhalten zeigt. Bei Neutralgasdrücken kleiner als etwa 10^3 Pa spricht man von *Niederdruckplasmen*. Die Bedingung der Quasineutralität fordert, daß in einem Plasma die positiven und negativen Ladungsdichten im zeitlichen Mittel gleich groß sind. Für ein Plasma mit k verschiedenen Sorten einfach ionisierter, positiver Ionen der Dichten n_{i_k} und Elektronen der Dichte n_e soll also im zeitlichen Mittel gelten:

$$n_e = \sum_k n_{i_k} =: n \quad . \quad (2.1)$$

Diese *Quasineutralitäts-Bedingung* führt auch zur verallgemeinernden Definition der *Plasmadichte* n . Voraussetzung für die makroskopische Neutralität eines ionisierten Gases ist, daß die *Elektronen-Debye-Länge* oder *Abschirmlänge* λ_D :

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad , \quad (2.2)$$

klein ist relativ zu charakteristischen Längen des betrachteten Systems (ϵ_0 : elektrische Feldkonstante, k : Boltzmann-Konstante, T_e : Elektronentemperatur (s.u.), e : elektrische Elementar-

ladung). Die bestimmende charakteristische Länge kann z.B. die Abmessung des Entladungsgefäßes sein. Die Debye-Länge legt die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung fest. In einem Plasma wird die $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potentials vom Abstand r um eine elektrische Ladung durch eine exponentielle Abstandsabhängigkeit $\exp(r/\lambda_D)$ modifiziert. Das Potential in einem Plasma (*Debye-Potential*) fällt also stärker mit dem Abstand r ab als im Vakuum. Eine Folge dieser Abschirmwirkung ist die makroskopische elektrische Neutralität eines Plasmas. Durch diese Abschirmung treten insbesondere Ladungstrennungen infolge der thermischen Bewegung der Ladungsträger makroskopisch nicht in Erscheinung. Die Ursache für die Debye-Abschirmung ist dabei die Ausbildung von Raumladungszonen. In einem Volumen mit der Ausdehnung einer Debye-Länge muß demnach aber auch eine ausreichende Anzahl N_D von Ladungsträgern für eine effektive Abschirmung vorhanden sein. Für eine „Debye-Kugel“ soll daher gelten:

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e \gg 1 \quad . \quad (2.3)$$

Die Größe N_D wird auch als *Plasmaparameter* bezeichnet. Die Ladungsträger im Bereich innerhalb einer Debye-Kugel sind dabei über die Coulomb-Kräfte stark gekoppelt. Die Debye-Abschirmung ist ein Beispiel für das kollektive Verhalten, das für ein Plasma gefordert wurde. Im Fall der Gültigkeit von Gl.(2.3) spricht man daher auch von *Debyeschen* oder *idealen Plasmen*. Mit für eine Gleichspannungs-Glimmentladung (s.u.) typischen Werten von $kT_e = 2\text{ eV}$ und $n_e = 10^9\text{ cm}^{-3}$ erhält man beispielsweise $\lambda_D \approx 0,3\text{ mm}$ sowie $N_D \approx 1,5 \cdot 10^5$.

Eine weitere Plasmakenngröße ist der *Ionisierungsgrad* x , der für einfach positiv geladene Ionen gegeben ist durch:

$$x = \frac{n_e}{n_o + n_e} \quad , \quad (2.4)$$

wobei n_o die Neutralteilchendichte ist. Die Ionisierungsgrade von Niederdruckplasmen reichen von etwa 10^{-6} für DC-Entladungen bis zu etwa 10^{-1} für ECR-Plasmen. Damit gehören alle Plasmen, die bei PECVD-Verfahren typischerweise eingesetzt werden, zu den sogenannten *schwach ionisierten* Plasmen mit $x \ll 1$. Ein Beispiel für stark bzw. voll ionisierte Plasmen mit $x \approx 1$ sind Fusionsplasmen.

Die Beschreibung der Energieverhältnisse in Plasmen und auch weiterer Plasmaeigenschaften (z.B. der Debye-Länge) erfolgt i.a. mit Hilfe des Temperaturbegriffs, obwohl ein thermodynamisches Gleichgewicht in Laborplasmen praktisch nicht zu realisieren ist. Energieverluste und Verluste an Ladungsträgern müssen durch äußere Energiezufuhr (Heizung) kompensiert werden. In DC-, HF- oder ECR-Entladungen werden dabei selektiv die Elektronen geheizt. Die schweren Ionen und Neutralgasteilchen gewinnen kaum Anregungs- oder Translationsenergie aus den elektrischen Feldern und bei kleinen Drücken auch nicht durch Energieaustausch mit den Elektronen durch Stöße oder Strahlung. Folglich haben die einzelnen Plasmakomponenten speziell in Niederdruckentladungen z.T. stark unterschiedliche Energien. Niederdruckentladungen gehören daher generell zu den sogenannten *Nichtgleichgewichts-* oder *nichtisothermen Plasmen*. In diesem Fall ist es üblich, den Elektronen, Ionen und Neutralgasteilchen unterschiedliche Temperaturen T_e , T_i und T_g zuzuordnen. Für Niederdruck-Beschichtungsplasmen gilt also $T_e \gg T_i, T_g$. Darüber hinaus werden noch Temperaturen für Anregungen und in Molekülgasplasmen für Rotationen und Vibrationen eingeführt. Aber selbst die Einführung verschiedener Temperaturen für die einzelnen Plasmakomponenten ist im thermodynamischen Sinne fragwürdig. So können beispiels-

weise die Elektronen-Geschwindigkeitsverteilungen in DC- oder HF-Entladungen deutlich von Maxwell-Verteilungen abweichen. Eine sonst übliche Beschreibung elektronenstoß-induzierter Reaktionen im Plasma mit Ratenkoeffizienten, basierend auf Maxwell-Verteilungen zur Temperatur T_e , ist dann ebenfalls nicht mehr gerechtfertigt. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die technologische Bedeutung von Niederdruck-Entladungen wesentlich auf ihrem nichtisothermen Charakter beruht. So ermöglichen beispielsweise die hohen Elektronenenergien eine effiziente Erzeugung reaktiver Teilchen im Plasma über elektronenstoß-induzierte Reaktionen bei gleichzeitig geringer Gastemperatur.

2.1.2 Die Plasmarandschicht

Von entscheidender Bedeutung für alle Niederdruck-Plasmaverfahren zur Modifizierung von Oberflächen ist die Ausbildung einer Randschicht zwischen dem Plasma und einer begrenzenden Wand, Elektroden oder anderen in das Plasma eingebrachten Körpern. Insbesondere die Energien der Ionen, die aus dem Plasma auf das Substrat treffen, werden durch die elektrischen Felder aufgrund der Raumladungszonen in der Randschicht bestimmt. Im Fall von Gleichspannungsglimmentladungen spielt die Kathoden-Randschicht eine zentrale Rolle beim Aufbau und der Erhaltung der Entladung (s.u.). Die Entstehung einer Randschicht ist nach den Betrachtungen zur Debye-Abschirmung einfach zu verstehen. In einem Plasma können aufgrund der Quasineutralität makroskopisch nur geringe elektrische Felder auftreten. Dem Plasmabereich kann also ein Potential, das *Plasmapotential* U_P , zugeordnet werden (siehe auch Abb. 2.2). Infolge der höheren Mobilität der leichten Elektronen gegenüber der von Ionen wird beispielsweise ein isoliert in ein Plasma eingeführter Leiter ein negatives Potential, das sogenannte *Floating-Potential* U_F , relativ zum Plasma annehmen. Die Höhe der Potentialdifferenz wird sich derartig einstellen, daß im stationären Zustand kein Nettostrom mehr fließt. Die Debye-Abschirmung beschränkt dabei die Potentialvariation auf eine Randschicht mit einer Ausdehnung von einigen Debye-Längen λ_D . Da λ_D typischerweise klein relativ zu charakteristischen Längen eines Plasmas ist, so auch relativ zur mittleren freien Weglänge der Ionen, bildet sich eine ebene und stoßfreie Randschicht, eine sogenannte *Debyesche Randschicht*, aus. Eine Debye-Randschicht vergleichbarer Struktur findet sich ebenfalls vor den leitenden Wänden eines Entladungsgefäßes und i.a. (s. Kap. 2.2.1) auch vor der Anode einer DC-Entladung. Eine notwendige Bedingung für den Aufbau einer stationären Debye-Randschicht ist die Erfüllung des sogenannten *Bohmschen Kriteriums* (ursprünglich durch Bohm abgeleitet [*Bohm 49*]) für die Geschwindigkeit v_0 , mit der Ionen an der Schichtkante in die Randschicht eintreten:

$$v_0 \geq v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad , \quad (2.5)$$

wobei m_i die Ionenmasse bezeichnet. Die Ionen müssen die Schichtkante also mit einer größeren Geschwindigkeit als die Bohmsche Geschwindigkeit v_B (identisch mit der Ionen-Schallgeschwindigkeit) passieren, wofür im Fall von Niederdruckentladungen mit $T_i \ll T_e$ nicht die thermische Bewegung der Ionen verantwortlich sein kann. Die notwendige Beschleunigung erfahren sie durch das elektrische Feld in einer quasineutralen *Vorschicht*. Eine Herleitung und eine Veranschaulichung der physikalischen Ursache des Bohmschen Kriteriums findet sich in [*Chen 74*]. Von *Riemann* stammt ein kritischer Übersichtsartikel zur theoretischen Beschreibung der Rand-

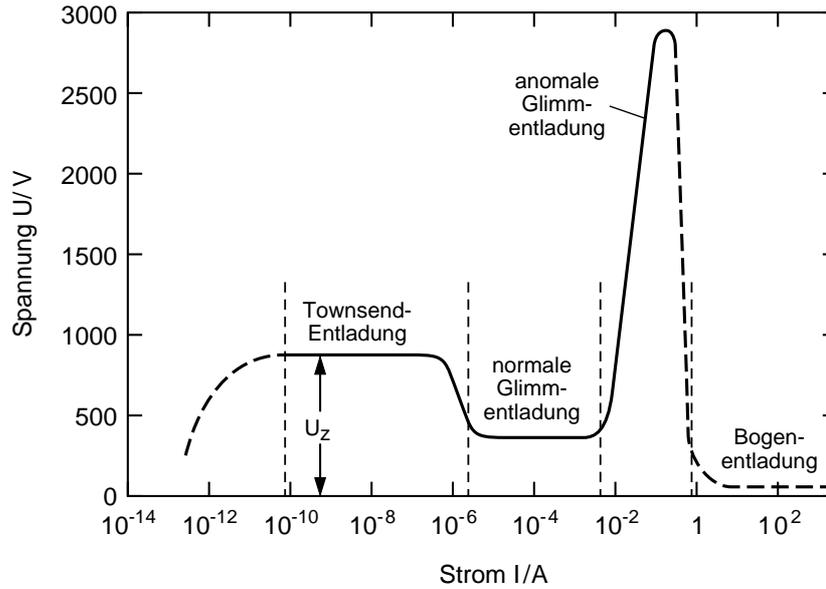


Abb. 2.1: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Gleichspannungs-Gasentladung in Argon mit einem Druck von 7 Pa für eine planare Diode mit Elektrodendurchmessern von 10 cm bei einem Abstand von 5 cm (nach [Haefer 87]).

schicht und der Gültigkeit des Bohmschen Kriteriums [Riemann 91]. Auf die Struktur und die Eigenschaften der stoßbestimmten Randschicht vor einer stark negativ vorgespannten Elektrode wird noch im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden. Eine derartige, sogenannte *unipolare Ionenschicht* ist typisch für den Bereich vor der Substratelektrode der Gleichspannungs-Entladungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, und unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von einer Debye-Randschicht.

2.2 Gleichspannungs-Glimmentladungen

2.2.1 Erzeugung und charakteristische Merkmale einer DC-Entladung

Eine Gleichspannungs-Gasentladung wird durch das Anlegen einer Spannung im Bereich von typisch einigen hundert Volt an zwei Elektroden in einem Gas im Niederdruckbereich (s.o.) erzeugt. Zur Strombegrenzung wird diese Spannung über einen Serienwiderstand an die Kathode angelegt. Der Entladungsstrom kann in weiten Bereichen durch die Wahl der angelegten Spannung und des Vorwiderstands geändert werden. Ein Beispiel für eine vollständige Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt Abb. 2.1. Sehr kleine Spannungen führen bereits zu schwachen Strömen, deren Träger zufällig z.B. durch natürliche Raumionisation gebildet werden. Eine Erhöhung der Spannung kann durch Stoßionisation eine Gasverstärkung des Stromes bewirken. Längs eines Weges steigt dabei die Elektronendichte exponentiell mit dem Produkt der Wegstrecke und dem sogenannten *1. Townsend-Ionisationskoeffizienten* α_T an. α_T hängt von der Gasart und dem Verhältnis der elektrischen Feldstärke zum Gasdruck ab. Zunächst ist jedoch trotz der lawinenartigen Erzeugung von Ladungsträgern eine äußere Ionierungsquelle zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig (*unselbständige* Entladung). Für eine *selbständige*

Entladung müssen die Verluste an Ladungsträgern, d.h. in Niederdruckentladungen vor allem Wandverluste, im Mittel durch Ionisierungsprozesse in der Entladung selbst kompensiert werden. Eine selbständige Entladung zwischen zwei Elektroden im Abstand d zündet, wenn das *Townsend-Kriterium*:

$$\gamma (\exp(\alpha_T d) - 1) = 1 \quad , \quad (2.6)$$

erfüllt ist. Der *2. Townsend-Koeffizient* γ erfaßt alle Prozesse der Erzeugung von Sekundärelektronen wie z.B. die Elektronenemission an der Kathode durch auftreffende Ionen (Sekundärelektronen-Koeffizient γ_i). Die entsprechende Zündspannung U_Z ist dabei eine Funktion des Produkts von Gasdruck und Elektrodenabstand: $U_Z = U_Z(pd)$ (Paschen-Kurve). Im Bereich kleiner Plasmastromstärken existiert hier im Übergangsbereich zur selbständigen Entladung die *Dunkel-* oder *Townsend-Entladung*. An diesen Bereich schließt sich zu höheren Stromstärken hin die *Glimmentladung* an, für die Raumladungszonen im Bereich der Entladungsstrecke eine wesentliche Bedeutung haben, die Elementarprozesse jedoch die gleichen sind wie bei der Dunkelentladung. Die Raumladungen in der Kathoden-Randschicht führen zu einem steileren Potentialverlauf vor der Kathode und damit zu einer kleineren Entladungsspannung als die Zündspannung für eine Dunkelentladung. Bei der *normalen Glimmentladung* bleiben Spannung und Stromdichte über einen großen Bereich von Stromstärken konstant auf einem Minimalwert (*normaler Kathodenfall* und *normale Stromdichte*). Die Stromstärke ist dabei proportional zur von der Entladung bedeckten Kathodenoberfläche. Die normale Kathodenfallspannung hängt vom Kathodenmaterial (γ_i) und der Gasart (α_T) ab, die normale Stromdichte darüber hinaus auch noch vom Quadrat des Gasdruckes [*v.Engel 34*, *v.Engel 83*]. Eine Erhöhung des Entladungsstromes bei vollständig bedeckter Elektrodenoberfläche kann nur durch eine größere Spannung bzw. Stromdichte erreicht werden. Man spricht daher in diesem Fall von *übernormalen* oder *anormalen Glimmentladungen*. Für Plasmaverfahren zur Oberflächenmodifikation ist vor allem dieser Entladungstyp interessant. Ein wesentlicher Vorteil ist hierbei die Möglichkeit der Behandlung auch großer, kompliziert geformter Oberflächen, die vollständig von der Entladung bedeckt werden können. Die Methan-Glimmentladungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind bei höheren Gasdrücken anomal und werden beim niedrigsten verwendeten Druck von 2 Pa normal. Bei sehr hohen Entladungsspannungen bzw. Stromdichten schließlich folgt der Übergang zur *Bogenentladung* mit charakteristischen kleinen Brennspannungen und sehr hohen möglichen Stromstärken. Ursache für die Ausbildung von Bögen ist eine erhöhte Sekundärelektronenemission an der Kathode. So kann eine Erwärmung der Kathodenoberfläche bei hohen Stromdichten zur thermischen Elektronenemission führen. Bögen können außerdem durch erhöhte Sekundärelektronen-Koeffizienten γ_i wachsender Schichten oder von Verunreinigungen (z.B. Oxide mit kleiner Austrittsarbeit), lokale Druckerhöhungen (Ausgasen von Poren) und durch elektrische Feldstärkeüberhöhungen (an Staubpartikeln oder Kanten) entstehen. Zur Vermeidung unipolarer Bögen bei Beschichtungs- oder Ätzplasmen muß der Entladungsstrom durch geeignete Wahl des Vorwiderstands oder durch eine aktiv regelnde Spannungsversorgung begrenzt werden.

Charakteristisch für eine DC-Glimmentladung ist eine örtliche Schichtenabfolge (Abb. 2.2) zwischen Kathode und Anode mit unterschiedlicher Lichtemission, Raumladungsdichte, elektrischer Feldstärke und Stromdichte (siehe auch [*v.Engel 34*, *Francis 56*]). Die Bezeichnung

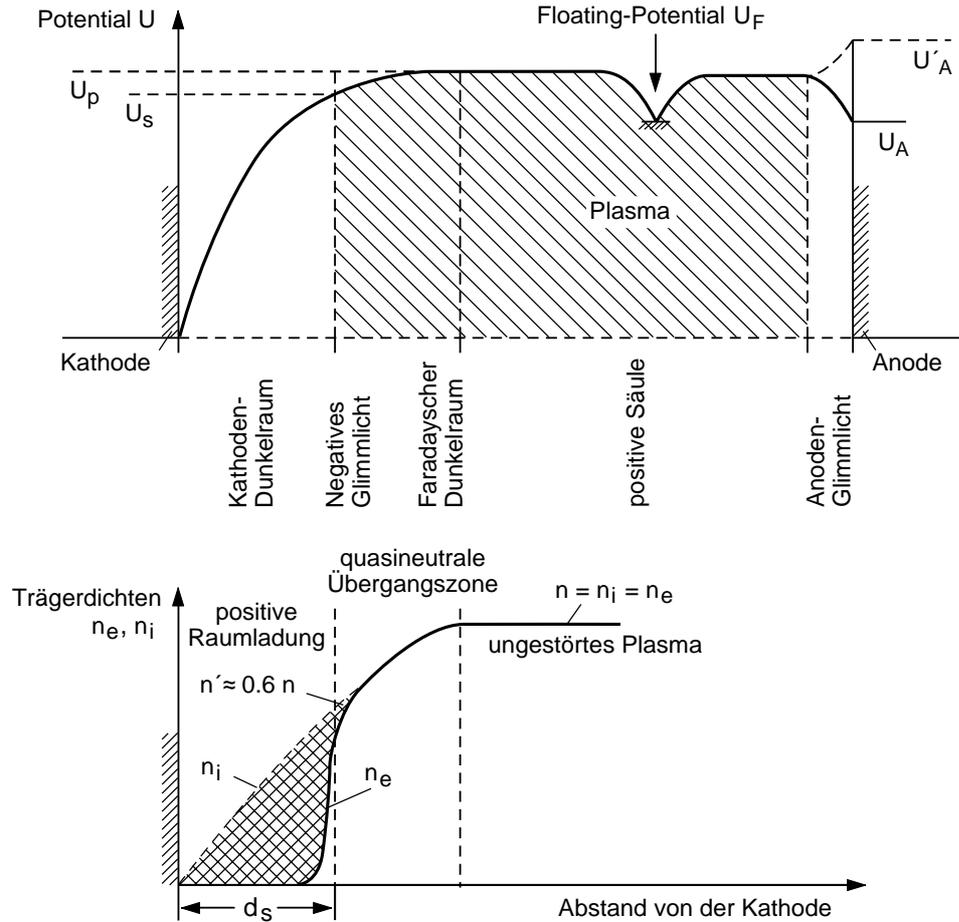


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Verlaufs der Ladungsträgerdichten und des Potentials in einer DC-Glimmentladung (nach [Haefer 87]).

der einzelnen Schichten erfolgte ursprünglich nach den beobachteten Leuchterscheinungen. Im Bereich des *Kathoden-Dunkelraums* (auch *Hittorfscher-* oder *Crookescher-Dunkelraum*) können sich direkt vor der Kathode leuchtende *Kathodenschichten* durch Stöße von Gasteilchen mit auf die Kathode beschleunigten Ionen bilden. Der Übergang vom Kathoden-Dunkelraum zum *negativen Glimmlicht* ist örtlich relativ scharf begrenzt (*Glimmsaum*). Die wesentlichen Stoßprozesse für die Entladung, d.h. elektronenstoß-induzierte Anregung, Ionisierung und Dissoziation von Gasteilchen, laufen vor allem im Bereich des negativen Glimmlichts ab. Bei den technisch relevanten anomalen Glimmentladungen ist der zum Glimmsaum hin beschleunigte „Elektronenstrahl“ primär für die Erzeugung des Plasmas verantwortlich. Die Energiedissipation ist jedoch selbst im Fall der DC-Glimmentladungen auch heute noch nicht vollständig geklärt (eine ausführlichere Diskussion findet sich z.B. in [Chapman 80]). Der Übergang vom Glimmlicht zum *Faraday-Dunkelraum* ist fließend. Die mittlere Elektronenenergie wird hier so klein, daß elektronische Anregung der Gasmoleküle nur noch eine geringe Rolle spielt. Ein Plasma im zuvor definierten Sinne findet man nur im Bereich der *positiven Säule*. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Begriffe „Plasma“ und „Entladung“ im Bereich der Plasmatechnologie i.a. synonym benutzt werden. Die Erzeugung einer Glimmentladung ist nicht an die Existenz einer positiven

Säule gebunden. In typischen Diodenanordnungen mit kleinen Elektrodenabständen von nur etwa der zwei- bis fünffachen Dicke des Kathoden-Dunkelraums (d_s) fehlt die positive Säule. Bei einem kleineren Abstand als d_s kann sich jedoch keine Glimmentladung mehr ausbilden. Dies kann insbesondere zur Vermeidung einer Entladung in unerwünschten Bereichen ausgenutzt werden. Vor der Anode schließlich ist ebenfalls eine Randschicht mit *Anoden-Dunkelraum* und *-Glimmlicht* zu beobachten.

Von zentraler Bedeutung für den Aufbau einer Glimmentladung ist der Verlauf des Potentials, der sich aus der räumlichen Verteilung der Ladungsträgerdichten ergibt (Abb. 2.2). Im Fall von Gleichspannungs-Glimmentladungen hat die Spannung über der Kathoden-Randschicht etwa die Größe der extern angelegten Entladungsspannung. Die Energieverteilung der Ionen, die auf die Kathode treffen, hängt von der Potentialverteilung und der Stoßwahrscheinlichkeit in der Randschicht ab. Eine explizite Näherungsformel für den Zusammenhang zwischen der Randschichtspannung U_s und der Randschichtdicke d_s einer unipolaren Ionenschicht bei beliebigem Verhältnis von Schichtdicke und freier Ionen-Weglänge λ_c wurde von *Riemann* angegeben [*Riemann 92*]:

$$U_s = \left(\frac{9j_i}{4\epsilon_0} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{m_i}{2e} \right)^{\frac{1}{3}} d_s^{\frac{4}{3}} \left(1 + \frac{12\pi d_s}{125 \lambda_c} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (2.7)$$

Das Symbol j_i bezeichnet die Ionenstromdichte. Dieser Beziehung liegt eine kinetische Behandlung der Ionen im Rahmen eines Ladungsaustauschmodells zugrunde. Wie in den meisten Arbeiten wurde dabei die Geschwindigkeit der Neutralteilchen vernachlässigt und außerdem eine konstante mittlere freie Weglänge für Ladungsaustauschstöße angenommen. Der Potentialverlauf in der unipolaren Randschicht wurde selbstkonsistent im Rahmen eines Näherungsansatzes bestimmt. Die qualitativen Effekte von Ladungsaustauschreaktionen in der Randschicht sind eine Reduktion der mittleren Ionenenergie, eine Zunahme der Ladungsdichte und eine Abnahme der Randschichtdicke im Vergleich zur stoßfreien Randschicht. Die Relation (2.7) vermittelt zwischen den Grenzfällen der stoßfreien Randschicht (*Child-Langmuirsches Gesetz*: $U_s \propto d_s^{\frac{4}{3}}$) für eine raumladungsbegrenzte Ionenstromdichte und der stoßbestimmten (driftbestimmten) Randschicht ($U_s \propto d_s^{\frac{3}{2}}$). Die Randschichtdicke nimmt mit wachsender Schichtspannung zu und kann, trotz der Skalierung $\lambda_D \ll \lambda_c$, größer als die mittlere freie Weglänge werden. Die Dicken der Kathodenschichten der hier untersuchten Gleichspannungs-Entladungen in Methan liegen im Bereich unterhalb etwa 1 cm. Die Ionenenergieverteilungen an der Substratkathode sind vollständig stoßbestimmt. Die Struktur dieser Kathodenschichten unterscheidet sich deutlich von der Struktur der bereits behandelten Debye-Randschichten. Der Darstellung von *Chapman* [*Chapman 80*] folgend, könnte man sich den Bereich vor der Kathode illustrativ auch in drei verschiedene Regionen eingeteilt denken: einer quasineutralen Vorschicht (Übergangszone), einer Debye-Schicht mit der Ausdehnung einiger Debye-Längen, innerhalb derer die Elektronendichte schnell vernachlässigbar klein wird und schließlich einer Zone, die durch eine positive Raumladung und hohe elektrische Feldstärken charakterisiert ist (vgl. Abb. 2.2). Sekundärelektronen von der Kathode werden im elektrischen Feld des Kathodenfalls stark beschleunigt, was zu einer nur geringen Elektronendichte im Kathodenfall führt. Ein grundsätzliches Problem beim Vergleich theoretischer und experimenteller Aussagen zur Randschichtstruktur ist die Definition der Schichtkante. Speziell eine experimentelle Festlegung des Ortes der Schichtkante und damit der Schichtdicke ist schwierig und zu einem gewissen Grad willkürlich. Im Fall von

DC-Glimmentladungen wird i.a. der Glimmsaum mit der Schichtkante identifiziert.

Der Anodenfall kann je nach Entladungsgeometrie verschiedene Vorzeichen besitzen. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Entladungen bilden die leitenden Wände des Entladungsgefäßes die Anode. Die Oberfläche der Anode ist dann auf jeden Fall größer als die Fläche des Anoden-Glimmsaums, der Anodenfall wird negativ. Die maximale Energie, mit der Ionen auf die Kathodenoberfläche treffen können, ist dann durch die externe Entladungsspannung zwischen Kathode und Anode und durch eine zusätzliche Potentialdifferenz, abhängig von der Größe des Plasmapotentials, bestimmt. Die zusätzliche Potentialdifferenz liegt typischerweise im Bereich von etwa 10 V. Bei kleinen Anodenflächen im Vergleich zum Plasmaquerschnitt baut sich ein elektronenbeschleunigendes Potential auf. Ursache für einen positiven Anodenfall kann auch einer hoher Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient der Anode sein.

Die für die Anwendung wesentlichen Reaktionen in Niederdruck-Beschichtungsentladungen sind die elektronenstoß-induzierte Ionisation und Dissoziation des Prozeßgases. Für anomale Glimmentladungen mit ihren typischen hohen Kathodenspannungen sind diese Reaktionen im wesentlichen auf den Bereich des negativen Glimmlichts beschränkt. Elektronen, die von der Kathode durch auftreffende Ionen mit Energien von einigen eV emittiert und dann stark beschleunigt werden, führen zwar in der gesamten Randschicht zu Ionisations- und Dissoziationsreaktionen. Ihre Dichte ist jedoch zu gering, um einen entscheidenden Beitrag zum Aufbau der Entladung zu leisten. Im Bereich des Glimmlichts existiert nur ein schwaches elektrisches Feld, so daß die Energieverteilung der Elektronen im Glimmlicht hauptsächlich von der Energieverteilung der Fallraumelektronen am Glimmsaum und von Stoßprozessen abhängt. Grundsätzlich können drei Elektronengruppen mit charakteristischen mittleren Energien im Glimmlicht unterschieden werden (siehe beispielsweise [Franck 69, Heisen 69] zu Sondenmessungen im Glimmlicht bzw. zur theoretischen Beschreibung):

1. Die *Primärelektronen* gelangen aus dem Kathodenfallraum in das negative Glimmlicht. Sie sind primär für die Erhaltung der Entladung verantwortlich. Die Maximalenergie für Elektronen dieser Gruppe ist durch die Kathodenfallspannung bestimmt. Die gerichtete Bewegung der Primärelektronen, man spricht daher auch häufig von „Elektronenstrahlen“, führt zu stark anisotropen Eigenschaften des Glimmlichts. Die Dicke des negativen Glimmlichts entspricht etwa der Reichweite der energiereichsten Primärelektronen.
2. *Sekundärelektronen*, die deutlich geringere Energien als Primärelektronen besitzen, entstehen zum einen bei Ionisierungsprozessen im Glimmlicht (mit Energien von einigen eV). Zum anderen schließt diese Gruppe Primärelektronen ein, die einen Hauptteil ihrer Energie durch Anregung, Dissoziation, Ionisation von Neutralteilchen sowie Elektron-Elektron-Wechselwirkung verloren haben. Sekundärelektronen können näherungsweise durch eine Maxwell-Boltzmannsche Energieverteilung mit einer mittleren Energie von einigen eV beschrieben werden.
3. *Thermalisierte Elektronen* („ultimate electrons“) wurden im Glimmlicht auf Plasma-Elektronentemperatur thermalisiert. Sie genügen näherungsweise einer Maxwell-Verteilung mit einer mittleren Energie im Bereich unterhalb von etwa 1 eV.

Die Dichte der Elektronen der einzelnen Gruppen nimmt mit wachsender mittlerer Energie ab.

Für anomale DC-Entladungen in Argon beispielsweise hat *Ball* Dichten von thermalisierten Elektronen um 10^{10} cm^{-3} gemessen [*Ball 72*]. Die von ihm ermittelten Sekundärelektronendichten sind um etwa zwei Größenordnungen kleiner. Für die Dichte der Primärelektronen kann eine weitere Reduktion im Bereich einer Größenordnung angenommen werden.

2.2.2 Vergleich mit anderen Niederdruck-Entladungstypen

In der Niederdruck-Plasmaprozess-technik sind heutzutage HF-Entladungen am weitesten verbreitet, eine zunehmende Bedeutung gewinnen ECR-Entladungen. Daher beschäftigen sich neuere Grundlagen-Veröffentlichungen zu Niederdruck-Entladungen in Methan oder anderen reaktiven Gasen vor allem mit HF-Entladungen. Wie im folgenden kurz gezeigt werden soll, sind jedoch eine Reihe von Aussagen für DC- und HF-Entladungen zumindest qualitativ übertragbar. Die Treiberfrequenz f_{HF} bei HF-Entladungen liegt im Bereich von 10 MHz, der Standard von 13,56 MHz wird am häufigsten benutzt. Typische Elektronendichten in HF-Plasmen im Bereich von 10^{10} cm^{-3} sind vergleichbar mit denen in DC-Plasmen. Da die dazugehörigen Prozessgasdrücke bei HF-Entladungen kleiner sind als bei DC-Entladungen, unterscheiden sich die typischen Ionisationsgrade um etwa eine Größenordnung (10^{-4} bzw. 10^{-5}). Die Zeitskala, auf der in Plasmen die Debye-Abschirmung wirksam ist, ist durch die charakteristische Eigenfrequenz der Elektronen bestimmt. Diese *Elektronen-Plasmafrequenz* ω_p hängt nur von der Elektronendichte n_e ab:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad . \quad (2.8)$$

Mit der für HF-Plasmen typischen Elektronendichte folgt ein Wert von $f_p = \omega_p/2\pi \approx 1 \text{ GHz}$, der deutlich größer ist als f_{HF} . Somit kann die Energieeinkopplung wegen der Debye-Abschirmung auch bei HF-Entladungen nicht im Volumenplasma erfolgen. Wie bei DC-Entladungen sind alle wesentlichen Prozesse auf den Bereich der Randschicht und des Glimmlichts beschränkt. Entscheidend bei HF-Entladungen sind Oszillationen der Randschicht (siehe z.B. [*Kushner 86, Vender 90*]). Elektronen werden periodisch durch das HF-Feld in die Randschicht hinein und wieder heraus beschleunigt. Typischerweise ist dabei die Randschicht-Transitzeit der Elektronen im Gegensatz zu der der schwereren Ionen klein relativ zur HF-Periode. Bei einer kapazitiven HF-Ankopplung baut sich zur Erfüllung der Bedingung, daß der Nettostrom über den Zeitraum einer HF-Periode verschwindet, selbstständig ein Randschichtpotential („self bias“) auf, dessen räumlicher Verlauf im zeitlichen Mittel dem einer DC-Entladung entspricht. Für ein System mit zwei Elektroden mit den Flächen A_1 und A_2 ergibt sich für das Verhältnis der mittleren Randschichtpotentiale an den verschiedenen Elektroden:

$$\frac{U_1}{U_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^r \quad . \quad (2.9)$$

Ein empirischer Wert des Exponenten ist $r \approx 2$. Bei einem stark asymmetrischen System erhält man demnach an der kleinen Elektrode („Kathode“) einen Gleichspannungsanteil der Randschichtspannung in der Größe der HF-Amplitude (typischerweise bis zu einigen 100 V) (siehe auch [*Godyak 93*]). Die Ionenenergieverteilung an der Kathode wird im wesentlichen durch diese mittlere Randschichtspannung und durch Stoßprozesse in der Randschicht bestimmt. Das HF-Feld bewirkt eine Modulation der Energieverteilung, die von der Treiberfrequenz und der Ionen-

masse abhängt [Kushner 85, Liu 90, Wild 91]. Der Zeitraum, innerhalb dessen sich das Plasma- und das Kathodenpotential nur geringfügig unterscheiden, beträgt in stark asymmetrischen Systemen wenige Prozent der gesamten HF-Periode. Für asymmetrische HF-Entladungen wird daher eine Randschichtstruktur und ein negatives Glimmlicht ähnlich zu DC-Entladungen beobachtet. Der Iontentransport in der Randschicht kann insbesondere für große Randschichtspannungen und hohe Gasdrücke zufriedenstellend im Rahmen einer äquivalenten DC-Randschicht beschrieben werden (s. Kap. 2.2.3). Umgekehrt können viele Ergebnisse von Untersuchungen für HF-Entladungen auf DC-Entladungen übertragen werden. Im negativen Glimmlicht von HF-Entladungen findet man in Analogie zur DC-Entladungen mehrere Elektronengruppen mit charakteristischen mittleren Energien. Primär für den Aufbau der Entladung verantwortlich ist jedoch der „Elektronenstrahl“ in das Glimmlicht, der sich bei stark asymmetrischen HF-Entladungen nur während eines Bruchteils der HF-Periode ausbildet (s.o.). Die typische mittlere Energie der thermalisierten Elektronen für HF-Entladungen (wenige eV) ist etwas höher als im Fall von DC-Entladungen. Ein Vorteil von HF-Entladungen gegenüber DC-Entladungen in Bezug auf die technische Anwendung ist die besondere Eignung zur Beschichtung mit (und auf) elektrisch isolierenden Materialien, da die Erzeugung einer HF-Entladung nicht von kontinuierlichen Gleichströmen durch die Entladung abhängt.

ECR-Entladungen werden typischerweise bei einer Frequenz von 2,45 GHz betrieben. Die resonante Energieaufnahme der Elektronen bei geeigneter Magnetfeldstärke (Lamor-Präzession) ermöglicht eine besonders effektive Elektronenheizung bei kleinen Prozeßgasdrücken. Speziell bei höheren Gasdrücken ist die Elektronenenergie näherungsweise maxwell-verteilt. Typische Elektronendichten von ECR-Plasmen liegen in der Größenordnung von 10^{11} cm^{-3} bei Drücken unterhalb von 1 Pa, die Elektronentemperaturen bei einigen eV (siehe z.B. [Engelhard 93]). Ionisations- und Dissoziationsgrade von ECR-Entladungen sind dementsprechend deutlich größer als bei DC-Entladungen. Deutlich unterschiedlich sind ebenfalls Ionenenergieverteilungen und Substratteilchenflüsse für ECR- [Reinke 92a] und DC-Entladungen.

2.2.3 Teilchenenergie- und Winkelverteilungen an der Kathode

Die erste systematische Untersuchung der Energieverteilung von Ionen, die auf die Kathode einer Glimmentladung treffen, wurde von *Davis* und *Vanderslice* unternommen [Davis 63]. Die Ergebnisse der Modellrechnungen in dieser vielzitierten Arbeit sind eine wesentliche Stütze für die Aussage, daß für anomale Glimmentladungen der Großteil der Ionisationsprozesse im Glimmlicht stattfindet und nicht im Kathodenfallgebiet. Die Ionenenergieverteilungen, die von *Davis* und *Vanderslice* für DC-Glimmentladungen in H_2 , He, Ne und Ar gemessen wurden, konnten zufriedenstellend im Rahmen eines analytischen Modells erklärt werden, das auf den folgenden Annahmen basiert:

- Alle Ionen stammen aus dem negativen Glimmlicht. Ionisation in der Randschicht wird vernachlässigt.
- Das elektrische Feld in der Randschicht nimmt linear mit wachsendem Abstand von der Kathode ab und verschwindet am Ort des Glimmsaums.

- Der die Energieverteilung dominierende Stoßprozeß in der Randschicht ist symmetrischer Ladungsaustausch, bei dem ein ruhendes Ion entsteht, das durch das elektrische Feld weiter beschleunigt wird. Die Ionenstromdichte bleibt somit über den Bereich der Randschicht konstant. (Die ebenfalls entstehenden schnellen Ladungsaustausch-Neutralteilchen wurden nicht weiter betrachtet.)
- Der Ladungsaustausch-Wirkungsquerschnitt hängt nicht von der Stoßenergie der Ionen ab.

Beiträge von Ionen, die die Randschicht ohne Umladungsstöße passieren und damit im gesamten Randschichtfeld beschleunigt werden (Maximalenergielinie in Energieverteilungen), konnten von *Davis* und *Vanderslice* zwar experimentell aufgelöst werden, entzogen sich jedoch ihrer Modellierung. Eine wichtige praktische Aussage ihrer Arbeit ist, daß die Ionenenergieverteilungen im wesentlichen durch das Verhältnis der Randschichtdicke zur mittleren freien Weglänge (d_s/λ_c) bestimmt werden. Da sich bei konstanter Entladungsspannung (wie z.B. auch bei den Messungen zur vorliegenden Arbeit) das Produkt aus Gasdruck und Randschichtdicke nicht sehr stark ändert („Ähnlichkeitsgesetze“ für Gasentladungen [*v.Engel 34*]), ist der Einfluß des Gasdrucks auf die Energieverteilung für diesen Fall relativ gering. Eine Erhöhung der Entladungsspannung bei konstantem Druck im Übergangsbereich einer normalen zu einer anomalen Entladung führt dagegen zu einer deutlichen Reduktion der Randschichtdicke und somit zu einem größeren Anteil energiereicher Ionen [*v.Engel 34*].

Spätere Rechnungen zu Ionenenergieverteilungen wurden vor allem für die technisch relevanten HF-Entladungen durchgeführt. Nahezu alle gehen von der Dominanz von Ladungsaustauschreaktionen bei Ion-Neutralen-Stößen aus, wobei üblicherweise ein konstanter Wirkungsquerschnitt angenommen wird, da dieser für die untersuchten Gassorten im interessierenden Energiebereich eine nur schwache Energieabhängigkeit zeigt [*McDaniel 64, McDaniel 73*]. Viele dieser Rechnungen basieren außerdem wie die von *Davis* und *Vanderslice* auf einem vorgegebenen linearen Feldansatz (siehe z.B. [*Tsui 68, Kushner 85, Hebner 87, Thompson 88*]), der sich schon in den einfachen Grenzfällen einer stoßfreien und einer driftbestimmten Randschicht wesentlich vom selbstkonsistenten Potentialverlauf unterscheidet. Untersuchungen für HF-Entladungen unter der Annahme einer entweder stoßfreien oder stoßdominierten Randschicht bei einem zeitlich gemittelten Feld können die Ionenkinetik für den interessierenden Gasdruckbereich ebenfalls nur unbefriedigend beschreiben (z.B. [*Rieman 89, Metze 89, Godyak 90, Field 91*]). Von *Rickards* stammen Monte-Carlo-Rechnungen zu Ionen- und Neutralteilchen-Energieverteilungen für DC-Entladungen mit vorgegebenem linearen Feldverlauf sowie den Feldverläufen der genannten Randschichtgrenzfälle [*Rickards 84*]. Die dort berechneten Verteilungen für Neutralteilchen sind jedoch wegen der Vernachlässigung elastischer Stoßprozesse nur beschränkt aussagekräftig (s.u.). Gemessen wurden Randschicht-Feldstärken als Funktion des Ortes zumeist unter Ausnutzung der Ablenkung von Elektronenstrahlen oder mit Hilfe des Stark-Effekts (Verbreiterung von Emissionslinien oder zusätzliche Strahlungsübergänge durch Stark-Mischung von diatomischen Rotationszuständen entgegengesetzter Parität bei laser-induzierter Fluoreszenz). Abweichungen vom linearen Feldstärkeverlauf wurden beispielsweise in der umfangreichen experimentellen Arbeit von *Warren* für DC-Glimmentladungen in H_2 , He, Ar und N_2 beschrieben [*Warren 55*]. Ein linearer Feldverlauf ist nur im Fall hoher Gasdrücke und Stromdichten zu erwarten [*v.Engel 65*] und wurde z.B. für DC-Entladungen in He bei einem Druck von 465 Pa

(3,5 Torr) beobachtet [*d.Hartog 88*]. Nichtlineare Feldstärkeverläufe wurden generell auch im Fall von HF-Entladungen gemessen (z.B. [*Moore 84, Gottscho 87, Alberta 93*]).

Eine kinetische Analyse des Ionen-transportes mit selbstkonsistentem Potentialverlauf speziell für DC-Glimmentladungen wurde in zwei neueren Arbeiten durchgeführt [*Jurgensen 88b, Riemann 92*]. Von *Riemann* wurde dabei im Gegensatz zu *Jurgensen* und *Shaqfeh* eine analytische Lösung des Selbstkonsistenzproblems angegeben. Der analytischen Lösung liegt für den Fall unipolarer Ionenschichten ein Näherungsansatz zugrunde, der aus einem adaptierten Flüssigkeitsmodell („viscous fluid drag model“, siehe [*Economou 88*]) gewonnen wurde. Die Ergebnisse beider Arbeiten stimmen für unipolare Ionenschichten, d.h. für hohe Randschichtspannungen, überein. Die Untersuchung von *Riemann* kann als einzige die Maximalenergielinie der Ionenenergieverteilung bei der vollen Schichtspannung auflösen, da Elektronen in der Randschicht und die endliche Ionenenergie an der Randschichtkante berücksichtigt wurden. Eine Vernachlässigung der Elektronen und des Bohmschen Kriteriums ist jedoch für hinreichend große Randschichtspannungen (unipolare Ionenschicht) gerechtfertigt. Die Ergebnisse von *Riemann* wurden zusammen mit gemessenen Ionenenergieverteilungen für DC-Entladungen in O₂, N₂ und Ar bei verschiedenen Gasdrücken und Randschichtspannungen veröffentlicht. Der Vergleich gemessener und theoretischer Verteilungen für Argon beim niedrigsten untersuchten Druck von 3 Pa ergibt insgesamt eine gute Übereinstimmung. Für diesen Fall spiegeln die theoretischen Annahmen am besten die experimentellen Bedingungen wieder. Unterschiede zeigen sich dennoch insbesondere für den hochenergetischen Teil der Energieverteilungen sowohl für Debye- als auch für unipolare Randschichten. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten niederenergetischen Ausläufer vor der Maximalenergielinie im Fall hoher Randschichtspannungen ist die Neuerzeugung von Ionen in der Randschicht, die eigentlich gerade für diesen Fall nicht erwartet wird (s.o.) und in den Rechnungen unberücksichtigt bleibt. Anders als im Fall von Ar bei einem geringen Druck werden die gemessenen Energieverteilungen für Entladungen in den molekularen Gasen generell nicht mehr befriedigend modelliert. Ein wesentlicher Grund hierfür ist wahrscheinlich die Erzeugung verschiedener Ionensorten, wobei zu beachten ist, daß der verwendete Gegenfeldanalysator nur die Messung speziesintegrierter Energieverteilungen erlaubt. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden zeigen, daß massenintegrierte Energieverteilungen für DC-Entladungen in Methan tatsächlich durch die Beiträge verschiedener Energieverteilungen der unterschiedlichen Ionensorten verstanden werden können.

Alle Untersuchungen zu Ionenenergieverteilungen, bei denen Stöße in der Randschicht ausschließlich im Rahmen von Ladungsaustauschmodellen behandelt werden, basieren auf der Annahme, daß Ladungsaustauschionen mit vernachlässigbarer kinetischer Energie entstehen. Mögliche Impulsüberträge bei diesen Stößen bleiben unberücksichtigt. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt dabei der Einfluß der elastischen Streuung. Tatsächlich zeigt sich, daß Winkelverteilungen von Ionen und energiereichen Neutralen sowie Neutralteilchen-Energieverteilungen durch elastische Streuprozesse bestimmt werden (s.u.). Theoretische und experimentelle Arbeiten zu Winkelverteilungen und Neutralteilchen-Energieverteilungen beziehen sich vor allem auf HF-Entladungen, motiviert durch die Anwendung zum richtungsselektiven Ätzen geometrischer Strukturen (z.B. [*Kushner 85, Pelka 89, Ulacia 89, Börnig 91, Janes 92 und 93a-c*]). Zur systematischen Untersuchung der Einflüsse von elastischen Stößen und Ladungsaustauschstößen eignen sich vor allem Monte-Carlo-Simulationsrechnungen [*Thompson 88, Manenschijn 91*]. In der

Arbeit von *Thompson und Sawin* wurden Rechnungen explizit auch für reine DC-Randschichten bei vorgegebenem Feldverlauf durchgeführt (konstantes und linear vom Ort abhängiges elektrisches Feld). In einer späteren Veröffentlichung dieser Arbeitsgruppe wurden gemessene winkelaufgelöste Ionenenergieverteilungen mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulationen für HF-Entladungen in Argon verglichen [*Liu 90*]. Die Rechnungen von *Jurgensen* gehen von einer DC-Randschicht-Näherung mit selbstkonsistentem Potentialverlauf aus und sind vollständig auf DC-Entladungen anwendbar [*Jurgensen 88a*]. Von *Rose* stammen eindimensionale Computersimulationen speziell für DC-Entladungen, bei denen elastische Streuprozesse berücksichtigt und auch Neutralteilchen-Energieverteilungen angegeben werden [*Rose 92*]. *Janes und Börnig* schließlich veröffentlichten Monte-Carlo-Rechnungen zu Energie- und Winkelverteilungen von Argon-Neutralteilchen für HF-Entladungen [*Janes 93b*]. Einen besonderen Wert erhält diese Arbeit durch den dort vorgenommenen Vergleich mit gemessenen Energieverteilungen. Nach Kenntnis des Autors sind dies bis heute die einzigen experimentell bestimmten Energieverteilungen energiereicher Neutralteilchen an der Entladungselektrode. (Energie- und Winkelverteilungen von Ionen für die dort untersuchten Argon-Entladungen wurden ebenfalls veröffentlicht [*Janes 92*].) Die wesentlichen qualitativen Aussagen zu Energie- und Winkelverteilungen, die sich aus den vorgestellten theoretischen Untersuchungen unabhängig von der speziellen Wahl der Wechselwirkungspotentiale für die elastische Streuung und unabhängig von der Darstellung des Randschichtfeldes ergeben, sollen im folgenden beschrieben werden:

- Ionenenergieverteilungen: Ladungsaustauschstöße mit Impulsübertrag führen zu Ionen mit erhöhten kinetischen Energien. Andererseits könne diese Ionen, die im Randschichtfeld weiter beschleunigt werden, wiederum Energie bei elastischen Stößen verlieren. Der Gesamteffekt der beiden verschiedenen Stoßprozesse in Bezug auf die Ionenenergieverteilung hängt von der relativen Größe der entsprechenden Wirkungsquerschnitte ab. Für Argon [*McDaniel 64*] und für molekularen Sauerstoff [*Jurgensen 88a*] beispielweise sind die entsprechenden Wirkungsquerschnitte beider Prozesse für den interessierenden Energiebereich etwa gleich groß. Die Ergebnisse eines Ladungsaustauschmodells ohne Impulsübertrag stimmen in diesem Fall gut mit den Resultaten überein, die sich bei einer vollständigen Berücksichtigung von Impulsüberträgen ergeben. Unterschiede ergeben sich dann, wenn der Wirkungsquerschnitt für Ladungsaustauschstöße klein ist. Ein Ladungsaustauschmodell ohne Impulsübertrag überschätzt in diesem Fall den Anteil niederenergetischer Ionen und unterschätzt den Anteil von Ionen mit hohen Energien. Dies muß insbesondere für Stoßsysteme mit nichtresonantem Ladungsaustausch beachtet werden.
- Energieverteilungen schneller Neutralteilchen: Bei einem konstanten Wirkungsquerschnitt σ_{ct} für Ladungsaustauschreaktionen entstehen pro Ion $n_n \sigma_{ct} d_s$ schnelle Neutrale. Für die Methan-Entladungen der vorliegenden Arbeit liegen die Werte dieses Produkts im Bereich größer als Eins. Für das Ladungsaustauschmodell ohne Impulsübertrag mit konstantem Wirkungsquerschnitt folgt die mittlere Neutralteilchenenergie \overline{E}_n an der Elektrode aus der räumlichen Mittelung der lokalen mittleren Ionenenergien $\overline{E}_{ion}(x)$ (x: Ortskoordinate in der Randschicht):

$$\overline{E}_n = \frac{1}{d_s} \int_0^{d_s} \overline{E}_{ion}(x) dx \quad . \quad (2.10)$$

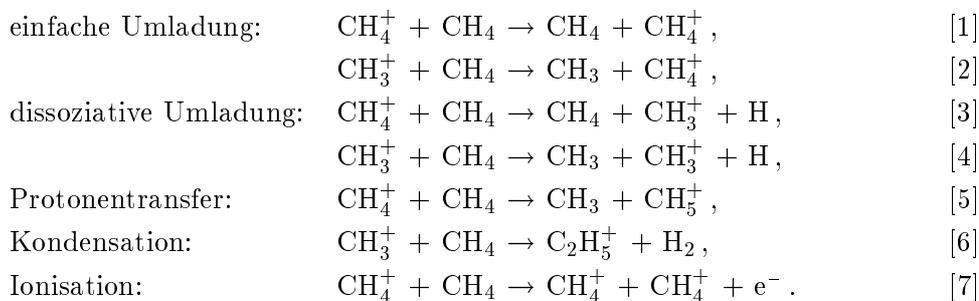
Die mittlere Neutralteilchenenergie ist also immer kleiner als die mittlere Ionenenergie an der Elektrode. Im Rahmen des reinen Ladungsaustauschmodells wurden Neutralteilchen-Energieverteilungen bereits explizit für DC-Entladungen mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen berechnet [Rickards 84]. Die Berücksichtigung von Stoßprozessen mit Impulsübertrag im Ladungsaustauschmodell ergibt eine weitere Reduktion der mittleren Neutralteilchenenergie relativ zur mittleren Ionenenergie [Jurgensen 88a]. Monte-Carlo-Rechnungen, in die sowohl Ladungsaustauschstöße als auch elastische Streuprozesse eingehen, haben (bei hinreichend kleinen Gasdrücken und Randschicht-Gleichspannungen, s.u.) Neutralteilchen-Energieverteilungen zum Ergebnis, die von einem Maximum bei 0 eV monoton zur größten möglichen Energie abfallen [Manenschijn 91, Janes 93b]. Gemessene Neutralteilchen-Energieverteilungen für HF-Entladungen in Argon bestätigen dieses Verhalten für Gasdrücke kleiner als 2 Pa und maximale Randschicht-Gleichspannungen von -400 V [Janes 93b]. Für höhere Gasdrücke (5 Pa) und hohe Schichtspannungen zeigen die gemessenen Energieverteilungen Maxima bei etwa 40 eV für senkrechten Teilcheneinfall auf der Entladungselektrode. Diese Strukturen werden durch die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung schneller Neutraler am thermischen Hintergrundgas in den entsprechenden Monte-Carlo-Rechnungen qualitativ wiedergegeben [Janes 93b]. Bei den veröffentlichten Messungen wurden bisher nur Neutralteilchen mit Einfallswinkeln im Bereich $\pm 2, 5^\circ$ um die Oberflächennormale der Entladungselektrode nachgewiesen. Die Monte-Carlo-Rechnungen lassen jedoch eine wesentliche Abhängigkeit der Energieverteilungen vom Einfallswinkel erwarten, falls Mehrfachstreuung von Bedeutung ist (s.u.).

- Winkelverteilungen von Ionen und Neutralteilchen: Winkelverteilungen von Teilchen an der Elektrodenoberfläche werden im wesentlichen durch die Impulsüberträge bei Stößen in der Randschicht bestimmt. Die Wirkung von Impulsüberträgen bei Stößen mit verschiedenen Stoßparametern bewirkt eine Umverteilung von Energie auf Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Randschichtfeld. Wegen der Energieabhängigkeit der Streuquerschnitte hängen die Winkelverteilungen von der Höhe der Randschichtfeldstärke ab. Die Winkelverteilungen sind außerdem eine Funktion des Produkts von Randschichtdicke und Gasdruck, da die räumlich lokale Energieverteilung in der Randschicht durch Ladungsaustauschreaktionen bestimmt wird. Die Form theoretischer Winkelverteilungen variiert, abhängig von den eingehenden Modellannahmen (Art der Stoßprozesse) und den Randschichtparametern, von Verteilungen mit ausgeprägtem Maximum für senkrechten Einfall einerseits und breiten Verteilungen mit einem Maximum bei nichtsenkrechtem Einfall andererseits. *Gemessene Ionen-Winkelverteilungen* für Argon- [Liu 90, Janes 92] und CF₄-Entladungen [Janes 93a] bestätigen die Existenz beider Formen. Für hohe elektrische Feldstärken in der Randschicht und hinreichend kleine Drücke (im Bereich einiger Pa) trifft der Großteil der Ionen mit Einfallswinkeln kleiner als 10° relativ zur Normalenrichtung auf die Kathode. Experimentell wurden *Winkelverteilungen nichtthermischer Neutralteilchen* nach Kenntnis des Autors bisher noch nicht untersucht. Auch fehlen bis heute systematische theoretische Arbeiten hierzu. Für hohe Randschichtfeldstärken und kleine Gasdrücke sollten jedoch die Ergebnisse für Ionen qualitativ auf Ladungsaustauschneutrale übertragbar sein [Jurgensen 88a]. Elastische Mehrfachstreuung, die bei höheren

Drücken an Bedeutung gewinnt (s.o.), führt dazu, daß energiearme Ladungsaustauschneutrale vor allem mit großen Einfallswinkeln auf die Entladungselektrode treffen [*Janes 93b*]. Die Energieverteilung von Neutralteilchen, die nahezu senkrecht auftreffen, ist für diesen Fall durch eine reduzierte Intensität bei Energien um 0 eV charakterisiert. Die Energieverteilungen bei schrägem Einfall weisen ein scharfes Maximum bei verschwindender Energie auf.

2.2.4 Ion-Molekül-Stöße in der Randschicht von Methan-Entladungen

Der überwiegende Teil der Untersuchungen zu Vorgängen in der Randschicht von Niederdruck-Gasentladungen beschränkt sich auf Edelgase (vor allem Argon) und einfache zweiatomige Molekülgase. Die Behandlung von Entladungen speziell in Methan wird deutlich erschwert durch die Bildung einer Reihe verschiedener Ionen in der Entladung. Ein Teil dieser Ionen wird außerdem in angeregten Zuständen erzeugt. Eine zusätzliche Schwierigkeit ist, daß die Wirkungsquerschnitte für die Vielzahl möglicher Stoßprozesse in der Randschicht experimentell und theoretisch nur schwer zugänglich sind. Zuverlässige Daten liegen daher nur unvollständig vor. Von wesentlicher Bedeutung sind hierbei neben einfachen Ladungsaustauschstößen auch dissoziative Umladungsprozesse, bei denen die entstehenden langsamen Ionen bei bzw. nach dem Stoß dissoziieren. Bei kleinen Ionenenergien müssen zusätzlich Ion-Molekül-Reaktionen (z.B. Protonentransfer- oder Kondensationsreaktionen) berücksichtigt werden. In schwach ionisierten Methan-Niederdruckentladungen ist Methan selbst die häufigste neutrale Spezies. Daher werden im folgenden, neben einer Beschreibung allgemeiner Grundlagen, Ion-Molekül-Stöße hauptsächlich mit Methanmolekülen behandelt. Die wichtigsten Beispiele hierzu in einer üblichen Nomenklatur sind:



In Abhängigkeit von der Art der Stoßpartner werden Umladungsreaktionen außerdem noch in symmetrische und unsymmetrische Reaktionen unterteilt (z.B. [1] bzw. [2]).

Für nicht zu hohe Ionenenergien (s.u.) sind generell um so größere Wirkungsquerschnitte für Umladungsstöße zu erwarten, je geringer die Differenz zwischen der Neutralisationsenergie (RE: Recombination Energy) des stoßenden Ions und der Ionisations- bzw. Auftrittenergie (AP: Appearance Potential) des neutralen Stoßpartners ist. Dieses sogenannte „Resonanz-Prinzip“ wurde zuerst von *Kallmann* und *Rosen* [*Kallmann 30*] zur Erklärung umfangreicher experimenteller Ergebnisse vorgeschlagen. – (Siehe für eine Übersicht zu Umladungsprozessen: [*Lindholm 54*, *Lavrovskaya 61*, *Homer 62*, *Henglein 62*, *Homer 66*] und [*Massey 56*, *Hasted 62*, *McDaniel 64*, *Hasted 72*]). In der Arbeit von *Lavrovskaya und Mitarbeitern* wird insbesondere auf Prozesse bei komplexen Molekülen eingegangen. Ferner sei speziell zur theoretischen Be-

schreibung der Umladung auf [Bates 62] und [Hasted 72] hingewiesen.) – Die Differenz der RE und der AP wird in diesem Zusammenhang als „Energiedefekt“ oder „Energiedefizit“ bezeichnet. Die Größe des Energiedefekts ist in vielen Fällen der entscheidende Parameter für die funktionelle Abhängigkeit des Umladungsquerschnitts von der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner bzw. von der Ionenenergie (s.u.). Aufgrund des stark beschleunigenden elektrischen Feldes in einer unipolaren Ionen-Plasmarandschicht ist der Bereich relevanter Ionenenergien für Umladungsstöße eingeschränkt. Typischerweise liegt dieser Bereich zwischen einigen 10 eV und einigen 100 eV.

Symmetrische Stoßsysteme zeichnen sich häufig durch exakte Resonanzen aus, d.h. das Energiedefizit verschwindet. Ein typisches Beispiel mit entsprechend großem Wirkungsquerschnitt ist der Ladungsaustausch von Ar^+ und Ar [Hasted 62]. Charakteristisch für resonante Reaktionen sind Wirkungsquerschnitte, die von einem Maximalwert bei sehr kleinen Relativgeschwindigkeiten der Teilchen mit zunehmender Relativgeschwindigkeit (Abnahme der Wechselwirkungszeit) abfallen [Hasted 62, Homer 66]. Für den soeben genannten Bereich von Ionenenergien bei der Behandlung von Randschichtvorgängen einer Entladung können Wirkungsquerschnitte resonanter Umladungsstöße näherungsweise als konstant angenommen werden. Unter der Voraussetzung nicht zu hoher Relativgeschwindigkeiten wird die Wahrscheinlichkeit für symmetrische resonante Umladungsprozesse hauptsächlich durch die Ionisierungsenergie bestimmt. Bei gleichen Geschwindigkeiten werden die Wirkungsquerschnitte um so größer, je kleiner die Ionisierungsenergien sind [Hasted 62, Hasted 72].

Die symmetrische Umladung von Methanionen an Methanmolekülen (Reaktion [1]) ist nicht resonant, der Energiedefekt ist negativ (endotherme Reaktion), falls die Primärionen beim Stoß unangeregt vorliegen (s.u.). Die Interpretation älterer Umladungsexperimente basierte auf Werten der Ionisierungsenergie um 13,1 eV (beispielsweise [Lindholm 54, Lavrovskaya 61, Homer 66]). Verlässliche neuere Messungen ergeben einen Wert von 12,6 eV [Plessis 83]. Für die RE von CH_4^+ folgen aus Umladungsexperimenten Werte zwischen 10,4 eV oder niedriger und etwa 12 eV (z.B. [v.Koch 61, Wilmenius 62]). Eine mögliche Erklärung für die Differenz zwischen der Ionisierungsenergie von Methanmolekülen und der Rekombinationsenergie von Methanionen ist eine unterschiedliche Geometrie dieser Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit für symmetrische Umladung (bei hinreichend kleinen Ionenenergien) ist wegen des nicht-resonanten Charakters erwartungsgemäß relativ gering (s.u.) [Lindholm 54, Henglein 62, Dunbar 71, Smith 71].

Energiedefekte unsymmetrischer Stoßsysteme sind mit Ausnahme zufälliger Resonanzen endlich. Für den Verlauf des Umladungs-Wirkungsquerschnitts mit zunehmender Relativgeschwindigkeit ist in diesem Fall ein Anstieg von einem verschwindenden Wert bei sehr kleinen Geschwindigkeiten zu einem lokalen Maximum zu erwarten. Die zu diesem Maximalwert gehörende Geschwindigkeit v_m ist durch das Energiedefizit ΔE bestimmt. Die „adiabatische Hypothese“ von Massey [Massey 56] führt zur Näherungsbeziehung:

$$\frac{v_m}{a} = \frac{|\Delta E|}{h} \quad , \quad (2.11)$$

wobei h die Plancksche Konstante ist und a eine Länge mit einem typischen Wert von etwa $7 \cdot 10^{-10}$ m [Hasted 62, McDaniel 64, Homer 66]. Die Länge a wird auch als „adiabatischer Pa-

parameter“ bezeichnet und repräsentiert den effektiven räumlichen Wechselwirkungsbereich der Umladungsreaktion. Die Wechselwirkungszeit ist dementsprechend von der Größenordnung a/v_m . Die adiabatische Hypothese beschreibt den Umstand, daß ein Stoßprozeß bei Relativgeschwindigkeiten kleiner als v_m adiabatisch verläuft. In diesem Geschwindigkeitsbereich ist eine Relaxation des Stoßsystems während des Stoßes möglich und eine Umladung unwahrscheinlich.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts nicht-resonanter Umladungsreaktionen ($A^+ + B \rightarrow A + B^+$) kann jedoch durch den Verlauf der Potentialkurven der beiden Systeme $A^+ + B$ und $A + B^+$ beeinflusst werden [Lavrovskaya 61]. Dies gilt in besonderem Maße für polyatomare Stoßpartner, für die eine Kreuzung oder Pseudokreuzung [Bates 62] von Potentialflächen keine Ausnahme darstellt. Speziell bei endothermen Reaktionen ist dann der maximale Wirkungsquerschnitt bei niedrigeren Relativgeschwindigkeiten als v_m zu erwarten.

Die wichtigste unsymmetrische Umladungsreaktion bei Methan-Entladungen ist die von Methylionen mit Methanmolekülen. Die Rekombinationsenergie des CH_3^+ -Ions stimmt mit der Ionisationsenergie des Methylradikals überein und beträgt etwa 9,9 eV [Wilmenius 62]; metastabile Anregungszustände von Methylionen oder starke Abweichungen von der planaren Geometrie können nahezu sicher ausgeschlossen werden. Auch Umladungsprozesse von Methylionen mit Methanmolekülen zeichnen sich also durch ein negatives Energiedefizit aus. Auch diese Reaktionen sind für unangeregte Primärionen endotherm. Besonders große, negative Energiedefekte kennzeichnen natürlich die dissoziativen Umladungsprozesse. Für die Erzeugung eines CH_3^+ -H-Paares aus einem Methanmolekül sind 14,0 eV aufzubringen, 15,1 eV für die Erzeugung eines CH_2^+ -H₂-Paares [Plessis 83]. Trotzdem werden auch die dissoziativen Umladungsprozesse bereits bei geringen Ionenenergien mit signifikanten Wirkungsquerschnitten beobachtet. Auf welche Weise die notwendige Energie für die endothermen Umladungsprozesse bereitgestellt werden kann, soll im folgenden diskutiert werden.

Für viele Stoßsysteme, so auch für die hier zu betrachtenden Stöße in der Randschicht von Methan-Entladungen, sind elektronisch oder vibratorisch angeregte Zustände der Primärionen oder der Reaktionsprodukte von entscheidender Bedeutung, da die „effektiven“ Energiedefekte und damit die Wirkungsquerschnitte von den Anregungsenergien abhängen [Hasted 62]. Die größere Wahrscheinlichkeit für Umladungsprozesse mit geringen Energiedefekten hat daher auch eine selektive Erzeugung von Reaktionsprodukten in Abhängigkeit vom Zustand der Primärionen zur Folge (siehe dazu [Lindholm 54]). Bei Vibrationsanregungen ist die sogenannte „vertikale Ionisationsenergie“ [Massey 56] für Ion-Molekül-Stöße entscheidend. Das Franck-Condon-Prinzip schränkt hierbei häufig die Anzahl möglicher Stoßprozesse ein. Jedoch kann der Franck-Condon-Faktor aufgrund der Störung des Targetmolekülzustands durch die Anwesenheit eines Ions stark beeinflusst werden (z.B. [Lipeles 69]). Die Beteiligung von Anregungen bei Umladungsprozessen kann zu mehreren Maxima oder Plateaubereichen des Wirkungsquerschnitts als Funktion der Relativgeschwindigkeit führen.

Abb. (2.3) zeigt relative partielle Wirkungsquerschnitte für Umladungsprozesse von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen an Methanmolekülen. Die große Wahrscheinlichkeit für dissoziative Prozesse weist darauf hin, daß die Ionisation der Methanmoleküle häufig mit einer Anregung verbunden ist, die nach dem Elektronentransfer zum Zerfall des zunächst erzeugten Methanions führt. Der Einfluß einer Anregung der Primärionen auf die Umladung in Methan wurde bisher erst in einer

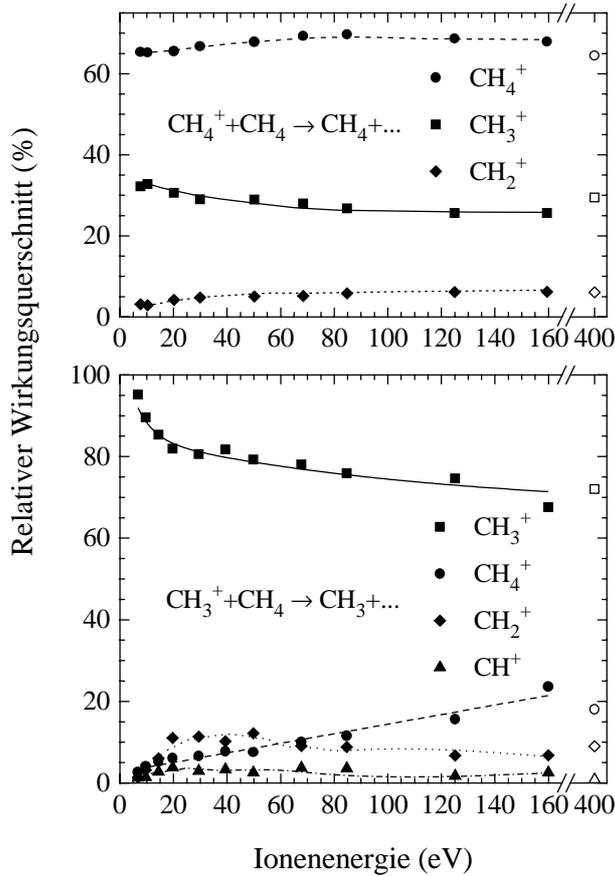


Abb. 2.3: Experimentelle relative Wirkungsquerschnitte für einfache und dissoziative Umladungsreaktionen von CH_4^+ -Ionen (oben) und CH_3^+ -Ionen (unten) mit Methanmolekülen als Funktion der Ionenenergie. Die produzierten Ionen sind in den Graphiken angegeben. Die Primärionen wurden in Elektronenstoß-Ionenquellen bei einer Elektronenenergie von 60 eV erzeugt. Die Daten, welche durch die geschlossenen Symbole dargestellt werden, wurden den Arbeiten von Ardelean und Mitarbeitern entnommen [Ardelean 75a, Ardelean 76]. Mit offenen Symbolen werden Daten gezeigt, die für Primärionenenergien zwischen 300 eV und 500 eV gemessen wurden [Lavrovskaya 61].

Arbeit direkt untersucht [Ardelean 78]. Ardelean und Mercea haben dazu die Elektronenenergie bei der Produktion der Primärionen (CH_4^+) in einer Elektronenstoß-Ionenquelle zwischen 18 eV und 70 eV variiert. Für eine CH_4^+ -Ionenenergie von 30 eV nimmt der relative partielle Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von CH_3^+ -Sekundärionen mit wachsenden Elektronenenergien von etwa 15 % bei 18 eV auf etwa 30 % bei 35 eV zu und bleibt im weiteren Verlauf konstant. (Vgl. Abb. 2.3, die Ergebnisse bei einer festen Elektronenenergie von 60 eV zeigt.) Für andere Ionenenergien zwischen 8 eV und 100 eV ergibt sich ein ähnlicher Verlauf des Wirkungsquerschnitts als Funktion der Elektronenenergie. Mit der Erhöhung der Elektronenenergie in der Primärionenquelle ist eine Zunahme des Anteils angeregter Primärionen zu erwarten. Angeregte Primärionen können den Energiedefekt endothermer Umladungsreaktionen erniedrigen und so dem Resonanz-Prinzip entsprechend zu höheren Wirkungsquerschnitten bei geringen Ionenenergien führen. Zum Verständnis von Stößen in der Randschicht einer Entladung müßten also prinzipiell auch die Erzeugungsprozesse, die zu angeregten Primärionen führen, berücksichtigt werden. Dies gilt sowohl für elektronenstoß-induzierte Vorgänge in der Entladung als auch für Umladungsprozesse, bei denen die entstehenden Ionen wiederum umgeladen werden. Direkte experimentelle Hinweise auf Effekte durch angeregte CH_3^+ -Primärionen gibt es nicht.

Den Resonanzeffekten können Effekte aufgrund einer Konversion kinetischer Energie in innere Energie des Stoßsystems überlagert sein. Die Bedeutung einer Energiekonversion für die Größe der Wirkungsquerschnitte von Umladungsreaktionen und für die Fragmentierung der Reaktionsprodukte wird in der Literatur unterschiedlich eingeschätzt. Einerseits wird häufig ausschließlich das Resonanz-Prinzip zur Erklärung der wahrscheinlichsten Fragmentierungsre-

aktionen herangezogen, auch für das Stoßsystem $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4$ [Lindholm 54]. Andererseits muß aus den Ergebnissen anderer Arbeiten zwangsläufig geschlossen werden, daß eine Energiekonversion insbesondere für Stoßsysteme mit polyatomaren Teilchen einfach möglich und generell mitzuberücksichtigen ist (siehe speziell [Lavrovskaya 61, Ardelean 80]). Endotherme Umladungsreaktionen, also Prozesse mit negativem effektiven Energiedefekt ΔE , werden erst durch eine Energiekonversion oberhalb eines Schwellenwertes E_{th} für die kinetische Energie der Primärionen möglich:

$$E_{th} \simeq \frac{m_1 + m_2}{m_2} \Delta E \quad , \quad (2.12)$$

wobei m_1 und m_2 die Massen der Primärionen bzw. der neutralen Stoßpartner sind. Ein derartiges Schwellenverhalten wurde z.B. für Umladungsstöße von Edelgasionen mit Kohlenwasserstoffen beobachtet [Lavrovskaya 61, Homer 66]. Die Wirkungsquerschnitte können in Hinsicht auf das Resonanz-Prinzip unerwartet hohe Werte bei Ionenenergien bereits wenig oberhalb der Schwelle annehmen. Für Stöße einfacher Kohlenwasserstoffionen mit Methanmolekülen liegen die Schwellenenergien im Bereich unterhalb etwa 10 eV. Eine direkte Beobachtung des Schwellenverhaltens bei diesen geringen Ionenenergien ist jedoch schwierig [Ardelean 75a, Ardelean 76].

Als Folge der Impulserhaltung ist eine Energiekonversion mit der Bildung von Sekundärionen mit einer endlichen Anfangsgeschwindigkeit verbunden. Bei dissoziativen Prozessen können außerdem die Zerfallsprodukte angeregter Sekundärionen zusätzlich kinetische Energie erhalten. Bei experimentellen Untersuchungen wird unterschiedlich stark gegen Beiträge von Sekundärionen mit endlichen Geschwindigkeiten diskriminiert. Tatsächlich wurden viele Umladungsexperimente zu Fragestellungen aus dem Bereich der Molekülspektroskopie bewußt so ausgelegt, daß nur Prozesse ohne signifikante Impulsüberträge beobachtet werden und eine Interpretation auf der Basis allein des Resonanz-Prinzips möglich ist (z.B. [v.Koch 61, Wilmenius 62, v.Koch 65]). Die jeweiligen apparativen Randbedingungen müssen demnach bei der Auswahl und Diskussion von Wirkungsquerschnittsdaten verschiedener Autoren für die vorliegende Arbeit berücksichtigt werden. Auswirkungen von Impulsüberträgen auf die Messung relativer partieller Wirkungsquerschnitte für die Umladung von CH_4^+ -Ionen in Methan wurden von Ardelean und Mercea untersucht [Ardelean 80]. Dazu wurde in einem Tandem-Massenspektrometer das elektrische Feld im Reaktionsvolumen in Extraktionsrichtung der Produktionen variiert. Die variable Spannung wurde zwischen dem Extraktionsschlitz und einer Ionenreflektorelektrode gegenüber dem Extraktionssystem [Mercea 74] angelegt. Der generelle Verlauf der gemessenen Wirkungsquerschnitte als Funktion der Reflektorspannung U_R ist für die untersuchten Primärionenenergien zwischen 30 eV und 100 eV ähnlich. Für eine Primärionenenergie von 50 eV zeigt sich für Reflektorspannungen größer als etwa 3 V eine Fragmentierung wie in Abb. 2.3. Unterhalb von $U_R = 3$ V nimmt der relative Wirkungsquerschnitt für die Produktion von CH_4^+ -Sekundärionen kontinuierlich mit sinkender Reflektorspannung bis auf einen Wert von weniger als 30 % für $U_R = 0,1$ V ab. Der relative Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von CH_3^+ erreicht für $U_R = 0,1$ V etwa 55 %. Diese Ergebnisse legen die Schlußfolgerung nahe, daß CH_3^+ -Ionen zu einem größeren Anteil als CH_4^+ -Ionen mit vernachlässigbaren Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zum Primärionenstrahl gebildet werden, obwohl CH_3^+ durch einen stärker endothermen, dissoziativen Prozeß entsteht. In der Arbeit wird außerdem auf die nicht normierten Wirkungsquerschnitte hingewiesen, aus denen folgt, daß Impulsüberträge bei der Entstehung beider Ionensorten von Be-

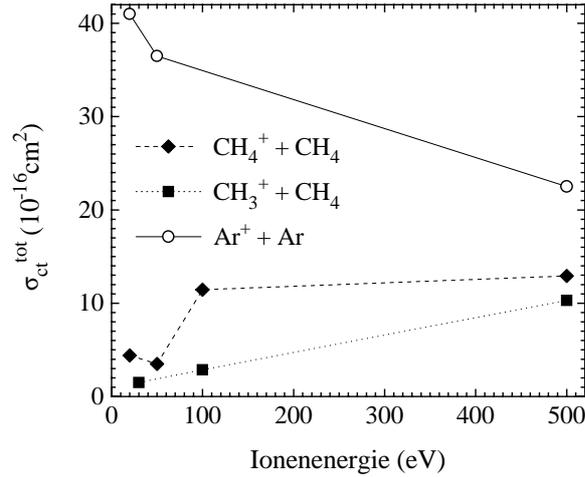


Abb. 2.4: Absolute, totale Wirkungsquerschnitte für Umladungsreaktionen von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen in Methan sowie für das Stoßsystem $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$ (Literaturquellen und Kommentare im Text).

deutung sind. Des weiteren scheinen Sekundärionen mit Anfangsenergien bis zu wenigen eV (für eine Primärionenenergie von 50 eV maximal etwa 3 eV) mit einer Flugrichtung senkrecht zum Primärionenstrahl produziert zu werden. Ionen mit derartigen Anfangsenergien werden bei einer Reihe von Umladungsexperimenten nicht nachgewiesen, entsprechende Wirkungsquerschnitte werden somit unterschätzt (z.B. [v.Koch 65]).

Die bisherigen Betrachtungen zeigen, daß bei Umladungsreaktionen einfacher Kohlenwasserstoffionen in Methan sowohl Resonanzeffekte als auch die Konversion kinetischer und innerer Energie von Bedeutung sind. Die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der verschiedenen Einzelreaktionen von der Primärionenenergie folgt daher nicht den Gesetzmäßigkeiten, die für einfache Umladungssysteme vorherzusagen sind. Überträgt man die Ergebnisse anderer endothermer Stoßsysteme mit polyatomaren Stoßpartnern auf die Umladungen in Methan, wären signifikante Wirkungsquerschnitte bereits für Primärionenenergien wenig oberhalb der energetischen Schwellen, d.h. oberhalb von etwa 10 eV, zu erwarten.

Für die in Abb. 2.3 dargestellten relativen partiellen Wirkungsquerschnitte können Fehler kleiner als etwa 20 % angenommen werden. Die experimentellen Aufbauten genügen in allen Fällen der Forderung, auch Sekundärionen mit Anfangsenergien im Bereich weniger eV nachzuweisen. Die Ergebnisse werden gestützt durch Resultate für Umladungsreaktionen in deuteriertem Methan (CD_4) ([Ardelean 75a, Ardelean 76] und [v.Koch 65]). Ältere Messungen von Lindholm für das Stoßsystem $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4$ bei einer Primärionenenergie von 500 eV ergaben identische Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung von CH_4^+ - und CH_3^+ -Sekundärionen [Lindholm 54]. Es sei an dieser Stelle nochmals wiederholt, daß die Daten in Abb. 2.3 für eine Elektronenenergie von 60 eV bei der elektronenstoß-induzierten Erzeugung der Primärionen gewonnen wurden. Im Falle des Stoßsystems $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4$ nimmt der Anteil an CH_3^+ -Sekundärionen für Elektronenenergien unterhalb von etwa 40 eV mit fallender Elektronenenergie ab (s.o.).

Daten für absolute totale Wirkungsquerschnitte sind in Abb. 2.4 zusammengestellt. Die Datenpunkte für Umladungsprozesse in Methan stammen von verschiedenen Autoren. Da diese

Autoren ihre Meßwerte bezüglich absoluter Wirkungsquerschnitte aus unterschiedlichen Quellen für Umladungen im System $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$ normiert haben, wurden die Daten zur Darstellung in Abb. 2.4 relativ zu Argon-Wirkungsquerschnitten einer ausgewählten Arbeit [*Hasted 51*] renormiert. Diese Argon-Wirkungsquerschnitte, die sich bei höheren Ionenenergien (einige 100 eV) um bis zu etwa 70 % von denen anderer Autoren unterscheiden (vgl. [*McDaniel 64*]), wurden ebenfalls in Abb. 2.4 dargestellt. Symmetrische resonante Umladungsstöße wie beim System $\text{Ar}^+ + \text{Ar}$ zeichnen sich generell durch sehr geringe Impulsüberträge aus und sind u.a. aus diesem Grund unproblematisch zu untersuchen. Die Wirkungsquerschnitte für das Umladungssystem $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4$ wurden folgenden Arbeiten entnommen: [*Henglein 62*] für Ionenenergien im Bereich 5 eV bis 40 eV, [*Smith 71*] für Energien zwischen 50 eV und 60 eV, [*v.Koch 65*] für 100 eV und [*Lindholm 54*] für 500 eV. In den ersten beiden Arbeiten werden maximale Anfangsenergien der Sekundärionen von 0,34 eV bzw. 0,3 eV (Geschwindigkeitskomponente in Richtung senkrecht zum Primärionenstrahl) für den Ionennachweis angegeben. Es ist daher zu erwarten, daß diese Messungen zu kleine totale Wirkungsquerschnitte liefern. In welchem Maß dies der Fall ist, bleibt jedoch ungeklärt. Die apparativen Randbedingungen der beiden weiteren Arbeiten sind nur qualitativ bekannt. Unterschätzte Wirkungsquerschnitte sind auch hier zu erwarten. Im Falle der Arbeit von *Lindholm* weist auch die Fragmentverteilung auf eine Diskriminierung gegen Sekundärionen mit größeren Anfangsenergien hin. Die Messung von *Thean* und *Johnsen* sei aufgrund der hohen Relativgeschwindigkeit von $5,8 \cdot 10^7$ cm/s (≈ 29 keV) nur der Vollständigkeit halber erwähnt ($\sigma_{ct} = 6,9 \cdot 10^{-16}$ cm²) [*Thean 72*]. Von *Lavrovskaya* und Mitarbeitern wurden ihre für Ionenenergien zwischen 300 eV und 500 eV gemessenen Wirkungsquerschnitte wegen der großen Meßfehler (Faktor 2-3) nur durch sogenannte nominelle Größengruppen klassifiziert. Ihre Werte sind konsistent mit denen aller Stoßsysteme in Abb. 2.4. Außer in dieser Arbeit wurden Wirkungsquerschnitte für das Stoßsystem $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ noch nicht angegeben. Die Wirkungsquerschnitte hierzu in Abb. 2.4 basieren daher auf Messungen für die Umladung von CH_3^+ -Ionen in CD_4 anstatt CH_4 [*v.Koch 65*]. Die Wirkungsquerschnitte für Umladungsreaktionen in deuteriertem Methan und Methan scheinen weitgehend vergleichbar zu sein (vgl. [*Henglein 62*, *v.Koch 65*, *Ardelean 75a*, *Ardelean 76*]). Es muß jedoch angenommen werden, daß die Werte für die totalen Wirkungsquerschnitte von *Koch* insgesamt ebenfalls zu klein sind. Eine abschließende Behandlung der Umladungsreaktionen in der Randschicht von Methan-Entladungen soll bis zur Diskussion der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Ionenenergie- und Masseverteilungen zurückgestellt werden. Die weiteren prinzipiell möglichen Stoßprozesse werden im folgenden nur kurz betrachtet.

Ionentransfer- und Kondensationsreaktionen [*Lavrovskaya 61*, *Hasted 72*, *Mason 88*] bei sehr kleinen Ionenenergien (kleiner als einige eV) sind den Reaktionstyp betreffend den chemischen Prozessen zuzuordnen (Komplexbildung). Protonen- und Hydridtransferreaktionen können auch noch bei etwas höheren Energien (einige 10 eV) eine Rolle spielen, laufen dann jedoch als Abstreifreaktionen ab (siehe z.B. [*Henglein 62*]). Vorhersagen aufgrund theoretischer Betrachtungen sind in allen Fällen nicht so einfach und allgemein wie bei Umladungsstößen möglich. Diese Reaktionen können aufgrund der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für die Beschreibung des Ionentransports in unipolaren Ionenrandschichten vernachlässigt werden. Sie können jedoch von großer Bedeutung für Vorgänge im Plasma selbst sein und werden

noch im nächsten Kapitel behandelt.

Für die Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung vom Typ [7], bei denen ein zusätzliches Ion neben dem Primärion erzeugt wird, wird in der Diskussion der vorliegenden Arbeit angenommen, daß sie für den zu betrachtenden Ionenenergiebereich relativ zu der von Umladungsstößen ebenfalls vernachlässigbar gering ist (siehe auch [Lavrovskaya 61]). Für einfache Stoßsysteme liefert die adiabatische Hypothese ein Argument für ein derartiges Verhalten [Massey 56, Hasted 72]: Wegen des großen Energiedefekts bei der Ionisation liegt das Maximum der Ionisationswahrscheinlichkeit bei sehr großen Energien (im Bereich einiger keV). Der Wirkungsquerschnitt bei Energien im Bereich einiger 100 eV ist dementsprechend klein im Vergleich zu dem für Umladungen. – Eine zumindest eingeschränkte Gültigkeit dieses Argumentes kann auch für Stöße von Kohlenwasserstoffionen mit Methan erwartet werden. Experimentelle Daten speziell zu diesem Stoßsystem sind dem Autor nicht bekannt. Gemessene Ionisationsquerschnitte für vergleichbare Stoßsysteme, z.B. $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ [Utterback 78], unterstützen jedoch die Argumentation.

Kapitel 3

Depositionsmodelle

Bei einer vollständigen Modellierung der Deposition wasserstoffhaltiger Kohlenstoffschichten aus Methan-Entladungen sind sowohl die Prozesse im Entladungsvolumen (Erzeugung der Entladungsspezies, Teilchentransport) als auch die Wechselwirkung der Entladungsspezies mit der Oberfläche der wachsenden Schicht sowie Vorgänge in der oberflächennahen Schicht zu berücksichtigen. Ein umfassender Übersichtsartikel hierzu wurde von *Möller* veröffentlicht [*Möller 93a*]. Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten für elektronenstoß-induzierte Prozesse (Ionisation, Dissoziation, ...) und für chemische Reaktionen (z.B. Ion-Molekül-Reaktionen) im Entladungsvolumen sind im Fall des Prozeßgases Methan weitgehend bekannt. Die Gasraumprozesse werden kurz im folgenden Unterkapitel 3.1 beschrieben. Die Behandlung speziell von Gleichspannungs- oder Hochfrequenz-Entladungen wird jedoch vor allem durch die komplizierte, i.a. nur unzureichend bekannte Elektronenenergieverteilung erschwert. U.a. aus diesem Grund wurde eine Plasmodellierung im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht angestrebt. Statt dessen sollen in dieser Arbeit gemessene Teilchenflüsse einerseits und Kohlenstoff- und Wasserstoff-Depositionsraten andererseits auf der Basis von Modellannahmen über die Depositionsmechanismen diskutiert werden. Im Gegensatz zum grundlegenden Verständnis der Vorgänge in der Entladung sind jedoch die Kenntnisse über die Oberflächenprozesse, speziell die über die Oberflächenchemie unter dem Einfluß des Flusses energiereicher Teilchen aus der Entladung, insgesamt noch sehr beschränkt. Die bestehenden Vorstellungen zu den Oberflächenprozessen werden in Kap. 3.2 erläutert. In den neuesten Arbeiten wird der Schichtaufbau auf der Grundlage zweier Mechanismen beschrieben: dem direkten Einbau energiereicher Ionen und dem ioneninduziertem Einbau auf der Oberfläche adsorbierter Radikale. Eine Kopplung von Plasma- und Oberflächenprozessen in diesen Arbeiten ermöglicht die Berücksichtigung der Rückwirkung von Oberflächenprozessen z.B. auf die Speziesverteilung in der Entladung [*v.Keudell 94a*, *Jacob 93a*]. Die Modellierung der Oberflächenprozesse wurde auch in der vorliegenden Arbeit auf der Basis der zuletzt genannten Depositionsmechanismen durchgeführt (Kap. 3.3). Jüngste Untersuchungen elementarer chemischer Reaktionsschritte für die Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren thermischen Wasserstoff [*Horn 94*, *Lutterloh 94*] und unveröffentlichte Resultate ellipsometrischer Messungen der Temperaturabhängigkeit von Depositions- und Ätzraten für Methan- bzw. Wasserstoffentladungen [*v.Keudell 94b*] regen zu einer alternativen Beschreibung des Schichtaufbaus durch Radikale an. Ein resultierendes alternatives Depositionsmodell wird in qualitativer Form ebenfalls im Kap. 3.3 vorgestellt.

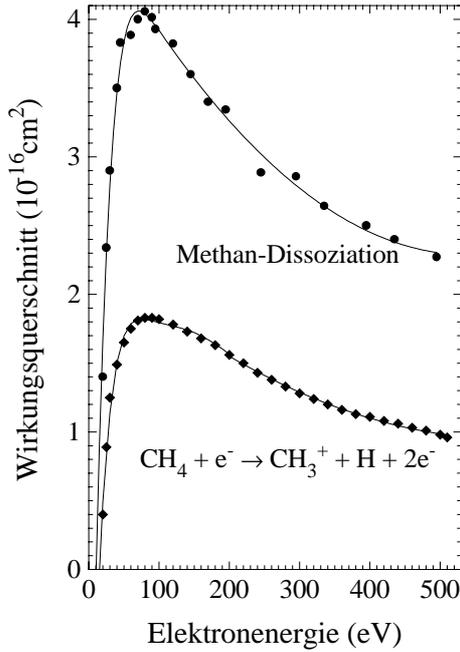


Abb. 3.1: Totaler Wirkungsquerschnitt für die elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Methan als Funktion der Elektronenenergie [Winters 75] und partieller Wirkungsquerschnitt für die dissoziative Ionisierung von Methan zu Methylionen [Orient 87]. Der dargestellte totale Dissoziationsquerschnitt setzt sich aus Beiträgen von Prozessen sowohl mit neutralen als auch mit geladenen Reaktionsprodukten (diss. Ionisation) zusammen. Der Hauptbeitrag der dissoziativen Ionisation stammt dabei vom zweiten im Bild gezeigten Prozeß.

3.1 Prozesse im Entladungsvolumen

3.1.1 Elektronenstoß-induzierte Prozesse

Die Speziesverteilung in schwach ionisierten Methan-Niederdruckentladungen wird im Grenzfall hinreichend kleiner Methandrucke (vgl. Kap. 3.1.2) im wesentlichen durch die elektronenstoß-induzierte Dissoziation und Ionisation von Methan bestimmt. Beispiele für Wirkungsquerschnitte dieser Prozesse sind in Abb. 3.1 als Funktion der Elektronenenergie dargestellt. Partielle Wirkungsquerschnitte für die Produktion von CH_3 und CH_2 aus Methan wurden von Nakano und Mitarbeitern gemessen [Nakano 91a, Nakano 91b]. Für Elektronenenergien oberhalb von etwa 20 eV zeigen sich deutliche Diskrepanzen im Vergleich mit den totalen Dissoziationsquerschnitten anderer Arbeiten [Winters 75, Perrin 82]. Partielle Ionisationsquerschnitte finden sich in folgenden Arbeiten: [Adamczyk 66, Chatham 84, Orient 87]. Signifikante Abweichungen zwischen den Meßdaten dieser Autoren finden sich bei geringen Elektronenenergien unterhalb von etwa 20 eV. Die Auswirkungen der Unsicherheit gemessener Wirkungsquerschnitte auf die Beschreibung der Dissoziations- und Ionisationsraten in Niederdruckentladungen werden weiter unten angesprochen. – Elektronenstoß-induzierte Anregungsprozesse [Tawara 90] beeinflussen die Speziesverteilung in der Entladung nur indirekt über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen (s.u.). Diese Prozesse bestimmen jedoch wesentlich die Energiedissipation in der Entladung und wirken sich daher auf die Leistungsbilanz bei einer Plasmamodellierung aus. Aufgrund der breiten Energieverteilung der Elektronen werden die elektronenstoß-induzierten Reaktionen vorzugsweise mit Hilfe von Ratenkoeffizienten k_e für eine Gesamtheit von Elektronen mit der Dichte n_e beschrieben. Die mittlere Anzahl R_e von Reaktionen pro Volumen- und pro Zeiteinheit ergibt sich dann bei einer Prozeßgasdichte n zu:

$$R_e = n_e n k_e \quad . \quad (3.1)$$

Die Ratenkoeffizienten lassen sich für eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ der Elektronen aus den entsprechenden Reaktionswirkungsquerschnitten σ_e berechnen:

$$k_e = \langle \sigma_e v \rangle = \int \sigma_e f(v) v dv \quad . \quad (3.2)$$

Üblicherweise wird für $f(v)$ eine Maxwell-Verteilung zu einer Temperatur T_e angenommen. Maxwell-gemittelte Ratenkoeffizienten sind sowohl für Methan [Ehrhardt 87] als auch für Wasserstoff [Janev 87] tabelliert. Abweichungen von der Maxwell-Verteilung sind jedoch für Niederdruck-Gasentladungen generell zu erwarten. Strukturierte Verteilungen lassen sich auf die diskreten Schwellenenergien der inelastischen Stoßprozesse zurückführen. Speziell im Fall von Gleichspannungs- und Hochfrequenzentladungen führen Elektronenstrahlen aus dem Kathodenfall in das Plasma zu hochenergetischen Ausläufern in der Verteilungsfunktion (vgl. Kap. 2.2).

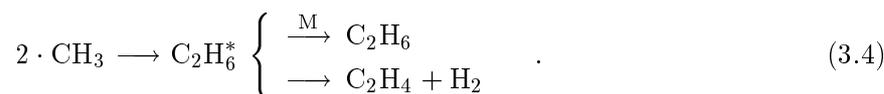
Eine formale Unterteilung in drei verschiedene Elektronengruppen mit jeweils charakteristischen Energien im negativen Glimmlicht von DC-Entladungen wurde in Kap. 2.2.1 beschrieben. Die Elektronen, deren Energien näherungsweise Maxwell-Boltzmann-Verteilungen mit mittleren Energien um 1 eV genügen, sollten wegen ihrer hohen Dichte den Hauptbeitrag zu den elektronenstoß-induzierten Prozessen liefern. Eine direkte experimentelle Bestätigung hierzu lieferte Tickner, der „Elektronen-Wirkungsgrade“ für die Methan-Dekomposition in Gleichspannungsentladungen, d.h. die Anzahl zerlegter Methanmoleküle pro durch den Entladungsstrom getragener Elektronenladung, angibt [Tickner 61]. Seine Ergebnisse stimmen gut mit den Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit überein. Entscheidend für die Dissoziations- und Ionisationsraten und damit auch für die Speziesverteilung sind also die entsprechenden Wirkungsquerschnitte bei kleinen Elektronenenergien, d.h. im Bereich der Schwellenenergien (um 10 eV, vgl. Abb. 3.1). Als häufigste Kohlenwasserstoffe in Methan-Entladungen sind (neben dem Prozeßgas) CH_3 -Radikale sowie CH_4^+ -Ionen und wegen der höheren Ionisationsschwelle in etwas geringerer Anzahl CH_3^+ -Ionen zu erwarten. Diese Produkte primärer elektronenstoß-induzierter Prozesse sind nach den heutigen Vorstellungen die dominanten Teilchen für die Deposition von C:H-Schichten aus Methan-Entladungen [Möller 93a], obgleich, wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, der Transport durch stoßbestimmte Randschichten zu entscheidenden Änderungen in der Teilchenzusammensetzung von Substratflüssen führen kann. Die zuvor erwähnten Diskrepanzen zwischen gemessenen Ionisationsquerschnitten verschiedener Autoren bei kleinen Elektronenenergien machen jedoch Voraussagen über die ionischen Fragmentverteilungen in der Entladung entsprechend unsicher. Die Widersprüche bei den Dissoziationsquerschnitten treten dagegen erst bei Elektronenenergien oberhalb von etwa 20 eV auf und sollten sich daher nur wenig auf die Teilchenproduktion auswirken.

3.1.2 Plasmachemie

Chemische Gasraumreaktionen werden allgemein ebenfalls mit Hilfe von Ratengleichungen beschrieben. Die Reaktionsrate R_{AB} eines bimolekularen Prozesses, d.h. die Anzahl der Reaktionen der Edukte A und B pro Volumen- und pro Zeiteinheit, läßt sich dann aus dem Ratenkoeffizienten k_{AB} und den Dichten n_A und n_B berechnen:

$$R_{AB} = n_A n_B k_{AB} \quad . \quad (3.3)$$

Im Grenzfall kleiner Prozeßgasdrücke sind die Eduktdichten in schwach ionisierten Gasentladungen klein, so daß die Wahrscheinlichkeit für plasmachemische Reaktionen vernachlässigbar klein ist. Mit steigendem Gasdruck, aber im Fall von Ion-Molekül-Reaktionen auch bei hohen Ionisationsgraden und relativ geringen Gasdrücken (z.B. bei ECR-Entladungen), nimmt die Bedeutung dieser Reaktionen zu. Tabellierte Ratenkoeffizienten wurden sowohl für Reaktionen zwischen Neutralteilchen [*Sanders 86*, *Tsang 86*] als auch für Ion-Molekül-Reaktionen [*Adams 77*, *Albritton 78*] veröffentlicht. Komplette Zusammenstellungen speziell für die Modellierung von Methan-Entladungen finden sich in: [*Tachibana 84*, *Kline 89a*, *Kline 89b*]. Es muß jedoch noch darauf hingewiesen werden, daß ein Teil der bimolekularen Prozesse tatsächlich den Dreikörperreaktionen zuzuordnen sind. Beispielsweise können Wasserstoffatome nur auf Wandoberflächen oder zusammen mit einem weiteren massetragenden Teilchen (d.h. bei höheren Gasdrücken) rekombinieren, da die freiwerdende Bindungsenergie nicht auf innere Freiheitsgrade verteilt werden kann und daher eine Stabilisierung des Produktmoleküls nicht möglich ist. In anderen Fällen können intermediäre angeregte Produkte entstehen. Diese können nachfolgend spontan zerfallen oder werden durch Stöße mit anderen Gasteilchen stabilisiert. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion zwischen Methylradikalen, die über die Bildung angeregten Äthans zur Erzeugung von Äthan oder Äthen führen kann [*Smolinsky 75*]:



Die wichtigsten Ion-Molekül-Reaktionen in Methan-Niederdruckentladungen sind die von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen mit Methanmolekülen (Reaktionen [5] und [6] auf Seite 22). Diese Reaktionen sind die dominanten Verlustprozesse für die primären Kohlenwasserstoffionen in der Entladung. Als geladene Produkte werden dabei CH_5^+ - bzw. C_2H_5^+ -Ionen gebildet. Im Fall der vorliegenden Arbeit zeigte sich jedoch, daß diese sekundär entstehenden Ionenarten für die Zusammensetzung des Ionenflusses auf die negativ vorgespannte Substratelektrode infolge von Stößen in der Randschicht ohne Bedeutung sind. Sie können jedoch als Vorläufer für die Erzeugung höherer Kohlenwasserstoffe in der Entladung und an Oberflächen eine Rolle spielen. Die Neutralisation von C_2H_5^+ an Wandoberflächen ist einer der möglichen Prozesse zur Erzeugung von C_2H_5 -Radikalen, die unter Umständen zusätzlich zu Methylradikalen Bedeutung als Vorläufermoleküle für die Schichtdeposition besitzen könnten (siehe dazu auch [*Kline 89a*, *Mutsukura 92*]).

Plasmachemische Reaktionen mit freien Radikalen liefern Beiträge zur Polymerisation in Methan-Entladungen. Die mit der größten Häufigkeit vorkommenden Methylradikale, die bei der elektronenstoß-induzierten Dissoziation von Methan und möglicherweise auch in größeren Mengen durch die Neutralisation an Wänden entstehen, reagieren nicht mit dem Prozeßgas Methan selbst. Verluste von Methylradikalen sind auf diese Art also nicht möglich. Mit der Reaktion (3.4) kann dagegen zumindest teilweise die häufige Beobachtung hoher Äthan-Partialdrücke in Methan-Entladungen erklärt werden. Bei einer Reihe von Untersuchungen zu DC- und HF-Entladungen (z.B. [*Tickner 61*, *Smolinsky 75*]), so auch im Fall der vorliegenden Arbeit, erwies sich Äthan als dominante Spezies unter den stabilen höheren Kohlenwasserstoffen. Äthan könnte indirekt relevant für Depositionsraten sein, da bei der elektronenstoß-induzierten Dissoziation von Äthan wiederum Äthylradikale erzeugt werden. Insgesamt sind die Polymerisationsvorgänge bei Methan-Entladungen jedoch noch nicht ausreichend geklärt. Dies gilt insbesondere

für Oberflächenprozesse mit thermischen sowie energiereichen Neutralteilchen und Ionen (siehe auch [Smolinsky 75]).

3.1.3 Teilcheneinschlußzeiten

Die Dichten der einzelnen Spezies in einer stationären Entladung ergeben sich aus dem Gleichgewicht von Teilchenerzeugung und -verlusten. Die Verlustprozesse werden typischerweise durch mittlere Einschlußzeiten oder Verweildauern τ_i charakterisiert. Die Verlustrate R_V einer bestimmten Teilchensorte ergibt sich dann bei einer mittleren Teilchendichte n aus der totalen Einschlußzeit τ zu:

$$R_V = \frac{n}{\tau} \quad \text{mit:} \quad \frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad . \quad (3.5)$$

Die Gesamtverluste setzen sich aus Teilchenumwandlungen durch elektronenstoß-induzierte Prozesse und plasmachemische Reaktionen, Verlusten auf Oberflächen des Entladungsgefäßes sowie Pumpverlusten zusammen. Für die Verweilzeit stabiler Neutralteilchen ist im Fall einer Entladung mit geringem Ionisations- und Dissoziationsgrad das Pumpvermögen entscheidend. Für den Prozeßgasdruckbereich zwischen 1 Pa und 10 Pa der hier untersuchten Entladung ist der Gasfluß viskos, so daß für alle stabilen Neutralteilchen eine identische Pumpeinschlußzeit angenommen werden kann. Unberücksichtigt sind hierbei lokale Strömungseffekte, die aufgrund des großen Gefäßvolumens zu erwarten sind. Für reaktive Spezies werden die Verluste bei den vorliegenden Gasdrücken dagegen nicht durch das Pumpvermögen determiniert. Der Einschluß der Ionen wird bei den hier untersuchten Gleichspannungsentladungen zusätzlich durch das gerichtete elektrostatische Feld im negativen Glimmlicht, dem dominanten Erzeugungsort der Ionen, sowie in der Plasmarandschicht beeinflusst. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Plasmamodellierung nicht angestrebt wurde, soll die Beschreibung der Verlustprozesse und des Teilchentransports an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden. Statt dessen sei auf den Artikel von Möller hingewiesen [Möller 93a].

3.2 Oberflächenprozesse

Die Modellierung der Deposition von C:H-Schichten aus Methan-Entladungen leidet unter den geringen Kenntnissen über Elementarprozesse an der Oberfläche der wachsenden Schicht. Grundlegende Daten zu chemischen Reaktionen existieren nur vereinzelt. Synergismen zwischen der Wirkung energiereicher Ionen und Neutralteilchen einerseits und chemischen Oberflächenreaktionen andererseits sind kaum untersucht. Vorstellungen über Effekte aufgrund einer inneren Anregung der Entladungsteilchen, die mit der wachsenden Schicht wechselwirken, wurden bisher nicht entwickelt. Außerdem fehlen weitgehend Kenntnisse zum dynamischen Zustand der Oberfläche während der Plasmadeposition. Die folgende Beschreibung von Oberflächenprozessen kann daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben und soll vor allem als Diskussionsgrundlage dienen. Hinsichtlich der Gliederung des Kapitels 3.2 sei noch darauf hingewiesen, daß chemische Effekte bereits bei der Behandlung der Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht sowie der Adsorption thermischer Teilchen angesprochen werden. Der dritte Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich hauptsächlich mit bekannten chemischen Elementarreaktionen, die bei der Deposition von C:H-Schichten eine Rolle spielen können.

3.2.1 Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht

In der Literatur zu Beschichtungsentladungen ist die Betrachtung der Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der wachsenden Schicht nahezu ausschließlich auf die Ion-Festkörper-Wechselwirkung beschränkt. Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wurde bereits die Bedeutung schneller Umladungsneutralteilchen im Fall von Entladungen mit stoßbestimmter unipolarer Ionenrandschicht hervorgehoben. Die Wirkung energiereicher Teilchen an der Oberfläche und im oberflächennahen Volumenmaterial einer Schicht ist für Ionen und Neutralteilchen ähnlicher Energie vergleichbar. Daher sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß schnelle Neutralteilchen im folgenden immer implizit mit einbezogen werden müssen, auch wenn die Beschreibung explizit hauptsächlich auf die Ion-Festkörper-Wechselwirkung beschränkt bleibt.

Mit dem Begriff „energiereiche Teilchen“ sind hier Ionen und Neutrale (speziell Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff) gemeint, die mit Energien zwischen etwa 10 eV und einigen 100 eV auf Festkörperoberflächen auftreffen. Bei hinreichend hohen kinetischen Energien kann für mehratomige Projektile davon ausgegangen werden, daß eine vollständige Dissoziation beim Eindringen in den Festkörper auftritt. Die Fragmente werden dabei mit nahezu identischen Geschwindigkeiten erzeugt, so daß die Anfangsenergie E_f eines Fragments der Masse m_f durch die Projektilenergie E_i und -masse m_i festgelegt ist: $E_f = (m_f/m_i) E_i$. Für Einfallsenergien unterhalb von etwa 10 eV nimmt nicht nur die Wahrscheinlichkeit für Bindungsbrüche in den Projektilen ab. Auch die Wahrscheinlichkeit für Auswirkungen auf den Festkörper wie die Verlagerung von Festkörperatomen oder die Erzeugung freier Bindungsplätze an der Oberfläche ist gering. Die Wirkung der Projektile wird vergleichbar mit der thermischer Partikel.

Verglichen mit den Kenntnissen über chemische Oberflächenreaktionen ist das grundlegende Verständnis elementarer physikalischer Ion-Festkörper-Wechselwirkungsprozesse relativ weit fortgeschritten. Dies zeigt sich auch bei der Behandlung von Stoßeffekten im Festkörper mit Computersimulationen, die heutzutage weitgehend zuverlässige quantitative Voraussagen für den Fall ermöglichen, daß die betrachteten Prozesse hauptsächlich physikalischer Natur sind. Für Einfallsenergien größer als etwa 10 eV erwiesen sich dabei Monte-Carlo-Rechnungen auf der Basis der Zweierstoß-Näherung (BCA: Binary Collision Approximation) [Möller 89, Eckstein 91] als adäquates Instrument [Möller 91a, 91b, 93a, 93c]. Abb. 3.2 zeigt Ergebnisse derartiger Rechnungen für die Implantation von CH_3^+ -Ionen in eine a-C:H-Schicht mit einem H/C-Verhältnis von 40 %. Die Verteilung der projizierten Reichweiten zeigt, daß die mittlere Eindringtiefe der Projektilfragmente auch bei der für Beschichtungsentladungen relativ hohen Ionenenergie von 500 eV nur wenigen Atomlagen der a-C:H-Schicht entspricht. Dennoch ist zu beachten, daß die Wirkung energiereicher Teilchen nicht nur auf die eigentliche „Wachstumsschicht“ direkt an der Oberfläche beschränkt ist, sondern auch noch die Zusammensetzung und die Strukturformation in tieferen Schichten beeinflußt. Eine permanente Verlagerung von Targetatomen ist die Folge eines ausreichend hohen Energieübertrags bei einem elastischen Stoß zwischen bewegten Atomen (Projektilfragmente oder bewegte Atome in einer Stoßkaskade) und Festkörperatomen. Die Schwellenenergien für permanente Verlagerungen in C:H-Schichten werden typischerweise mit 25 eV für Kohlenstoffatome (mittlere Verlagerungsschwelle für Graphit [Kelly 81]) und mit 2,5-3 eV für Wasserstoffatome (Bindungsenergie von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen) angesetzt. Strahlenschäden dieser Art werden durch die Anzahl von Frenkel-Paaren (Paare permanent ver-

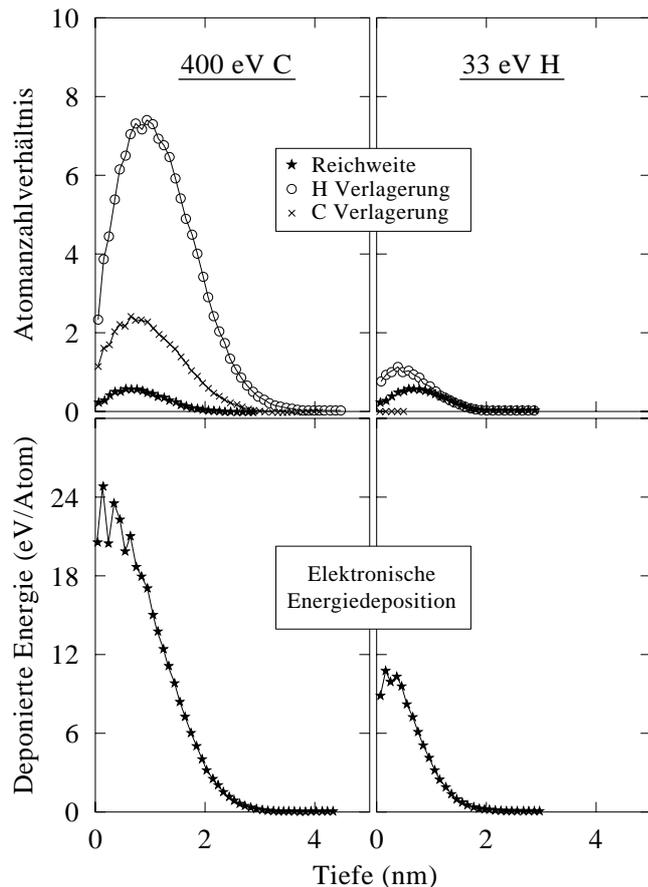


Abb. 3.2: Tiefenverteilungen von projizierten Reichweiten, Frenkel-Paaren und elektronischer Energiedeposition für Fragmente von 500 eV CH_3^+ -Ionen, die mit einer Fluenz von jeweils 10^{16} cm^{-2} auf eine harte a-C:H-Schicht typischer Zusammensetzung ($\text{CH}_{0,4}$) auftreffen. Die Verteilungen wurden mit einer BCA-Computersimulation berechnet („TRIDYN“ [Möller 84, Möller 88a] im statischen Modus) (nach [Möller 91b]).

lagerter Atome und gebildeter Fehlstellen) pro einfallendem Projektil quantifiziert. Abb. 3.2 ist zu entnehmen, daß die Strahlenschäden hauptsächlich auf die stoßenden schwereren Kohlenstoffatome und nicht auf Wasserstoffatome zurückzuführen sind. Die Menge deponierter Energie pro Projektil ist für die elastischen Stöße („nukleare“ Energiedeposition) deutlich höher als für die ebenfalls dargestellte inelastische (elektronische) Energiedeposition [Möller 91b]. Detaillierte Vorstellungen zu möglichen zusätzlichen Strahlenschäden aufgrund der elektronischen Energiedeposition liegen jedoch nicht vor. Die physikalischen Stoßeffekte für CH_4^+ -Projektile unterscheiden sich nur unwesentlich von denen für CH_3^+ -Ionen. Wasserstoffmolekülonen mit einer Einfallenergie von 500 eV besitzen dagegen wesentlich größere Reichweiten als die CH_3^+ -Fragmente und die Wasserstofffragmente verursachen in diesem Fall ebenfalls signifikante Strahlenschäden.

Für die Depositionsmodellierung der vorliegenden Arbeit wurden die integralen Ausbeuten verwendet, die in Abb. 3.3 dargestellt sind. Neben den Verlagerungsausbeuten zeigt die Abbildung noch Reflexions- und Zerstäubungsausbeuten. Pro einfallendem CH_3^+ -Ion (also drei Wasserstoffatome) werden maximal etwa 0,75 Wasserstoffatome reflektiert, d.h. sie werden durch ein oder mehrere elastische Stöße rückgestreut und kommen nicht innerhalb des Festkörpers zur Ruhe. Die Reflexionsausbeute für Kohlenstoffatome ist vernachlässigbar klein, da eine Rückstreuung an Atomen gleicher oder geringerer Masse als die des Projektils sehr unwahrscheinlich ist. Die Berechnung der Zerstäubungsausbeuten (Anzahl freigesetzter Oberflächenatome pro einfallendem Projektil) hängt von der Wahl des Wertes für die Oberflächenbindungsenergie der Festkörperatome ab. Bei den hier gezeigten Computersimulationen wurde ein Wert von 4,5 eV für Kohlenstoff, der aus Vergleichen von Messungen und Simulationsergebnissen für eine Reihe

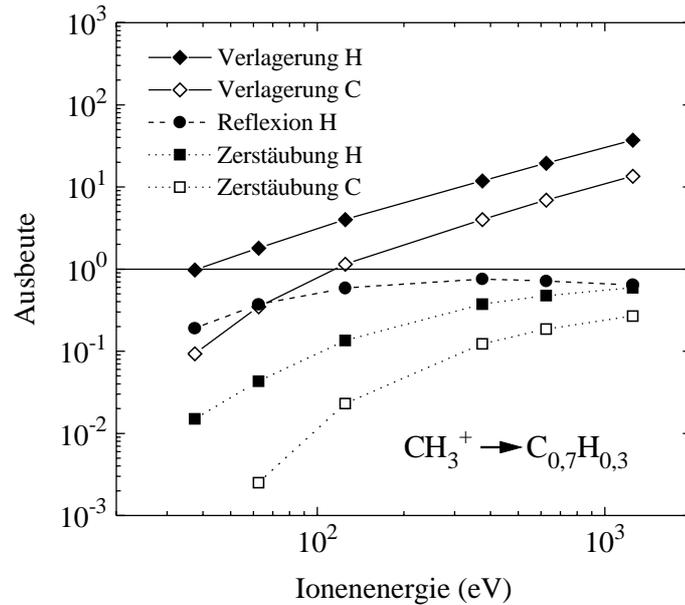


Abb. 3.3: Integrale Ausbeuten für verschiedene Stoßeffekte in einer harten a-C:H-Schicht als Funktion der Energie auftreffender CH_3^+ -Ionen. Die Daten für die Verlagerung, Reflexion und Zerstäubung der H- bzw. C-Atome in der Schicht wurden mit BCA-Computersimulationen (vgl. Abb. 3.2) berechnet und sind auf jeweils 1 einfallendes Molekülion normiert. (nach [Möller 93c])

von Projektilen (H, D, ^4He) auf Graphit bestimmt wurde [Eckstein 87], auch für Wasserstoff angenommen. Die Ausbeute für die physikalische Zerstäubung von Kohlenstoff beträgt maximal etwa 0,3 für die größten betrachteten Ionenenergien, die für die Wasserstoffzerstäubung weniger als 0,2. Insgesamt sind die Reflexion und die physikalische Zerstäubung also ohne signifikante Bedeutung für die Zusammensetzung der wachsenden Kohlenstoffschicht. Die Kohlenstoffwachstumsrate wird in geringem Maße durch die Kohlenstoffselbstzerstäubung beeinflusst. Für ungeladene Projektile sind die Zerstäubungs- und Reflexionsausbeuten im Vergleich zu denen für Ionen sogar noch weiter reduziert.

Eine erhebliche Rolle für den Schichtaufbau, die Schichtzusammensetzung und -struktur spielt dagegen die Verlagerung von Festkörperatomen. Die totalen Ausbeuten liegen hier im Bereich zwischen etwa 0,1 und 30 pro auftreffendem Molekülion für Ionenenergien von einigen 10 eV bis 1 keV. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Modellierung über gemessene Ionenenergieverteilungen gemittelte Ausbeuten berechnet. Für die Verlagerung von Wasserstoff ergaben sich dabei Werte zwischen etwa 7 und 10 pro einfallendem Molekülion (CH_n^+). Die Anzahl schneller Umladungsneutraler, die hierbei auf das Substrat treffen, ist mindestens doppelt so groß wie die der Molekülionen. Die mittlere Energie der schnellen neutralen Kohlenwasserstoffe beträgt ungefähr die Hälfte der mittleren Ionenenergie (Kap. 2 und 5), so daß die resultierenden mittleren H-Verlagerungsausbeuten pro einfallendem Umladungsneutralteilchen entsprechend um etwa einen Faktor 2 gegenüber den Ausbeuten für Molekülionen reduziert sind.

Die Freisetzung von Wasserstoff aus a-C:H-Schichten durch die Ionenbestrahlung ist ein bekannter Vorgang [Dresselhaus 92, Haasz 94]. Ein Beitrag der elektronischen Energiedeposition ist hierbei zu erwarten, aber letztlich noch ungeklärt. Bei Temperaturen unterhalb von

etwa 700 K wird nahezu ausschließlich molekularer Wasserstoff an der Oberfläche frei [Wild 87, Haasz 94]. Der Transport des Wasserstoffs im Festkörper kann in atomarer oder molekularer Form erfolgen und durch den Wiedereinfang atomaren Wasserstoffs an freien Bindungsplätzen beeinflusst werden [Möller 87, Möller 88b, Chiu 92, Haasz 94]. Jedoch wird für die plasma-gestützte Abscheidung von a-C:H-Schichten üblicherweise wegen der geringen Reichweite der Plasmateilchen in der Schicht angenommen, daß der gesamte verlagerte Wasserstoff die Schicht verläßt.

Die Bedeutung der Verlagerung von Atomen durch die Ioneneinwirkung für das Schichtwachstum und die Schichtzusammensetzung ist also offensichtlich. Die dominierende Rolle der Höhe der Ionenenergie für die Schichtzusammensetzung und -struktur wurde generell bei einer Vielzahl von Experimenten bestätigt (siehe Kap. 1). Über die grundlegenden mikroskopischen Prozesse, die den Schichtaufbau beeinflussen, können jedoch mit dem heutigen Kenntnisstand größtenteils nur Mutmaßungen angestellt werden. Dies gilt insbesondere für die Ausbildung bestimmter Schichtstrukturen (siehe beispielsweise [Reinke 93]). Ein Prozeß, der zur Erklärung des Verhältnisses von sp^2 - zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Abhängigkeit von der Ionenenergie vorgeschlagen wurde, ist die vorzugsweise Verlagerung des graphitartigen, sp^2 -gebundenen Kohlenstoffs relativ zur Verlagerung des diamantartigen sp^3 -Kohlenstoffs. Rechnungen von Möller, obwohl auf vereinfachenden Annahmen über die Teilchenflüsse auf die wachsende Schicht basierend, zeigen jedoch, daß die beobachtete Zunahme des sp^2/sp^3 -Verhältnisses zu höheren Ionenenergien hin durch diesen Prozeß allein nicht zu erklären ist [Möller 91a]. Einfluß auf die Schichtstruktur sollte außerdem die lokale Energiedeposition, verbunden mit einer lokalen Dichteerhöhung, durch die Implantation von Ionen in oberflächennahe Schichtregionen besitzen. In der Literatur wird in diesem Zusammenhang üblicherweise von „thermal spikes“ gesprochen (z.B. [Robertson 93] und Zitate hierin).

Bei der experimentellen Untersuchung fusionsrelevanter Fragestellungen der Plasma-Wand-Wechselwirkung wurde für die Bestrahlung von Graphit mit Wasserstoffionen ein zur physikalischen Erosion zusätzlicher Beitrag durch chemische Effekte beobachtet („chemische Erosion“ oder z.T. auch „chemische Zerstäubung“ genannt) [Vietzke 89, Roth 91]. Da die Bestrahlung von Graphit mit einer teilweisen Hydrierung verbunden ist, können die Resultate zur chemischen Erosion auf Prozesse bei a-C:H-Schichten übertragen werden. Es gibt darüber hinaus aber auch Untersuchungen zur chemischen Erosion durch energiereiche Wasserstoffionen direkt an typischen harten a-C:H-Schichten [Vietzke 87]. Die für Graphit gemessenen totalen Zerstäubungsausbeuten haben jedoch für Targets mit Raumtemperatur Werte unterhalb von etwa 0,01 für H^+ - und etwa 0,06 für D^+ -Ionen [Roth 87, Roth 91, Eckstein 93]. Für Energien unterhalb von etwa 100 eV ist die Zerstäubung hauptsächlich auf chemische Effekte zurückzuführen [Eckstein 93]. Eine signifikante chemische Zerstäubung wird aber erst bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Die maximale totale Ausbeute wurde für eine Ionenenergie im Bereich um 500 eV bei einer Temperatur von etwa 800 K gemessen, bleibt jedoch auch dann bei einem Wert kleiner als 0,2.

Signifikante chemische Effekte auch bei Raumtemperatur zeigen sich dagegen bei neueren Experimenten zur Abscheidung von a-C:H-Schichten mit monoenergetischen CH_3^+ -Ionenstrahlen (Abb. 3.4). Die Größe der Ionenflüsse auf das Substrat und die Art der abgeschiedenen Schichten bei diesen Experimenten erlauben eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Bei bisherigen Depositionsmodellierungen für Methanentladungen

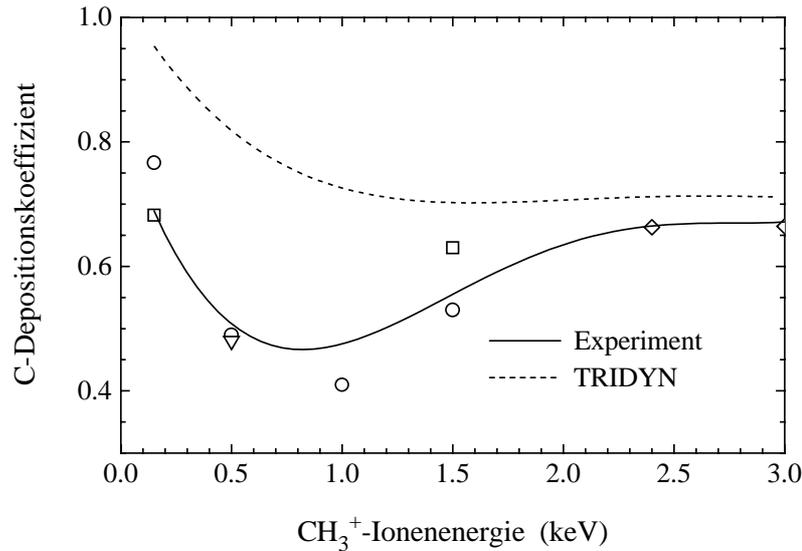


Abb. 3.4: Kohlenstoff-Depositionskoeffizient als Funktion der Ionenenergie für einen monoenergetischen CH_3^+ -Ionenstrahl. Die experimentellen Daten wurden mit verschiedenen Substraten (Silizium und Graphit) und Meßmethoden (Ionenstreuanalyse, Auger-Elektronen-Spektroskopie, Targetmassenwägung) ermittelt und sind dementsprechend mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet. Die CH_3^+ -Fluenz lag bei allen Experimenten im Bereich von 10^{18} cm^{-2} (entspricht einer deponierten Schicht mit einer Dicke in der Größenordnung von 100 nm), so daß ein Einfluß der unterschiedlichen Substratmaterialien auf den Depositionskoeffizient vernachlässigbar ist und die Streuung der Meßpunkte im wesentlichen ein Maß für die Unsicherheit der einzelnen Meßmethoden ist. Die TRIDYN-Rechnungen (vgl. Abb. 3.2) wurden hier für ein Si-Substrat im dynamischen Modus (zur Berücksichtigung von Konzentrationsänderungen während der Ionenbestrahlung) durchgeführt. (nach [Wang 94])

wurde immer angenommen, daß die Kohlenstoffatome von auf die wachsende Schicht auftreffenden Kohlenwasserstoffionen vollständig in die Schicht eingebaut werden [Möller 93a]. Aus Abb. 3.4 wird jedoch ersichtlich, daß der Kohlenstoff-Depositionskoeffizient, d.h. das Verhältnis der Anzahl eingebauter zu einfallenden Kohlenstoffatomen (hier in Form von CH_3^+), abhängig von der Ionenenergie bis auf etwa 50 % reduziert sein kann. Das Ergebnis der BCA-Computersimulation (TRIDYN) zeigt den Beitrag physikalischer Stoßeffekte (vgl. auch Abb. 3.3). Die Wasserstoffatomfragmente, die bei der Dissoziation von CH_3^+ -Ionen mit einer Energie von 1,5 eV entstehen, erhalten Partialenergien von 100 eV. Wie zuvor ausgeführt wurde, wird chemische Erosion durch H^+ -Ionen bei Raumtemperatur gerade für Energien unterhalb von etwa 100 eV beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die energiereichen Wasserstoffatomfragmente bei der ionenstrahl-gestützten a-C:H-Deposition von besonderer Bedeutung für die Größe des C-Depositionskoeffizienten sind. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Ergebnisse vorläufiger Messungen des Depositionskoeffizienten für die Bestrahlung mit CH_4^+ -Ionen unterstützt. Der Kohlenstoff-Depositionskoeffizient ist in diesem Fall nochmals stark reduziert. Die chemische Erosion scheidet hierbei zu einer vernachlässigbaren Nettodeposition zu führen. Die Schlußfolgerung, daß der Depositionskoeffizient mit steigendem H/C-Verhältnis der auftreffenden Kohlenwasserstoffionen abnimmt, ist naheliegend.

3.2.2 Adsorption neutraler Spezies

Abhängig von der Art der Bindung von Molekülen oder Atomen an Oberflächen unterscheidet man prinzipiell zwischen der Physisorption [Ross 64] und der Chemisorption [Hayward 64]. (Grundlagen der Adsorption sind kurz zusammengefaßt in: [Atkins 86].) Im Fall der Physisorption wird die Bindung über eine van der Waals-Wechselwirkung vermittelt, d.h. daß die Bindungsstärke durch die Größe des elektrischen Dipolmoments, welches das Adsorbat im adsorbierten Zustand besitzt, und durch die Polarisierbarkeit der Oberflächenatome des Festkörpers bestimmt wird. Im Fall der Chemisorption wird das Adsorbat chemisch (i.a. kovalent) gebunden, so daß der eigenständige Charakter der freien Adsorbatteilchen verloren geht. Ein größtenteils ausreichendes Kriterium zur Differenzierung zwischen den beiden Adsorptionsmechanismen liefert die Betrachtung typischer Bindungsenergien für die beiden verschiedenen Adsorptionsmechanismen. Diese liegen im Bereich einiger 1/10 eV bei der Physisorption, dagegen im Bereich einiger eV bei der Chemisorption.

Eine der Größen, die einen bestimmten Adsorptionsprozeß charakterisiert, ist der Haftkoeffizient s_o (Haftwahrscheinlichkeit, im Engl.: sticking coefficient). Im Rahmen der Oberflächenphysik wird der Haftkoeffizient definiert als Verhältnis der Adsorptionsrate auf einer Oberfläche und der Kollisionsrate der Adsorbatteilchen mit der Oberfläche. Die Größe s_o entspricht somit der Wahrscheinlichkeit, mit der ein auftreffendes Teilchen seine kinetische Energie auf der Oberfläche an das Festkörpergitter abgeben und an einem Bindungsplatz eingefangen werden kann. Im Bereich der Plasmatechnologie wird der Begriff des Haftkoeffizienten i.a. in abweichender Weise verwendet und wird dann als Verhältnis des deponierten zum insgesamt einfallenden Teilchenfluß verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in diesem Sinnzusammenhang der Begriff „effektiver Haftkoeffizient“ benutzt. Der Haftkoeffizient s_o hängt von der Anzahl freier Adsorptionsplätze auf einer Oberfläche ab und nimmt daher mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Der Bedeckungsgrad θ gibt dabei die Anzahl besetzter zur Anzahl möglicher Adsorptionsplätze an. Ein einfaches Modell erhält man mit der Annahme, daß der Haftkoeffizient s_o proportional zum Bruchteil unbelegter Adsorptionsplätze $(1 - \theta)$ ist. Die Oberflächenbedeckung selbst ist im stationären Fall durch das Gleichgewicht von Adsorption und Desorption festgelegt, die entsprechenden Raten R_{ads} und R_{des} sind dann gleich groß. Adsorbierte Teilchen können dabei thermisch und aufgrund der Wechselwirkung mit auf die Oberfläche treffenden Teilchen oder Photonen desorbieren. Die mittlere Verweilzeit (Halbwertszeit) für die thermische Desorption τ_{des} eines adsorbierten Teilchens ist umgekehrt proportional zur Desorptionsrate R_{des} und kann in erster Näherung in Form einer Arrhenius-Gleichung beschrieben werden („Frenkel-Gleichung“):

$$\tau_{des} = \tau_o \exp\left(\frac{E_{des}}{kT_s}\right) \quad . \quad (3.6)$$

Der Vorfaktor τ_o ist eine charakteristische Zeit in der Größe einer Schwingungsperiode für die Teilchen-Oberflächen-Bindung. Im Fall der relativ schwachen Physisorptionsbindung ist τ_o von der Größenordnung 10^{-12} s. Die Desorptionsenergie (Aktivierungsenergie) E_{des} hat eine Größe vergleichbar mit der der Adsorptionswärme bzw. Bindungsenergie. T_s schließlich ist die Substrattemperatur. Die Größe effektiver Haftkoeffizienten für thermische Neutralteilchen aus Beschichtungsentladungen wird zusätzlich durch Synergismen zwischen der Neutralteilchenadsorption und Oberflächenprozessen mit energiereichen Ionen und Umladungsneutralteilchen beeinflusst.

Effektive Haftkoeffizienten hängen daher zusätzlich vom Fluß energiereicher Teilchen und von den Wirkungsquerschnitten für Oberflächenprozesse mit diesen Teilchen, d.h. beispielsweise auch von den entsprechenden Teilchenenergieverteilungen, ab (siehe auch [Möller 93a]).

Die Aktivierungsenergie für eine Bewegung adsorbierter Teilchen auf einer Oberfläche beträgt im allgemeinen nur etwa 10 - 20 % der Adsorbat-Oberflächen-Bindungsenergie. Die Beweglichkeit adsorbierter Teilchen auf Oberflächen ist dementsprechend relativ groß. Dies kann die Größe effektiver Haftkoeffizienten beeinflussen, da ein einfallendes thermisches Neutralteilchen nicht notwendigerweise direkt einen freien Bindungsplatz treffen muß, um endgültig an den Festkörper gebunden zu werden. Statt dessen ist auch ein späterer Einbau nach einer Bewegung auf der Oberfläche denkbar, falls die charakteristischen Zeiten für die Oberflächendiffusion kleiner als die Verweilzeiten im adsorbierten Zustand sind.

Untersuchungen zu elementaren Adsorptionsmechanismen speziell von Kohlenwasserstoffen auf a-C:H-Schichten und erst recht auf der Oberfläche von a-C:H-Schichten während des Depositionsprozesses wurden bisher nach Kenntnis des Autors nicht durchgeführt. Für die Adsorption von Kohlenwasserstoffradikalen gilt dies generell auch im Fall von Oberflächen anderer Materialien. Eingeschränkte Rückschlüsse auf diese Adsorptionssysteme sind jedoch anhand von Daten zur Adsorption von Methanmolekülen auf Metalloberflächen (Rh, W und Pt) [Arumainayagam 89] und Graphit [Ross 64] möglich. Experimente bei Oberflächentemperaturen um 100 K lassen auf einen Haftkoeffizienten $s_o \approx 1$ von Methan auf Metallen schließen. Die Desorptionsenergien liegen im Fall der Metalloberflächen im Bereich zwischen 0,26 eV und 0,36 eV. Für die Adsorption auf Graphit wurde eine Bindungsstärke von etwa 0,11 eV gemessen. Bei Raumtemperatur ist die thermische Desorption somit sehr schnell. Beispielsweise liegt die mittlere Verweilzeit für Methanmoleküle auf einer Platinoberfläche bei Raumtemperatur im Bereich um etwa 0,1 μ s. Die schwache Physisorption von Methan ist dabei auf die Symmetrie der Methanmoleküle und die daraus folgende geringe Polarisierbarkeit zurückzuführen. Für Radikale sind dagegen größere Dipolmomente im adsorbierten Zustand zu erwarten als für Methanmoleküle. C₂H₅-Radikale haben bereits im freien Zustand ein statisches Dipolmoment. CH₃ ist als freies Radikal planar oder nahezu planar [Herzberg 61, Hehre 86], sollte aber aufgrund des ungepaarten Elektrons leicht polarisierbar sein. Die Annahme von Haftfaktoren s_o nahe bei Eins für Radikale wie für Methanmoleküle sollte im Fall metallischer Substrate gerechtfertigt sein. Ein offenes Problem ist jedoch die Übertragung von Vorstellungen, die für Metalloberflächen gewonnen wurden, auf die Adsorption auf Oberflächen von Isolatoren wie z.B. a-C:H-Schichten. Die Physisorption auf einem metallischen Adsorbens wird in der beobachteten Form erst durch die Polarisierbarkeit aufgrund der delokalisierten Elektronen im Metall ermöglicht. Es ist daher zu erwarten, daß die Bindungsstärken für die Adsorption auf Isolatoren gegenüber der auf Metallen reduziert ist. Außerdem werden Grundlagenuntersuchungen zur Adsorption möglichst an definierten sauberen Einkristalloberflächen durchgeführt. Rückschlüsse von derartigen Untersuchungen auf die Adsorption an defektreichen Oberflächen, wie sie während eines Depositionsprozesses vorliegen, sind ebenfalls fragwürdig.

Im Fall chemisorbierter Teilchen wird die thermische Desorption ebenfalls durch Gleichung (3.6) beschrieben. Aufgrund der wesentlich höheren Aktivierungsenergien im Vergleich zur Physisorption ist die thermische Desorption in diesem Fall jedoch bei Temperaturen, die bei Plasmabeschichtungen eine Rolle spielen, vernachlässigbar. Adsorbateilchen, die für eine Che-

chemisorption in Frage kommen, sind wiederum Kohlenwasserstoffradikale, aber auch atomarer Wasserstoff, der zur Absättigung freier Bindungen an der Oberfläche beiträgt. Die Chemisorption thermischer Methanmoleküle ist dagegen wegen der in diesem Fall aufzubringenden Aktivierungsenergie für Bindungsbrüche im Adsorbat ohne Bedeutung. Erste Einsichten in elementare Mechanismen der Chemisorption von Kohlenwasserstoffen lieferten molekuldynamische Rechnungen für Diamantoberflächen. Mit Hilfe solcher Rechnungen können energetisch günstige Adsorbat-Substrat-Konfigurationen oder Abhängigkeiten der Adsorbatgeometrien von der Dichte freier Bindungen an einer Oberfläche studiert werden [*Frauenheim 92, Latham 93, Alfonso 94*]. Sie erlauben darüber hinaus aber auch quantitative Aussagen über Haftwahrscheinlichkeiten [*Alfonso 93*] und Adsorbat-Substrat-Bindungsenergien [*Larsson 93, Latham 93, Alfonso 94*]. Aus den Rechnungen von *Alfonso* und *Ulloa* folgt, daß CH_3 -Radikale mit Einfallsenergien unterhalb von etwa 10 eV auf einer mit Wasserstoff abgesättigten (100) Diamantoberfläche nicht chemisorbieren. Dies weist darauf hin, daß zur CH_3 -Chemisorption Adsorptionsplätze auf der Oberfläche mit radikalischem Charakter notwendig sind. Es ist anzunehmen, daß auch die Chemisorption von Methylradikalen auf einer wachsenden a-C:H-Schicht von der Anzahl freier Bindungsplätze („dangling bonds“) abhängt. Freie Bindungsplätze können hierbei durch die Wechselwirkung schneller Ionen und Neutralteilchen mit dem Festkörper und unter Umständen auch durch die Einwirkung atomaren Wasserstoffs (s.u.) entstehen. Für die Chemisorption von CH_3 auf Diamant zeigt sich außerdem, daß für CH_3 -Energien unterhalb von 10 eV die Haftwahrscheinlichkeit monoton mit sinkender Einfallsenergie abnimmt. Für die Chemisorption von Methylradikalen auf verschiedenen Diamantoberflächen werden Bindungsenergien im Bereich zwischen 2,5 eV und 4,2 eV angegeben. Wie zu erwarten ist, sind die Bindungsenergien für CH_2 - oder CH -Radikale etwas höher als die für CH_3 -Radikale. C_2H_2 - oder C_2H_4 -Moleküle besitzen nur im Fall einer Zweifachbindung zum Substrat Bindungsenergien in vergleichbarer Größe wie Methylradikale. Zur stabilen Adsorption dieser Moleküle sind jedoch mindestens zwei benachbarte radikalische Bindungsstellen notwendig. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit wird daher i.a. niedriger sein als für einfache Kohlenwasserstoffradikale. Entsprechende Tendenzen können auch für die Chemisorption auf a-C:H-Schichten angenommen werden.

3.2.3 Chemie an der Oberfläche

Auf die Chemisorption und auf chemische Effekte bei der Ion-Festkörper-Wechselwirkung wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten eingegangen. Ein weiterer chemischer Prozeß ist die Erosion durch thermischen atomaren Wasserstoff. Die chemische Erosion harter a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff unterscheidet sich u.a. in den Haupterosionsprodukten von der durch energiereiche Wasserstoffionen (CH_3 bzw. CH_4) [*Vietzke 87, Vietzke 91*]. Die totale H^0 -Erosionsausbeute wächst von etwa 0,01 Kohlenstoffatomen pro atomarem Wasserstoffatom bei einer Substrattemperatur von 300 K auf einen Wert um 0,2 bei 800 K an. Sie übersteigt somit die Ausbeuten für Graphit und Diamant um zwei bzw. drei Größenordnungen [*Vietzke 91*]. Aber auch die Anwendung dieser Daten auf die Modellierung der plasmagestützten a-C:H-Deposition muß in Frage gestellt werden, da in diesem Fall simultan Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff sowohl thermisch als auch energetisch auf die wachsende Schicht einwirken.

Experimentelle Daten zu elementaren chemischen Reaktionsmechanismen an der Oberfläche

von Kohlenwasserstoffschichten fehlten bis vor kurzem vollständig. Beschränkt zuverlässige Aussagen sind auf der Basis von Oberflächenreaktionen möglich, die anhand vergleichbarer Gasphasenreaktionen postuliert wurden. Diese Vorgehensweise wurde von *Frenklach* und *Wang* zur Modellierung der gasphasenaktivierten Diamantabscheidung verfolgt [*Frenklach 91*]. Eine bereits angesprochene, ungeklärte Frage, die sich auch aus den Meßergebnissen der vorliegenden Arbeit ergibt, ist der Beitrag von Oberflächenreaktionen zur Polymerisation in einer Entladung. Beispielsweise wäre eine katalytische Wirkung von Oberflächen auf die Reaktion von Methylradikalen zu Äthan (Reaktion [3.4] auf Seite 33) denkbar („Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus“). Eine katalytische Wirkung würde in diesem Fall von den Physisorptionswahrscheinlichkeiten und -verweilzeiten von Methylradikalen auf den Oberflächen des Entladungsgefäßes abhängen.

Elementare Reaktionsschritte und die dazugehörigen Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten für die chemische Erosion harter a-C:H-Schichten durch thermischen atomaren Wasserstoff wurden erstmalig in den Arbeiten von *Küppers* und Mitarbeitern angegeben [*Schenk 92*, *Biener 93a*, *Biener 93b*, *Biener 94*, *Horn 94*, *Lutterloh 94*]. Die zugrundeliegenden AES- (Auger Electron Spectroscopy), HREELS- (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) und TDS-Untersuchungen (Thermal Desorption Spectroscopy) wurden an ionenstrahldeponierten a-C:H-Schichten mit einer Dicke von einigen Monolagen durchgeführt. Die Deposition mit Äthanionen einer Energie von 160 eV führte zu typischen harten Schichten mit einem H/C-Atomverhältnis von etwa 40 % und ungefähr gleich großen Anteilen von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Für die Erosion durch thermischen Wasserstoff wurden drei Reaktionsschritte identifiziert. Der einleitende Schritt ist die Umhybridisierung von sp^2 - in sp^3 -gebundene Kohlenstoffatome durch atomaren Wasserstoff. Da die Umhybridisierung temperaturunabhängig ist, kann ihr ein Wirkungsquerschnitt ($4,5 \text{ \AA}^2$) zugeordnet werden. Durch einen sehr viel kleineren Wirkungsquerschnitt von $0,05 \text{ \AA}^2$ ist der ratenbestimmende zweite Reaktionsschritt charakterisiert: die H^0 -induzierte Abspaltung von Wasserstoff (Dehydrierung), die mit der Umwandlung gesättigter sp^3 -Kohlenstoffatome in ungesättigte, radikalische sp^{3*} -Kohlenstoffzentren verbunden ist. Die Dehydrierung läuft dabei über einen „Eley-Rideal-Mechanismus“ ab, d.h. die einfallenden Wasserstoffatome reagieren an der Oberfläche, ohne zuvor zu adsorbieren. Der Wirkungsquerschnitt hat daher eine vergleichbar geringe Größe wie der einer entsprechenden Gasphasenreaktion. Es sei hier noch angemerkt, daß Dehydrierungsreaktionen direkt an der Oberfläche auch zur Erzeugung möglicher Bindungsplätze für die Chemisorption von Kohlenwasserstoffradikalen und damit zu einem Schichtaufbau führen können. Wegen des sehr geringen Wirkungsquerschnitts für die Wasserstoffabspaltung sind jedoch hinreichend große Wasserstoffflüsse notwendig, damit Dehydrierungsreaktionen mit thermischem Wasserstoff bei einem Plasmadepositionsprozeß überhaupt eine entscheidende Rolle spielen können. Der eigentliche Erosionsschritt schließlich, die Relaxierung aktivierter sp^{3*} -Zentren durch die Abspaltung einer benachbarten Methylgruppe und Bildung einer Doppelbindung, ist temperaturabhängig und setzt bei ungefähr 400 K ein. Für die Aktivierungsenergie der thermischen CH_3 -Desorption wurde ein Wert von etwa 1,61 eV bestimmt. Die Produktion molekularer Kohlenwasserstoffe wie CH_4 als Träger erodierten Kohlenstoffs verlangt die nahezu gleichzeitige Radikalabspaltung und Wasserstoffaddition an dieses Radikal. Im Fall der bei den angesprochenen Experimenten verwendeten Flüsse an atomarem Wasserstoff im Bereich von $10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ist die molekulare

Desorption daher unwahrscheinlich und wurde auch nicht beobachtet.

Ungesättigte, aktivierte sp^{3*} -Zentren können bei der plasmagestützten C:H-Deposition außerdem durch die Wechselwirkung energiereicher Teilchen (Verlagerung von Wasserstoffatomen) mit der wachsenden Schicht entstehen. Die Wirkung der ioneninduzierten Erosion erstreckt sich auf einen Bereich der wachsenden Schicht, die durch die projizierten Reichweiten der auftreffenden Ionen aus der Entladung bestimmt wird, d.h. typischerweise auf eine Schicht mit einer Dicke von einigen Monolagen. Die ioneninduzierte Aktivierung der sp^3 -Gruppen ersetzt hierbei die ersten beiden Reaktionsschritte, die zuvor bei der Behandlung der Erosion durch thermische Wasserstoffatome beschrieben wurden. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall sp^3 -Gruppen die Vorläufer des Erosionsprozesses sind und somit ihre Konzentration im oberflächennahen Bereich der wachsenden Schicht ein wesentlicher Faktor für die Erosionsrate ist. Dabei ist aber zu beachten, daß sich die Verhältnisse bei der a-C:H-Beschichtung wesentlich von denen bei den beschriebenen Experimenten zur Erosion mit thermischem Wasserstoff (Hydrierung einer zuvor abgeschiedenen a-C:H-Schicht) unterscheiden. Die hohen kinetischen Energien von Ionen und Umladungsneutralteilchen, die typisch für die Plasmadeposition harter a-C:H-Schichten sind, führen zu einer starken C-C-Vernetzung in der Schicht. Daher ist für die Erosion während der Deposition harter Schichten nicht die Dichte von sp^3 -Kohlenstoffatomen allein entscheidend, sondern auch die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung aktivierter Zentren in der direkten Nachbarschaft von Methylgruppen in der Schicht. In tieferliegenden Schichtbereichen sollten Konfigurationen dieser Art nicht sehr häufig vorkommen. Ein Bereich mit einer relativ hohen Konzentration an gebundenen Methylgruppen kann dagegen die erste Monolage der wachsenden Schicht sein (Chemisorption an aktivierten Oberflächenplätzen). Anhand der existierenden Grundlagendaten kann jedoch nicht ohne weiteres entschieden werden, inwieweit die effektive Haftwahrscheinlichkeit thermischer Radikale an der Oberfläche durch die beschriebenen Erosionsprozesse reduziert wird. Man denke in diesem Zusammenhang auch daran, daß durch die Einwirkung energiereicher Teilchen eine größere Anzahl atomarer Wasserstoffatome und strukturell sowie thermisch aktivierter Zentren praktisch gleichzeitig und lokal erzeugt werden. Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, daß Methylgruppen auch direkt durch schnelle Teilchen abgespalten werden können oder daß die Energiedeposition durch diese Teilchen die thermische CH_3 -Desorption an aktivierten sp^{3*} -Zentren beeinflusst. Nicht auszuschließen ist schließlich noch ein energetischer Einfluß einer inneren Anregung auftreffender Teilchen auf Oberflächenreaktionen. Zur endgültigen Klärung dieser Fragen, insbesondere auch derjenigen hinsichtlich synergistischer Effekte, bedarf es letztlich jedoch Experimente mit unabhängig voneinander einstellbaren Radikal- und Ionenstrahlen an definierten Oberflächen.

Speziell für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist hinsichtlich der Erosionsprozesse bei der a-C:H-Deposition festzuhalten, daß für niedrige Substrattemperaturen unterhalb von etwa 100 °C generell eine vernachlässigbare Erosion (Rückätzen deponierten Kohlenstoffs) durch thermischen Wasserstoff zu erwarten ist. Der entscheidende Beitrag zur Erosion wird durch die Wirkung schneller Teilchen induziert. Eine wesentliche Bedeutung der in diesem Unterkapitel beschriebenen Erosionsprozesse über die Bildung aktivierter sp^{3*} -Zentren ist wegen der starken Vernetzung der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Volumen der wachsenden Schicht nicht zu erwarten. Von einem Einfluß auf den effektiven Haftkoeffizienten für Kohlenwasserstoffradikale auf der Oberfläche der wachsenden Schicht ist dagegen auszugehen.

3.3 Depositionsmodellierung

Für die Modellierung der Oberflächenprozesse bei der Deposition von Kohlenstoffschichten aus Methanentladungen sind grundsätzlich zwei Depositionsmechanismen zu berücksichtigen. Dies ist zum einen der direkte Einbau energiereicher kohlenstofftragender Ionen und Neutralteilchen, zum anderen der Schichtaufbau über die Adsorption thermischer Kohlenwasserstoffradikale. Das Prozeßgas Methan selbst kann dabei wegen der vernachlässigbaren Adsorptionswahrscheinlichkeit als direkt depositionsrelevante Spezies ausgeschlossen werden. Anlaß zu einer kontroversen Diskussion sind vor allem die elementaren Oberflächenprozesse, die zum Einbau thermischer Radikale führen.

3.3.1 Depositionsmodellierung auf der Basis eines Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts für die Oberflächenbedeckung mit Radikalen

Eine der beiden in dieser Arbeit diskutierten Modellvorstellungen hierzu geht von einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht physisorbierter Kohlenwasserstoffradikale aus. Der eigentliche Schichtaufbau, d.h. die Überführung von Radikalen aus dem physisorbierten in den chemisorbierten Zustand, wird durch die Wechselwirkung energiereicher Teilchen (i.a. werden nur Ionen berücksichtigt) direkt mit den physisorbierten Radikalen oder durch die Erzeugung freier aktivierter Bindungsplätze auf der unbelegten Oberfläche induziert („ioneninduzierter Einbau von Radikalen“). Hierauf beruht das sogenannte „Adsorbed Layer Model“, das im Zusammenhang mit der plasmagestützten Deposition dünner Schichten ursprünglich vor allem zur Beschreibung der Abhängigkeit der Schichtwachstumsrate von der Substrattemperatur vorgeschlagen wurde [Catherine 86, Deutsch 88, Kersten 90]. In späteren Arbeiten konnten experimentelle Ergebnisse auch quantitativ durch gekoppelte Plasma- und Oberflächenmodelle, die auf dem Grundgedanken einer physisorbierten Radikalschicht aufbauten, erklärt werden [v.Keudell 93, Jacob 93b, v.Keudell 94a]. Die Flüsse depositionsrelevanter Teilchen auf das Substrat wurden in diesen Arbeiten selbstkonsistent aus den Modellrechnungen bestimmt, jedoch nicht gemessen. Ein Beispiel für eine typische gemessene Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate ist in Abb. 3.5 dargestellt. Im Rahmen des „Adsorbed Layer Model“ ist die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate primär eine Folge der Beschreibung der Verweilzeit physisorbierter Radikale durch die Frenkel-Gleichung (3.6). Eine Erhöhung der Substrattemperatur reduziert dann den Bedeckungsgrad mit physisorbierten Radikalen und somit den Beitrag des ioneninduzierten Einbaus zur Depositionsrate (vgl. Abb. 3.5). Ein sekundärer Effekt der reduzierten Bedeckung mit Radikalen bei höheren Temperaturen ist im Fall des gezeigten Beispiels ein verstärktes Rückätzen chemisch gebundenen Kohlenstoffs an der unbedeckten Oberfläche. Die wesentlichen Modellparameter: die Desorptionsenergie für physisorbierte Radikale und Wirkungsquerschnitte für Oberflächenreaktionen, sind zunächst unbekannt. Von Keudell ermittelte diese Größen aus der Anpassung des Verlaufs berechneter Depositionsraten als Funktion der Substrattemperatur an die Meßkurve (Abb. 3.5). Unter anderem bestimmte er auf diese Weise eine mittlere CH_3 -Desorptionsenergie von $(0,65 \pm 0,01)$ eV für die in der Abbildung dargestellte Deposition einer weichen polymerartigen C:H-Schicht. Bei den Experimenten zur vorliegenden Arbeit wurde keine Temperaturvariation durchgeführt. Für die Rechnungen dieser Arbeit wurde daher die durch von Keudell ermittelte CH_3 -Desorptionsenergie übernommen.

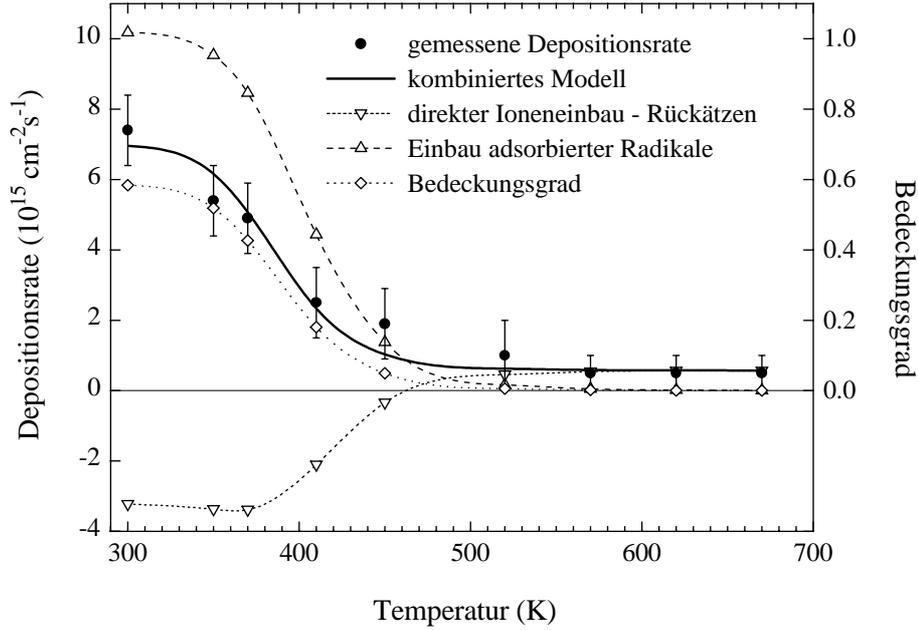


Abb. 3.5: Kohlenstoff-Depositionsrates für eine ECR-Entladung als Funktion der Substrattemperatur. Die Entladung wurde mit Methan bei einem Druck von 1,6 Pa und einem Gasdurchfluß von 14 sccm in einem Mikrowellen-Rechteckhohlleiter betrieben. Die absorbierte Mikrowellen-Leistung betrug 40 W bei einem Plasmavolumen von etwa 1000 cm². Das Substrat war dabei nicht elektrisch vorgespannt, so daß bei Raumtemperatur typische polymerartige Schichten mit einem H/C-Verhältnis im Bereich um 1,2 abgeschieden wurden. Die Ergebnisse eines kombinierten Plasma- und Oberflächen-Depositionsmodells wurden an die experimentellen Daten angepaßt. Die einzelnen Beiträge zur Deposition, d.h. einerseits der ioneninduzierte Einbau adsorbierter Radikale und andererseits der direkte Ioneneinbau, korrigiert um den Betrag durch Rückätzen mit atomarem Wasserstoff, sind getrennt eingezeichnet. Der Beitrag durch den direkten Ioneneinbau allein ist über den gezeigten Temperaturbereich nahezu konstant (etwa $3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Schließlich ist noch der Bedeckungsgrad für Radikale auf der Oberfläche angegeben. (nach [v.Keudell 92, v.Keudell 94a])

Eine Mindestanforderung an ein Modell zu den Oberflächenprozessen bei einem Depositionsprozeß ist eine konsistente Teilchenbilanzierung. Die Prozesse, die hier bei der Beschreibung der Oberflächenprozesse prinzipiell berücksichtigt wurden, sind schematisch in der Abb. 3.6 dargestellt. Das resultierende System von Bilanzgleichungen soll im folgenden aufgestellt werden. Die beiden Gleichungen, welche die Bedeckung durch die Adsorbatschicht physisorbierter CH₃- und im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich C₂H₅-Radikale beschreiben, lauten:

$$j_{\text{CH}_3} s_o (1 - \theta_{\text{CH}_3} - 2\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}) - \frac{\theta_{\text{CH}_3} \nu_o}{\tau_{\text{CH}_3}} - \theta_{\text{CH}_3} \nu_o \sigma_{st} (j_{\text{CH}_3^+} + j_{\text{CH}_4^+}) - \theta_{\text{CH}_3} \nu_o \sigma_{ads} j_{\text{H}^0} = 0, \quad (3.7)$$

$$j_{\text{C}_2\text{H}_5} s_o (1 - \theta_{\text{CH}_3} - 2\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}) - \frac{\theta_{\text{C}_2\text{H}_5} \nu_o}{\tau_{\text{C}_2\text{H}_5}} - \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} \nu_o \sigma_{st} (j_{\text{CH}_3^+} + j_{\text{CH}_4^+}) - \theta_{\text{C}_2\text{H}_5} \nu_o \sigma_{ads} j_{\text{H}^0} = 0. \quad (3.8)$$

Die Physisorption von Radikalen einer bestimmten Sorte hängt von den Flüssen j_{CH_3} und $j_{\text{C}_2\text{H}_5}$, dem Haftkoeffizienten s_o und der Anzahl möglicher Adsorptionsplätze ab (1. Term). Dabei wird

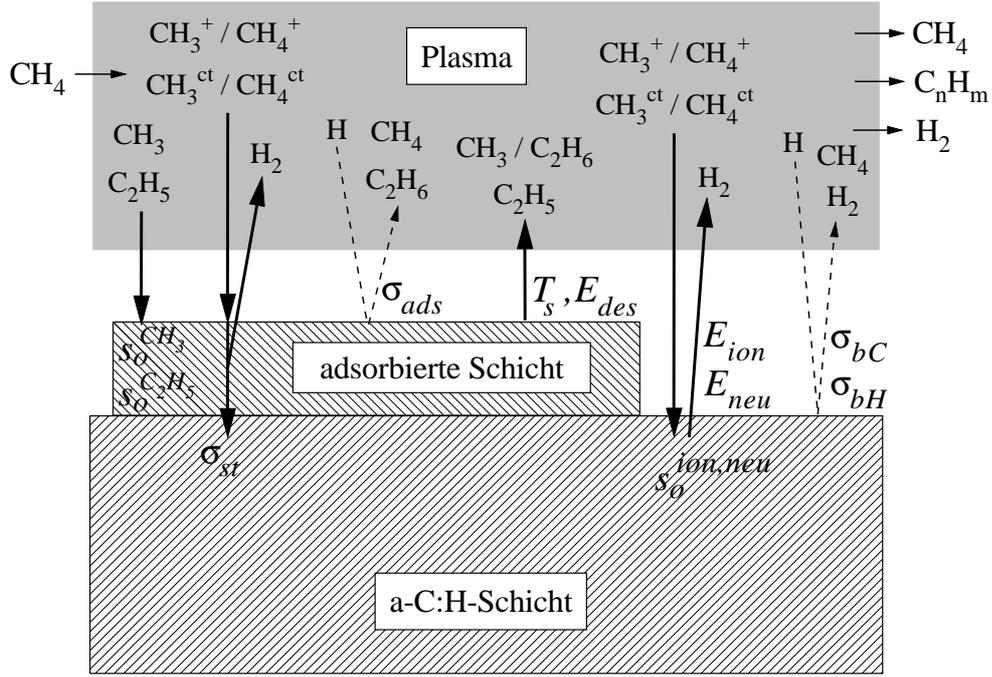


Abb. 3.6: „Physisorptions-Depositionsmodell“: Der Schichtaufbau erfolgt durch die ioneninduzierte chemische Bindung von Kohlenwasserstoffradikalen (CH_3 , C_2H_5) aus einer Adsorbatschicht und durch den direkten Einbau energiereicher Ionen (CH_3^+ , CH_4^+) und Umladungsneutraler (CH_3^{ct} , CH_4^{ct}). Der Grad der Bedeckung mit Radikalen hängt von der Oberflächentemperatur und der Desorptionsenergie ab. Die Berücksichtigung der Erosion durch atomaren Wasserstoff in der Teilchenbilanz ist ebenfalls vorgesehen.

angenommen, daß die Adsorptionsenergie für Bedeckungen bis zu einer Monolage konstant ist und bei höheren Bedeckungsgraden verschwindet und daß Äthylradikale zwei Bindungsplätze besetzen. Für die Haftung beider Radikalsorten wird $s_o = 1$ gesetzt. Der zweite Term beschreibt die thermische Desorption gemäß der Frenkel-Gleichung (3.6), wobei ν_o die Anzahl an Adsorptionsplätzen pro Flächeneinheit angibt. Der Verlust von Radikalen aus der Adsorbatschicht durch den ioneninduzierten Einbau (dritter Term) hängt vom Wirkungsquerschnitt σ_{st} für diesen Prozeß ab. Die Größen $j_{\text{CH}_3^+}$ und $j_{\text{CH}_4^+}$ stehen hierbei für die Flüsse an schnellen Teilchen, also Ionen und Umladungsneutrale, mit der jeweils angegebenen Anzahl an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (weiter unten von Bedeutung). Der letzte Term schließlich beschreibt die Desorption adsorbierter Radikale in Form von Methan bzw. Äthan aufgrund der Anlagerung atomaren Wasserstoffs, der mit einem Fluß j_{H^0} auf die Adsorbatschicht trifft. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist mit σ_{ads} bezeichnet.

Die Zusammensetzung der C:H-Schicht ist durch die Flüsse an eingebauten bzw. erodierten Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestimmt (j_{C}^{in} , $j_{\text{C}}^{\text{out}}$, j_{H}^{in} und $j_{\text{H}}^{\text{out}}$). Für die Konzentrationen c_{C} und c_{H} der einzelnen Spezies in der Schicht gilt:

$$\frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{C}}} = \frac{c_{\text{H}}}{1 - c_{\text{H}}} = \frac{j_{\text{C}}^{\text{in}} - j_{\text{C}}^{\text{out}}}{j_{\text{H}}^{\text{in}} - j_{\text{H}}^{\text{out}}} \quad (3.9)$$

Die einzelnen atomaren Flüsse lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$j_{\text{C}}^{\text{in}} = s_{ion} (j_{\text{CH}_3^+} + j_{\text{CH}_4^+}) + (j_{\text{CH}_3^+} + j_{\text{CH}_4^+}) \nu_o \sigma_{st} (\theta_{\text{CH}_3} + 2\theta_{\text{C}_2\text{H}_5}), \quad (3.10)$$

$$j_C^{out} = \frac{1}{3}(1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) \sigma_{bC} (1 - c_H) \nu_o j_{H^0}, \quad (3.11)$$

$$j_H^{in} = j_{CH_3^+} + 2j_{CH_4^+} + (j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}) \nu_o \sigma_{st} (\theta_{CH_3} + 2\theta_{C_2H_5}), \quad (3.12)$$

$$j_H^{out} = (1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) \sigma_{bH} \nu_o c_H j_{H^0} + \frac{1}{3}(1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) \sigma_{bC} (1 - c_H) \nu_o j_{H^0} + c_H \overline{Y}_d (j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}). \quad (3.13)$$

Der Fluß an Kohlenstoffatomen, die in die Schicht eingebaut werden, setzt sich aus dem Anteil durch den direkten Einbau schneller Ionen und Neutrale (s.o.) und dem durch den ioneninduzierten Einbau adsorbierter Radikale zusammen. Es wird angenommen, daß die Haftkoeffizienten s_{ion} und s_{neu} für Ionen und Neutralteilchen identisch sind. Auf die Größe dieser Koeffizienten wurde im Kapitel 3.2.1 eingegangen. Ferner wird vorausgesetzt, daß jeweils beide Kohlenstoffatome eines adsorbierten Äthylradikals eingebaut werden. Die Rückätzraten durch atomaren Wasserstoff werden durch die entsprechenden Wirkungsquerschnitte σ_{bC} und σ_{bH} bestimmt. Für die Erosion von Kohlenstoffatomen an der unbedeckten Oberfläche wird angenommen, daß drei Wasserstoffatome zur Bildung und Abspaltung eines Methanmoleküls notwendig sind. Somit geht pro erodiertem Methanmolekül nur ein Wasserstoffatom aus der Schicht verloren (mittlerer Term der letzten Gleichung). Für den Einbau von Wasserstoff wird willkürlich der Verlust eines Wasserstoffmoleküls pro Depositionsprozeß für Kohlenwasserstoffe angenommen. In der letzten Gleichung, die den Rückfluß an Wasserstoffatomen beschreibt, wird im letzten Term noch die Verlagerung und anschließende Desorption von Wasserstoff durch die Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht berücksichtigt. Typische mittlere Verlagerungsausbeuten \overline{Y}_d für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden in Kap. 3.2.1 angegeben.

Die Kombination der Gleichungen (3.9) bis (3.13) führt schließlich zu einer Beziehung, welche die Konzentration an Wasserstoffatomen in der Schicht festlegt:

$$\begin{aligned} & [j_{CH_4^+} + (j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}) (1 + \nu_o \sigma_{st} (\theta_{CH_3} + 2\theta_{C_2H_5})) \\ & - \frac{1}{3} (1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) \sigma_{bC} \nu_o j_{H^0}] \\ & - c_H [j_{CH_4^+} + \overline{Y}_d (j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}) + 2(j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}) (1 + \nu_o \sigma_{st} (\theta_{CH_3} + 2\theta_{C_2H_5})) \\ & + (1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) (\sigma_{bH} - \sigma_{bC}) \nu_o j_{H^0}] \\ & + c_H^2 [\overline{Y}_d (j_{CH_3^+} + j_{CH_4^+}) + (1 - \theta_{CH_3} - 2\theta_{C_2H_5}) (\sigma_{bH} - \frac{2}{3} \sigma_{bC}) \nu_o j_{H^0}] = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die Größe der meisten Modellparameter zunächst unbekannt ist. Dies gilt speziell auch für die Desorptionsenergien und die Wirkungsquerschnitte der berücksichtigten Oberflächenprozesse. Der mögliche Wertebereich dieser Parameter kann jedoch weitgehend mit Hilfe physikalischer Argumente eingeschränkt werden [Möller 93a, v. Keudell 94a]. In der vorliegenden Arbeit ermöglicht die Depositionsmodellierung vor allem qualitative Aussagen über die Relevanz von Flüssen bestimmter Teilchensorten für einen Depositionsprozeß. Eine Diskussion quantitativer Resultate bleibt momentan letztlich wegen der Unkenntnis über die tatsächlichen elementaren Depositionsmechanismen fragwürdig.

Einen ersten Anlaß zur Kritik an einer Oberflächenmodellierung in der oben beschriebenen Form ergab bereits der durch *von Keudell* ermittelte Wert der CH_3 -Desorptionsenergie von 0,65 eV. Für eine Oberfläche eines Materials ohne delokalisierte Elektronen scheint die Desorptionsenergie zu groß zu sein. Anlaß zum Zweifel an der Anwendbarkeit des „Adsorbed

Layer Model“ ergibt sich jedoch darüber hinaus aus der Möglichkeit, die beobachtete Temperaturabhängigkeit von Depositionsraten auch durch einen temperaturabhängigen chemischen Erosionsprozeß erklären zu können, für den mögliche elementare Reaktionsschritte bereits experimentell identifiziert wurden (s. S. 43). Diese Alternative wird außerdem durch den Vergleich von Ergebnissen kürzlich durchgeführter, unveröffentlichter In-Situ-Ellipsometer-Messungen nahegelegt, bei denen einerseits C:H-Depositionsraten für ECR-Entladungen in Methan und andererseits Raten für das Rückätzen der dabei abgeschiedenen polymerartigen Schichten in Wasserstoffentladungen bestimmt wurden [*v.Keudell 94b*].

3.3.2 Oberflächenmodellierung auf der Grundlage direkter Chemisorption

Da die Depositionsexperimente zur vorliegenden Arbeit alle mit Substraten bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind hier die temperaturabhängigen Erosionsprozesse von nur untergeordneter Bedeutung. Dennoch soll hierauf im folgenden kurz eingegangen werden. Für den im Kapitel 3.2.3 beschriebenen temperaturabhängigen Erosionsschritt, die Methylabspaltung in der Nachbarschaft aktivierter sp^{3*} -Zentren, wurde eine Aktivierungsenergie von 1,61 eV bestimmt [*Horn 94*]. Den Einfluß der Wechselwirkung energiereicher Teilchen mit der Schicht auf die thermische Desorption von Methylradikalen kann man vereinfacht auch dadurch beschreiben, daß bei der Modellierung eine effektive Aktivierungsenergie verwendet wird. *Von Keudell* konnte seine Meßdaten (vgl. Abb. 3.5) zufriedenstellend auf der Basis eines Erosionsprozesses mit einer effektiven Aktivierungsenergie von 1,1 eV für die CH_3 -Desorption modellieren [*v.Keudell 94b*]. Die temperaturabhängige Erosion bereits chemisch gebundener Methylgruppen entspricht hier der thermischen Desorption physisorbierter Methylradikale bei der Modellierung im Rahmen des „Adsorbed Layer Model“. Hinsichtlich der Teilchenflüsse auf das Substrat und in das Plasma zurück erweisen sich beide Modelle als phänomenologisch identisch. Dies bedeutet auch, daß beide Arten der Depositionsmodellierung vergleichbare Aussagen über die Bedeutung von Flüssen bestimmter Teilchensorten für Depositionsraten liefern. Eine Entscheidung, welche Elementarmechanismen im einzelnen zum Schichtaufbau beitragen, ist somit aber nicht auf der Grundlage gemessener Flüsse zu treffen.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Depositionsraten durch einen temperaturabhängigen Erosionsprozeß ist mit einer geänderten Vorstellung über die Mechanismen verbunden, die zum Einbau von Kohlenwasserstoffradikalen in die Schicht führen. Für die Deposition muß nun ein in erster Näherung temperaturunabhängiger Mechanismus angenommen werden, da die Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate allein durch die Erosion erklärt werden kann. In Übereinstimmung mit den Kenntnissen zur Chemisorption von Radikalen auf Diamantoberflächen (siehe Kap. 3.2.2) wird vorausgesetzt, daß Radikale nur direkt an aktivierten Bindungsplätzen an der Oberfläche chemisorbieren können. Derartige Bindungsplätze entstehen vorrangig durch die Wechselwirkung schneller Teilchen (Ionen und Umladungneutrale) mit der Oberfläche. Eine Erzeugung über eine Wasserstoffabstraktion durch auf die Oberfläche auftreffenden atomaren Wasserstoff (S. 43) ist für typische Wasserstoffflüsse aus reinen Methanentladungen wegen des sehr geringen Wirkungsquerschnitts von $0,05 \text{ \AA}^2$ für die Wasserstoffabstraktion vernachlässigbar. Aktivierte Bindungsplätze sollten eine endliche, jedoch relativ lange Zeit, beispielsweise auch im Vergleich zur Oberflächenverweilzeit physisorbierter Radikale, er-

halten bleiben. Aktivierte Bindungsplätze können durch Kohlenwasserstoffradikale, aber auch durch atomaren Wasserstoff abgesättigt werden. Auf welche Weise die auch strukturell aktivierten (radikalischen) Bindungsplätze sonst noch relaxieren können, ist unklar. Es erscheint jedoch vernünftig, die Lebensdauer der Bindungsplätze größer anzunehmen als alle anderen Zeitkonstanten, die bei der Modellierung von Bedeutung sind.

Die reine Depositionsrate (ohne Erosion) ergibt sich hier zum einen aus dem Beitrag des direkten Einbaus energiereicher Ionen und Umladungsneutraler und zum anderen aus dem Beitrag der Chemisorption von Kohlenwasserstoffradikalen. Den letzten Beitrag kann man als Produkt $(j_{\text{CH}_3} + j_{\text{C}_2\text{H}_5}) \sigma_b \nu_a$ schreiben, wobei σ_b den Wirkungsquerschnitt für die Chemisorption an aktivierten Bindungsplätzen bezeichnen soll und ν_a die Anzahl aktivierter Bindungsplätze pro Einheitsfläche. Eine Abschätzung der Anzahl strukturell aktivierter Bindungsplätze, die durch die Wechselwirkung schneller Teilchen mit der Oberfläche entstehen, kann man mit Hilfe von TRIM-Rechnungen aus gemessenen Flüssen schneller Teilchen gewinnen. Für die Energieverteilungen von Ionen und Umladungsneutralen der in dieser Arbeit untersuchten Entladungen werden etwa 2 Wasserstoffe pro einfallendem einfachen Kohlenwasserstoffion bzw. -molekül direkt an der Oberfläche verlagert.

Kapitel 4

Experimentbeschreibung

Die einzelnen Komponenten des experimentellen Aufbaus, das Entladungsgefäß und die verwendeten Teilchenanalysatoren werden im folgenden Abschnitt 4.1 vorgestellt. Außerdem wird hier die weitere Diagnostik zur Charakterisierung der Schichten und zur Bestimmung der Wachstumsraten beschrieben. Das Meßprinzip und die Durchführung der Messungen werden im zweiten Teil dieses Kapitels behandelt. Hier werden die Entladungsparameter angegeben, sowohl die prinzipiellen Grundlagen der Meßmethoden als auch Detail der Messungen erläutert und die Erfassung und Auswertung der Meßdaten beschrieben.

4.1 Experimentelle Anordnung

4.1.1 Beschreibung des Gesamtsystems

Die Experimente wurden im Entladungsgefäß KESCABO („KESsel für CARbonisierung und BORierung“) ausgeführt, das mit einem Durchmesser von 70 cm und einer Höhe von 60 cm speziell für die Beschichtung auch großer Bauteile ausgelegt ist. Die Gefäßwände bestehen aus Edelstahl. Ein Schema der Anordnung von Gaseinlaß, Vakuumsystem und insbesondere der verwendeten Teilchenanalysatoren ist in Abb. 4.1 dargestellt. Das Schema zeigt auch Teile des Systems zur Abscheidung von Bor- oder borierten Kohlenstoffschichten, das jedoch für die vorliegende Arbeit ohne Bedeutung ist. (Der Umgang mit dem toxischen und explosiven Arbeitsgas Diboran [B_2H_6] verlangt eine entsprechende Sicherheitsanlage, die u.a. einen thermischen Zersetzer enthält.) Die verwendeten Arbeitsgase waren Methan (CH_4), Sauerstoff (vor allem zum Rückätzen von Kohlenstoffschichten) sowie Wasserstoff, Acetylen (C_2H_2) und verschiedene Edelgase (He, Ne und Ar) für Kalibrierzwecke. Der Gasdurchfluß ist durch kalibrierte Standardgasflußregler (MKS Instruments, Typ 1259) mit einer Genauigkeit von 2 % bei einem Fluß von 40 sccm (laut Hersteller) einstellbar. Der Totaldruck der Arbeitsgase im Gefäß ist mit einem thermostabilisierten Kapazitätsmanometer (MKS Instruments, Baratron Typ 127, Genauigkeit 0,15 %) meßbar. Das Entladungsgefäß wird mit einer Turbomolekularpumpe (360 l/s Saugvermögen) evakuiert. Dabei ermöglicht ein Drosselventil eine Reduktion des Pumpquerschnitts, so daß der Arbeitsgasdruck im Gefäß sowohl über den Gasfluß, als auch über das Saugvermögen geregelt werden kann. Der Restgasdruck im Entladungsgefäß lag bei allen Experimenten im Bereich unterhalb von 10^{-5} Pa bei voll geöffnetem Drosselventil. Bei reduziertem Pumpquerschnitt war das Verhältnis des

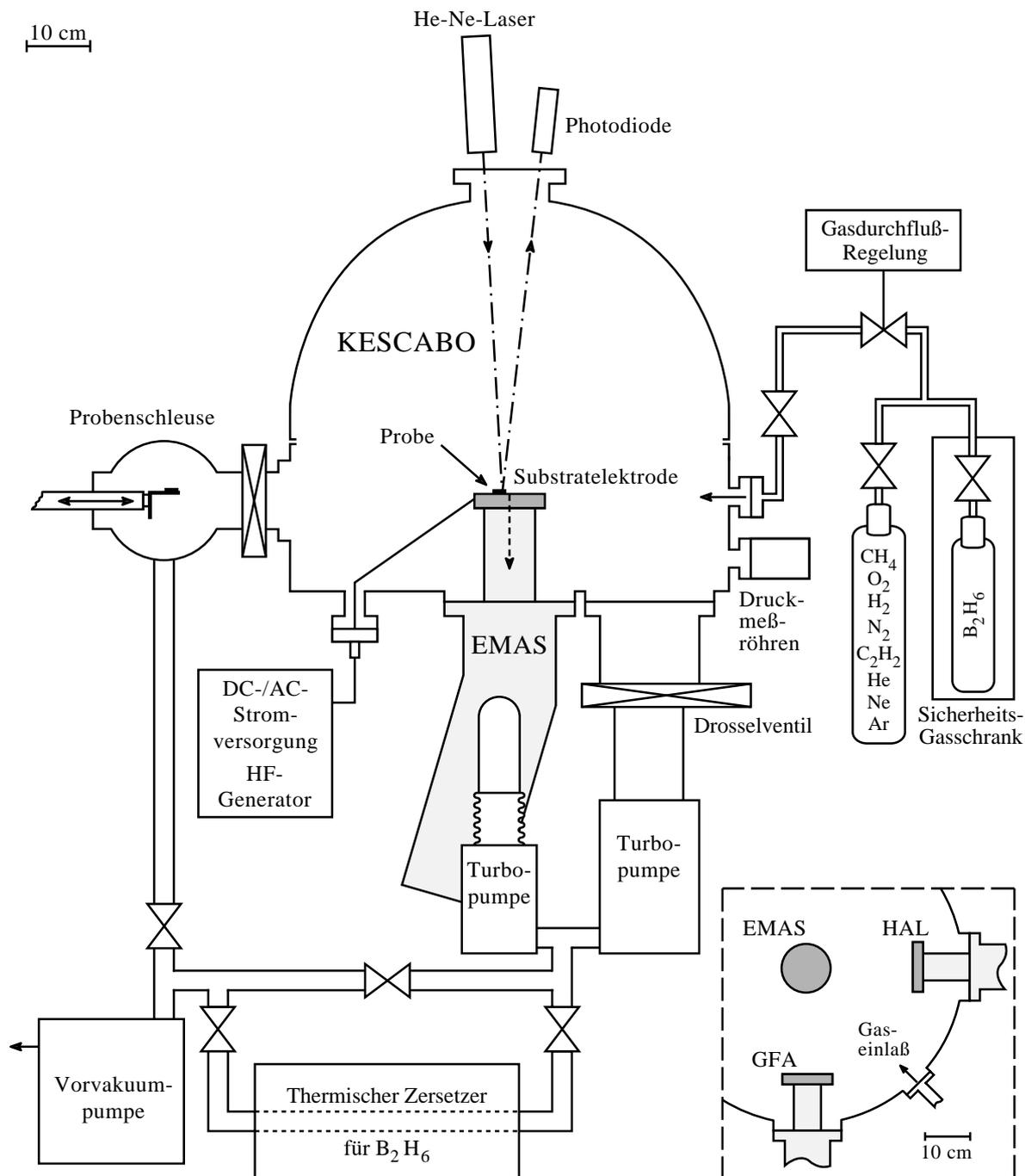


Abb. 4.1: Schema des experimentellen Aufbaus: Im Entladungsgefäß KESCABO („Kessel für Carbonisierung und Borierung“) ermöglichen drei verschiedene Analysatoren (EMAS, HAL und GFA: hellgrau dargestellt) die Massen- und Energieanalyse von Plasmateilchen, die auf die entsprechenden Substratelektroden (dunkelgrau) treffen. Die relative räumliche Anordnung der Analysatoren ist unten rechts in einer Aufsicht verdeutlicht. DC-Glimmentladungen für die vorliegende Arbeit wurden durch Anlegen einer negativen Spannung an die Substratelektroden relativ zur geerdeten Gefäßwand erzeugt.

Restgasdruckes zum Arbeitsgasdruck immer kleiner als 10^{-4} .

Im Entladungsgefäß können Gleichspannungs-, Niederfrequenz- (50 Hz) und Hochfrequenz-Entladungen (1-30 MHz) betrieben werden. Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit Gleichspannungs-Glimmentladungen durchgeführt, bei denen eine negative Vorspannung über einen Serienwiderstand an Elektroden aus Edelstahl angelegt wurde. Der Durchmesser der Elektroden betrug hierbei 10 cm. Mit Hilfe von Abschirmungen wurde die plasmabedeckte Oberfläche der Elektroden auf den Bereich des genannten Durchmessers beschränkt, um eine definierte aktive Elektrodenfläche zu gewährleisten. Als gemeinsame Anode diente die geerdete Wand des Entladungsgefäßes. Die einzelnen Kathoden sind direkte Bestandteile der Analysatoren EMAS, HAL und GFA, die in den folgenden Abschnitten noch im Detail beschrieben werden. Plasmateilchen gelangen durch kleine Öffnungen in den Elektroden in die Analysatoren. EMAS und HAL sind Energie-/Masse-Analysatoren, die sowohl den Nachweis von Ionen aus dem Plasma gestatten, als auch den Nachweis von Neutralen, die in eingebauten Elektronenstoß-Ionenquellen in den Analysatoren nachionisiert werden können. Die Abkürzung GFA bezeichnet einen Gegenfeldanalysator, der eine zuverlässige Absolutmessung von massenintegrierten Ionen-Energieverteilungen gestattet. Der GFA wurde zur Kalibrierung und Absolutnormierung von HAL- und EMAS-Messungen eingesetzt (s.u.). Alle Teilchenanalysatoren werden mit separaten Turbomolekularpumpen (60 l/s) und Vorvakuumpumpen differentiell gepumpt. Die Anordnung der einzelnen Analysatoren mit den entsprechenden Kathoden (Substratelektroden) ist in Abb. 4.1 verdeutlicht.

Bei den Experimenten wurden a-C:H-Schichten auf Substratproben (typischerweise aus Silizium) abgeschieden, um eine Bestimmung der Wachstumsraten und eine Charakterisierung der Schichten zu ermöglichen. Ein He-Ne-Laserinterferometer ermöglicht in-situ die Bestimmung des Produkts von Brechungsindex und Dicke von a-C:H-Schichten, die auf Proben auf der zum EMAS gehörenden Substratelektrode aufwachsen (Abb. 4.1). Hierzu wird die Interferenz von an der Substrat- und der Schichtoberfläche reflektiertem Laserlicht ausgenutzt. Die Schichtcharakterisierung erfolgte ex-situ mit Hochenergie-Ionenstreuanalyse, Infrarotspektroskopie, Ellipsometrie und Profilometrie. Die Ionenstremethoden erlauben eine Absolutbestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffkonzentrationen in den a-C:H-Schichten. Die Streuanalysen wurden am 3 MV Van-de-Graaff-Beschleuniger im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik durchgeführt. Mit der Infrarotspektroskopie können (für die hier untersuchten Schichten im begrenzten Maße) Aussagen über die Struktur gemacht werden. Das Ex-situ-Ellipsometer (PLASMOS SD2303) erlaubt unter bestimmten Umständen (s. Abschnitt 4.2) eine genaue Bestimmung von Brechungsindizes und Schichtdicken. Die mechanische Abtastung der Schichtoberflächen mit einem Profilometer (TENCOR Instruments, Alpha Step 2000) kann ebenfalls zur genauen Messung von Schichtdicken ausgenutzt werden, falls die Schichten Löcher bis auf das Substrat hinunter aufweisen. Im Hinblick auf die Zielsetzungen der Arbeit ist insbesondere die Kenntnis der Schichtzusammensetzung und der Schichtdicke von Bedeutung.

4.1.2 Energie-/Masse-Analysatoren

Die Teilchenflußmessungen wurden im wesentlichen mit einem kommerziellen Energie-/Masse-Analysatorsystem der Firma „Hiden Analytical“ vom Typ „HAL EQP 301 S/2“ durchgeführt

(im folgenden kurz „HAL“ genannt). Das Energie-/Masse-Analysatorsystem EMAS wurde nur für Vergleichsmessungen eingesetzt. Der Gegenfeldanalysator (GFA) ermöglicht eine zuverlässige Kalibrierung und Absolutnormierung von HAL-Ergebnissen zu Energie- und Massenverteilungen von Plasmaionen am Substrat. Für alle Analysatoren wurden Frontplatten konstruiert, die direkt als vorgespannte Entladungselektroden (bis zu ± 1000 V) verwendet werden können. Im Fall der Untersuchungen zu dieser Arbeit dienten diese Frontplatten als Substratkathoden. Plasmateilchen, die auf das Substrat treffen, können so ohne Störung des Plasmas nach Passieren der Eintrittsblenden in den Frontplatten nachgewiesen werden. Als Eintrittsblenden wurden lasergebohrte Standardblenden aus der Elektronenmikroskopie mit Öffnungsdurchmessern, je nach Analysator und Prozeßgasdruck, zwischen $70 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$ eingesetzt. Diese Blenden können einfach ausgetauscht werden und zeichnen sich durch eine Genauigkeit des nominellen Durchmessers von besser als $2 \mu\text{m}$ sowie durch ein kleines Verhältnis von Dicke zu Öffnungsdurchmesser aus. Die Blenden sind derartig in den Frontplatten angebracht, daß sich eine glatte, ebene Elektrodenoberfläche ergibt.

Durch die Wahl geeigneter Eintrittsblenden und differentieller Pumpen sind Analysatordrücke zu gewährleisten, die zu großen mittleren freien Weglängen für Ion-Neutralteilchen-Stöße im Vergleich zu den Analysatordimensionen führen. Darüber hinaus ist für die Bestimmung absoluter Ionenflüsse aus den Entladungen zusätzlich zu beachten, daß die Blendendimensionierung den Druckverhältnissen vor und hinter der Blende angepaßt ist. Coburn und Kay unterscheiden bei der Diskussion der Effekte durch Ion-Neutralen-Stöße zwischen dem „statischen Druck“ und dem sogenannten „Strahldruck“ im Bereich hinter der Eintrittsblende [Coburn 71]. Mit Strahldruck wird dabei die Druckkomponente durch die Neutralgasströmung auf der Achse der Eintrittsöffnung bezeichnet. Die Summe beider Druckkomponenten ergibt den effektiven Druck, der letztlich die Transmission durch die Blende und die Winkelverteilung der Ionen nach der Blende bestimmt. Trotz differentieller Pumpen im Analysator kann ein hoher Druck im Entladungsgefäß bei zu großem Blendendurchmesser zu einer drastischen Reduktion der Blendentransmission aufgrund eines zu hohen Strahldruckes führen. Die sich hieraus ergebende Forderung nach einer im Verhältnis zum Durchmesser dünnen Blende ist bei den verwendeten Standardblenden erfüllt. Die Öffnungsdurchmesser wurden derartig gewählt, daß eine Transmissionsreduktion von maximal 5 % zu erwarten ist. Der Strahldruckeffekt wurde daher bei der Bestimmung absoluter Ionenflüsse vernachlässigt.

Im HAL-Analysator dient eine Kombination aus einem elektrostatischen 45° -Sektorfeld und einem dreistufigen Quadrupolfilter zur Energie- und Massentrennung. Der Energiefilter wird dabei mit konstanter Durchgangsenergie betrieben. Ein Ionenenergiebereich von ± 100 eV wird durch eine vor dem Energiefilter liegende Brems- bzw. Beschleunigungs-Ionentransferoptik zugänglich. Die Detektion der Ionen nach Durchlaufen der Filter erfolgt mit Hilfe eines Kanal-Sekundärelektronenvervielfachers (Channeltron) im Pulszählmodus (Einzelteilchennachweis). Es können entweder Ionen direkt aus dem Plasma analysiert werden oder Ionen, die durch Nachionisation von Neutralteilchen in der eingebauten Elektronenstoß-Ionenquelle entstehen. Die Energie der Elektronen in der Quelle ist dabei variabel (max. 150 eV) und ebenso die Stromstärke der Quellelektronen. Zwei Einzellinsen vor und hinter der Ionenquelle ermöglichen eine Fokussierung der Plasmaionen auf die Austrittsblende der Ionenquelle bzw. eine Fokussierung in den Ener-

giefilter. Außerdem steht noch ein elektrostatisches Quadrupolelement direkt vor dem Energiefilter zur Minimierung von Abbildungsfehlern der Ionenoptik zur Verfügung. Sämtliche ionen- und elektronenoptischen Elemente im Analysator können auf eine Referenzspannung von bis zu ± 1000 V bei geerdetem Gehäuse gelegt werden. Dies ermöglicht eine Abbremsung von Plasmaionen zwischen der isoliert angebrachten Frontplatte (Entladungselektrode) und den Analysatorkomponenten. Die Gestaltung der Frontplatte und eine modifizierte Extraktionselektrode im Analysator (siehe auch Abb. 4.15) erlauben so den Nachweis von Plasmaionen mit Energien bis zu 1 keV mit ausreichendem Nachweisvermögen. Die Abbremsung der Plasmaionen im Eintrittsbereich des HAL-Analysators hat jedoch auch Sprünge in der Transmissionsfunktion bei Änderung des Referenzpotentials und damit der Bremsspannung zur Folge. Mit dem HAL-Analysator können Ionen mit Massenzahlen im Bereich 1 bis 300 mit einer Auflösung $\Delta M \leq 1$ nachgewiesen werden. Der Energiefilter erreicht theoretisch eine Transmission von 100 % bei einer Auflösung von $\Delta E/E = 2,5$ %. Für die Experimente dieser Arbeit ist der geringe Akzeptanzwinkel für den Nachweis von Plasmaionen von wesentlicher Bedeutung. Aus einer rein geometrischen Abschätzung ergibt sich ein maximal zugänglicher Bereich von Ioneneinfallswinkeln von etwa $\pm 5^\circ$ um die Senkrechte auf der Substratelektrode. Der Akzeptanzwinkel für die typischerweise verwendeten Einstellungen der Ionenoptik ist immer kleiner. Der geringe Akzeptanzwinkel des HAL-Analysators muß in Hinsicht auf die zu erwartenden breiten Winkelverteilungen von Plasmaionen (s. Kap. 2) betrachtet werden.

Die Steuerung und Datenerfassung erfolgt mit dem Programmpaket „mASYST“ der Firma Hiden Analytical auf einem Personalcomputer, der über eine serielle Schnittstelle mit dem HAL-Analysator kommunizieren kann. Insbesondere ist neben der Aufnahme von Energie- und Massenspektren auch die Erfassung von Intensitätsspektren als Funktion der Elektronenenergie in der eingebauten Ionenquelle möglich. Die letzte Funktion wurde für die Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie zum Nachweis von Methylradikalen ausgenutzt (s. Kap. 4.2.5).

Die wichtigsten Eigenschaften des HAL-Analysators sind zusammenfassend eine hohe Transmission aufgrund der gewählten Filterelemente, eine große Dynamik der Zählraten von über sechs Größenordnungen mit dem eingesetzten Teilchendetektor und die frei wählbaren Parameter der Elektronenstoß-Ionenquelle. Problematisch für die angestrebten Messungen absoluter massen- und energiedifferenzierter Ionenflüsse ist die zunächst unbekannte, komplizierte Transmissionsfunktion in Abhängigkeit von der Energie und Masse der Plasmaionen sowie in Abhängigkeit von den Einstellungen der Vielzahl von ionenoptischen Elementen. In diesem Zusammenhang stellt außerdem der geringe Akzeptanzwinkel des HAL-Analysators ein Problem dar. Eine Absolutnormierung der HAL-Messungen wurde jedoch durch den Einsatz des bereits erwähnten Gegenfeldanalysators ermöglicht (s.u.).

Das Energie-/Masse-Analysatorsystem EMAS ist als Kombination eines elektrostatischen 55° -Sektorfeldes und eines magnetischen 80° -Sektorfeldes aufgebaut. Die Grundkonstruktion erfolgte ursprünglich im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching durch Liebl (Ein zuvor gefertigtes ähnliches System wurde bereits in Anlehnung an ein doppelfokussierendes Massenspektrometer [Liebl 87] entwickelt und im Rahmen einer Doktorarbeit verwendet [Jandl 92]). Eine Neukonstruktion der Ionentransferoptiken (Einzellinsen) vor und hinter einer Elektronenstoß-Ionenquelle (Energie und Strom ebenfalls variabel) und die Fertigung des EMAS-Analysators

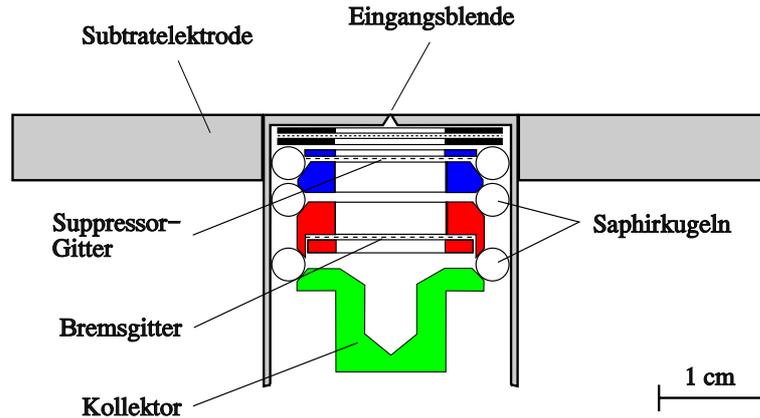


Abb. 4.2: Mechanischer Aufbau des Gegenfeldanalysators

einschließlich der Steuer- und Datenerfassungselektronik erfolgte durch die Firma „Staib Instrumente“. Die Transferoptiken bilden zusammen mit dem elektrostatischen Sektorfeld den Objektpunkt (Analyseereintrittsblende) auf einen Bildpunkt hinter dem Sektor (1. Schlitzblende) ab. Das magnetische Sektorfeld bildet diesen Bildpunkt wiederum auf einen 2. Bildpunkt ab (2. Schlitzblende). Der Nachweis der Ionen hinter der 2. Schlitzblende erfolgt wie beim HAL-Analysator mit einem Kanal-Sekundärelektronenvervielfacher im Impulsbetrieb. Die Filterelemente sind also jeweils nur einfach fokussierend (Richtungsfokussierung innerhalb der Ablenkebene)(siehe z.B. [Ewald 53]). Der typische Akzeptanzwinkel für Plasmaionen liegt beim EMAS-System wegen der sehr großen Brennweite der Transferoptik im Bereich kleiner $\pm 1^\circ$ um die Normalenrichtung. Das Auflösungsvermögen läßt sich über die Wahl der Blendengrößen verändern. Im Gegensatz zum Quadrupol-Massenfilter des HAL-Analysators ist das Massenaufklärungsvermögen $M/\Delta M$ des magnetischen Sektorfilters im EMAS-Analysator konstant. Beim EMAS-System nimmt daher die Linienbreite ΔM mit wachsenden Massenzahlen M zu. Dabei ist das Auflösungsvermögen des magnetischen und des elektrostatischen Filters aufgrund der gemeinsamen 1. Schlitzblende gekoppelt. Als Folge ist ein ausreichend hohes Massenaufklärungsvermögen $M/\Delta M$ mit einem nicht benötigten hohen Energieauflösungsvermögen $E/\Delta E \approx 2M/\Delta M$ verbunden. Die Transmission ist wegen der notwendigen kleinen Schlitzweiten und einer Fokussierung nur in der Filterablenkebene wesentlich kleiner als die des HAL-Analysators. Die Transmission des EMAS-Analysators sollte theoretisch jedoch über den gesamten direkt zugänglichen Ionenenergiebereich (0-750 eV) eine einfache glatte Funktion sowohl der Ionenmasse als auch der Energie sein. Vom Funktionsprinzip wäre der EMAS-Analysator daher insbesondere für energie- und massenaufgelöste Ionenflußmessungen geeignet, falls die Transmission ausreichend groß für die spezielle Problemstellung ist.

Zur Steuerung des EMAS-Systems wird ein sogenanntes MAID-Interface verwendet (MAID: Modular Acquisition and Instrumentation Device unter Lizenz des Forschungszentrums Jülich GmbH). Die Befehlseingaben und die Datendarstellung erfolgt auf einem Personalcomputer mit Hilfe des Programms „MIMAS“ der Firma Staib Instrumente. Zur Systemsteuerung und Datenerfassung dienen drei Module im MAID-Interface: ein programmierbares Rechnermodul, ein Modul zur Impulzzählung und ein Modul mit Digital-Analog-Ausgängen zur Regelung der Fil-

terströme bzw. -spannungen.

Am EMAS-System mußten jedoch zahlreiche Fehler in der Steuerungssoftware und am mechanischen Aufbau behoben werden. Insbesondere führte eine Fehlstellung des Sektorfeldkondensators und der 2. Schlitzblende zu einer energieabhängigen Transmissionsfunktion, die einen Nachweis von Ionen mit Energien kleiner als 320 eV unmöglich machte. Eine zu hohe Restmagnetisierung des magnetischen Sektors verhindert darüber hinaus die Möglichkeit, kontinuierliche Energieverteilungen aufzunehmen, da die Magnetfeldsteuerung nicht mit einer Magnetfeldrückkopplung, sondern mit einer Magnetstromrückkopplung ausgestattet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der EMAS-Analysator nur zu einer zusätzlichen Verifizierung der Ergebnisse des HAL-Systems mit der wesentlich höheren Absoluttransmission verwendet, insbesondere für einen Vergleich der gemessenen Massenverteilungen der Plasmaionen.

4.1.3 Der Gegenfeldanalysator

Der Aufbau des verwendeten Gegenfeldanalysators (GFA) ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Grundkonstruktion dieses Gegenfeldanalysators wurde zur Messung von Ionenenergieverteilungen aus ECR-Entladungen entwickelt [Reinke 92a, Reinke 92b] (Die Entwicklung folgte ausführlichen Arbeiten zum Einsatz von Gegenfeldanalysatoren in der Plasmadiagnostik [Prokopenko 72, Prokopenko 74]). Mit externer Substratvorspannung wurden dabei Ionen mit Energien bis maximal etwa 120 eV nachgewiesen. Die Form und Anordnung der Elektroden wurde für die Experimente in der vorliegenden Arbeit im wesentlichen übernommen. Das Gehäuse, die Isolatoren, die äußere Beschaltung, die Meßelektronik und die Steuerungs-/Auswertesoftware wurden modifiziert, um eine Vorspannung der Substratelektrode bis zu 1 kV zu ermöglichen und Ionen mit Energien bis zu 1 keV nachweisen zu können. Aufgrund des einfachen Funktionsprinzips erlaubt der Gegenfeldanalysator eine besonders zuverlässige Messung von absoluten massenintegrierten Ionenenergieverteilungen und wurde daher zur Kalibrierung und Absolutnormierung von HAL-Messungen verwendet. Eine Alternative zur Untersuchung der Transmissionseigenschaften der Energie-/Masseanalysatoren mit dem GFA ist der Einsatz einer externen Ionenquelle. Hierauf wird noch im Abschnitt 4.2 kurz eingegangen werden. Der Einsatz des GFA hat jedoch insbesondere den Vorteil, die Entladung selbst als Ionenquelle auszunutzen und dadurch u.a. auch das Problem der kleinen Akzeptanzwinkel der E/M-Analysatoren zumindest teilweise zu lösen. Der Akzeptanzwinkel des GFA liegt im Bereich von $\pm 30^\circ$ um die Normalenrichtung. Nach Kenntnis des Autors wurde ein Gegenfeldanalysator erst in einer früheren Arbeit zur Kalibrierung eines Energie-/Masseanalysators eingesetzt [Rose 92].

In Abb. 4.2 ist zu erkennen, daß der GFA drei vom Gehäuse und untereinander mit Saphirkugeln isolierte Elektroden aufweist. Die Frontseite des Gehäuses enthält die auswechselbare Eintrittsblende vom gleichen Typ wie bei den anderen Teilchenanalysatoren. Die Gesamtfläche der Substratelektrode kann durch austauschbare Aufsätze auf dem GFA-Gehäuse variiert werden. Das Gehäuse ist isoliert auf einem Flansch (NW100CF) befestigt und wird durch eine Turbomolekularpumpe (60 l/s) differentiell gepumpt. Die Isolationen lassen Potentialdifferenzen von 1 kV zwischen dem Gehäuse und den GFA-Elektroden sowie zwischen den GFA-Elektroden untereinander zu. Direkt hinter der Eintrittsblende liegt ein Feingitter (1000 lpi (lines per inch), Nominaltransmission 50 %) auf gleichem Potential wie die Substratelektrode (Entladungsk-

thode). Für die Untersuchungen an Gleichspannungs-Entladungen in dieser Arbeit sollte dieses Gitter nur zu einem geeigneten Potentialverlauf in Richtung auf das nächste Gitter (Suppressorgitter) führen. Um Felddurchgriffe durch das Gitter aufgrund einer Abschirmung innerhalb der Maschen zu vermeiden, muß die Maschenweite kleiner als das Doppelte der Debyeschen Abschirmlänge (2.2) sein. Diese Bedingung ist insbesondere für Untersuchungen an ECR- und auch HF-Plasmen zu beachten. Für die großen elektrischen Feldstärken im Kathodenfall der hier untersuchten Gleichspannungs-Entladungen ist die lokale Debye-Länge jedoch sehr groß und die Bedingung ohne praktische Bedeutung. Das Suppressorgitter (100 lpi, Transmission 75 %) dient zur Unterdrückung von Sekundärelektronen, die am Rand der Eintrittsblende oder am Eingangsgitter entstehen und zu einem negativen Strombeitrag am Kollektor führen können (bei HF- oder ECR-Plasmen auch zur Unterdrückung von Plasmaelektronen). Das Suppressorgitter muß zu diesem Zweck auf negativem Potential relativ zum Eingangsgitter liegen (-100 eV bei allen Messungen). Am Bremsgitter (100 lpi, Transmission 75 %) liegt die eigentliche Bremsspannung an, welche die Mindestenergie der Ionen festlegt, die zum Erreichen der Kollektorelektrode notwendig ist.

Die Möglichkeit verschiedener Potentiale am Bremsgitter und Kollektor erlaubt die experimentelle Untersuchung von Fehlermöglichkeiten bei der Ionenstrommessung mit dem GFA. Dabei zeigte sich u.a., daß die Summe der Ströme auf beide Elektroden für verschiedene Relativspannungen nicht variiert. Für die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden daher beide Elektroden elektrisch verbunden und der Ionenstrom beider Elektroden gemeinsam gemessen. Die Vorteile dieser Strommessung sind geringe Meßfehler wegen des größeren Summenstroms (relativ zu den Einzelströmen) und wegen reduzierter Geometrieeffekte (z.B. spielt so die Transmission des Bremsgitters keine Rolle). Als Hauptfehlerquelle durch Sekundärelektronen erwies sich die Sekundärelektronenemission am Suppressorgitter durch an der Bremsselektrode reflektierte Ionen. Die Fehlmessung des Ionenstromes durch den entstehenden negativen Elektronenstrom ist abhängig von der Bremsspannung und besonders groß für hochenergetische Ionen. Der Strombeitrag durch Sekundärelektronen kann jedoch rechnerisch korrigiert werden (s. Kap. 4.2).

Zur Bestimmung absoluter Ionenflüsse muß die Gesamttransmission durch die Eintrittsblende und durch die ersten beiden Gitter im GFA bekannt sein. Dazu wurde angenommen, daß die Transmissionen durch die beiden Gitter unabhängig voneinander sind. Die gesamte Gittertransmission ergibt sich dann aus dem Produkt der Einzeltransmissionen (siehe dazu auch [Prokopenko 74]). Im Falle von gerichteten Ionenstrahlen kann diese Berechnungsart zu Fehlern führen, insbesondere bei Doppelgittern mit sehr kleinen Abständen (hier ist der Abstand mit etwa 2 mm relativ groß). Berechnet man die Gesamttransmission unter der Annahme voneinander abhängiger Gitter [Reinke 92a], ergibt sich für den hier eingesetzten GFA ein um etwa 15 % größerer Wert im Vergleich zum Produktansatz. Die endliche Dicke der einzelnen Gittermaschen kann andererseits im Falle divergenter Ionenstrahlen im Analysator eine Reduktion der tatsächlichen Einzeltransmissionen relativ zu den nominellen Transmissionen bewirken. Die Unsicherheit des Durchmessers der verwendeten Standardblenden schließlich ist in diesem Zusammenhang vernachlässigbar.

Zur Messung einer Ionenstrom-Bremsspannungs-Kennlinie wird die Bremsspannung in diskreten Schritten erhöht. Die Steuerung des analog programmierbaren Netzgerätes für die Bremsspannung erfolgt dabei mit Hilfe eines Digital-Analog-Wandlers und einem Personalcomputer.

Da die Spannungen aller GFA-Elektroden bezüglich einer Spannung in Höhe der Substratvorspannung (Entladungsgleichspannung) angelegt werden, ist der D/A-Wandler über einen Trennverstärker mit dem Bremsspannungs-Netzgerät verbunden. Die Ionenströme auf die Elektroden werden mit Elektrometern (Kethley 601) gemessen und unter Ausnutzung der Analogausgänge der Elektrometer über Trennverstärker und A/D-Wandler in den Computer eingelesen. Zur Steuerung, Datenerfassung und Auswertung wurde das Programm MESSUNG.PAS [Reinke 92a] im wesentlichen übernommen und an die verwendete Meßelektronik angepaßt. Außerdem wurde eine Korrekturroutine zur Berücksichtigung von Sekundärelektronenströmen im GFA in das Programm integriert.

4.2 Prinzip und Durchführung der Messungen

4.2.1 Entladungsparameter der Methan-Glimmentladungen

Für die Experimente wurde eine konstantgehaltene Spannung von -710 V relativ zum geerdeten Entladungsgefäß über einen Serienwiderstand ($\approx 1 \text{ k}\Omega$) simultan an die Substratelektroden angelegt (siehe Abb. 4.1). Der Wert der Substratvorspannung ist hinsichtlich der Zielsetzungen dieser Arbeit willkürlich gewählt. Er ergab sich aus früheren Beschichtungsvorgängen. Der Serienwiderstand ist notwendig zur Vermeidung von störenden Funkenentladungen auf den Substratelektroden. Die Entladungen wurden in reinem Methan bei konstantem Gasdurchfluß von 40 sccm betrieben. Der Druck wurde zwischen 2 Pa und 10 Pa mit Hilfe des Drosselventils variiert. Mit der Änderung des Druckes sind z.B. Änderungen der Ionenenergieverteilungen und der Depositionsraten zu erwarten. Eine Erhöhung des Druckes bei konstantem Fluß führt außerdem zu einer größeren Verweilzeit von Neutralteilchen im Entladungsgefäß.

Gleichspannungs-Glimmentladungen werden wesentlich durch das Material der Kathodenoberfläche geprägt (Kap. 2.2.1). Da die Oberflächen der Substratelektroden aus VA-Stahl durch die Methan-Entladungen mit amorphem Kohlenstoff beschichtet werden, ändern sich ihr Sekundärelektronenkoeffizient und damit die gesamten Entladungsparameter zu Beginn der Entladung sehr stark. Mit zunehmender Dicke der isolierenden a-C:H-Schichten ändern sich die Beschichtungsparameter wiederum. Die Depositionsraten nehmen mit wachsender Dicke ab. Vor den Teilchenflußmessungen wurden daher zunächst die Schichten auf den Substratelektroden mit Sauerstoff-Ätzplasmen entfernt. Gestartet wurden die Messungen dann, nachdem bereits a-C:H-Schichten mit einer Dicke deponiert wurden, bei der ein Einfluß der Stahloberflächen nicht mehr beobachtet werden konnte. Aufgrund des für die Messungen beschränkten Schichtdickenbereichs waren eine Vielzahl von Depositions- und Rückätzzyklen zur Aufnahme aller Daten zu einem Druckwert notwendig. Dabei erwies sich der einfach meßbare Entladungsstrom als zuverlässiger Monitor für die Entladungs- und Beschichtungsbedingungen. Als Kriterium für die Dauer eines Depositionszyklus wurde eine maximale Änderung des Entladungsstromes von 5 % eingehalten. Die Entladungsstromdichte als Funktion des Methandruckes ist in Abb. 4.3 dargestellt. Gleiche Beschichtungsbedingungen für die Substratelektroden der einzelnen Teilchenanalytoren wurden durch den Vergleich der entsprechenden separat gemessenen Entladungsstromstärken und Depositionsraten sichergestellt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die Bedingungen der DC-Beschichtungsentladungen dieser Arbeit besonders gut reproduzieren las-

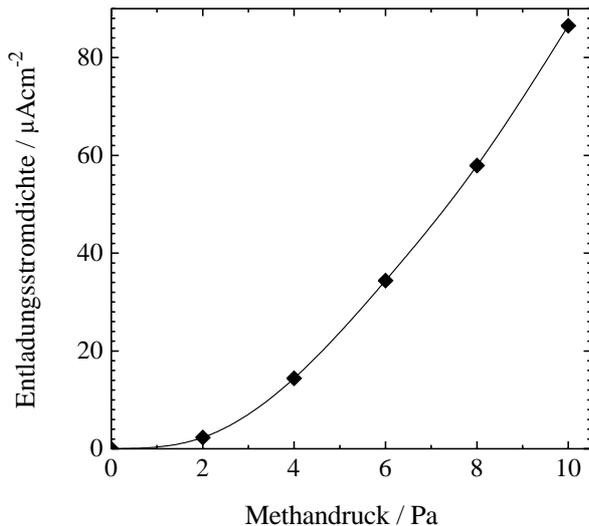


Abb. 4.3: Entladungsstromdichte als Funktion des Methandruckes für Substratelektroden mit einer dünnen a-C:H-Schicht. Die durchgezogene Kurve ist eine Polynom 2. Grades.

sen. Diese Bedingungen werden hier durch die angelegte Gleichspannung, den Gasfluß und Druck und durch das Material an der Oberfläche der Substratelektrode festgelegt. Dabei stellt sich durch die Beschichtung bei gegebenen Spannungs-, Fluß- und Druckwerten selbstregulierend die gleiche Oberfläche ein. Wenn Wandeinflüsse von Bedeutung sind oder wie im Fall von HF- oder ECR-Entladungen die Leistungseinkopplung in das Plasma nicht direkt verifizierbar ist, ist die Reproduzierbarkeit der Entladungen unter Umständen schwer zu gewährleisten.

4.2.2 Ionenflußmessungen

Zur Messung absoluter massen- und energieaufgelöster Ionenflüsse mit einem E/M-Analysator muß die Transmissionsfunktion $T = T(E_{\text{ion}}, M)$ für alle verwendeten Einstellungen der ionenoptischen Elemente bekannt sein. Dies ist zunächst jedoch für keinen der heutzutage kommerziell erhältlichen Analysatoren und auch nicht für das EMAS-System der Fall. Eine Möglichkeit, Aufschluß über das Transmissionsverhalten zu erhalten, ist die Verwendung einer externen Ionenquelle, die über einen weiten Massen- und Energiebereich Ionen liefern kann. Große Schwierigkeiten würde jedoch die Stromkalibrierung der Quelle machen, ebenso die Bestimmung der Fokusslage, der Strahldivergenz und des Stromdichteprofiles. Die letzten Punkte würden z.B. einen im Vakuum beweglichen Draht (oder eine Blende) zur Strommessung erfordern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem zur Charakterisierung des EMAS-Systems nach Behebung der Konstruktionsfehler eine thermische Oberflächenionisations-Ionenquelle (Thermionenquelle) [v.Ardenne 62, Kohlrausch 68] eingesetzt. Dazu wurde eine Elektronenquelle (Staib Instrumente, Typ NEK-300-1), die speziell für kleine Energien ausgelegt war, mit einer modifizierten Beschaltung und einem Na^+ -Ionenemitter als Ionenquelle betrieben. Als Na^+ -Ionenemitter wurden „Oxid-Flächenkathoden“ verwendet, bei denen die Oxidschicht von der Oberfläche entfernt worden war. Die Oberflächen wurden dann mit Platin bedampft und mit Natronwasserglas benetzt. Mit der Quelle konnten Ionenstrahlen im Energiebereich von wenigen 10 eV bis etwa 600 eV mit Stromdichten im Bereich kleiner $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ extrahiert werden. Der Einsatz der Ionenquelle blieb auf Na^+ -Ionen beschränkt. Ein genereller Nachteil aller Ionenkanonen im Hinblick auf Absolutmessungen des Nachweisvermögens von Plasmaanalysatoren liegt letztlich jedoch in der Frage begründet, inwieweit der Ionenstrahl einer Ionenkanone mit Ionenverteilungen

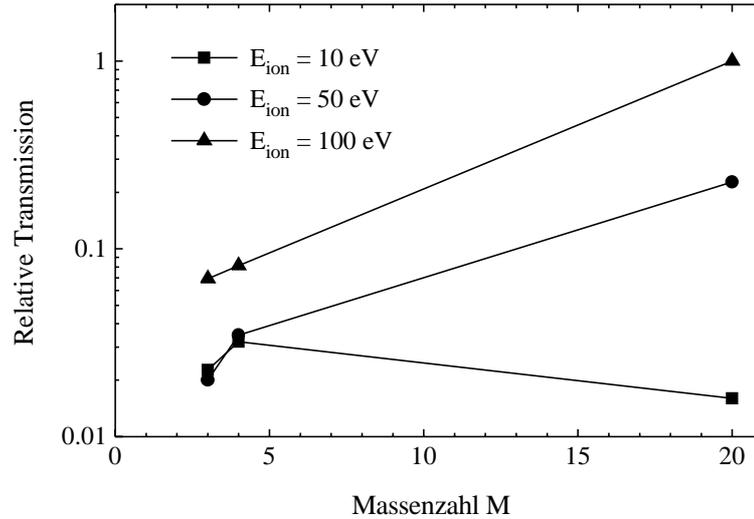


Abb. 4.4: Beispiel für die relative Transmission des HAL-Analysators für $^3\text{He}^+$ -, $^4\text{He}^+$ - und $^{20}\text{Ne}^+$ -Ionen aus entsprechenden Edelgas-Glimmentladungen für Ionenenergien zwischen 10 eV und 100 eV.

aus Plasmen zu vergleichen ist. Als weiteres Problem erwies sich speziell die Reproduzierbarkeit des Gesamtnachweisvermögens des HAL-Analysators durch Änderungen der Empfindlichkeit des Teilchendetektors (s. Kap. 4.2.4).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine andere Methodik zur Bestimmung absoluter Ionenflüsse entwickelt, die auf der Messung massenintegrierter Energieverteilungen mit dem Gegenfeldanalysator basiert. Insbesondere wegen der Sprünge in der energieabhängigen Transmissionsfunktion (s. Kap. 4.1.2) wurden mit dem HAL-Analysator nur *Massenverteilungen* von Ionen zu verschiedenen *festen* Ionenenergien zwischen 10 eV und 700 eV bestimmt. Die *massenabhängige* Transmission des HAL-Analysators wurde vor allem durch den Vergleich von HAL- und GFA-Messungen an Glimmentladungen in den Edelgasen ^3He , ^4He , Ne und Ar ermittelt (s.u.). Im Fall der Edelgasplasmen sind im wesentlichen einfach geladene Ionen der entsprechenden Edelgassorte zu erwarten. Die Intensitäten der einzelnen Masselinien in den HAL-Massenspektren der Ionen aus den Methan-Entladungen wurden dann mit Hilfe der ermittelten massenabhängigen Transmission relativnormiert. Die Integrale der resultierenden Massenverteilungen wurden schließlich durch den Vergleich mit simultan während der Methanentladungen gemessenen massenintegrierten GFA-Energieverteilungen absolutnormiert. Der Einsatz des GFA ermöglicht so, wie bereits ausgeführt wurde, zusätzlich die Berücksichtigung des im Vergleich zur erwarteten breiten Ionenwinkelverteilung kleinen HAL-Akzeptanzwinkels, der eine Messung nur eines Bruchteils des gesamten Ionenflusses zur Folge hat. Die Reproduzierbarkeit des Gesamtnachweisvermögens des HAL-Systems stellt bei dem verwendeten Normierungsverfahren ebenfalls kein Problem dar. Andererseits ergeben sich neue Fehlerquellen aus dem großen Akzeptanzwinkel des GFA durch eine Verschmierung der GFA-Energieverteilungen bei sehr großen Eintrittswinkeln der Ionen. Außerdem können unterschiedliche Winkelverteilungen für unterschiedliche Ionensorten zu Fehlern bei der Relativnormierung von Masselinien führen.

Ein Beispiel für die relative massenabhängige Transmission des HAL-Analysators für Ionen bei einem typischen Betriebsmodus ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die Ionenenergien zwischen

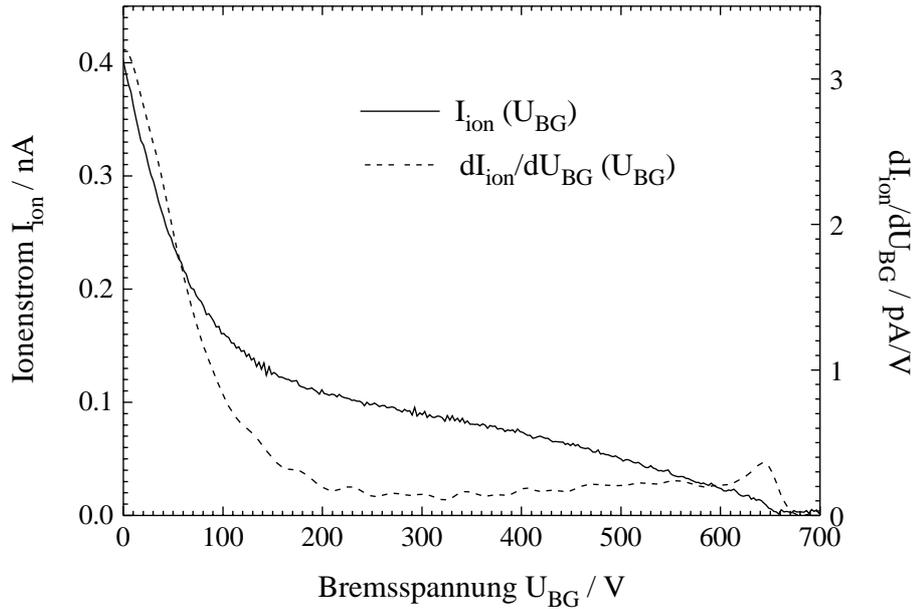


Abb. 4.5: Mit dem Gegenfeldanalysator gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie und Ableitung der Kennlinie (Ionenenergieverteilung) für ein Gleichspannungsplasma in Neon. Die Entladungsspannung betrug -650 V, der Neondruck in Entladungsgefäß 10 Pa.

10 eV und 100 eV wurden bei konstanter Referenzspannung (s. Kap. 4.1.2) in Höhe der Entladungsgleichspannung mit Hilfe der Brems-Ionentransferoptik eingestellt. Das Beispiel zeigt, daß die massenabhängige Transmission im Fall der Ionenanalyse auch von der Ionenenergie abhängt. Fehler der ermittelten Transmissionswerte ergeben sich u.a. aus der Form der Energieverteilungen der Edelgasionen. Ein entsprechendes Beispiel, ein GFA-Spektrum für eine Neon-Entladung, zeigt Abb. 4.5. Die Energieverteilung erhält man aus der Kennlinien-Ableitung durch Division mit der elektrischen Elementarladung e . Die GFA-Bremsspannung U_{BG} wird dann durch die Ionenenergie $E_{ion} = e \cdot U_{BG}$ (in „eV“) ersetzt. Die weitere Beschreibung der Bestimmung von Energieverteilungen aus den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien folgt weiter unten. Fehlerquellen für die Transmissionsbestimmung sind einerseits der steile Abfall der Energieverteilung bei kleinen Energien, und andererseits bei hohen Energien die mit großen Unsicherheiten verbundenen kleinen Werte der Kennlinien-Ableitung. Außerdem erwiesen sich bei hohen Energien (größer ≈ 400 eV für ^{20}Ne , größer ≈ 300 eV für ^4He) die Massenspektren für die einfach geladenen Edelgasionen in den HAL-Spektren nicht mehr als dominant. In diesem Energiebereich nimmt die Bedeutung von Verunreinigungsionen und mehrfach geladenen Ionen zu. Auf das Nachweisvermögen für Wasserstoffionen (H^+ , H_2^+) relativ zu dem für Heliumionen wurde mit Hilfe von Ergebnissen im Restgasmodus (Neutralennachweis mit Wasserstoff bekannten Druckes im Entladungsgefäß; s.u.) extrapoliert. Die Transmission für Methanionen wurde in Höhe der Transmission für Neonionen angenommen. Der EMAS-Analysator schließlich diente zur Überprüfung der relativen Intensitätsverhältnisse innerhalb und zwischen den einzelnen Speziesgruppen (H_n^+ , CH_n^+ , C_2H_n^+ , usw.) im Falle der Methanplasma. Die Ergebnisse für die massenabhängige Transmission konnten insbesondere auch bei hohen Ionenenergien mit Hilfe von EMAS-Massenspektren

verifiziert werden.

Zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien mit dem Gegenfeldanalysator wurde die Bremsspannung mit einer Schrittweite von 2,44 eV erhöht. Eine Meßpause von 2 s nach jeder Erhöhung der Bremsspannung gewährleistet, daß der Strom durch das verwendete Elektrometer aufgrund der Kapazitäten im Meßkreis nach einer Spannungsänderung auf einen vernachlässigbar kleinen Wert gefallen ist. Zur Mittelung der analogen Ausgangssignale des Elektrometers wurden jeweils 100 Messungen in Zeitintervallen von 10 ms pro Meßpunkt herangezogen. HAL-Massenspektren wurden wegen der kürzeren Meßzeiten i.a. als Säulendiagramme (Bar Graph Mode) gemessen, bei der nur die Intensitäten im Maximum der einzelnen Massenlinien bestimmt werden und keine vollständigen Linienprofile (Profile Mode). Testmessungen ergaben Unterschiede von maximal 10 % zwischen den Relativintensitäten der Massenverteilungen beider Meßverfahren. Um zeitliche Tendenzen bei den Messungen der HAL-Massenspektren erkennen zu können, wurden jeweils Messungen mit einer Dauer von 3 s pro Massenzahl aufgenommen und im Anschluß daran über die Einzelmessungen gemittelt. Das EMAS-System läßt prinzipiell nur Messungen der vollständigen Linienprofile mit entsprechend langen Meßzeiten zu.

Wie bereits zuvor angesprochen wurde, ergibt sich beim GFA die Ionenenergieverteilung aus der Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Zur numerischen Ableitung bei gleichzeitiger Glättung werden die gemessenen Kennlinien mit einer abgeleiteten Gaußfunktion gefaltet [Kolac 88]. Für die numerische Bestimmung der Ableitung bei sehr kleinen Bremsspannungen (unterer Grenze des Meßintervalls) wurden Datenpunkte für den Bereich $U_{BG} < 0$ V aus der linearen Extrapolation von Meßpunkten für $U_{BG} \geq 0$ V ermittelt. Für die Halbwertsbreite der Gaußfunktion wurde bei allen für Methan-Entladungen gemessenen GFA-Spektren 10 eV gewählt. Da alle Strukturen in den Energieverteilungen von Ionen aus den Methanentladungen wesentlich breiter als 10 eV waren, sind Verbreiterungseffekte aufgrund der Faltung vernachlässigbar. Im Falle des Beispiels in Abb. 4.5 betrug die Halbwertsbreite der Gaußfunktion 20 eV. Im Vergleich mit EMAS-Energieverteilungen (nicht abgebildet, Auflösungsvermögen $\Delta E/E \approx 0,7\%$) zeigt sich der „stoßfreie“ Maximalenergiepeak bei 650 eV in der GFA-Verteilung deutlich verbreitert (Analysatorauflösung und Verbreiterung durch die Faltung). Maximalenergiepeaks, d.h. Beiträge von Ionen, die ohne Energieverlust das komplette Randschichtpotential durchquert haben, wurden nur im Falle von Entladungen in Edelgasen und z.B. auch in Sauerstoff beobachtet, nicht jedoch im Fall der Methan-Entladungen.

Im Abschnitt 4.1.3 wurde schon auf einen negativen Strombeitrag durch Sekundärelektronen von der Suppressorelektrode hingewiesen, der durch die am Bremspotential reflektierten Ionen verursacht wird. Am Beispiel einer GFA-Messung für eine Methanentladung in Abb. 4.6 zeigt sich dieser Beitrag bei hohen Bremsspannungen bzw. Ionenenergien am Verlauf der gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinie. Aufgrund der negativen Vorspannung des Suppressorgitters von -100 V relativ zum Referenzpotential bei allen Messungen können reflektierte Ionen mit Energien zwischen 100 eV und etwa 800 eV auf die Suppressorelektrode treffen. Im Ionenenergiebereich unterhalb von etwa 1 keV dominiert i.a. die sogenannte „Potentialemission“ bei der Erzeugung von Sekundärelektronen [McDaniel 64, Medved 65, Langley 84]. Im Fall der Potentialemission hängt der Sekundärelektronenkoeffizient γ_i von der Austrittsarbeit (die wesentlich von Schichten und Adsorbaten auf der Oberfläche beeinflusst wird) und vom Ionisationspotential der auftref-

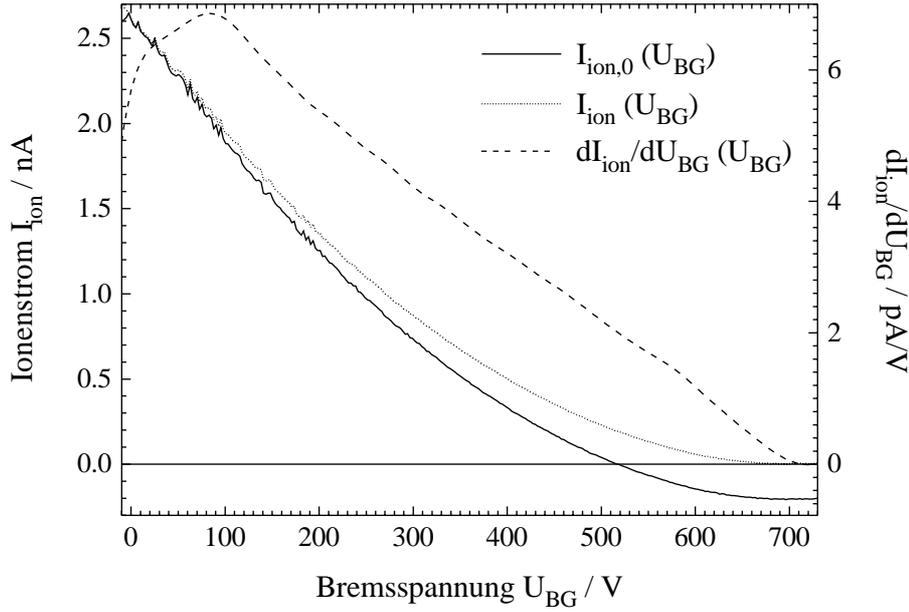


Abb. 4.6: Gemessene und bezüglich Sekundärelektronenbeiträge korrigierte GFA-Strom-Spannungs-Kennlinie ($I_{ion,0}(U_{BG})$ bzw. $I_{ion}(U_{BG})$) sowie Ableitung der Kennlinie (massenintegrierte Ionenenergieverteilung) für ein Gleichspannungsplasma in Methan bei einem Druck von 6 Pa und einer Entladungsspannung von -710 V.

fenden Ionen ab, jedoch nur wenig von der Ionenenergie. Die gemessenen GFA-Kennlinien wurden daher unter der Annahme eines für alle Bremsspannungen konstanten Sekundärelektronenkoeffizienten korrigiert. Ferner wurde dazu angenommen, daß der Strombeitrag durch Sekundärelektronen proportional zur Anzahl der am Bremspotential reflektierten Ionen ist. Die korrigierten Stromstärken $I_{ion}(U_{BG})$ werden aus den gemessenen $I_{ion,0}(U_{BG})$ iterativ über folgende Beziehung bestimmt:

$$I_{ion}(U_{BG}) = I_{ion,0}(U_{BG}) + \gamma_i^* (I_{ion,0}(0\text{ V}) - I_{ion}(U_{BG})) \quad . \quad (4.1)$$

Die Größe des effektiven Sekundärelektronenkoeffizienten am Gitter γ_i^* kann direkt als Quotient der gemessenen Stromstärken bei maximaler Bremsspannung und ohne Bremsspannung berechnet werden. Vernachlässigt man Stöße reflektierter Ionen mit den seitlichen, massiven Elektrodenstrukturen, dann gilt: $\gamma_i^* = \gamma_i (1 - T_{sup})$, wobei T_{sup} die mittlere Transmission reflektierter Ionen durch das Suppressorgitter ist. Für das Beispiel in der Abb. 4.6 erhält man einen Wert für γ_i von etwa 0,3 unter der Annahme, daß T_{sup} mit der nominellen Gittertransmission von 75 % übereinstimmt.

4.2.3 Massenspektrometrie mit dem HAL-Analysator

Um das Verständnis der folgenden Abschnitte zu den massenspektrometrischen Untersuchungen zu erleichtern, sollen an dieser Stelle einige apparative Details zum Neutralteilchennachweis mit dem HAL-Analysator vorweggenommen werden. Eine schematische Skizze der Elektronenstoß-Ionenquelle des HAL-Analysators wird in Abb. 4.7 gezeigt (vgl. auch Abb. 4.15 auf S. 85). Die

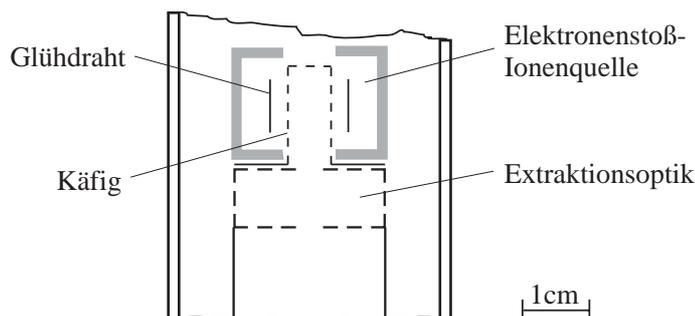


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Ionenquelle im HAL-Analysator.

Elektronenenergie in der Quelle wird durch die Spannung zwischen dem elektronenemittierenden Glühdraht und der Käfigelektrode festgelegt. Die innerhalb des Käfigs ionisierten *thermischen* Neutralteilchen werden aufgrund der Potentialdifferenz (Ionen-Extraktionsspannung) zwischen der Käfigelektrode und der ersten Blendenplatte der Extraktionsoptik aus der Quelle abgezogen. Der Potentialverlauf im Käfig führt dazu, daß die Ionen in Abhängigkeit vom Ionisationsort unterschiedliche Energien erhalten. Für eine Extraktionsspannung von 10 V liegen diese Energien im Bereich zwischen 0 eV und 10 eV, wobei der maximale Ionenstrom bei einer Energie von etwa 8 eV beobachtet wird (siehe Abb.4.10 auf S. 72). Der nachgeschaltete Energiefilter, der bei einer konstanten Durchgangsenergie betrieben wird, hat zur Folge, daß nur ein von der Energieauflösung abhängiger Bruchteil aller extrahierten Ionen nachgewiesen wird. Die Durchgangsenergie und die Energieauflösung des Energiefilters bestimmen somit das effektive Ionisationsvolumen für die Ionen, die letztlich zum Nachweis gelangen. Für die Massenspektrometrie *thermischer* Neutralteilchen bedeutet dies, daß der eingestellte Elektronenemissionsstrom nicht mit dem effektiven Ionisationsstrom identisch ist. Das effektive Ionisationsvolumen und somit der effektive Ionisationsstrom ist dabei nicht bekannt. Ein wesentlicher Vorteil ist jedoch, daß die Einbaulage der Glühdrähte parallel zur ionenoptischen Achse zu einer effektiven Breite der Elektronenenergieverteilung führt, die deutlich gegenüber der Energiebreite reduziert ist, die sich aus dem gesamten Spannungsabfall über dem Glühdraht ergeben würde. Die Energiediskrimination hat also die gleiche Wirkung wie eine Blende zwischen dem Glühdraht und dem Käfig. Die geringe Breite der Elektronenenergieverteilung ist eine notwendige Voraussetzung für die sogenannte „Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie“ (ISMS).

Einen besonderen Hinweis bedarf es zum Nachweis *energiereicher* (nichtthermischer) Neutralteilchen (Kap. 4.2.6). Da diese Teilchen die Ionenquelle als gerichteten Strahl passieren und die Energieverteilung der in der Ionenquelle erzeugten Ionen gemessen wird, trägt hier der gesamte Elektronenstrom in den Käfig zum beobachteten Ionenstrom bei. Das Ionisationsvolumen kann in diesem Fall aus einer rein geometrischen Betrachtung abgeschätzt werden. Das Anlegen einer Extraktionsspannung verschiebt hier nur die Ionenenergieverteilung.

4.2.4 Konventionelle Massenspektrometrie

Mit konventioneller Massenspektrometrie wird hier die Massenspektrometrie bei festen Energien der Elektronen in der Elektronenstoß-Ionenquelle bezeichnet. Es wurden typischerweise 70 eV

oder 100 eV verwendet. Alle Messungen wurden wegen des hohen Nachweisvermögens mit dem HAL-Analysator durchgeführt. Das hohe Nachweisvermögen erlaubt dabei die Ausnutzung der vollen Dynamik des Analysators und kurze Meßzeiten. Wegen der beschränkten Dauer der Beschichtungszyklen (s. Kap. 4.2.1) sind kurze Meßzeiten eine notwendige Voraussetzung für die Experimente. Konventionelle Massenspektrometrie ist nicht zum Nachweis von Methylradikalen (CH_3) geeignet, falls der Partialdruck dieser Radikale klein ist relativ zum Methan-Partialdruck. In diesem Fall werden CH_3^+ -Ionen in der Ionenquelle des Analysators hauptsächlich durch die dissoziative Ionisation von Methanmolekülen erzeugt und nicht durch die direkte Ionisation von Methylradikalen, da beide Reaktionen bei den typischen Elektronenenergien vergleichbar hohe partielle Wirkungsquerschnitte [Adamczyk 66, Chatham 84, Orient 87] besitzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie, die im Unterkapitel 4.2.5 beschrieben wird, zur Bestimmung absoluter Methylradikalflüsse eingesetzt.

Beiträge von Plasmaionen wurden bei den massenspektroskopischen Messungen durch eine vollständige Reflektion dieser Ionen am Potential des geschlossenen Plasmaionen-Extraktors (vgl. Abb. 4.15 auf S. 85) unterdrückt. Als Referenzpotential der ionenoptischen Elemente des HAL-Analysators wurde dazu 0 V gewählt und zusätzlich eine Bremsspannung von +50 V an die Extraktorelektrode angelegt. Die gesamte Bremsspannung für Plasmaionen betrug somit +760 V im Falle der Methan-Entladungen (Entladungsspannung -710 V). Ein generelles Problem bei allen Messungen von Neutralteilchenflüssen stellte die Reproduzierbarkeit des HAL-Nachweisvermögens dar. So zeigten sich deutliche Änderungen des Nachweisvermögens aufgrund der häufig notwendigen Sauerstoff-Ätzplasmen oder auch nach dem Fluten des Analysatorgehäuses. Aufgrund der Ergebnisse von Testmessungen konnte dieser Effekt auf eine Beeinflussung der Empfindlichkeit des Kanal-Sekundärelektronen-Vervielfachers zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung hierzu ist eine Änderung der Sekundärelektronenausbeute durch eine Modifikation der Oberfläche des Teilchendetektors (z.B. durch Adsorbate). Eine Änderung der Elektronenstromverstärkung des Sekundärelektronen-Vervielfachers hat bei unveränderter Diskriminatorschwelle der HAL-Pulsverarbeitungselektronik auch eine Änderung der Zählrate zur Folge. Im Gegensatz zu den Absolutwerten werden die Relativintensitäten in den gemessenen Massenverteilungen jedoch nicht beeinflusst.

Da die Reproduzierbarkeit des Gesamtnachweisvermögens nicht gewährleistet werden konnte, wurde zu jeder Einzelmessung eine Kalibriermessung durchgeführt. Als Kalibrierquelle für das *Absolutnachweisvermögen* diente Methan bekannten Druckes im Entladungsgefäß. Es wurde immer die Zählrate für die Massenzahl $M = 15$ oder $M = 16$ auf den gemessenen Methan-Partialdruck absolutnormiert, bzw. auf den aus dem Partialdruck berechneten Methanfluß auf die Substratelektrode. Der Partialdruck p , die Neutralendichte n_o und der Wandfluß j_n (Wandstromdichte) hängen für ideale Gase wie folgt voneinander ab [Wutz 82]:

$$j_n = \frac{1}{4} \bar{v} n_o = \sqrt{\frac{kT_g}{2\pi m}} n_o = \sqrt{\frac{1}{2\pi m k T_g}} p \quad . \quad (4.2)$$

Hier bezeichnet \bar{v} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Neutralteilchen, m die Neutronenmasse und k die Boltzmann-Konstante. Für die Gastemperatur T_g wurde ein Wert von 100°C für alle verwendeten Methandrücke angenommen, um aus gemessenen Partialdrücken Teilchenflüsse auf die Substratelektrode zu berechnen. Eine Abschätzung für die maximal

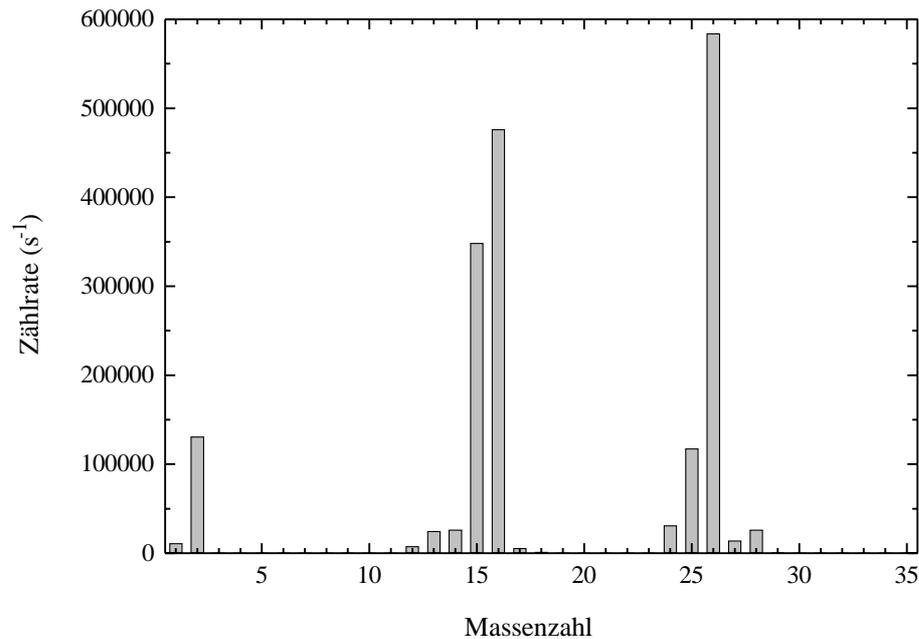


Abb. 4.8: Neutralgas-Massenspektrum für Methan (CH_4) und Acetylen (C_2H_2) mit Partialdrücken von jeweils 1 Pa im Entladungsgefäß. Die Elektronenenergie in der Ionenquelle betrug 100 eV bei einer Elektronenstromstärke von $30 \mu\text{A}$.

zu erwartende Gastemperatur ergibt sich aus Messungen von Temperaturen in ECR-Plasmen [Hummerbrum 92, Engelhard 93]. Die Gastemperatur für die DC-Entladungen der vorliegenden Arbeit sollten noch deutlich unterhalb der Gastemperaturen im Bereich von 600 K in diesen ECR-Entladungen liegen. Die untere Grenze für die Gastemperatur ist die Raumtemperatur. Eine Gastemperatur von 25°C anstatt 100°C führt zu einer Erhöhung der berechneten Flüsse um etwa 12 %.

Die *Relativnormierung* der Intensitäten für die Massenzahlen $M = 2$ (H_2^+) und $M = 28$ (C_2H_2^+) bezüglich der Intensität für $M = 15$ wurde mit Hilfe von Massenspektren für Wasserstoff, Methan, Acetylen (C_2H_2) und Mischungen dieser Gase bei bekannten Partialdrücken im Entladungsgefäß durchgeführt. Ein Massenspektrum für eine Mischung aus Methan und Acetylen mit Partialdrücken von jeweils 1 Pa ist als Beispiel in Abb. 4.8 dargestellt. Das Zählratenverhältnis für die Massenzahlen $M = 16$ und $M = 26$ spiegelt das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die elektronenstoß-induzierte Ionisation des Methans ($\sigma_i \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Chatham 84, Orient 87]) und des Acetylens ($\sigma_i \approx 3,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Tawara 90]) wider (Für die Transmission des Quadrupols wird ein Abfall zu höheren Massenzahlen hin erwartet.). Das Intensitätsverhältnis für $M = 15$ und $M = 16$ stimmt sehr gut mit dem Verhältnis der entsprechenden Ionisations-Wirkungsquerschnitte von Chatham und Mitarbeitern überein ($\sigma_i = 1,35 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bzw. $\sigma_i = 1,78 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Chatham 84]). Bei dem gewählten Kalibrier- und Normierungsverfahren wird das Gesamtnachweisvermögen des HAL-Analysators für molekularen Wasserstoff, Methan und Acetylen automatisch berücksichtigt (einschließlich des Gastransports durch die Eintrittsöffnung bis zur Ionenquelle, der Ionisationsausbeute in der Quelle, der Ionentransmission und des Detektornachweisvermögens).

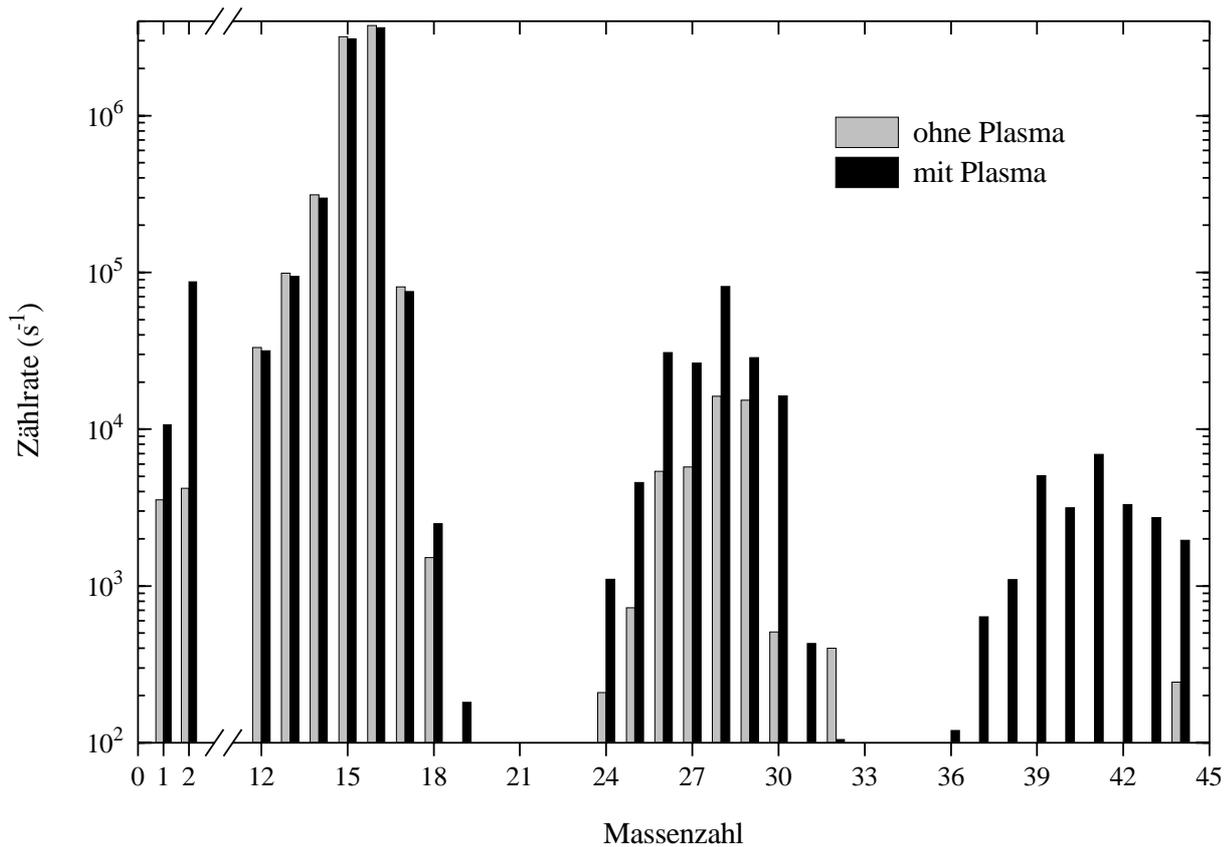


Abb. 4.9: Gemessene Neutralgas-Massenspektren ohne und mit gezündeter Gleichspannungsentladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa. Die Elektronenstoß-Ionenquelle des HAL-Analysators wurde mit einem Emissionsstrom von $35 \mu\text{A}$ und einer Elektronenenergie von 70 eV betrieben.

Für die Bestimmung von Partialdrücken bzw. Substratflüssen weiterer Neutraler (atomarer Wasserstoff, Äthan, Äthylradikale, usw.) ist zumindest die Kenntnis der entsprechenden Wirkungsquerschnitte für elektronenstoß-induzierte Ionisationsprozesse notwendig. Hier konnte zum größten Teil auf bestehende Datensammlungen zurückgegriffen werden [Takayanagi 78, Ehrhardt 87, Janev 87, Tawara 90]. Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Spezies hängen im Einzelfall von den Beiträgen aus Fragmentierungs- und Polymerisationsprozessen in der Ionenquelle ab (s.u.). Für C_3H_n und höhere Kohlenwasserstoffe ist aufgrund der Transmissionseigenschaften des Quadrupols und der Empfindlichkeit des Teilchendetektors ein exponentieller Abfall des Gesamtnachweisvermögens mit zunehmender Massenzahl zu erwarten. Dieses Verhalten wurde qualitativ auch experimentell bestätigt [Zeuner 93]. Trotz der geringen Zählraten für Ionen mit Massenzahlen im Bereich $M \geq 36$, müssen die entsprechenden Beiträge der Eduktmoleküle zu den Intensitäten kleinerer Massenzahlen berücksichtigt werden.

Interpretation gemessener Massenspektren

Die weitere Beschreibung der Auswertung soll am Beispiel einer Messung für eine Gleichspannungsentladung in Methan bei dem größten in dieser Arbeit untersuchten Druck von 10 Pa erfolgen (Abb. 4.9). Innerhalb eines Meßzyklus wurden immer abwechselnd mehrere Massenspektren

mit und ohne gezündete Entladung aufgenommen. Die Aufnahme mehrerer Einzelspektren mit jeweils 3 s Meßzeit pro Massenzahl und eine erst nachträgliche Mittelung der Einzelergebnisse dient der Kontrolle möglicher zeitlicher Intensitätsänderungen. Die Massenspektren ohne Plasma erlauben vor allem die Elimination von Beiträgen, die primär auf Reaktionen des Methans in der Elektronenstoß-Ionenquelle zurückzuführen sind. Dies sind einerseits Beiträge ionischer Fragmente aus der dissoziativen Ionisation von Methanmolekülen zur Intensität der Massenzahlen $M \leq 15$. Zum anderen sind dies Beiträge durch Polymerisationsprozesse in der Ionenquelle, die sich in Abb. 4.9 deutlich im Massenbereich der C_2H_n -Kohlenwasserstoffe zeigen ($M = 24 \dots 30$). Aufgrund der Fragmentierung lassen sich geringe Partialdrücke von Methyl- oder auch Methylenradikalen bei einem wesentlich größeren Methan-Partialdruck nicht mit konventioneller Massenspektrometrie nachweisen. Der Vergleich der Intensitäten mit und ohne Plasma für die Massenzahlen $M = 12 \dots 16$ liefert jedoch immerhin direkt den Methan-Dissoziationsgrad. Für Methan mit einem Druck von 10 Pa ergibt sich hieraus ein Dissoziationsgrad von etwa 3 %. Die Entstehung höherer Kohlenwasserstoffe in der Ionenquelle (ohne Plasma) kann im wesentlichen auf zwei Sekundärprozesse zurückgeführt werden, die zu CH_5^+ ($M = 17$) und $C_2H_5^+$ ($M = 29$) führen. Dies ist zum einen die Reaktion von CH_4^+ mit CH_4 bzw. zum anderen die von CH_3^+ mit CH_4 [Adams 77]. Diese Reaktionen sollten auch für die Polymerisationsvorgänge im Plasma eine Schlüsselrolle spielen. Die Rückführung der beobachteten Linienintensitäten ($M = 17, 29$) auf Sekundärprozesse in der Ionenquelle wird durch eine näherungsweise Abhängigkeit dieser Intensitäten vom Quadrat des Methan-Quellendrucks gestützt. Hierbei muß noch ein Isotopenanteil von etwa 1 % ^{13}C im Methan berücksichtigt werden (In Abb. 4.9 stammt z.B. etwa die halbe Zählrate für $M = 17$ vom $^{13}CH_4^+$).

Atomarer und molekularer Wasserstoff

Flüsse atomaren Wasserstoffs auf eine wachsende a-C:H-Schicht sind wegen der Möglichkeit des Rückätzens bereits deponierten Kohlenstoffs von Bedeutung (s. Kap. 3). Atomarer Wasserstoff kann außerdem zur Absättigung freier Bindungen an der Oberfläche führen sowie über z.B. die Bildung und Freisetzung molekularen Wasserstoffs die Schichtzusammensetzung beeinflussen. Molekularer Wasserstoff ist zwar für die Schichtdeposition unwesentlich, die Kenntnis von H_2 -Partialdrücken kann jedoch zum Verständnis der Vorgänge im Plasma beitragen.

Ein Vergleich der Zählraten in Abb. 4.9 für H^+ - und H_2^+ -Ionen ohne und mit Plasma zeigt, daß die dissoziative Methan-Ionisation in der Ionenquelle nur wenig zur Intensität der Wasserstoff-Masselinien (32 % bzw. 4 %) beiträgt. Der Partialdruck und Substratfluß von molekularem Wasserstoff im Entladungsgefäß mit gezündeter Entladung kann dementsprechend direkt mit Hilfe der zuvor beschriebenen Absolutnormierung ermittelt werden. Der H_2 -Partialdruck p_{H_2} während der Entladung ergibt sich aus dem Verhältnis der Zählraten \dot{N} für die Massenzahl $M = 2$ (mit Plasma, korrigiert bezüglich des Methanbeitrags) und für $M = 15$ (ohne Entladung bei einem Methandruck p_{CH_4}) zu:

$$p_{H_2} = k_{H_2} \cdot p_{CH_4} \cdot \frac{\dot{N}_2}{\dot{N}_{15}} \quad , \quad (4.3)$$

wobei die Normierungskonstante k_{H_2} aus den Messungen mit Wasserstoff und Methan bekannten Druckes im Entladungsgefäß folgt. Für die Normierung relativ zur Massenzahl $M = 16$ gilt die

entsprechende Gleichung mit einer anderen Normierungskonstanten k'_{H_2} . Für Methan mit einem Druck von 10 Pa ergibt sich so ein H_2 -Partialdruck von etwa 0,3 Pa und daraus ein Substratfluß von etwa $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Alle Messungen wurden zur Erzielung eines ausreichenden Nachweisvermögens bei kleinen Methandrücker bei möglichst hohen Zählraten für die dominanten Massenzahlen ausgeführt. Um Sättigungseffekte für den Teilchennachweis bei hohen Zählraten ($M = 15, 16$) zu berücksichtigen, wurden die Messungen zur Relativnormierung bei kleinen, aber auch bei entsprechend hohen Zählraten durchgeführt. Außerdem wurden hier zur Überprüfung der Ergebnisse immer die Intensitäten für die verschiedenen ionischen Fragmente der Methanionisation verwendet. Dabei wurden jedoch auch bei den höchsten Zählraten maximale Änderungen von etwa 25 % für die Normierungskonstanten beobachtet. Die gemessenen Normierungskonstanten k_{H_2} und k'_{H_2} stimmen innerhalb etwa 14 % bzw. 5 % mit den Quotienten der entsprechenden Ionisationswirkungsquerschnitte für H_2 [Janev 87] und CH_4 (s.o.) überein. Das Produkt aus Detektornachweisvermögen, Analysatortransmission, Aufenthaltsdauer in der Ionenquelle (in erster Näherung $\propto 1/\bar{v} \propto \sqrt{m}$) und Eintrittsblendentransmission (etwa $\propto j_n \propto 1/\sqrt{m}$) hat also einen Wert nahe Eins sowohl für Wasserstoff als auch für Methan.

Zur Bestimmung der Substratflüsse von atomarem Wasserstoff muß neben dem Beitrag der Methanionisation zur Intensität der Massenzahl $M = 1$ auch noch der Beitrag von der dissoziativen Ionisation von Wasserstoffmolekülen berücksichtigt werden. Unter der Annahme, daß das Produkt aus Aufenthaltsdauer in der Ionenquelle und Blendentransmission für atomaren und molekularen Wasserstoff identisch ist (s.o.), kann der zweite Beitrag direkt mit Hilfe von Massenspektren mit H_2 im Entladungsgefäß (ohne Plasma) bestimmt werden. Für das Verhältnis der Zählraten für H^+ und H_2^+ in diesen Massenspektren ergab sich ein Wert von etwa 0,13. Im Fall der untersuchten Entladungen in Methan kann mit diesem Verhältnis die Intensität für H^+ -Ionen in den Massenspektren vollständig auf den Beitrag der dissoziativen Ionisation von H_2 zurückgeführt werden. Auf die Nachweisgrenze für atomaren Wasserstoff im Fall der konventionellen Massenspektrometrie wird noch im folgenden eingegangen.

Zunächst soll jedoch untersucht werden, ob sich das obige Zählratenverhältnis von 0,13 physikalisch begründen läßt, also durch das Verhältnis der entsprechenden Ionisationswirkungsquerschnitte erklärt werden kann. Für den Wirkungsquerschnitt der Reaktion: $\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$, bei einer Elektronenenergie von 70 eV, wird in der Literatur ein Wert von etwa $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ angegeben [Janev 87]. Die dissoziative Ionisation: $\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^0 + 2e^-$, läuft im wesentlichen über zwei angeregte Zwischenzustände $^2\Sigma_g^+$ und $^2\Sigma_u^+$ des H_2^+ -Ions ab [Crowe 73]. Im Gegensatz zum $^2\Sigma_g^+$ -Zustand ist der $^2\Sigma_u^+$ -Zustand stark repulsiv und führt zu Wasserstoffionen mit Energien im Bereich zwischen 5 eV und 13 eV. Energiereiche Wasserstoffionen, die bei der dissoziativen Ionisation von molekularem Wasserstoff in der Ionenquelle entstehen, werden bei der Aufnahme von Massenspektren typischerweise nicht nachgewiesen, da diese Ionen den Energiefilter des Analysators nicht passieren. Schnelle Ionen können jedoch bei höheren Durchgangsenergien des Energiefilters beobachtet werden. Abb. 4.10 zeigt zur Veranschaulichung gemessene Energieverteilungen von H_2^+ - und H^+ -Ionen aus der Ionenquelle. Die Molekülionen werden in der Quelle mit sogenannten quasithermischen Energien erzeugt und bei einer Extraktionsspannung von 10 V und einer Durchgangsenergie des Energiefilters von 8 eV, den typischen Betriebsparametern der Ionenquelle, mit maximaler Intensität nachgewiesen. Quasithermische H^+ -Ionen (vom $^2\Sigma_g^+$ -Zustand) führen zur Hauptintensität bei 8 eV Filterenergie. Schnelle H^+ -

Ionen werden mit Filterenergien bis zu 20 eV beobachtet, entsprechend dem erwarteten Bereich der Energien bei ihrer Erzeugung. Ionisationswirkungsquerschnitte über einen weiten Bereich von Elektronenenergien wurden bisher nur für die energiereiche Komponente veröffentlicht. Bei 70 eV Elektronenenergie beträgt der Anteil der Ionisationsreaktionen mit kinetischen Energien der H^+ -Ionen größer als 2,5 eV etwa 5 % [Rapp 65b] des totalen H_2 -Ionisationsquerschnitts von etwa $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Rapp 65a]. Bei dieser Elektronenenergie erwartet man isotrope Winkelverteilungen aller Ionensorten. Experimentelle Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen für alle Ionenkomponenten wurden bisher nur für Elektronenenergien in der Nähe der Schwelle der einzelnen Reaktionen angegeben [Crowe 73]. Für die Erzeugung quasithermischer Ionen mit isotroper Winkelverteilung kann daraus ein H^+/H_2^+ -Verhältnis etwa gleich oder größer als 0,016 für Elektronenenergien oberhalb von 30 eV abgeleitet werden. Für den Wirkungsquerschnitt der Erzeugung von H^+ -Ionen über den $^2\Sigma_g^+$ -Zustand kann somit ein Wert größer als $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ abgeschätzt werden. Das H^+/H_2^+ -Verhältnis von 0,016 muß mit dem oben angegebenen Zählratenverhältnis von 0,13 für die Messungen mit dem HAL-Analysator verglichen werden. Ein Teil der Diskrepanz zwischen dem Verhältnis der Zählraten und der Wirkungsquerschnitte für H^+ - und H_2^+ -Ionen ist möglicherweise auf die Form der Energieverteilungen in Abb. 4.10 zurückzuführen. Das Verhältnis der Zählraten im Maximum der Verteilungen bei 8 eV, das für die aufgenommenen Massenspektren bestimmend ist, ist um etwa einen Faktor 2 größer als das Integral der Zählraten. Weitere Erklärungsmöglichkeiten sind zum einen die unterschiedliche Transmission der verschiedenen Ionensorten durch das Massenfilter und ein zu niedrig abgeschätzter Ionisationsquerschnitt für die Erzeugung langsamer H^+ -Ionen. Letztlich ist die Diskrepanz jedoch ungeklärt.

Die Nachweisgrenze für atomaren Wasserstoff, die mit konventioneller Massenspektrometrie in dieser Arbeit erreicht wird, hängt vom Beitrag der dissoziativen Ionisation von molekularem Wasserstoff ab. Veröffentlichte experimentelle Wirkungsquerschnitte für die elektronenstoß-induzierte Ionisation atomaren Wasserstoffs unterscheiden sich um maximal etwa 35 % [Shah 87, Shyn 92, Konuma 92]. Bei einer Elektronenenergie von 70 eV wird von Shah und Mitarbeitern ein Wert von $6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ angegeben [Shah 87]. Je nach Annahme über die Größe des H_2 -Ionisationsquerschnitts für die Erzeugung langsamer H^+ -Ionen kann eine Nachweisgrenze für atomaren Wasserstoff zwischen 3 % und 10 % des Partialdrucks an molekularem Wasserstoff abgeschätzt werden (dann sind die beiden Beiträge zur Massenlinie $M=1$ gleich groß). Hierzu wird jedoch zusätzlich angenommen, daß der Transport von H^0 und H_2 von Eintrittsblende im HAL-Analysator bis zur Ionenquelle vergleichbar ist. Dies bedeutet insbesondere, daß der Verlust von atomarem Wasserstoff im HAL-Analysator (durch Wandstöße und Gasstöße) vernachlässigbar ist. Daher sind die oben angegebenen Nachweisgrenzen wahrscheinlich noch nach oben zu korrigieren. Um etwa einen Faktor 3 (vgl. Kap. 4.2.5) schlechtere Nachweisgrenzen sind zu erwarten, wenn atomarer Wasserstoff nur auf direktem Weg ohne Wandstöße in die Ionenquelle gelangen kann. Eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenzen sollte durch Ausnutzung der verschiedenen Ionisationsschwellen für die direkte Ionisation atomaren Wasserstoffs und für die Erzeugung von H^+ -Ionen aus dissoziativen Prozessen möglich sein (vgl. Kap. 4.2.5). Alle dazu benötigten Wirkungsquerschnitte für die elektronenstoß-induzierten Ionisierungsprozesse für Elektronenenergien im Bereich der Ionisationsschwellen sind bekannt. Da jedoch für DC-Entladungen (im Gegensatz zu z.B. ECR-Entladungen) in Methan nur geringe Flüsse ato-

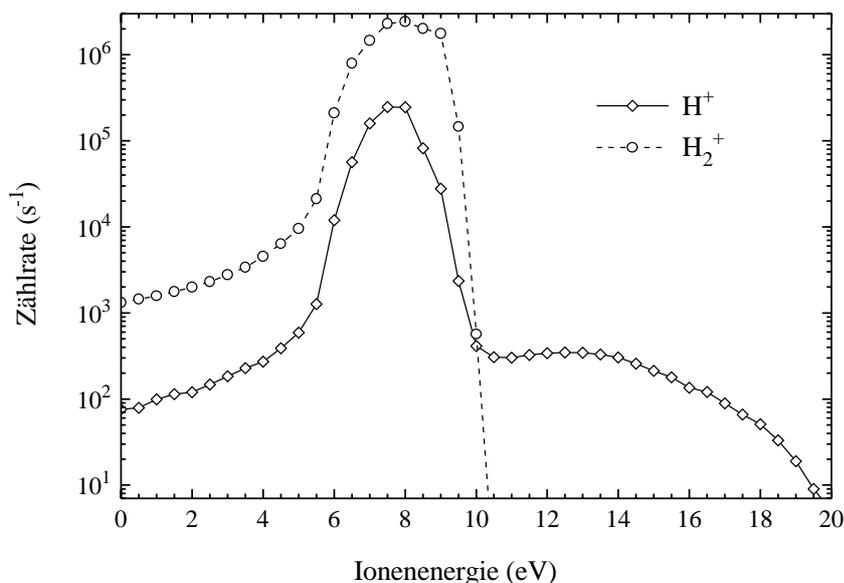


Abb. 4.10: Zählraten für H^+ - und H_2^+ -Ionen aus der dissoziativen bzw. direkten Ionisation von H_2 -Molekülen als Funktion der Ionenenergie. Die Elektronenstoß-Ionenquelle des HAL-Analysators wurde hier mit einer Ionen-Extraktionsspannung von 10 V betrieben. Daher werden quasithermische Ionen abhängig vom Entstehungsort in der Ionenquelle mit Energien zwischen 0 eV und 10 eV extrahiert. Nichtthermische H^+ -Ionen, die über den stark repulsiven Zwischenzustand $^2\Sigma_u^+$ des H_2^+ gebildet werden, führen zu Intensitäten auch bei höheren Energien. Die beiden dargestellten Spektren wurden bei einem Wasserstoffdruck von 4 Pa im Entladungsgefäß aufgenommen. Die Ionenquelle wurde mit einer Elektronenenergie von 100 eV betrieben.

maren Wasserstoffs erwartet werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine Anwendung der Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie zu diesem Zweck verzichtet.

C_2H_n -Kohlenwasserstoffe

Zur Bestimmung absoluter Partialdrücke von C_2H_n -Kohlenwasserstoffen wurde angenommen, daß die Werte für Transmission und Detektorempfindlichkeit, die für Acetylen relativ zu Methan gemessen wurden, für alle C_2H_n und die in der Ionenquelle erzeugten C_2H_m^+ -Ionen gelten. Dies ist wegen der nur geringfügig unterschiedlichen Massen innerhalb dieser Kohlenwasserstoffgruppe gerechtfertigt. Für die quantitative Auswertung der Massenspektren müssen alle relevanten partiellen Wirkungsquerschnitte für elektronenstoß-induzierte Ionisationsprozesse bekannt sein. Für Äthan (C_2H_6), Äthen (C_2H_4) und Acetylen (C_2H_2) liegen entsprechende experimentelle Daten vor (siehe [Tawara 90] und Referenzen hierin). Wirkungsquerschnitte für die Ionisation von Radikalen, insbesondere von Äthylradikalen (C_2H_5), müssen dagegen abgeschätzt werden. Beiträge von Fragmenten höherer Kohlenwasserstoffe sowie weiterer Gase (s.u.) zu den Massenlinien im Bereich der C_2H_n -Kohlenwasserstoffe müssen unter Umständen ebenfalls diskutiert werden. Totale Ionisationsquerschnitte für Propan (C_3H_8) und Propen (C_3H_6) wurden bereits veröffentlicht [Schram 66, Tawara 90], dagegen keine partiellen Wirkungsquerschnitte. Es existieren jedoch Veröffentlichungen mit Massenspektren der neutralen und ionischen Fragmente der elektronenstoß-induzierten Dissoziation der C_2H_n -Kohlenwasserstoffe und insbesondere des

Propans [Beck 63, Preston 69, Biguenet 72, Cornu 79, Flesch 84]. Fragmentverteilungen für eine Vielzahl weiterer Molekülsorten sind ebenfalls veröffentlicht [Cornu 79]. Die Fragmentverteilungen sind in diesen Fällen abhängig von Art und Betriebsweise der verwendeten Massenspektrometer. Als Massensfilter wurden in diesen Arbeiten magnetische Sektorfilter verwendet, deren massenabhängiges Transmissionsverhalten (vgl. Kap. 4.1.2) sich von dem des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers unterscheiden kann. Außerdem ist zu beachten, daß ionisierte Molekülfragmente auch mit erheblichen kinetischen Energien größer als etwa 1 eV für Elektronenenergien von etwa 70 eV gebildet werden können [Tsuchiya 62, Fuchs 64, Ehrhardt 64]. Man faßt die energiereichen Fragmente unter der Bezeichnung „Satellitengruppe“ zusammen, um sie von der sogenannten quasithermischen Gruppe zu unterscheiden. Die Satellitengruppen werden mit den früher verwendeten Sektorfeld-Massenspektrometern bei typischen Ionenabzugsspannungen von 1 kV bis 10 kV nahezu vollständig nachgewiesen. Für die maximale Extraktionsspannung von 10 V im Fall des HAL-Analysators wird nur ein Bruchteil der Satellitengruppe detektiert. Ein nicht quantifizierbares Problem sind Reaktionen am Heizfaden der Ionenquelle, die z.B. von der Geometrie der Quelle und den Quellen-Partialdrücken abhängen. Eine detaillierte, umfassende Darstellung elektronenstoß-induzierter Prozesse, die bei der Massenspektrometrie organischer Moleküle von Bedeutung sind, findet sich z.B. in [Field 57] und [Hesse 84]. In dem Buchbeitrag von Hesse werden insbesondere die Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle behandelt, deren Kenntnis für die Interpretation gemessener Massenspektren hilfreich und z.T. notwendig ist. Ein besonderes Problem bei der Interpretation der Massenspektren von Plasmaspezies ist die Vielzahl von Verbindungen, die bei plasmachemischen und Plasma-Wand-Reaktionen gleichzeitig entstehen. Als Folge sind Partialdrücke neutraler Spezies in den Gasentladungen häufig nicht mehr quantifizierbar.

In den Massenspektren aller untersuchten Methanplasmen wurden relativ hohe Zählraten für Ionen mit Massenzahlen im Bereich der C₃-Kohlenwasserstoffe beobachtet (vgl. Abb. 4.9). Daher soll im weiteren zunächst der Beitrag der dissoziativen Ionisation der C₃H_n-Gruppe zur Intensität der Masselinien im Bereich der C₂-Kohlenwasserstoffe diskutiert werden. Ein Beitrag von C₃-Kohlenwasserstoffradikalen kann ausgeschlossen werden, da auch diese Radikale wegen ihrer großen Reaktivität in nur vernachlässigbaren Mengen in der Entladung zu erwarten sind (vgl. Kap. 4.2.5). Die Struktur des Propins (CH₃≡C-CH) läßt einen signifikanten Beitrag dieses Kohlenwasserstoffes zu Masselinien im Bereich der C₂-Kohlenwasserstoffe nicht erwarten. Veröffentlichte Fragmentverteilungen für die Ionisation von Propin bestätigen diese Aussage [Biguenet 72, Cornu 79]. Die Fragmentierung bei der dissoziativen Ionisation von Propenmolekülen läßt sich ebenfalls anhand der Struktur dieser Moleküle (CH₂=CH-CH₃) verstehen. Die Produktion von C₂-Kohlenwasserstoffionen sollte hier hauptsächlich über die Abspaltung von Methylgruppen erfolgen. Die entstehenden C₂H₃⁺-Ionen zeigen sich mit geringer Häufigkeit in gemessenen Massenspektren [Biguenet 72]. Eine sehr ähnliche Fragmentverteilung findet sich für eine andere Form des C₃H₆, des Cyclopropan. An anderer Stelle [Tickner 61] wurde außerdem schon für eine sehr ähnliche Gasentladung in Methan durch Ausfrieren und gaschromatographischen Nachweis der Entladungsprodukte gezeigt, daß im wesentlichen Propen und nicht Cyclopropan gebildet wird. Völlig andere Verhältnisse liegen im Fall der dissoziativen Ionisation des Propans vor. Die Struktur des Propans (CH₃-CH₂-CH₃) begünstigt die Abspaltung von Methylradikalen und auch von Methanmolekülen. In den Fragmentierungsspektren reinen

Propans (s.o.) dominieren die Intensitäten für $C_2H_5^+$ - und $C_2H_4^+$ -Ionen. Schließlich ist noch zu beachten, daß Ionen mit Massenzahlen im Bereich $M \leq 44$ auch noch durch die Ionisation von C_4 -Kohlenwasserstoffen und weiterer flüchtiger Verbindungen (Kohlendioxid, Alkohole, Propyl- und Isopropyl-Derivate, Ketone u.a.) zu erwarten sind. Diese zuletzt angesprochenen Verbindungen können insbesondere bei der Wechselwirkung von Plasmateilchen mit den Wänden des Entladungsgefäßes entstehen. Die Bildung sauerstoff-haltiger C-H-Verbindungen wird durch die häufigen Sauerstoff-Entladungen zum Rückätzen der a-C:H-Schichten begünstigt.

Die Analyse der Massenspektren für die Methan-Entladungen ergibt für alle Methandrücke, daß Äthan die häufigste Spezie der höheren Kohlenwasserstoffe in den Gasentladungen ist (s. Abb. 4.9). Bei der dissoziativen Ionisation von Äthan bei einer Elektronenenergie von 70 eV entstehen im wesentlichen $C_2H_4^+$ -Ionen ($\sigma_i \approx 2.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) [Chatham 84]. Der Wirkungsquerschnitt für die Produktion von Äthanionen ($M=30$) beträgt dagegen nur etwa $0,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Da zur Intensität der Massenzahl $M=30$ allein die direkte Ionisation des Äthans beiträgt, auch Beiträge schwererer Moleküle (insbesondere C_3 -Kohlenwasserstoffe) sind hier vernachlässigbar, ist die Unsicherheit bei der Bestimmung des Äthan-Partialdrucks in der Gasentladung im wesentlichen durch die Fehler der eingehenden Ionisations-Wirkungsquerschnitte gegeben. Die Untergrundreduktion (Intensität ohne Plasma) ist nur für den niedrigsten untersuchten Methandruck mit einem signifikanten Fehler verbunden.

Bei der Ermittlung der Partialdrücke von Äthen und Acetylen wurden die dazugehörenden Linienintensitäten nur bezüglich der Beiträge von C_2 -Kohlenwasserstoffen korrigiert. Im Fall des Äthens wurde die Auswertung anhand der Intensität der Massenzahl $M=27$ durchgeführt, da CO^+ -Ionen einen signifikanten Beitrag zur Hauptlinie des Äthens liefern. Die um den Beitrag des Äthans korrigierte Zählrate für $M=28$ kann z.B. für $p_{CH_4} = 10 \text{ Pa}$ (Abb. 4.9) nur zu etwa ein Drittel auf die Ionisation von Äthen zurückgeführt werden. Für die Absolutnormierung auf Partialdrücke von Äthen und Acetylen im Entladungsgefäß wurden relative partielle Ionisationswirkungsquerschnitte und absolute Wirkungsquerschnitte der Literatur entnommen ([Melton 62] bzw. [Tate 32, Rapp 65a, Gaudin 67]).

Äthylradikale

Für die Intensität der Massenzahl $M=29$ ($C_2H_5^+$) wurde der höchste Untergrundbeitrag (Zählrate ohne Plasma) beobachtet (vgl. Abb. 4.9). Die Untergrundreduktion liefert signifikante verbleibende Zählraten nur bis zu einem minimalen Methandruck von 4 Pa. Selbst eine nur grobe Bestimmung der Flüsse von Äthylradikalen auf die Substratelektrode wäre von Interesse, da alle kohlenstoff-tragenden Radikale zur Depositionsrate beitragen sollten. Zur Bestimmung der Intensität für die Massenzahl $M=29$ aufgrund der Ionisation von Äthylradikalen C_2H_5 müssen jedoch die Beiträge weiterer Verbindungen, insbesondere weitere Kohlenwasserstoffe, berücksichtigt werden. Den größten Beitrag liefert die dissoziative Ionisation des Äthans. Dieser ergibt sich aus dem Produkt der Zählrate für die direkte Ionisation des Äthans ($M=30$) und dem Verhältnis der partiellen Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung von Äthyl- und Äthanionen (etwa 0,8 bei 70 eV Elektronenenergie [Chatham 84]). Der Fehler für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte beträgt dabei etwa 10% [Chatham 84]. Die kürzlich veröffentlichten partiellen Äthan-Ionisationsquerschnitte von Grill und Mitarbeitern wurden bei der Auswertung

nicht mehr berücksichtigt. Ihre Absolutwerte unterscheiden sich bei einer Elektronenenergie von 70 eV um bis zu 40 % von denen, die von *Chatham* ermittelt wurden. Jedoch stimmen die für die vorliegende Arbeit relevanten Verhältnisse von Wirkungsquerschnitten innerhalb der angegebenen Meßfehler überein.

Es zeigte sich, daß das Verhältnis der untergrundkorrigierten Zählraten der Massenzahlen $M = 30$ und $M = 29$ für alle Messungen innerhalb maximaler Abweichungen von 6 % konstant ist. Dies legt gemeinsame Reaktionspfade für die Erzeugung der Moleküle nahe, deren Ionisation zur Erzeugung von Ionen mit diesen Massenzahlen führt. Beiträge der dissoziativen Ionisation weiterer Gase, insbesondere die des Propans (s.o.), zur Intensität der Massenzahl $M = 29$ lassen sich nur grob abschätzen. Der Beitrag des Propans ($M = 44$) soll wegen der hohen Fragmentierungswahrscheinlichkeit zum $C_2H_5^+$ vorrangig diskutiert werden. Die beobachteten Verhältnisse der Zählraten für die Massenzahlen $M = 44$ und $M = 43$ bei verschiedenen Methandrücken lassen sich nicht allein auf die Fragmentierung des Propans zurückführen (erwartetes Häufigkeitsverhältnis etwa 1,2:1). Bei geringen Methandrücken ($p \leq 4$ Pa) ist die Intensität für $M = 43$ relativ zu der für $M = 44$ vernachlässigbar. Dies deutet sich auch schon bei einem Methandruck von 6 Pa an, bei dem die Massenspektren in der Abb. 4.11 gemessen wurden. Für diese geringen Methandrücke kann die Intensität zur Massenzahl $M = 44$ zum größten Teil durch die Ionisation von Kohlendioxid erklärt werden, das während der Entladung durch Wechselwirkung der Plasmateilchen mit den Wänden des Entladungsgefäßes entsteht. (Man beachte das Rückätzen der deponierten Kohlenstoffschichten mit Sauerstoffentladungen zwischen den einzelnen Meßzyklen.) Bei einer Elektronenenergie von 70 eV beträgt der Anteil der Kohlendioxid-Ionen an der gesamten CO_2 -Ionisationsausbeute etwa 80 % [*Cornu 79*]. Unter der Annahme, daß auch bei höheren Methandrücken ein (mindestens) gleichbleibender Partialdruck von CO_2 im Kessel entsteht, kann der minimale Beitrag des CO_2 zur Zählrate der Massenzahl $M = 44$ für $p_{CH_4} \geq 6$ Pa angegeben werden. So kann bei hohen Methandrücken etwa die halbe Intensität für diese Massenzahl auf CO_2 zurückgeführt werden. Der Beitrag des Propans zu den Massenzahlen $M = 44, 43$ ist entsprechend geringer anzunehmen. Als Folge muß auch ein Teil der Zählrate für $M = 43$ auf andere Verbindungen als Propan zurückgeführt werden. Hier kommt prinzipiell eine Vielzahl von Verbindungen in Frage [*Cornu 79*]. Die Analyse von Massenspektren mit einem größeren Massenbereich (s. Abb. 4.11) kann hier zur Einschränkung möglicher Molekülsorten dienen. Auf einige Details dieser Analyse wird noch weiter unten eingegangen werden. Im Zusammenhang mit der Interpretation der Intensität für die Massenzahl $M = 29$ kann zusammenfassend festgestellt werden, daß neben Propan nur noch Acetaldehyd (CH_3-CHO) einen wesentlichen Beitrag zu $M = 29$ liefern könnte. Alle Beiträge zu $M = 29$ durch die Ionisation weiterer Molekülsorten sind dagegen vernachlässigbar. Der Hauptfragmentierungsprozeß im Fall des Acetaldehyds führt zur Erzeugung von CHO^+ -Ionen. Die direkte Ionisation und die Ionisation unter Abspaltung eines H-Atoms trägt beim Acetaldehyd in stärkerem Maß als beim Propan zu den Massenzahlen $M = 44, 43$ bei. Der relative Anteil beider Molekülarten kann jedoch anhand der Massenspektren nicht geklärt werden. Letztlich läßt die Analyse der Massenspektren für Methandrücke im Bereich $p_{CH_4} \geq 4$ Pa auf einen signifikanten Beitrag der Ionisation von Äthylradikalen selbst schließen. Dieser Beitrag ist jedoch nur mit einer sehr großen Unsicherheit quantifizierbar. Zur Bestimmung der Größenordnung von Äthylradikalfüssen auf die Substratelektrode wurde für den Wirkungsquerschnitt der direkten Ionisierung ein Wert von 10^{-16} cm^2 angenommen, der

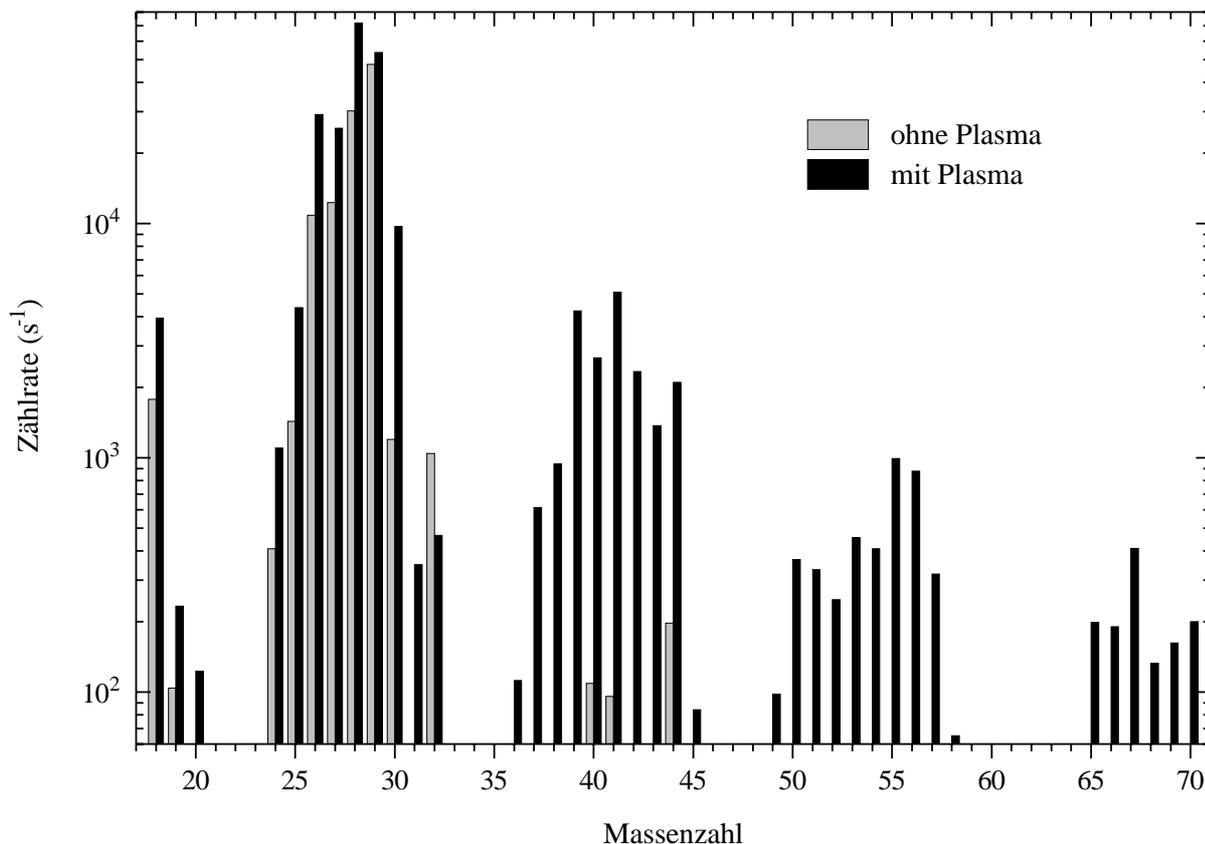


Abb. 4.11: Ausschnitt gemessener Neutralgas-Massenspektren ohne und mit gezündeter Gleichspannungsentladung in Methan bei einem Druck von 6 Pa. Gezeigt sind die Ergebnisse zweier Einzelmessungen mit Meßzeiten von 3 s pro Massenzahl und nicht die gemittelten Intensitäten einer ganzen Meßreihe, wie in Abb. 4.9. Die Elektronenstoß-Ionenquelle des HAL-Analysators wurde mit einem Emissionsstrom von $100\ \mu\text{A}$ und einer Elektronenenergie von 70 eV betrieben.

sich aus einer Abschätzung anhand von Wirkungsquerschnitten für ähnliche Reaktionen ergibt [Tawara 90]). Darüber hinaus wurde angenommen, daß Verluste von Äthylradikalen im Analysator (insbesondere an Oberflächen) vernachlässigbar sind. Für den Nachweis von Methylradikalen wurde ein derartiges Verhalten durch ein unabhängiges Experiment bestätigt (s. Kap. 4.2.5).

Fragmentierung von C₃-Kohlenwasserstoffen und Verunreinigungen

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Partialdrücken der C₂-Kohlenwasserstoffe wurde schon auf die Bedeutung der Fragmentierung schwerer Moleküle für die Intensitäten im Massenbereich einfacher C₃-Kohlenwasserstoffe (Propan, Propen und Propin) hingewiesen. Die wesentlichen Beiträge liefert dabei i.a. die Dissoziation höherer Kohlenwasserstoffe (C_nH_m ; $n \geq 4$). Des weiteren spielen aber auch fluor- und vor allem sauerstoff-haltige Verbindungen eine Rolle. Quelle für fluor-haltige Ionen ist die Erosion von Teflon, $(\text{CF}_2)_n$, das in größeren Mengen als Isolator für die Abschirmung der Substratelektroden dient. Erosionsprodukte vom Teflon werden jedoch nicht mit hoher Häufigkeit erwartet, da Teflon ein sehr stabiles Polymer ist. So ist auch anzunehmen, daß der größte Teil der Intensität für $M = 31$ vom Hauptfragmentierungsprodukt

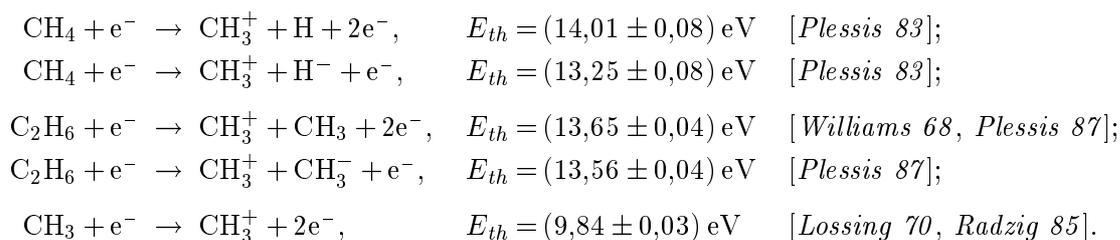
CH_3O^+ primärer Alkohole und nicht vom CF^+ stammt. Sauerstoff-haltige Verbindungen führen insgesamt zu einem schwer abschätzbaren Untergrund im Bereich der Massenlinien höherer Kohlenwasserstoffe. Eine charakteristische Fragmentmassenzahl ist z.B. $M = 43$ für eine Reihe von Ketonen und Aldehyden [Cornu 79, Hesse 84]. Die Probleme bei der Analyse der charakteristischen Fragment-Ionen vom Propan wurden bereits behandelt. Zur Vermeidung derartiger Komplikationen sollte möglichst auf gleichzeitige reaktive Ätzplasmen im Fall von massenspektroskopischen Untersuchungen an Entladungen in Kohlenwasserstoffen verzichtet werden. Reine physikalische Zerstäubung zur Rückätzung deponierter a-C:H-Schichten, z.B. mit Hilfe von Argonentladungen, ist jedoch mit einem wesentlich höheren Zeitaufwand verbunden und führt unter Umständen auch nicht zum Ziel, falls von den Gefäßwänden erodiertes Material auf den Substratelektroden redeponiert wird. Die Beiträge identifizierter höherer Kohlenwasserstoffe zu Linienintensitäten im Bereich um $M \leq 45$ (s. Abb. 4.11) sollen im folgenden kurz aufgeführt werden. Die größten Linienintensitäten im Massenbereich der C_4 -Kohlenwasserstoffe sind auf charakteristische Ionen des Butens ($M = 56, 55$) zurückzuführen. Das Hauptfragment für alle Strukturformen des Butens ist jedoch das C_3H_5^+ -Ion. Das Intensitätsverhältnis der charakteristischen Buten-Massenlinien ist dabei mit Hilfe eines Anteils vom Penten ($M = 70$) zur Intensität für $M = 55$ zu erklären. C_4H_6 -Kohlenwasserstoffe sind durch das Auftreten der charakteristischen Massenzahlen $M = 54, 53$ erkennbar. Allen Strukturformen dieser Gruppe gemeinsam ist die Erzeugung von C_3H_3^+ mit Häufigkeiten, die vergleichbar mit denen der charakteristischen Ionen sind. Die Intensitäten der Massenzahlpaare $M = 52, 51$ und $M = 50, 49$ sind nur durch signifikante Mengen von Benzol und Diacetylen (Butadiin-(1,3)) erklärbar. Veröffentlichte Fragmentierungsspektren dieser Moleküle enthalten nur vernachlässigbare Anteile leichterer Fragmente. Typische Edukte, die zum Auftreten der Massenlinie $M = 57$ führen, sind Alkane (insbesondere Hexan) und z.B. Propansäure-Derivate. Beide Familien führen nicht zu signifikanten Beiträgen bei niedrigeren Massenzahlen. In nur sehr geringen Mengen wird Butan in der Entladung gebildet, dessen dominante Fragmentation C_3H_6^+ ist. Die mit einer relativen Häufigkeit von etwa 20 % entstehenden Butanionen ($M = 58$) werden in den gemessenen Fragmentverteilungen kaum beobachtet. Zusammenfassend ist zu sagen, daß Fragmente höherer Kohlenwasserstoffe nur bei der Interpretation der Intensitäten von C_3H_n -Ionen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen berücksichtigt werden müssen. Der Vollständigkeit halber sei auch noch darauf hingewiesen, daß die dissoziative Ionisation von Kohlenwasserstoffen, die anhand der Linienintensitäten für $M \geq 65$ zu identifizieren sind, im wesentlichen auch zu ionischen Bruchstücken mit kleineren Massenzahlen führt. Auf eine Quantifizierung von Partialdrücken der C_4 - und höherer Kohlenwasserstoffe wurde verzichtet.

4.2.5 Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie

Die Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie (ISMS), als Variante der „Auftrittspotential-Spektroskopie“ auch „Appearance Mass Spectrometry“ genannt, wurde ursprünglich zum Nachweis intermediärer Reaktionsprodukte (u.a. CH_3) für Untersuchungen zur Verbrennungs-Chemie von Kohlenwasserstoffen entwickelt [Eltenton 47]. Seitdem ist die Methode bereits bei einigen Arbeiten zur Bestimmung von Radikaldichten in Gasentladungen eingesetzt worden. Neben CH_n -Radikalen [Toyoda 89, Kojima 89, Sugai 90, Sanz 92, Sugai 92] wurden hierbei auch

CF_n-Radikale [Vasile 77, Truesdale 79, Hikosaka 93a-c] sowie Si_{1,2}H_n-Radikale [Robertson 83, Robertson 86] detektiert. Eine interessante Anwendung der Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie ist die Messung von Wirkungsquerschnitten für die elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Methanmolekülen in neutrale Fragmente (CH₃ und CH₂) [Nakano 91a, Nakano 91b]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die ISMS zur Ermittlung *absoluter* CH₃-Radikaldichten ausgenutzt. Dabei zeichnet sie sich durch die höchste Nachweisempfindlichkeit im Vergleich mit alternativen Meßmethoden aus (siehe Kap. 1.3), speziell auch im Vergleich mit der IR-Diodenlaser-Absorptionsspektrometrie [Celi 88, Wormhoudt 90, Davies 92]. Das Prinzip und mögliche Fehlerquellen der ISMS-Messungen werden im folgenden kurz behandelt. Im Zusammenhang mit der Auswertung der Daten dieser Arbeit wird außerdem ein unabhängiges Experiment beschrieben, das die Frage nach Verlusten von CH₃-Radikalen an den Oberflächen (Haftung und Schichtaufbau, Umwandlungsreaktionen) im HAL-Analysator klärt. Kenntnisse über das Haftvermögen von Kohlenwasserstoff-Radikalen sind auch für die Vorstellungen über die Mechanismen bei der Deposition von Kohlenstoffschichten von wesentlicher Bedeutung.

Bei der ISMS wird die unterschiedliche Ionisations-Schwellenenergie für die direkte Ionisation von Radikalen und die dissoziative Ionisation der Stammoleküle ausgenutzt, um zwischen Radikationen zu unterscheiden, die bei diesen Reaktionen gebildet werden. (Im Fall der dissoziativen Ionisation muß die Bindungsenergie der Molekülfragmente zusätzlich aufgebracht werden.) Die Partialdrücke von Radikalen in Niederdruck-Gasentladungen sind typischerweise einige Größenordnungen kleiner als die der Stammverbindungen. Wegen der vergleichbar großen Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Ionisationsreaktionen bei Elektronenenergien deutlich oberhalb der Schwellenenergien, können diese geringen Anteile an Radikalen mit konventioneller Massenspektrometrie nicht nachgewiesen werden. Elektronenstoß-induzierte Ionisationsprozesse, die für die hier untersuchten Gasentladungen in Methan zur Erzeugung von CH₃⁺-Ionen in der Ionenquelle führen, und die dazugehörigen Schwellenenergien E_{th} sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:



Für die Reaktionen, bei denen Ionenpaare gebildet werden, ist zu beachten, daß die entsprechenden Wirkungsquerschnitte deutlich kleiner sind als die der Reaktionen, die zu Ion-Neutral-Paaren führen [Plessis 83, Plessis 87]. Bei Elektronenenergien hinreichend oberhalb der Ionisationsschwellen können die Ionenpaar-Reaktionen vernachlässigt werden. Da in den Gasentladungen dieser Arbeit signifikante Mengen an C₂-Kohlenwasserstoffen gebildet werden, wurden entsprechende Schwellenenergien, soweit bekannt, mit in die Tabelle aufgenommen. Die Schwellenenergien für die Erzeugung von CH₃⁺-Ionen aus anderen C₂-Kohlenwasserstoffen als Äthan sind nicht gemessen worden, können aber ebenfalls größer als 13 eV angenommen werden. Dies gilt auch für weitere mögliche Reaktionsprodukte, die in der Gasentladung gebildet werden (eine umfangreiche Liste findet sich in [Rosenstock 77]).

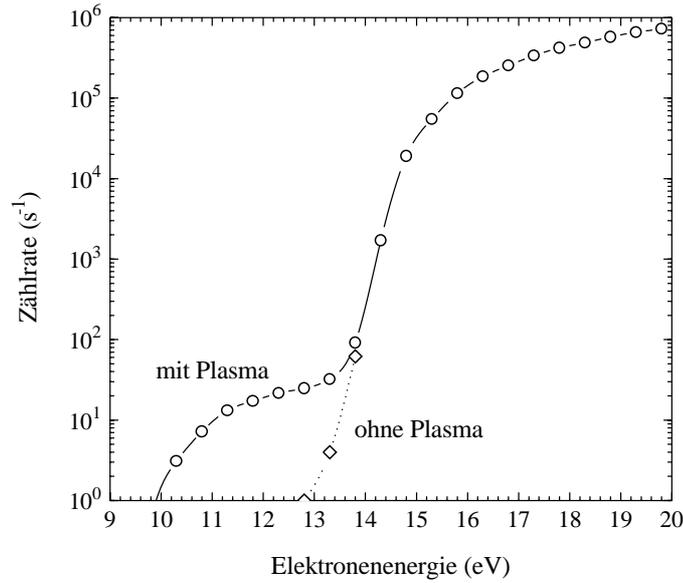


Abb. 4.12: Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie zum Nachweis von Methylradikalen: Dargestellt ist die Zählrate des HAL-Analysators für die Massenzahl $M = 15$ (CH_3^+) als Funktion der Energie der Elektronen in der Elektronenstoß-Ionenquelle ohne und mit gezündeter Entladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

Die minimale Differenz in den Schwellenenergien für die direkte Ionisation von Methylradikalen einerseits und für dissoziative Prozesse andererseits beträgt also etwa 3,5 eV. Diese Differenz zeigt sich am Beispiel einer ISMS-Messung zum Nachweis von Methylradikalen (Abb. 4.12) beim Vergleich der Zählraten des HAL-Analysators für die Massenzahl $M = 15$ (CH_3^+) ohne und mit Plasma. Das zusätzliche Signal mit Plasma bei Elektronenenergien im Bereich unterhalb von etwa 13 eV ist auf die Ionisation von Methylradikalen zurückzuführen, die in der Entladung erzeugt wurden. Die energieabhängige Zählrate $\dot{Z}(E_e)$ für diesen Bereich von Elektronenenergien E_e ist proportional zur Radikaldichte n in der Entladung:

$$\dot{Z}(E_e) = k I_e \sigma_{ion}(E_e) n \quad . \quad (4.4)$$

Die Proportionalitätskonstante k hängt von der Transmission der Radikale von der Entladungselektrode in die Ionenquelle und dem Nachweisvermögen für die ionisierten Radikale ab. Eine Beziehung in Form der Gleichung (4.4) gilt auch für die Dichte der Stammverbindung Methan im Entladungsgefäß ohne Plasma und der entsprechenden energieabhängigen Zählrate für CH_3^+ -Ionen ohne Plasma. Wegen der geringen Differenz der Massen von Methanmolekülen und Methylradikalen hat die Konstante k für den Nachweis beider Teilchensorten in guter Näherung die gleiche Größe, falls angenommen wird, daß der Transport von Methylradikalen und Methanmolekülen vom Ort der Eintrittsblende in die Ionenquelle vergleichbar ist. Da Verluste von Methanmolekülen an den Oberflächen im Analysator nicht zu erwarten sind, bedeutet diese Annahme, daß Verluste von Methylradikalen ebenfalls vernachlässigbar sind. Die Gültigkeit dieser Annahme konnte in einem unabhängigen Experiment bestätigt werden (s.u.). Die Konstante k kann also mit Hilfe von Kalibriermessungen mit Methan bekannten Drucks im Entladungsgefäß und des bekannten partiellen Ionisations-Wirkungsquerschnitts [Adamczyk 66, Chatham 84,

Orient 87] für Methan bestimmt werden. (Die Daten von Adamczyk und Mitarbeitern wurden bei der Auswertung wegen der fehlenden Fehlerangaben nicht berücksichtigt.) Günstigerweise wird bei allen Messungen zur selben Gasentladung der Elektronen-Emissionsstrom I_e konstant gehalten und das Produkt ($k I_e$) ermittelt. Damit kann dann aus dem CH_3^+ -Signal infolge der Ionisation von Methylnradikalen und mit Hilfe des bekannten Wirkungsquerschnitts für diese Reaktion [*Baiocchi 84, Wang 88*] die CH_3 -Dichte in der Entladung und daraus der absolute thermische Radikalfluß auf die Substratelektrode berechnet werden.

Details zu den ISMS-Messungen und grundsätzliche Fehlerquellen sollen im folgenden behandelt werden. Abb. 4.13 zeigt ein Beispiel einer ISMS-Messung für eine Methan-Gasentladung bei einem Druck von 10 Pa. Der Wert des Produkts ($k I_e$) ist das Ergebnis einer Anpassung der Größe ($\dot{Z}_{\text{CH}_4}(E_e) / k I_e n_{\text{CH}_4}$) aus der Kalibrierung an den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt für die dissoziative Ionisation des Methans (oberes Diagramm der Abb. 4.13). Die Methandichte n_{CH_4} im Entladungsgefäß ergibt sich dabei über die Zustandsgleichung des idealen Gases aus dem gemessenen Methandruck. Da der gemessene Elektronen-Emissionsstrom nicht identisch mit dem tatsächlichen Ionisationsstrom ist, kann eine Elektronenenergie-Abhängigkeit des Anpassungsparameters ($k I_e$) zunächst nicht ausgeschlossen werden. Im betrachteten Energiebereich erwies sich dieses Produkt jedoch als konstant. Der Wert von ($k I_e$) muß aber für jede ISMS-Messung separat ermittelt werden, da er in geringem Maß vom Methandruck abhängt, aber vor allem wegen des veränderlichen Nachweisvermögens des HAL-Analysators für verschiedene Meßzyklen (siehe Kap. 4.2.4). Darüber hinaus zeigte sich, daß das Nachweisvermögen auch im Verlauf einer ISMS-Messung durch den Einfluß der Methan-Entladung variiert. Daher wurde immer eine Reihe von Kalibrierungen ohne Plasma in einem Meßzyklus durchgeführt. Wegen des sehr geringen Dissoziationsgrads des Methans konnte die Kalibrierung zusätzlich anhand der Zählraten mit Plasma, die für Elektronenenergien bis 20 eV aufgenommen wurden, verifiziert werden. Nach der Festlegung von ($k I_e$) kann dann die CH_3 -Radikaldichte n_{CH_3} aus der Anpassung von ($\dot{Z}_{\text{CH}_3}(E_e) / k I_e n_{\text{CH}_3}$) an den Wirkungsquerschnitt für die Ionisation der Methylnradikale bestimmt werden (unteres Diagramm der Abb. 4.13).

Fehlerquellen und praktische Probleme

Bei der Messung von absoluten CH_3 -Radikaldichten mit Hilfe der ISMS sind mehrere prinzipielle Fehlerquellen sowie praktische Probleme der Experimentdurchführung zu beachten:

1. CH_3^+ -Ionen aus der Entladung können zum CH_3 -Signal beitragen.
2. CH_3^+ -Ionen als Folge der Ionisation anderer Moleküle als Methan können ebenfalls zum Signal beitragen.
3. Die Unsicherheit in der Kalibrierung der Elektronenenergie kann zu Fehlern führen. Die Breite der Elektronen-Energieverteilung muß klein sein im Vergleich zur Differenz der eingehenden Schwellenenergien.
4. Angeregte CH_3^* -Radikale werden mit einem Wirkungsquerschnitt unbekannter Größe ionisiert. Die Schwellenenergien für die Ionisation angeregter Radikale liegen niedriger als die von Grundzustandsradikalen.

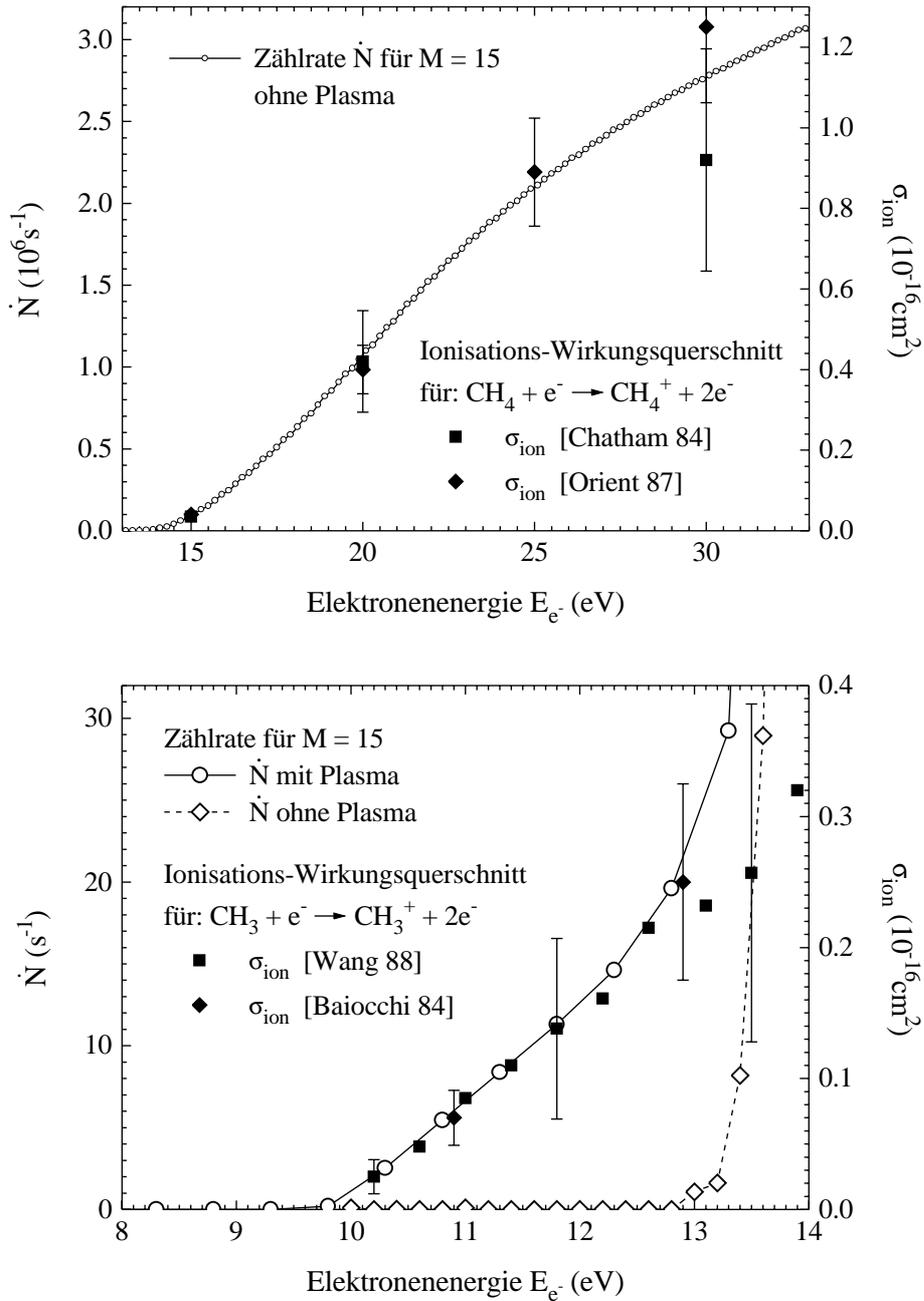


Abb. 4.13: Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie zur Bestimmung absoluter CH_3 -Dichten in einer Methan-Entladung mit einem Methandruck von 10 Pa. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Ergebnis der Kalibrierung ohne Plasma. Der Verlauf der Zählrate als Funktion der Elektronenenergie ist durch den Verlauf des partiellen Wirkungsquerschnitts für die Ionisation des Methans gegeben (vgl. Gl. (4.4)). Die Kalibriergröße ($k I_e$) kann dementsprechend in guter Näherung als konstant im betrachteten Bereich von Elektronenenergien angesehen werden. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Zählraten ohne und mit Plasma für die Erzeugung von CH_3^+ -Ionen im Bereich der Ionisationsschwellen. An der rechten Achse ist hier der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Methylradikalen angetragen. Die gezeigten Meßdaten mit Plasma ergeben sich aus einer Mittelung über 13 Einzelmessungen mit Meßzeiten von 3 s pro Meßpunkt. Für die Daten ohne Plasma wurde über 4 Einzelmessungen mit Meßzeiten von 3 s pro Meßpunkt gemittelt. Die Ionenquelle wurde hier mit einem Elektronen-Emissionsstrom von $50 \mu\text{A}$ betrieben.

5. Angeregte Methanmoleküle CH_4^* werden bei niedrigeren Schwellenenergien ionisiert als Methanmoleküle im Grundzustand.
6. Pyrolyse von Methan am Heizdraht der Ionenquelle kann zur zusätzlichen Erzeugung von Methylradikalen führen.
7. CH_3 -Verluste durch Stöße mit Gasmolekülen im Analysator oder durch Reaktionen an den Oberflächen im Analysator haben eine fehlerhafte Absolutnormierung gemessener CH_3 -Dichten mit Methan als Kalibrierquelle zur Folge.

CH_3 -Ionen aus der Entladung kommen bei der ISMS wie auch bei der konventionellen Massenspektrometrie wegen einer Bremsspannung an der Analysator-Ionenoptik nicht zum Nachweis (s. Kap. 4.2.4). Dementsprechend wird kein Signal bei ausgeschalteter Elektronenemission beobachtet. (Ein zusätzlicher Ionisationsstrom energiereicher Elektronen aus der Gleichspannungs-Entladung ist für die Messungen an der negativ vorgespannten Substratelektrode auszuschließen.)

CH_3^+ -Fragmente als Folge der Ionisation höherer Kohlenwasserstoffe werden grundsätzlich erst bei Elektronenenergien als 13 eV gebildet (s.a. die Tabelle auf Seite 78). Weitere Verbindungen, die zum CH_3^+ -Signal bei Elektronenenergien unterhalb von 13 eV beitragen könnten, wurden nicht nachgewiesen.

Zum dritten Punkt: Der Spannungsabfall über dem Heizdraht in der Ionenquelle führt grundsätzlich zu einer relativ breiten Elektronen-Energieverteilung verglichen mit den Differenzen zwischen den Schwellenenergien der verschiedenen beitragenden Ionisationsprozesse. Die Reduktion der Energiebreite aufgrund der Begrenzung des zum Ionennachweis beitragenden effektiven Ionisationsvolumens wurde bereits im Kap. 4.2.3 behandelt. Die effektive Breite der Elektronenenergieverteilung zeigt eine Abhängigkeit von der Absaugspannung der Ionenquelle und vor allem auch vom Emissionsstrom. Das günstigste Signal-Untergrund-Verhältnis wird für die maximale Absaugspannung von 10 V und einen möglichst geringen Emissionsstrom erreicht. Bei der Messung in Abb. 4.13 bei einem Emissionsstrom von $50 \mu\text{A}$ ist die effektive Energiebreite kleiner als 0,5 eV. Für die Untersuchungen bei kleineren Methandrücken als 10 Pa mußte der Emissionsstrom für ein ausreichendes CH_3 -Signal erhöht werden. Die resultierende Erhöhung der effektiven Energiebreite ist am Beispiel einer Entladung bei einem Methandruck von 4 Pa in Abb. 4.14, verglichen mit der Abb. 4.13, bereits zu erkennen. Wesentlich höhere Emissionsströme als etwa $100 \mu\text{A}$ sind bei den ISMS-Messungen mit dem HAL-Analysator nicht mehr zu tolerieren. Hierdurch wird letztlich auch die Nachweisgrenze für die CH_3 -Analyse festgelegt. Die Nachweisgrenze wurde bei den Messungen für den niedrigsten Methandruck von 2 Pa erreicht. Wegen des sehr geringen Dissoziationsgrads des Methans in den Entladungen konnte jedoch davon ausgegangen werden, daß der Untergrund in den Messungen mit Plasma zuverlässig mit Hilfe der Messungen ohne Plasma korrigiert werden kann (siehe auch Anpassung der Daten mit Plasma in Abb. 4.14). Die Kalibrierung der Elektronenenergie wurde unter Ausnutzung der bekannten Ionisationsschwellen des Methans (CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+) [Plessis 83] und von Argon ($E_{th} = 15,76 \text{ eV}$) [Rosenstock 77, Stefan 80, Radzig 85] durchgeführt. Ein grundsätzliches Problem ist dabei die apparative Energiebreite, die einen direkten Vergleich mit den Literaturwerten für die Schwellenenergien erschwert. Die Lage aller beobachteter Ionisationsschwellen

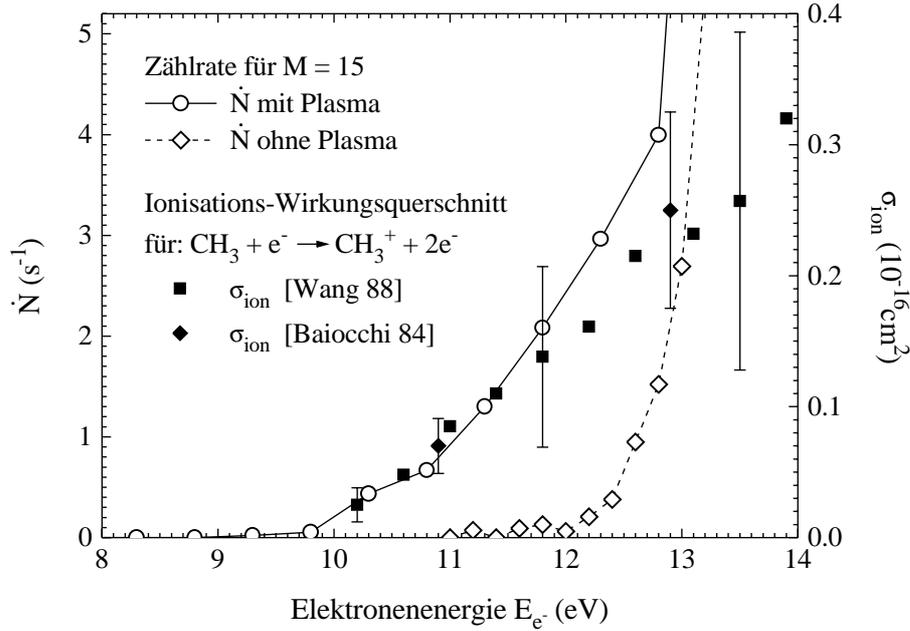


Abb. 4.14: Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie zur Bestimmung absoluter CH_3 -Dichten in einer Entladung mit einem Methandruck von 4 Pa (vgl. Abb. 4.13). Der Elektronen-Emissionsstrom bei dieser Messung betrug $80 \mu\text{A}$. Die gezeigten Meßdaten mit Plasma sind das Ergebnis einer Mittelung über 20 Einzelmessungen mit Meßzeiten von 3 s pro Meßpunkt. Für die Daten ohne Plasma wurden 5 Einzelmessungen mit Meßzeiten von 3 s pro Meßpunkt herangezogen.

stimmt jedoch für die verwendete Skalierung innerhalb weniger 1/10 eV mit den Literaturwerten überein. Bei der Berechnung der Elektronenenergie aus der Beschleunigungsspannung muß im wesentlichen die Austrittsarbeit der Emissionskathode berücksichtigt werden. Die Kalibrierung wird außerdem durch die gute Übereinstimmung der Elektronenenergieabhängigkeit der gemessenen Zählraten und der korrespondierenden Wirkungsquerschnitte bestätigt (s. Abb. 4.13 und 4.14).

Eine weitere prinzipielle Fehlerquelle bei ISMS-Messungen an Gasentladungen sind elektronische und vibratorische Anregungen sowohl der Stammverbindungen als auch der Radikale (Punkte 4 und 5). Für Methan sind keine elektronisch angeregten Bindungszustände bekannt [Winters 75, Davies 89]. Alle elektronischen Anregungen führen zur Dissoziation der Methanmoleküle. Winters schließt aus seinen Messungen außerdem, daß die neutralen Fragmente aus der elektronenstoß-induzierten Dissoziation vor allem im Grundzustand oder in langlebigen angeregten Zuständen entstehen. Die Erzeugung langlebig angeregter CH_3 -Radikale in der Gasentladung läßt sich zunächst also nicht grundsätzlich ausschließen. Ebenso können vibratorisch angeregte Moleküle nicht prinzipiell unbeachtet bleiben. Experimentell existieren zwei Hinweise, daß angeregte Spezies für die vorliegende Arbeit keine Rolle spielen. Zum einen ist dies die Abhängigkeit der gemessenen Zählraten von der Elektronenenergie, die signifikante Beiträge von Prozessen mit reduzierten Schwellenenergien unwahrscheinlich macht. Zum anderen wurden zur Untersuchung von CH_3 -Verlusten im Analysator ISMS-Messungen durchgeführt, bei denen Wandstöße der Neutralteilchen beim Transport in die Ionenquelle eine vernachlässigbare Rolle spielen (siehe Abb. 4.15). Diese ISMS-Messungen führen zu den gleichen Ergebnissen wie

die bisher beschriebenen Messungen. Nach Wandstößen sollte jedoch der Großteil thermischer, angeregter Neutralteilchen im Grundzustand vorliegen.

Pyrolyse des Methans muß zu einem CH_3 -Signal auch bei nicht gezündeter Entladung führen. Möglicherweise ist die beobachtete Intensität bei Elektronenenergien unterhalb von etwa 13,2 eV (vgl. Abb. 4.13 und 4.14) zumindest teilweise mit der thermischen Dissoziation des Methans zu erklären. Die Methanpyrolyse wäre auch eine weitere Erklärung für die Abhängigkeit dieses niederenergetischen Ausläufers vom Emissionsstrom, der über die Temperatur des Heizdrahtes geregelt wird. Der Beitrag der Pyrolyse zum CH_3 -Signal wird jedoch bei der Auswertung, wiederum aufgrund des geringen Dissoziationsgrads des Methans in der Entladung, durch die Differenzbildung der Signale mit und ohne Plasma korrekt berücksichtigt.

Verluste von Methylradikalen an Analysatoroberflächen

Die in der Aufzählung zuletzt angesprochenen Verluste von Radikalen im Analysator sind bis heute Hauptanlaß zur Kritik an der Anwendung der ISMS zur Messung absoluter Radikaldichten gewesen. Sugai und Mitarbeiter [*Toyoda 89, Kojima 89, Sugai 90, Sugai 92*] haben effektive Haftkoeffizienten (s. Kap. 3) für CH_3 - und CH_2 -Radikale aus einer Betrachtung der zeitabhängigen Dichteänderungen von Plasmaspezies nach Abschalten der verwendeten HF-Entladung abgeschätzt. Für Methylradikale geben sie einen effektiven Haftkoeffizienten kleiner als 10^{-3} für die Wände ihres Entladungsgefäßes nach Abschaltung der Entladung an [*Toyoda 89*]. Ein direkter experimenteller Nachweis der Vernachlässigbarkeit von Radikalverlusten im Massenspektrometer fehlt bisher.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein Experiment zur Klärung dieser Frage durchgeführt, das anhand der Abbildungen 4.15 und 4.16 beschrieben werden soll. Abb. 4.15 zeigt einen Schnitt durch den Meßkopf des HAL-Analysators. Der geschlossene Extraktor und die Einzellinse vor der Ionenquelle dienen vor allem der Strahlformung bei der Analyse von Plasmaionen. Im Fall der Neutralenanalyse werden die Spannungen aller inneren Elektroden des HAL-Analysators (einschließlich der Filterelemente) relativ zu einer Referenzspannung in Höhe der Spannung der Substratelektrode angelegt. Der geschlossene Extraktor wird noch mit einer zusätzlichen Bremsspannung zur vollständigen Unterdrückung von Plasmaionen betrieben. Eine wesentliche Eigenschaft dieses Standardaufbaus des Meßkopfes ist, daß Neutralteilchen hauptsächlich durch die Ionenquelle hindurch transportiert werden. Der Raum um die inneren Elektroden herum ist nur über relativ enge Schlitze zugänglich und nur ein geringer Anteil der Neutralteilchen wird an der Ionenquelle außen vorbei abgepumpt. Folglich spielen Wandstöße beim Transport der Neutralteilchen in die Ionenquelle eine wesentliche Rolle. Um den Einfluß eben dieser Wandstöße auf die Radikalanalyse zu studieren, wurde eine Folge von ISMS-Messungen abwechselnd mit dem Standardaufbau und einem modifizierten Aufbau durchgeführt. Beim modifizierten Aufbau fehlten der geschlossene Extraktor und die beiden Außenelektroden der Einzellinse. Die Mittelelektrode der Einzellinse blieb zur Unterdrückung der Plasmaionen eingebaut. Für das offene Eingangssystem des Meßkopfes ist zu erwarten, daß Neutralteilchen nahezu nur auf direktem Weg, ohne Wandstöße, in die Ionenquelle gelangen.

Abb. 4.16 zeigt einen Vergleich von ISMS-Messungen, die hintereinander mit dem Standardaufbau und dem reduzierten Aufbau des Meßkopfes durchgeführt wurden. Die Betriebspara-

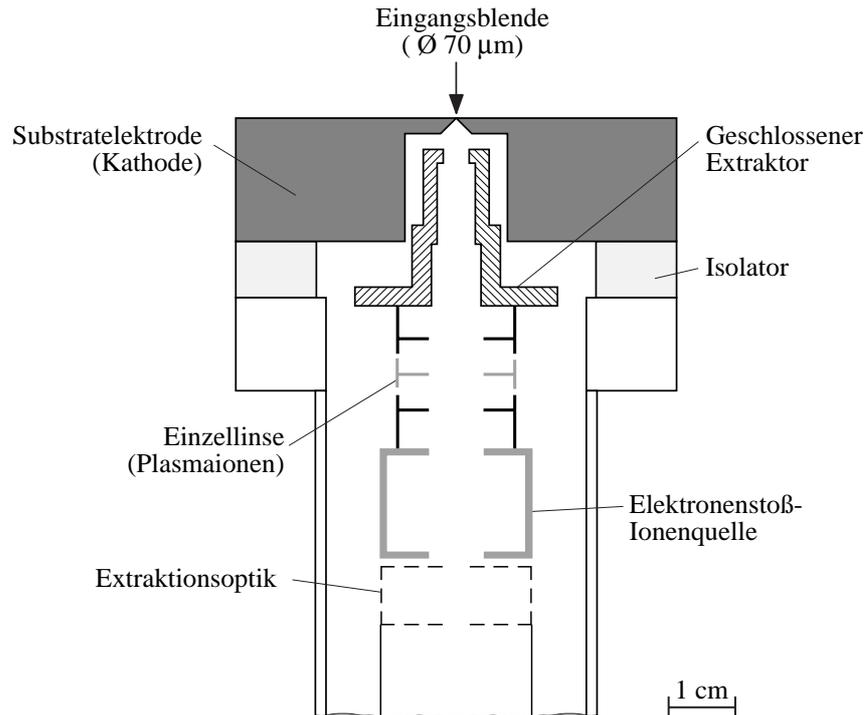


Abb. 4.15: Plasma-Meßkopf des Hiden HAL-Analysators: Für die Experimente zum Verlust von CH_3 -Radikalen an Oberflächen im Analysator wurden ISMS-Messungen mit allen Einbauten einerseits und einem „offenen“ Eingangssystem (ohne geschlossenen Extraktor und Außenelektroden der Einzellinse (schwarz)) andererseits verglichen.

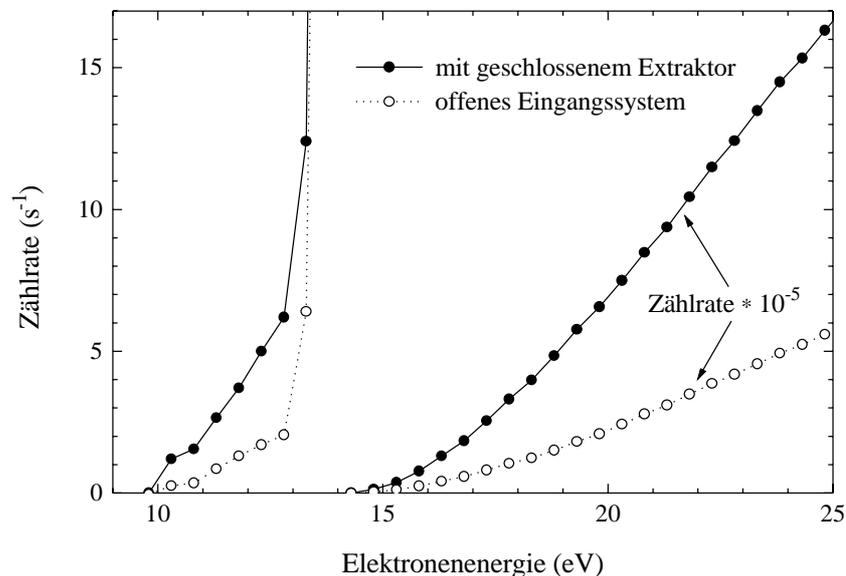


Abb. 4.16: Vergleich von Ergebnissen zur Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie mit unterschiedlichem Aufbau der Eingangsoptik im Meßkopf des HAL-Analysators. Dargestellt ist die Zählrate für die Massenzahl $M=15$ als Funktion der Elektronenenergie der eingebauten Ionenquelle zum einen mit geschlossenem Extraktor (Standardkonfiguration) und andererseits mit offenem Eingangssystem (siehe Abb. 4.15). Die beiden Messungen wurden für eine Methan-Gasentladung bei einem Druck von 6 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V durchgeführt.

meter des Analysators waren für beide Messungen identisch. Wie zu erwarten war, wird die Methandichte in der Ionenquelle, und damit auch das Meßsignal für Elektronenenergien größer als etwa 14 eV, beim Umbau vom geschlossenen Standardaufbau auf das offene System reduziert. Nur etwa ein Drittel der mit dem Standardaufbau nachgewiesenen Methanmoleküle gelangt ohne Wandstöße in die Ionenquelle. Es zeigt sich außerdem, daß die Zählrate aufgrund der Ionisation von Methylnradikalen um den gleichen Faktor reduziert ist. Die Ergebnisse für die beiden ISMS-Messungen stimmen daher überein. Aus den Messungen muß geschlossen werden, daß der effektive Haftkoeffizient für CH_3 -Radikale auf den Oberflächen im Analysator einen für die ISMS-Messungen vernachlässigbaren Wert hat. Im Hinblick auf die Modellierung von Depositionsmechanismen (Kap. 3) ist es noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß diese Oberflächen im HAL-Analysator frei von Ioneneinwirkungen sind. Ein Schichtaufbau durch ionen-induzierten Einbau adsorbierter Radikaler kann hier also nicht auftreten.

Eine zweifelsfreie Aussage über CH_3 -Verluste im HAL-Analysator konnte nicht anhand des Vergleichs von nur zwei ISMS-Messungen getroffen werden. Da bei diesem Experiment auch die Absolutwerte der Zählraten für die Ionisation des Methans verglichen werden mußten, um den Einfluß von Wandstößen auf den Nachweis des Methans zu verifizieren, stellten wiederum die schon mehrfach erwähnten Änderungen des Nachweisvermögens des Teilchendetektors ein ernsthaftes Problem dar. Die Notwendigkeit, den Analysator für die Umbauten zu fluten und anschließend zur Erreichung vernachlässigbarer Untergrundsignale auszuheizen, führte zunächst tatsächlich zu Schwankungen des Nachweisvermögens, die zuverlässige Aussagen unmöglich machten. Es zeigte sich jedoch, daß der Analysator durch Sauerstoff- und Methan-Entladungen geeignet gewählter, fester Dauer so konditioniert werden konnte, daß das intrinsische Nachweisvermögen bis auf maximale Änderungen von etwa 30 % reproduziert werden konnte. Die Signaländerungen von etwa einem Faktor 3 durch den Umbau von der Standardkonfiguration auf das offene Meßsystem und zurück, die für ISMS-Messungen bei einem Methandruck von 6 Pa, aber auch bei 8 Pa und 10 Pa, beobachtet wurden, sind also signifikant. Die Resultate für CH_3 -Dichten bei diesen Methandrücken stimmen für die verschiedenen Aufbauten des Meßkopfes innerhalb der Relativfehler für Messungen mit dem Standardsystem überein. Die Vernachlässigbarkeit von CH_3 -Verlusten im HAL-Analysator konnte also für den Methandruckbereich zwischen 6 Pa und 10 Pa direkt gezeigt werden. Wegen des reduzierten Gesamtnachweisvermögens für CH_3 -Radikale im Fall des umgebauten Meßkopfes wurden Messungen bei kleineren Methandrücken nicht ausgeführt.

4.2.6 Massenspektrometrischer Nachweis schneller Neutraler

Energiereiche, nichtthermische Neutrale, die z.B. bei Umladungsstößen in der Plasmarandschicht entstehen können und auf die Substratelektrode treffen, haben vergleichbare Auswirkungen auf die Schichtdeposition wie Ionen mit ähnlicher Energie. Für eine vollständige Depositionsmodellierung wäre daher auch die Kenntnis der Substratflüsse energiereicher Neutralteilchen und deren Energieverteilungen notwendig. Im Fall von Gasentladungen in Methan sind jedoch weder Rechnungen noch experimentelle Daten zu diesem Thema veröffentlicht (Kap. 2). Ein massenspektroskopischer Nachweis schneller Neutraler sollte jedoch prinzipiell möglich sein, falls das verwendete Spektrometer die Analyse bei verschiedenen Ionenenergien zuläßt.

Ein Hauptproblem derartiger Messungen ist die geringe Ionisationswahrscheinlichkeit in der Ionenquelle aufgrund der großen Geschwindigkeiten der Neutralteilchen (siehe auch [Vasile 89]). Ein wesentliches Problem für die Quantifizierung der Flüsse ist die Unkenntnis der Winkelverteilung, mit welcher Neutralteilchen auf die Substratelektrode treffen. Eine experimentelle Absolutnormierung gemessener Flüsse, wie sie in dieser Arbeit z.B. für Ionen durchgeführt wurde, ist im Fall schneller Neutralteilchen nicht möglich. Aus einer geometrischen Abschätzung ergibt sich ein Öffnungswinkel 2α des HAL-Analysators für die Analyse nichtthermischer, gerichteter Neutralteilchenflüsse von etwa 2° . Dies entspricht einem Raumwinkel von $\Delta\Omega = 2\pi(1 - \cos\alpha) = 9 \cdot 10^{-4}$ sr. Eine Beziehung zwischen dem Substratfluß energiereicher Neutraler innerhalb dieses Akzeptanzwinkels und den mit dem HAL-Analysator gemessenen Zählraten für die nachionisierten Teilchen soll im folgenden hergeleitet werden: Die energiereichen Neutralteilchen bilden einen gerichteten Strahl durch die Ionenquelle. Das Ionisationsvolumen kann aus dem Öffnungsdurchmesser der Extraktionsoptik direkt hinter der Ionenquelle und dem Abstand der Quelle zur Eingangsblende bestimmt werden (vgl. Abb.4.15). Die mittlere Dichte n_n der Neutralteilchen im Ionisationsvolumen ergibt sich dann aus dem Neutralteilchenfluß Φ_Q in die Ionenquelle und der Geschwindigkeit v_n der Neutralen zu: $n_n = \Phi_Q/v_n$. Berücksichtigt man noch die Flußaufweitung von der Eintrittsöffnung des Analysators zur Ionenquelle, so folgt:

$$n_n = \frac{\Phi_Q}{v_n} = \sqrt{\frac{m_n}{2E_n}} \frac{d_E^2}{d_Q^2} \Phi_E \quad ; \quad (4.5)$$

- m_n : Neutralteilchenmasse,
- E_n : Energie der Neutralteilchen
- d_E : Öffnungsdurchmesser der Eintrittsblende,
- d_Q : Durchmesser des Ionisationsvolumens,
- Φ_E : in das Ionisationsvolumen gerichteter Neutralenfluß
am Ort der Eintrittsblende.

Im weiteren wird angenommen, daß der effektive Elektronen-Ionisationsstrom die Größe des gemessenen Emissionsstroms hat. Außerdem sei vorausgesetzt, daß die im Ionisationsvolumen erzeugten Ionen mit einem Nachweisvermögen von 100 % detektiert werden, d.h. daß das Produkt aus Transmission und Detektornachweisvermögen einen Wert von Eins hat. Die Anzahl der Ionisationsprozesse im Ionisationsvolumen pro Zeiteinheit, die unter diesen Annahmen identisch mit der Zählrate \dot{Z} ist, hängt über den Ionisationswirkungsquerschnitt σ_{ion} von der Neutralteilchendichte im Ionisationsvolumen ab. Für das zylinderförmige Ionisationsvolumen kann die folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\frac{\dot{Z}}{I_e/e} = \sigma_{ion} n_n \sqrt{\pi} \frac{d_Q}{2} \quad , \quad (4.6)$$

wobei I_e der Ionisations-Elektronenstrom ist und e die elektrische Elementarladung. Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich der Neutralteilchenfluß Φ_E durch die Eintrittsblende als Funktion der Neutralteilchenenergie zu:

$$\Phi_E = \frac{e}{I_e} \frac{1}{\sigma_{ion}} \sqrt{\frac{8E_n}{\pi m_n}} \frac{d_Q}{d_E^2} \dot{Z} \quad . \quad (4.7)$$

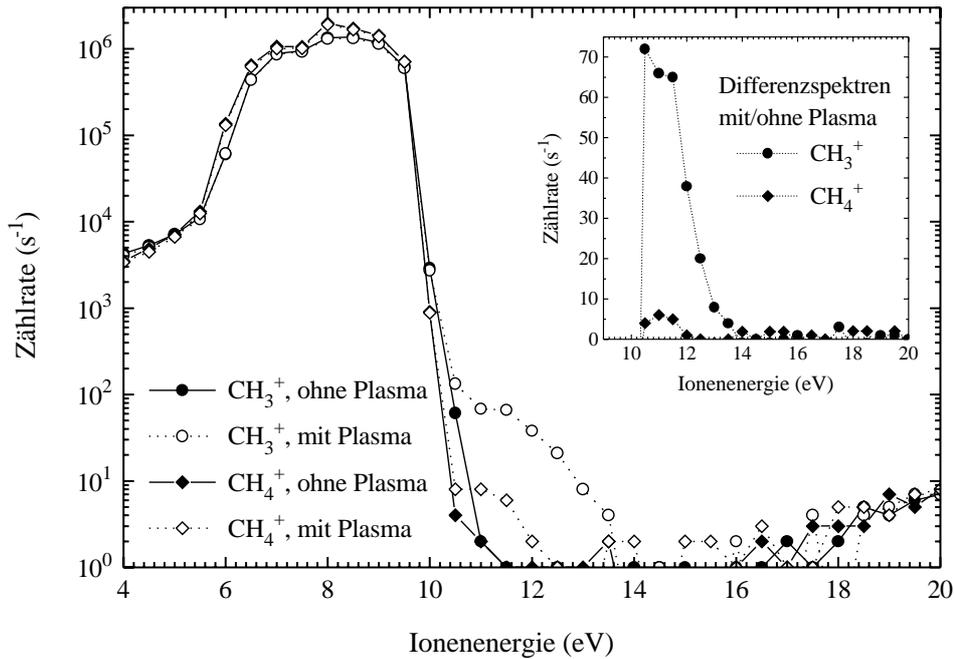


Abb. 4.17: Massenspektroskopischer Nachweis energiereicher Kohlenwasserstoff-Neutralteilchen für eine Entladung in 10 Pa Methan. Die Intensität ohne Entladung ist auf die direkte und die dissoziative Ionisation von Methanmolekülen in der Ionenquelle zurückzuführen. Die dabei erzeugten quasithermischen CH_4^+ - bzw. CH_3^+ -Ionen werden bei der verwendeten Extraktionsspannung von 10 V im wesentlichen mit Energien um etwa 8 eV nachgewiesen (vgl. Abb. 4.10). Die Elektronenstoß-Ionenquelle wurde hier mit einem Emissionsstrom von $20 \mu\text{A}$ und einer Elektronenenergie von 70 eV betrieben. Die Meßzeit pro Datenpunkt betrug 3 s.

Diese Beziehung zwischen dem Neutralteilchenfluß und der Zählrate kann zur Abschätzung der Nachweisgrenze des HAL-Analysators für schnelle Neutrale als Funktion ihrer Energie herangezogen werden. Der maximale Ionisationsstrom in der Ionenquelle beträgt nominell 5 mA. Damit sollten Neutralteilchen, die mit signifikanten, d.h. vergleichbaren totalen Flüssen wie die von Ionen auf das Substrat treffen, prinzipiell auch noch mit Energien im Bereich einiger 100 eV nachweisbar sein. Die tatsächlichen Nachweisgrenzen, die sich bei Testmessungen für einen weiten Bereich von Quelleneinstellungen ergaben, waren jedoch aufgrund von Untergrundbeiträgen deutlich höher als erwartet. Ein Beispiel einer Testmessung ist in Abb. 4.17 dargestellt. Das Signal für Energien nachionisierter Neutraler oberhalb von etwa 15 eV wurde bei allen Messungen auch ohne Entladung beobachtet. Die Lage des Maximums dieses Untergrundbeitrages hing dabei von der Höhe der Spannung an der Extraktorelektrode ab. Die Ursache für das Signal blieb bisher ungeklärt. Da die Bremsspannung an der Extraktorelektrode zur Unterdrückung von Ionen aus der Entladung notwendig ist, konnte diese Störung auch nicht verhindert werden. Ein Nachweis von Neutralteilchen mit signifikanter kinetischer Energie wurde damit unmöglich. Flüsse dieser Teilchen wurden daher anhand gemessener massenaufgelöster Ionenenergieverteilungen abgeschätzt. Ob das Signal für Ionenenergien zwischen etwa 10 eV und 14 eV, entsprechend einer Neutralteilchenenergie von etwa 2-6 eV, wirklich auf nichtthermische Neutralteilchen zurückzuführen ist, konnte ebenfalls nicht zweifelsfrei geklärt werden. Diese

Neutralteilchenenergien sind jedoch so gering, daß die Wirkung dieser Teilchen an der Schichtoberfläche mit der von thermischen Neutralen vergleichbar ist. Die sich ergebenden Flüsse dieser niederenergetischen Umladungsneutrale wären daher nicht depositionsrelevant.

4.2.7 Schichtcharakterisierung und Depositionsraten

In Hinsicht auf die Zielsetzungen dieser Arbeit ist die Messung der Depositionsraten und der Zusammensetzung der deponierten a-C:H-Schichten von zentraler Bedeutung. Da diese Messungen an Schichten auf polierten Silizium-Proben (etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$) durchgeführt wurden, mußte zunächst der Einfluß des Substratmaterials auf das Schichtwachstum geklärt werden. Insbesondere mußte sichergestellt werden, daß sich die Wachstumsbedingungen auf den Stahlelektroden (Teilchenflußmessungen) nicht wesentlich von denen auf den Si-Proben unterscheiden. Dabei ist zu beachten, daß speziell für DC-Entladungen ein Einfluß bei nicht oder nur schwach leitfähigen Substraten zu erwarten ist (s.a. Kap. 4.2.1). Ein wesentlicher Grund für die Verwendung von Silizium ist die sehr gute Schichthaftung aufgrund einer Carbiddbildung an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Zur Herstellung der Proben standen zwei verschiedene Arten von Si-Wafern zur Verfügung: zum einen hoch-dotiertes Silizium mit einer Dicke von 0,35 mm und zum anderen etwa 1 mm dickes undotiertes Silizium. Dabei sollte das undotierte Material zur Infrarot-Spektrometrie in Transmission zur Charakterisierung der Schichtstruktur dienen. Ein Vergleich der Depositionsraten für die verschiedenen Silizium-Proben ergab maximale Differenzen von etwa 10 %. Um den Unterschied der Beschichtungsbedingungen im Vergleich mit den leitfähigen Stahlelektroden zu untersuchen, wurden Si-Proben einseitig mit Aluminium bedampft. Die Kanten der Proben blieben dabei unbeschichtet. Jeweils zwei dieser Al-Si-Substrate wurden in Methan-Entladungen mit a-C:H-Filmen beschichtet, wobei eine der Al-Oberflächen leitend mit der Entladungselektrode verbunden wurde. Signifikante Unterschiede der Wachstumsraten für kontaktierte und nicht kontaktierte Proben konnten hierbei für die dünnen dotierten Proben nicht festgestellt werden. Für die a-C:H-Beschichtung auf den dotierten Proben und die Untersuchungen von Teilchenflüssen können daher gleiche Beschichtungsbedingungen angenommen werden.

Bei der Bestimmung von Depositionsraten für den Vergleich mit gemessenen Teilchenflüssen muß beachtet werden, daß sich die Beschichtungsbedingungen zeitabhängig mit der Dicke der aufwachsenden Schicht ändern. Die Depositionsrate wurde daher mit Hilfe des in-situ-Interferometers (s. Abb. 4.1) [Wild 86] für den Zeitraum ermittelt, in dem die Teilchenflußmessungen durchgeführt wurden. Da das verwendete He-Ne-Laserinterferometer ($\lambda = 633 \text{ nm}$) nur die Größe des Produkts von Brechungsindex und Dicke der Schicht liefert, muß der Brechungsindex noch durch eine unabhängige Messung bestimmt werden. Der komplexe Brechungsindex und die Schichtdicke nach Beendigung der Beschichtung konnten ellipsometrisch [Azzam 88] mit großer Genauigkeit bestimmt werden (Absolutfehler des Realteils des Brechungsindex etwa 0,02 und der Schichtdicke etwa 5 nm). Da mit einem nicht-spektroskopischen Ellipsometer nur zwei Meßgrößen, die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ , zur Berechnung von Real- und Imaginärteil des Brechungsindex und der Schichtdicke zur Verfügung stehen, sind zusätzliche Annahmen im Rahmen eines Modells zur Auswertung notwendig. In der Modellrechnung wird die Änderung der optischen Eigenschaften der Schicht und damit der ellipsometrischen Winkel bei einer stu-

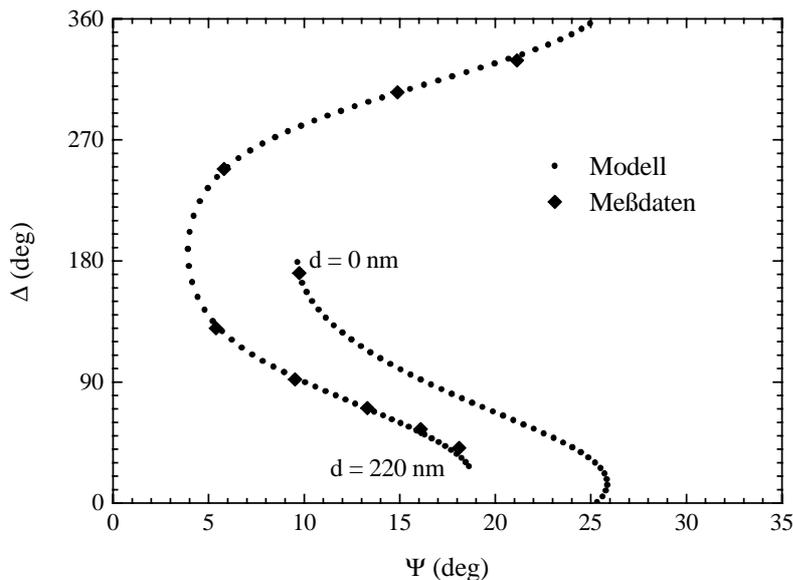


Abb. 4.18: Ellipsometrische Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes am Beispiel von a-C:H-Schichten, die mit einer DC-Gasentladung in Methan bei einem Druck von 2 Pa auf Silizium deponiert wurden. Die Meßdaten wurden für Schichten mit Dicken zwischen 0 nm (unbeschichtetes Substrat) und 220 nm ermittelt. Die Modellrechnung wurde für in der Tiefe homogene Schichten, d.h. ohne tiefenabhängige Parametervariation, durchgeführt. Die Dickenänderung zwischen zwei eingezeichneten Modell-Datenpunkten beträgt 2 nm. Bei der Rechnung wurde eine 2,5 nm dicke SiO₂-Schicht auf dem Substrat berücksichtigt. Die gezeigte Anpassung an die experimentellen Daten ergibt einen komplexen Brechungsindex von (2,245 - i0,13).

fenweisen Variation der Schichtdicke simuliert. Für eine zuverlässige, genaue Bestimmung der Schichtdaten wurden Schichten verschiedener Dicke unter gleichen Bedingungen abgeschieden und ellipsometrisch vermessen. Die Modellparameter wurden dann an die für diese Schichten gemessenen ellipsometrischen Winkel angepaßt. Eine sehr gute Anpassung konnte für alle untersuchten Methandrucke mit der Modellannahme einer in der Tiefe homogenen Schicht erreicht werden (vgl. Abb. 4.18). Vorgaben für die Schichtdicken stützten sich auf Dickenmessungen mit dem Profilometer. Dabei stimmten die mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicken mit denen, die mit dem Ellipsometer bestimmt wurden, innerhalb absoluter Abweichungen von weniger als 10 nm überein. Bei den Messungen mit dem Profilometer wurden Schichtdefekte ausgenutzt (Abb. 4.19).

Die Zusammensetzung der deponierten a-C:H-Schichten wurde mit Hilfe von Hochenergie-Ionenstreuanalysen charakterisiert (s. zum Beispiel [Davies 92]). Kohlenstoff-Flächendichten wurden mit PES (Proton Enhanced-cross-section Scattering) [Blewer 73, Boutard 88] mit Protonen der Energie 1,5 MeV ermittelt. „Elastic Recoil Detection“ (ERD) [Doyle 79, Boutard 88] mit ⁴He⁺-Ionen einer Energie von 2,6 MeV lieferte die Wasserstoff-Flächendichten. Zusammen mit den bekannten Schichtdicken folgen aus den Flächendichten auch die dazugehörigen Volumendichten, falls die Zusammensetzung homogen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden so insbesondere auch Absolutwerte der Kohlenstoff-Depositionsrate und des H/C-Verhältnisses bestimmt, die einen direkten Vergleich mit den gemessenen Flüssen an kohlenstoff-tragenden

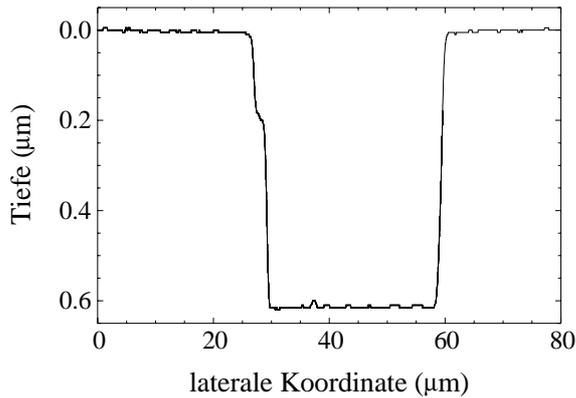


Abb. 4.19: Schichtdickenmessung mit dem Profilometer: Das 613 nm tiefe Loch in der vermessenen Schicht reicht bis zum ebenen Substrat hinunter. Derartige Defekte entstehen z.B. durch Staubpartikel auf dem Substrat.

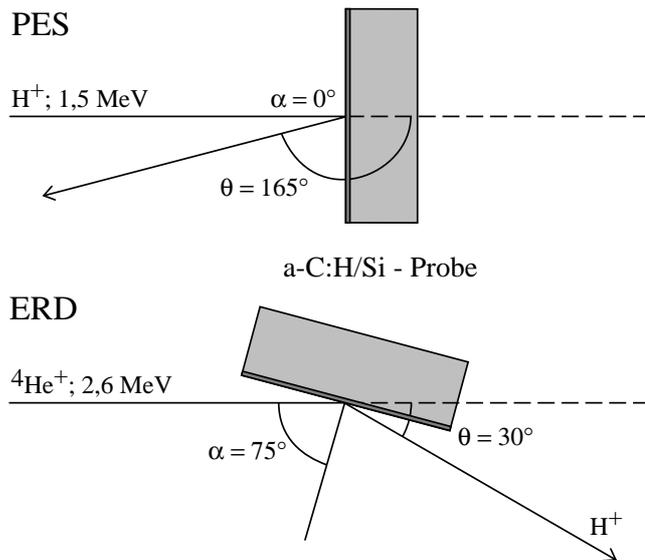


Abb. 4.20: Streugeometrien der PES- und ERD-Analysen: α bezeichnet den Einfallswinkel des Analysestrahls relativ zur Normalenrichtung auf dem Target, θ den Streuwinkel im Laborsystem. Im Fall des ERD-Verfahrens werden nicht die gestreuten Analyseionen, sondern die Rückstoß-Protonen unter dem Winkel θ nachgewiesen.

Teilchen und den Ergebnissen des Depositionsmodells ermöglichen. Die verwendeten Streugeometrien der beiden Analyseverfahren sind in Abb. 4.20 schematisch dargestellt. PES-Messungen werden in Rückstreugeometrie durchgeführt. Der Teilchendetektor ist hier unter einem Winkel von 165° relativ zur Analysestrahlachse montiert. Bei den ERD-Messungen werden Protonen, die durch Stöße mit den schwereren $^4\text{He}^+$ -Ionen in Vorwärtsrichtung aus der Schicht emittiert werden, unter 30° nachgewiesen. Die in diese Richtung elastisch gestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen werden im Gegensatz zu den Protonen in einer Stahlfolie geeigneter Dicke vor dem Teilchendetektor gestoppt. Als Teilchendetektoren wurden Oberflächen-Sperrschichtzähler verwendet, die von der Teilchenenergie abhängige Ladungsimpulse liefern. Eine Impulshöhenanalyse der Detektorsignale mit einem Mehrkanal-Analysator liefert die Energieverteilungen der nachgewiesenen Teilchen. Beispiele typischer gemessener Energiespektren sind in der Abb. 4.21 dargestellt. Der breite Untergrund im PES-Spektrum ist mit der elastischen Streuung der Projektile an Atomkernen im Silizium-Substrat zu erklären (Rutherford Backscattering: RBS). Die Kohlenstofflinie, nach Abzug des Untergrunds schwarz eingezeichnet, ist wegen des gegenüber dem Rutherford-Wirkungsquerschnitt stark überhöhten Wirkungsquerschnitts der $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ -Reaktion deutlich herausgehoben. Das ERD-Spektrum ist nahezu untergrundfrei (Die Intensität bei kleinen Kanalnummern stammt vom nichtdiskriminierten Rauschanteil des Detektorsignals.).

Die Flächendichte ν_i (Atomsorte i) kann aus der Anzahl der Streuereignisse für den jeweils

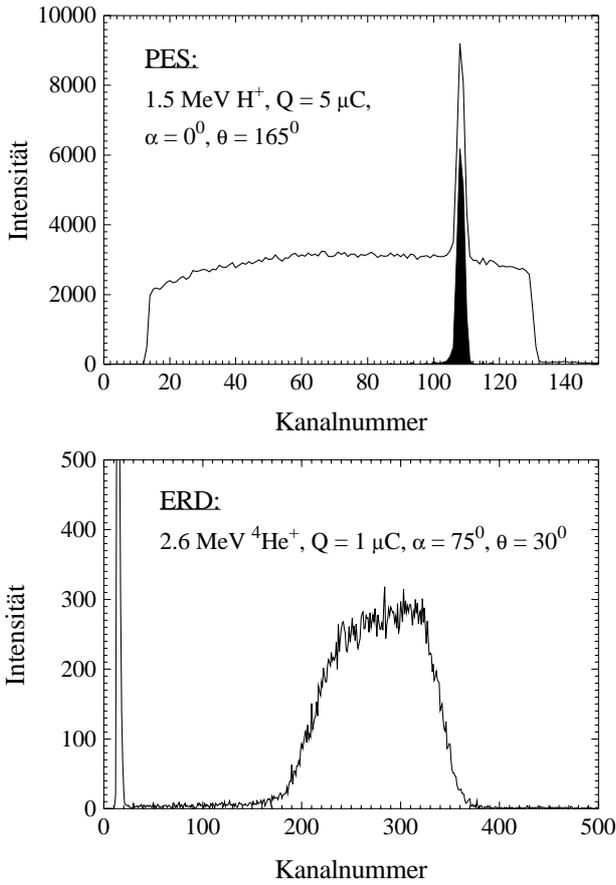


Abb. 4.21: PES- und ERD-Spektrum für eine 370 nm dicke a-C:H-Schicht auf Silizium. Die Schicht wurden mit einer Gleichspannungsentladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V deponiert. In den einzelnen Bildern ist noch die Energie und die Gesamtladung Q der auf das Target gestrahlten Analyseionen eingetragen. α bezeichnet den Einfallswinkel des Analysestrahls relativ zur Normalenrichtung auf dem Target und θ den Streuwinkel im Laborsystem.

betrachteten Streuprozess, d.h. aus dem Linienintegral N_{Det} des dazugehörigen Energiespektrums berechnet werden. Hierzu gilt:

$$N_{Det} = N_{Proj} \Delta\Omega \frac{1}{\cos \alpha} \int_0^{\nu_i} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{i, E, \theta} d\nu \quad , \quad (4.8)$$

wobei N_{Proj} die Anzahl der Projektile, $\Delta\Omega$ den Detektor-Raumwinkel und $d\sigma/d\Omega$ den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Reaktion bezeichnet. Der differentielle Wirkungsquerschnitt hängt von der Energie E der Projektile und dem Streuwinkel θ ab. Der Faktor $1/\cos \alpha$ berücksichtigt die größere effektive Schichtdicke bei einer Schrägstellung des Targets relativ zur Strahlachse. Die Wirkungsquerschnitte für die PES- und ERD-Messungen wurden der Literatur entnommen ([Jackson 53] bzw. [Kraus 74, Baglin 92]). Die Projektilenergie beim Stoß ist eine Funktion der Schichttiefe, in der der Stoß stattfindet, und des Bremsvermögens. Bei dünnen Schichten ist die Änderung des Wirkungsquerschnitts über die gesamte Schichtdicke gering. Dann kann in guter Näherung ein konstanter mittlerer Wirkungsquerschnitt bei der Bestimmung der Flächendichten aus Gl.(4.8) verwendet werden. Alle Rechnungen wurden mit Werten für das Bremsvermögen nach [Boutard 88] durchgeführt, d.h. unter Berücksichtigung des Einflusses der H-C-Bindungen auf das Bremsvermögen. Im Fall der ERD-Messungen wurden außerdem Tiefenverteilungen aus den Energieverteilungen (siehe dazu auch [Doyle 88]) mit Hilfe des Computerprogramms „LORI“ [Scherzer 78] bestimmt. Die Ergebnisse der Auswertung von Linienintegralen konnten mit diesen Computersimulationen bestätigt werden.

Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR 1760X, Perkin Elmer) wurden nur zu einer zusätzlichen Charakterisierung der Schichten eingesetzt. Die IR-Absorp-

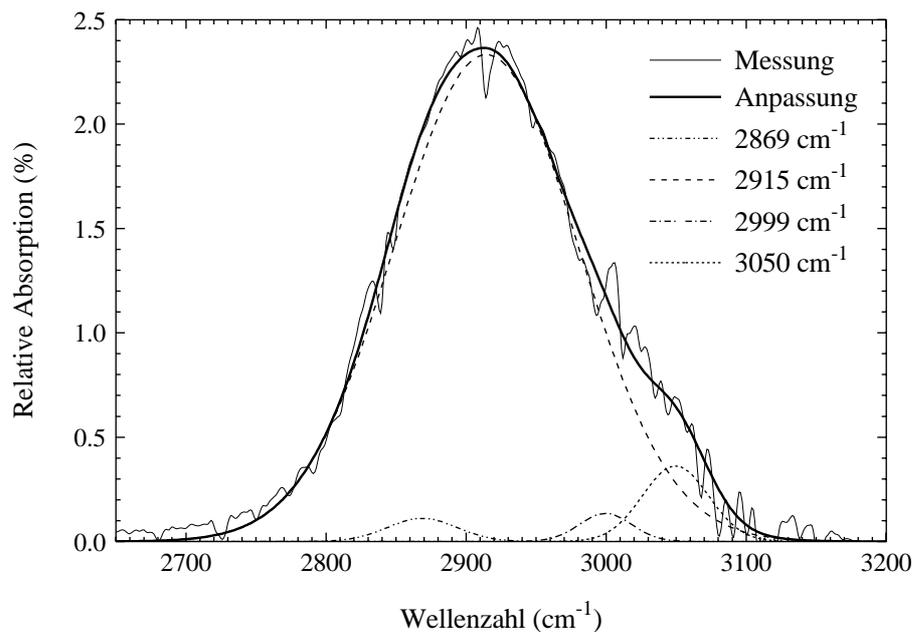


Abb. 4.22: Untergrundkorrigiertes IR-Absorptionsspektrum einer harten a-C:H-Schicht im Bereich der C-H-Schwingungsbanden um 3000 cm^{-1} . Die etwa 500 nm dicke Schicht wurde mit einer Methan-Gasentladung bei einem Druck von 10 Pa abgeschieden. Ebenfalls dargestellt ist eine mögliche Anpassung (s. Text) von Gaußkurven für folgende Schwingungen: (sp^3) CH_2 (symmetrisch): 2869 cm^{-1} , (sp^3) CH : 2915 cm^{-1} , (sp^2) CH_2 (olefinisch): 2999 cm^{-1} , (sp^2) CH (aromatisch): 3050 cm^{-1} .

tionsspektrometrie bei Wellenzahlen im Bereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} [Dischler 83, Dischler 85, Couderc 87, Dischler 87, Catherine 89] kann Aufschluß über die Anteile verschiedener C-H-Bindungstypen in den Schichten geben und wird häufig zur Bestimmung des Verhältnisses der Konzentrationen von sp^2 - zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen herangezogen (siehe dazu auch Kap. 1.1). Mit der Methode gemessene Absolutwerte von sp^2/sp^3 -Verhältnissen sind jedoch nicht verlässlich [Jacob 93a]. Im Fall von harten a-C:H-Schichten wie in dieser Arbeit führen die hohen inneren Spannungen und damit verzerrte Bindungswinkel und -längen zu stark verbreiterten und auch verschobenen Schwingungsbanden, die höchstens eine sehr grobe Zuordnung der Bindungstypen ermöglichen. Außerdem sind Änderungen der Oszillatorstärken nicht auszuschließen, so daß selbst Relativaussagen für verschiedene Schichten mit Vorsicht zu treffen sind. Um zumindest Aussagen über die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von den Beschichtungsparametern zu ermöglichen, wurden die IR-Absorptionsmessungen in Transmission durchgeführt. Die Untergrundreduktion kann dann durch Referenzmessungen an unbeschichteten Si-Proben erfolgen (undotiertes Silizium ist im Infraroten transparent). Ein für die a-C:H-Schichten dieser Arbeit typisches IR-Absorptionsspektrum ist in Abb. 4.22 dargestellt. Da dünne a-C:H-Schichten mit ihren geringen Wasserstoffgehalten relativ schwach im Infraroten absorbieren, sind minimale Schichtdicken von mindestens etwa 500 nm für ausreichende Signalstärken notwendig. Dickere Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet, da die Schichtdicke im Fall von Gleichspannungsentladungen einen wesentlichen Einfluß auf die Beschichtungsbedingungen hat. Die gemessenen Spektren zeigen schmalbandige Schwankungen, die auch bei der durchgeführten Mittelung über sehr viele Einzelmessungen nicht verschwinden.

Diese können im wesentlichen auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß die Kaliumbromid-Fenster des benutzten IR-Spektrometers mit a-C:H-Schichten geschützt sind. Schwankungen in der Lichtintensität können somit die Untergrundreduktion im Bereich der C-H-Banden beeinflussen. Für die Anpassung von Gaußkurven an gemessene Absorptionsspektren wurden Schwingungen, die in der Literatur (s.o.) für harte a-C:H-Schichten identifiziert wurden, ausgewählt. Dabei wurden auch Änderungen der Bandenlage und der Breite zugelassen, die für diese Schichten zu erwarten sind. Dennoch sind die Anpassungen bis zu einem gewissen Grad willkürlich, da die gemessenen Spektren im Gegensatz zu denen polymerartiger Schichten kaum signifikante Strukturen aufgrund charakteristischer Schwingungsbanden aufweisen. Für die Wahl der Anpassungen können im wesentlichen folgende Argumente herangezogen werden: Für die Schwingungsbande bei 2915 cm^{-1} ist eine Verbreiterung zu erwarten, da die dazugehörigen Kohlenstoffatome drei Bindungen zu weiteren Kohlenstoffatomen besitzen. Innere Spannungen der harten Schichten sollten sich daher insbesondere auf diese Bande auswirken. In der Literatur wird dieser Aspekt häufig nicht berücksichtigt (z.B. [Dischler 87]). Des weiteren ist zu beachten, daß symmetrische und asymmetrische Banden zur gleichen Bindungskonfiguration immer gemeinsam auftreten müssen.

Kapitel 5

Meßergebnisse und Diskussion

5.1 Ionenflüsse auf das Substrat

Die Abbildungen 5.1 – 5.4 zeigen absolutnormierte Ionenenergieverteilungen für Entladungen in Methan beim höchsten untersuchten Druck von 10 Pa. Verteilungen für den niedrigsten Druck von 2 Pa sind zum Vergleich in den Abb. 5.5 – 5.7 zusammengestellt. (Durch Symbole sind jeweils die Daten gekennzeichnet, die mit Hilfe gemessener Massenverteilungen für feste Ionenenergien gewonnen wurden [siehe Kap. 4.2.2]. Die durchgezogenen Kurven sind an die Daten angepaßte kubische Spline-Interpolationen.) Relative integrale Flüsse wichtiger kohlenstofftragender Ionenarten und Ionengruppen als Funktion des Methandrucks sind in Abb. 5.8 dargestellt. – Im folgenden soll zunächst die Zusammensetzung der Ionenflüsse am Ort der Kathodenoberfläche diskutiert werden (Kap. 5.1.1). Im Kapitel 5.1.2 wird die Form der Ionenenergieverteilungen behandelt. Schlußfolgerungen, die sich aus der Betrachtung der Ionenenergieverteilungen hinsichtlich der Flüsse schneller Neutralteilchen ergeben, werden anschließend in detaillierter Form im Kapitel 5.2 vorgestellt. Bei der Diskussion unberücksichtigt bleiben C_3 - und höhere Kohlenwasserstoffionen, da für die Summe der Flüsse dieser Ionen vernachlässigbar kleine Werte unterhalb von 1 % des jeweiligen Gesamtionenflusses gemessen wurden.

5.1.1 Zusammensetzung der Ionenflüsse

Grundsätzlich bestätigt die gemessene Zusammensetzung der Ionenflüsse die erwartete Dominanz primärer elektronenstoß-induzierter Ionisationsprozesse bei der Erzeugung von Ionen im Entladungsvolumen. Dementsprechend setzt sich der Ionenfluß hauptsächlich aus C_1 -Kohlenwasserstoffionen zusammen (Abb. 5.8). Die wichtigsten einfachen Kohlenwasserstoffionen sind dabei Methyl- und Methanionen. Der Fluß an H_n^+ -Ionen liegt bei nur etwa 1 % des jeweiligen Gesamtionenflusses. Dies entspricht der Vorstellung, daß atomarer und molekularer Wasserstoff bei der elektronenstoß-induzierten Dissoziation von Methanmolekülen zum größten Teil ungeladen entsteht [Ehrhardt 87]. Die Bedeutung von Polymerisationsprozessen schließlich nimmt zwar mit wachsendem Methandruck zu, wie Abb. 5.8 zeigt. Der Beitrag von C_2 -Kohlenwasserstoffionen zum gesamten Ionenfluß bleibt jedoch für den betrachteten Druckbereich bei Werten unterhalb von etwa 9 %. Beachtenswert ist noch die Beobachtung, daß sich einerseits die generelle Zusammensetzung des Ionenflusses nur wenig mit dem Methandruck ändert, obwohl andererseits die

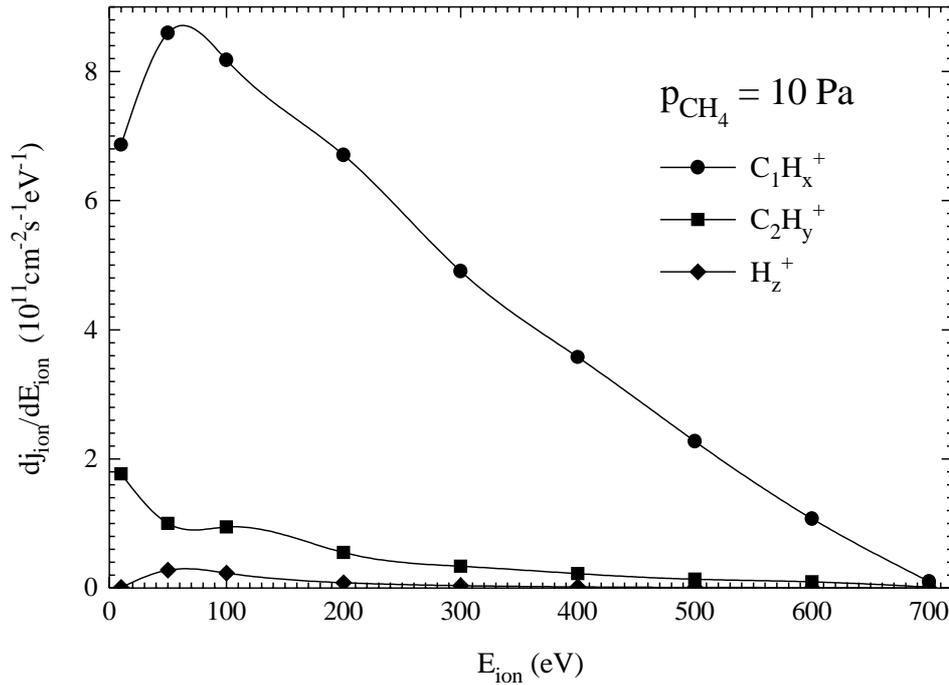


Abb. 5.1: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen verschiedener Ionengruppen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

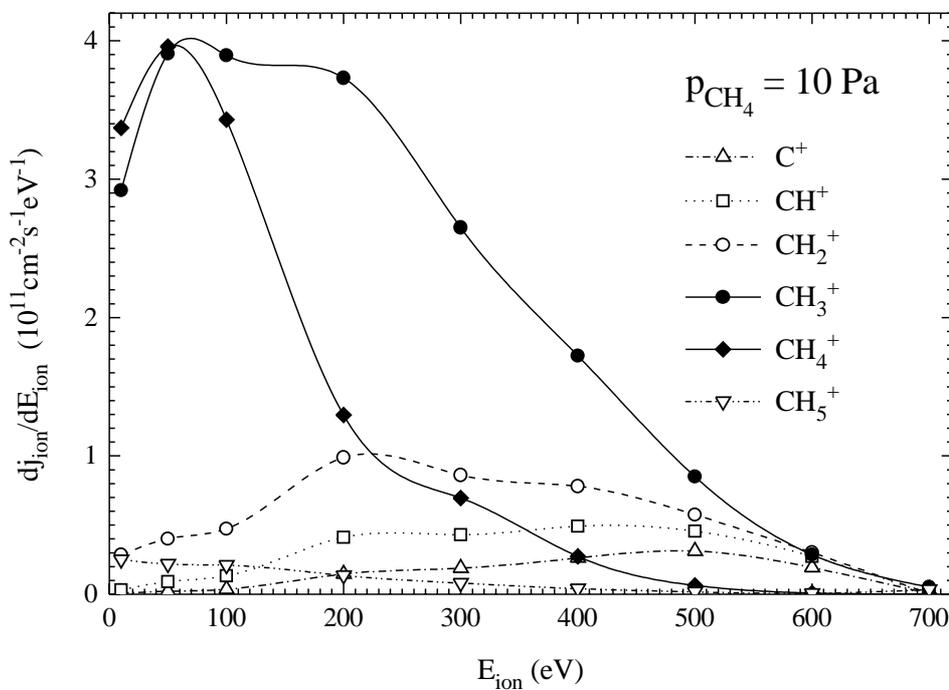


Abb. 5.2: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen von $C_1H_n^+$ -Ionen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

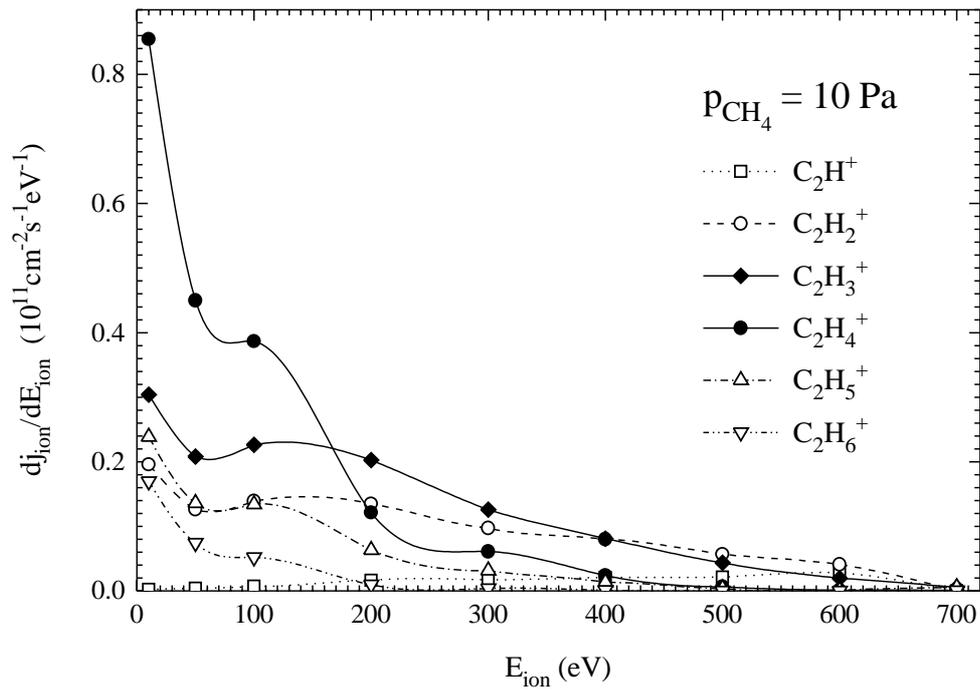


Abb. 5.3: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen von $C_2H_n^+$ -Ionen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

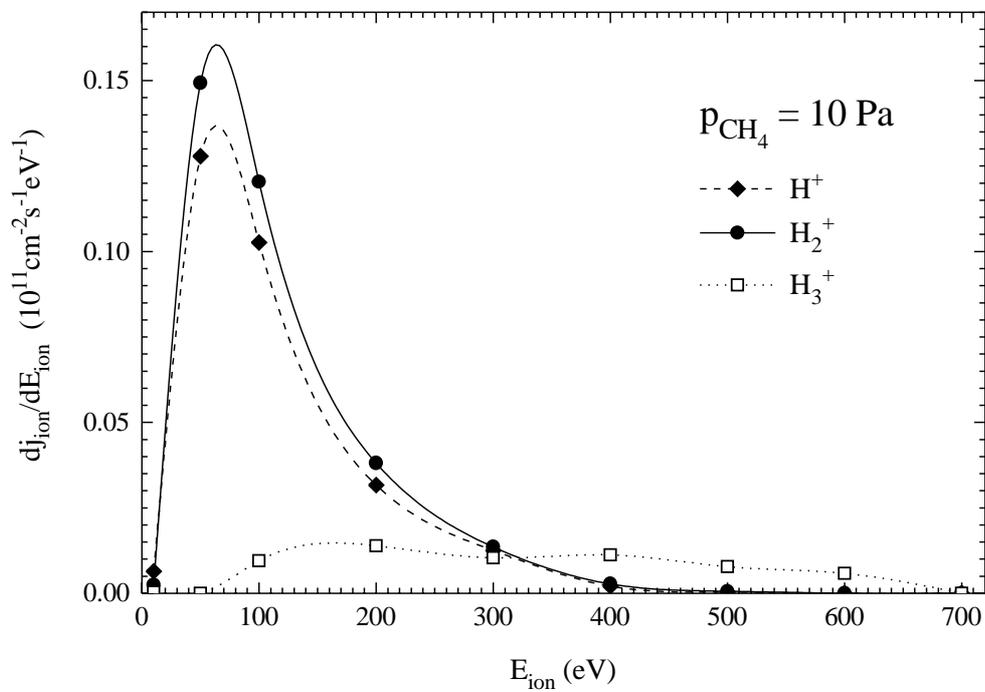


Abb. 5.4: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen von H_n^+ -Ionen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 10 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

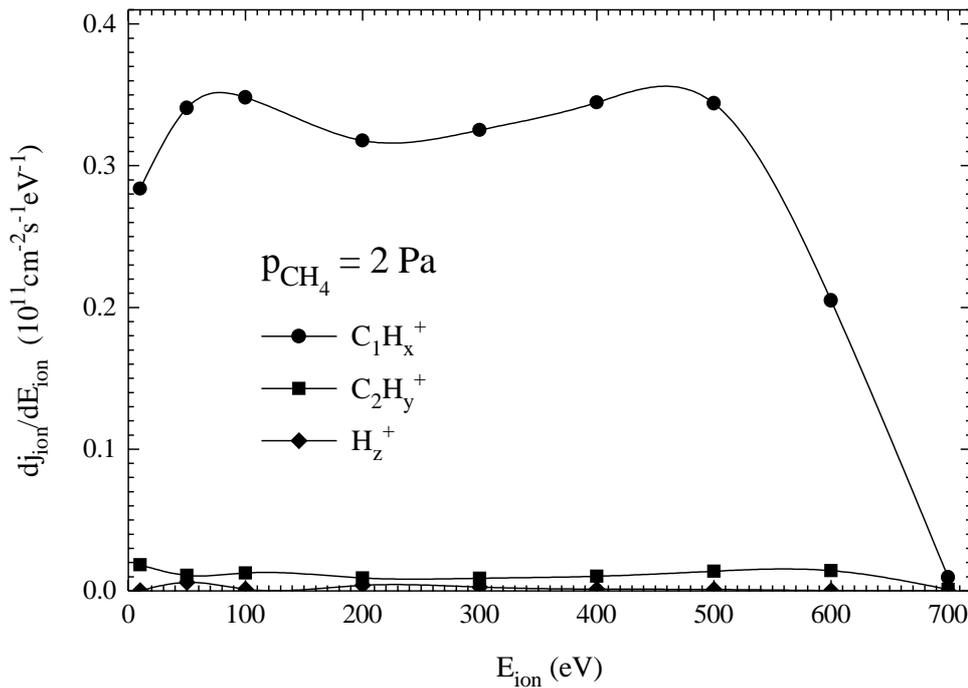


Abb. 5.5: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen verschiedener Ionengruppen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 2 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

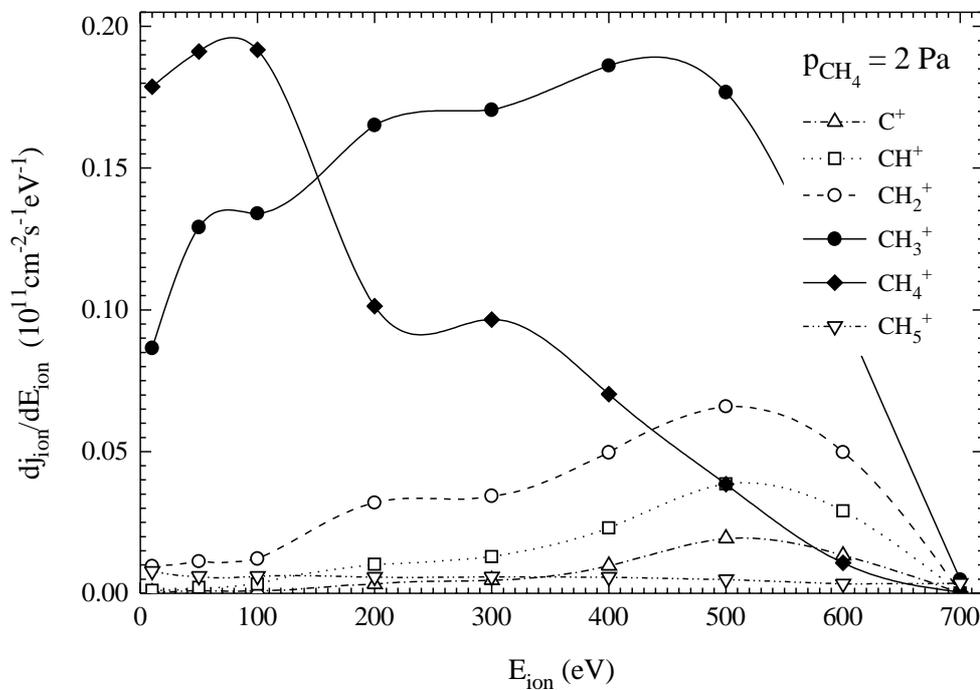


Abb. 5.6: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen von $C_1H_n^+$ -Ionen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 2 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

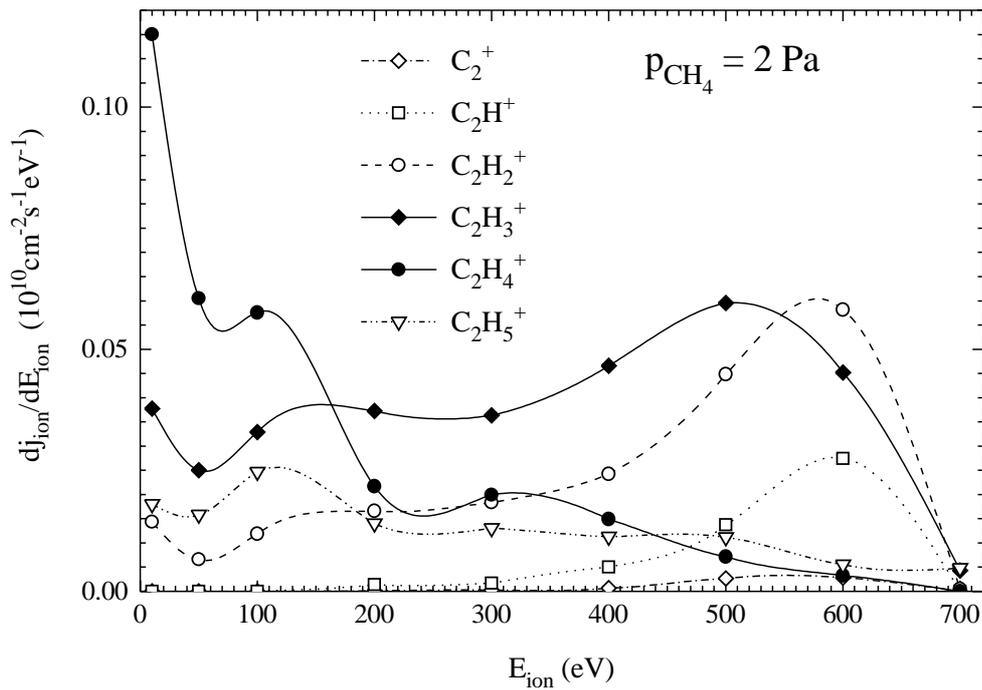


Abb. 5.7: Gemessene massendifferenzierte Energieverteilungen von $C_2H_n^+$ -Ionen aus einer Entladung in Methan bei einem Druck von 2 Pa und einer Substratvorspannung von -710 V.

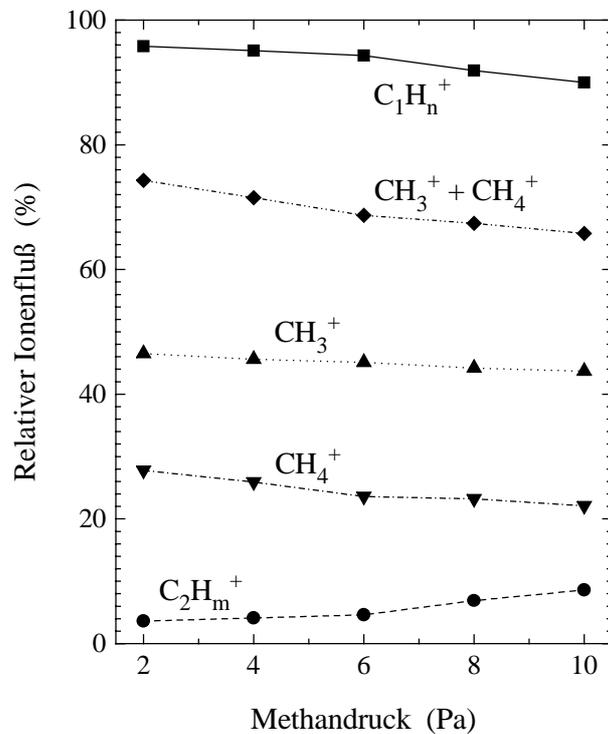


Abb. 5.8: Relative integrale Flüsse verschiedener Ionenarten und Ionengruppen als Funktion des Methandruckes. Die relativen Flüsse sind auf den totalen Ionenfluß normiert. (Absolutwerte für den totalen Fluß an Kohlenstoff, der durch Ionen auf das Substrat getragen wird, können der Abb. 5.14 entnommen werden.)

Form der gemessenen Energieverteilungen stark mit dem Druck variiert (vgl. z.B. Abb. 5.2 mit Abb. 5.6). Hierauf wird weiter unten noch eingegangen.

Eine genauere Betrachtung der Meßergebnisse zeigt, daß die Zusammensetzung des Ionenflusses am Ort der Kathodenoberfläche ganz wesentlich durch Randschichtprozesse geprägt wird und deutlich von der Zusammensetzung im Entladungsvolumen abweicht. Dies gilt speziell auch für das Verhältnis der Kathodenflüsse bzw. Plasmadichten von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen. An der Kathodenoberfläche gemessen wurden $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Flußverhältnisse zwischen etwa 0,6 bei einem Methandruck von 2 Pa und etwa 0,5 bei 10 Pa. Im negativen Glimmlicht werden dagegen durch die elektronenstoß-induzierte Ionisation von Methan grundsätzlich mehr CH_4^+ - als CH_3^+ -Ionen erzeugt. Ursache der abweichenden Ionisationsraten sind die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die beiden Ionisationsreaktionen insbesondere im Bereich der entsprechenden Schwellenenergien [Ehrhardt 87]. Die Änderung der Flußzusammensetzung beim Transport durch die stoßbestimmte Kathodenrandschicht kann durch die präferentiellen Umladungsreaktionen erklärt werden, die im Kapitel 2.2.4 behandelt wurden (siehe speziell Abb. 2.3 auf Seite 25). Die Betrachtung dieser Änderung erlaubt Rückschlüsse auf die Stoßhäufigkeit in der Randschicht und damit auf die Anzahl schneller Umladungsneutraler, die dabei erzeugt werden. Die weitere Diskussion des $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Verhältnisses wird daher bis zum Kap. 5.2 zurückgestellt.

Wichtige Sekundärprozesse zur Erzeugung von Ionen im Bereich des Glimmlichts sind Reaktionen quasithermischer Primärionen mit Methanmolekülen (Kap. 3.1.2). Die Produkte mit der größten Häufigkeit sollten dabei CH_5^+ - und C_2H_5^+ -Ionen sein (Reaktionen [5] und [6] auf Seite 22). C_2H_2^+ - und C_2H_3^+ -Ionen sollten aufgrund großer Ratenkoeffizienten für Reaktionen quasithermischer CH^+ - und CH_2^+ -Ionen mit Methan ebenfalls in signifikanter Menge im Plasma erzeugt werden [Albritton 78]. Tatsächlich spielen jedoch CH_5^+ - und C_2H_5^+ -Ionen für die Zusammensetzung der Ionenflüsse an der Kathodenoberfläche der untersuchten Entladungen nahezu keine Rolle. Dagegen bilden C_2H_n^+ -Ionen mit $2 \leq n \leq 4$ die Hauptkomponenten der integralen Flüsse an C_2 -Kohlenwasserstoffionen. Ungeklärt bleibt aber, ob diese Komponenten mit entsprechend hohen Häufigkeiten im Plasma vorliegen oder ob die Flußzusammensetzung im wesentlichen eine Folge von Umladungsreaktionen beim Transport durch die Kathodenrandschicht ist. Außerdem ist in diesem Zusammenhang zu beachten, daß Ionen im negativen Glimmlicht aufgrund der relativ hohen elektrischen Feldstärken nichtthermische Energieverteilungen besitzen. Darüber hinaus ist schließlich noch die elektronenstoß-induzierte Ionisation ungeladener Polymerisationsprodukte wie z.B. Äthan zu berücksichtigen, das in den untersuchten Entladungen mit relativ hohen Dichten gebildet wird (s.u.). Die zum grundlegenden Verständnis der Polymerisations- und Randschichtprozesse notwendigen Wirkungsquerschnitte für Ion-Molekül-Reaktionen bei Energien von einigen eV oder für Umladungsreaktionen von C_2 -Kohlenwasserstoffionen mit Methan sind jedoch weitgehend unbekannt.

Massenaufgelöste Energieverteilungen von Ionen, die auf die Kathode von Gleichspannungs- oder asymmetrischen kapazitiven Hochfrequenzentladungen in reinem Methan treffen, wurden bisher nach Kenntnis des Autors noch nicht veröffentlicht. Der Vergleich der Daten dieser Arbeit mit Meßergebnissen, die für DC-Entladungen in Gasgemischen mit geringem CH_4 -Anteil gewonnen wurden [Lees 85, Yamashita 90], erlaubt keine weitergehenden Schlußfolgerungen. Beachtenswert ist die Arbeit von Weiler und Mitarbeitern, die Massenverteilungen für Ionen aus induktiv gekoppelte HF-Entladungen in reinem Methan an der Substratelektrode bestimmt

haben [Weiler 92]. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch hier ein direkter Vergleich mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wegen der sehr unterschiedlichen Plasmaparameter und der abweichenden Randschichteigenschaften nicht möglich ist. Die gleichermaßen hohen Flüsse von CH_5^+ und verschiedener C_2H_n^+ -Ionen mit $2 \leq n \leq 5$ unter bestimmten Bedingungen, werden von Weiler zum einen auf die angesprochenen Reaktionen von CH_3^+ und CH_4^+ mit Methan zurückgeführt und zum anderen auf die Ionisation von C_2H_2 und C_2H_4 . Die entsprechenden Neutralteilchendichten wurden dabei aber nicht gemessen. In einer Reihe von Veröffentlichungen schließlich wurden massenspektrometrische Untersuchungen zur ortsabhängigen Häufigkeitsverteilung von Ionen in kapazitiven Methan-HF-Entladungen diskutiert. Außerhalb der Bereiche um die Entladungselektroden wurden entweder primäre einfache Kohlenwasserstoffionen (CH_4^+ , CH_3^+) oder die typischen Reaktionsprodukte CH_5^+ und C_2H_5^+ als dominante Spezies beobachtet [Studniarz 68, Smolinsky 75, Wagner 86]. Nahe der Elektroden, im Bereich des Glimmlichts, unterscheiden sich die Massenverteilungen deutlich von denen außerhalb dieses Bereichs [Vasile 75, Smolinsky 76, Zhang 91]. Zum Beispiel zeigen sich dort hohe Anteile an C_2H_3^+ -Ionen bei stark reduzierten CH_5^+ - und C_2H_5^+ -Intensitäten. Zu einem großen Teil konnten Zhang und Catherine ihre gemessenen Verteilungen qualitativ auf bekannte thermische Ion-Molekül-Reaktionen zurückführen. Teilweise gingen sie dabei von geänderten Produktverteilungen für Ionen mit verschiedenen mittleren Energien aus. Experimentell nachgewiesen ist eine starke Erhöhung des $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5^+$ -Produktverhältnisses für die Polymerisationsreaktion $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4$ mit steigender CH_3^+ -Energie im Bereich zwischen 0,3 eV und 4,2 eV [Abramson 66]. Es liegt nahe, daß dieser Effekt auch für die gemessenen Verteilungen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung ist.

5.1.2 Form der Ionenenergieverteilungen

Die Form der gemessenen Energieverteilungen zeigt, daß der Ionenstrom durch die Kathodenrandschicht im Fall aller untersuchten Methanentladungen vollständig stoßdeterminiert ist: Ionen mit der maximal möglichen Energie, die einer Beschleunigung im elektrischen Feld der kompletten Randschicht entspricht, konnten nicht nachgewiesen werden, d.h. „Maximalenergiepeaks“ wurden nicht beobachtet (vgl. Abb. 4.5 und Text dazu). Für dominante Ionenarten wurde das Fehlen der Maximalenergiepeaks mit Hilfe des EMAS-Analysators bei hoher Energieauflösung verifiziert. Die mittlere Ionenenergie (massenintegriert) fällt von 311 eV bei einem Methandruck von 2 Pa auf einen Wert von 221 eV für 10 Pa ab (siehe Abb. 5.10). Es sei bereits an dieser Stelle wiederholt, daß vergleichbare Messungen massenaufgelöster Ionenenergieverteilungen für Methanentladungen mit stoßbestimmter Randschicht bisher nicht veröffentlicht wurden. Arbeiten zu Ionenenergieverteilungen aus Entladungen in Edelgasen oder einfachen diatomischen Molekülgasen einerseits, und in Methan an nicht vorgespannten Elektroden oder Gefäßwänden mit stoßfreier Randschicht andererseits, wurden bereits ausführlich im Kap. 2.2.3 behandelt. Wie bei allen Betrachtungen zu den Ionenflüssen an der Kathodenoberfläche wird hier und im folgenden angenommen, daß elektronenstoß-induzierte Ionisationsprozesse im Bereich des Kathodenfalls vernachlässigt werden können (vgl. auch Kap. 2.2.3). Fraglich wird die Annahme einer vernachlässigbaren Neuerzeugung von Ionen im Bereich der Randschicht für Produkte sekundärer Ion-Molekül-Reaktionen, wobei diese Reaktionen nur formal von Umla-

dungsreaktionen innerhalb der Randschicht zu trennen sind. Speziell die Energieverteilungen für C_2H^+ - und $C_2H_2^+$ -Ionen beim niedrigsten Methandruck von 2 Pa (Abb. 5.7) weisen ausgeprägte Maxima bei einer Energie von etwa 600 eV auf. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine bevorzugte Bildung dieser Ionen in der Nähe des Glimmsaums durch Ion-Molekül-Reaktionen mit nichtthermischen Primärionen. Wie schon im letzten Unterkapitel angemerkt, wurde eine Verschiebung der Produktverteilung von Ion-Molekül-Reaktionen einfacher Kohlenwasserstoffionen mit Methan mit zunehmender Relativenergie hin zu stärker ungesättigten Ionen bereits experimentell beobachtet [Abramson 66].

Die erwarteten Unterschiede der absoluten Wirkungsquerschnitte für Umladungsstöße von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen mit Methan (Abb. 2.4) werden durch die deutlich abweichenden mittleren Energien dieser Ionen bestätigt (Abb. 5.2 und 5.6). Die mittlere CH_3^+ -Energie nimmt für Methandrücke zwischen 2 Pa und 10 Pa von etwa 329 eV auf 222 eV ab, die mittlere CH_4^+ -Energie dagegen von etwa 210 eV auf 131 eV. Darüber hinaus erweisen sich die Energieverteilungen für CH_3^+ -Ionen als wesentlich breiter als die für CH_4^+ -Ionen. Dies kann zumindest zum Teil auf dissoziative Umladungsreaktionen von CH_4^+ -Ionen mit Methan zurückgeführt werden. Diese Reaktionen haben wegen der relativ hohen Stoßwahrscheinlichkeit für CH_4^+ -Ionen eine zusätzliche Erzeugung von CH_3^+ über den gesamten Bereich der Randschicht zur Folge. (Ein entsprechender Effekt kann auch für CH_2^+ -Ionen angenommen werden.) Die so in der Randschicht erzeugten Ionen tragen zum Substratfluß mit vom jeweiligen Erzeugungsort abhängigen Energien bei. Aufgrund des abnehmenden CH_4^+ -Flusses auf dem Weg durch die Randschicht tragen die zusätzlichen CH_3^+ -Ionen dabei am stärksten zum höherenergetischen Teil der CH_3^+ -Verteilungen bei. Die dissoziativen Umladungsreaktionen der Methanionen führen außerdem zu einer Verringerung des niederenergetischen Anteils von CH_4^+ -Ionen relativ zum höherenergetischen Anteil des Flusses an der Kathodenoberfläche. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß auch das Verständnis der Form der Ionenenergieverteilungen Aussagen zu schnellen Umladungsneutralen ermöglicht. Entsprechende Rückschlüsse aus einer Betrachtung mittlerer Ionenenergien werden im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2 Flüsse energiereicher Neutralteilchen

Mit einem vollständig stoßbestimmten Randschichttransport ist die Erzeugung von mindestens einem energiereichen neutralen Kohlenwasserstoffmolekül pro in die Randschicht eintretendem primären Kohlenwasserstoffion verbunden. Die wesentliche Bedeutung schneller Umladungsneutraler für die a-C:H-Deposition ist aufgrund der zu erwartenden hohen Flüsse an diesen Teilchen offensichtlich. Im Rahmen dieser Arbeit scheiterte die wünschenswerte experimentelle Bestimmung dieser Flüsse jedoch an apparativen Problemen. Die prinzipielle Möglichkeit derartiger Messungen mit dem HAL-Analysator (im Rahmen der zwangsläufigen Unsicherheit aufgrund fehlender Verfahren zur Absolutnormierung der Ergebnisse) wurde bereits im Kapitel 4.2.6 diskutiert. Die zur Interpretation gemessener Depositionsraten notwendigen Substratflüsse an energiereichen neutralen Kohlenwasserstoffen sollen daher im folgenden auf der Basis der ermittelten Ionenenergieverteilungen abgeschätzt werden. Dabei läßt sowohl die Betrachtung mittlerer Ionenenergien als auch der Ionenflußzusammensetzung Schlußfolgerungen zur Entstehung schneller Umladungsneutraler zu. Da die mittlere Ionenenergie im wesentlichen von den Ab-

solutwerten der Umladungsquerschnitte abhängt, die Zusammensetzung dagegen hauptsächlich von den relativen partiellen Wirkungsquerschnitten, erlauben beide Betrachtungen weitgehend unabhängige Aussagen. Durch eine konsistente Behandlung können daher insbesondere Unsicherheiten aufgrund der Unvollständigkeit und Ungenauigkeit geeigneter Wirkungsquerschnittsdaten (Kap. 2.2.4) reduziert werden.

Zunächst soll die Stoßwahrscheinlichkeit der CH_4^+ -Ionen in der Randschicht anhand der Zusammensetzungsänderung des energieintegrierten Ionenflusses abgeschätzt werden. Die Abschätzung basiert ganz wesentlich auf der Annahme, daß die partiellen Umladungsquerschnitte in Abb. 2.3 auf die Randschichtprozesse der in dieser Arbeit untersuchten Entladungen anwendbar sind. Zusätzlich werden der Betrachtung folgende allgemeine Näherungen und Annahmen zugrundegelegt: Die Summe der integralen Flüsse an CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen ist konstant über der Randschicht. Das bedeutet, daß die Erzeugung von CH_2^+ -Ionen bei Umladungsstößen unberücksichtigt bleibt (vgl. Abb. 2.3). Für das Verzweungsverhältnis der Erzeugung von CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen durch CH_4^+ -Methan-Stöße wird ein Wert von 70:30 angesetzt (Abb. 2.3). Ferner bleiben Randschichtstöße von CH_3^+ -Ionen mit Methan, bei denen andere Ionenarten als CH_3^+ -Ionen gebildet werden, aufgrund vernachlässigbar kleiner Wirkungsquerschnitte unberücksichtigt. Schließlich wird noch davon ausgegangen, daß das Dichteverhältnis von Methan- und Methylionen im Bereich des Glimmlichts mit dem Flußverhältnis dieser Ionen am Glimmsaum beim Eintritt in die Randschicht übereinstimmt. Eine spezielle Annahme muß letztlich zu den Ratenkoeffizienten für die elektronenstoß-induzierte Ionisation des Methans [Ehrhardt 87] bzw. zum $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Dichteverhältnis im Glimmlicht gemacht werden. Diese Größen hängen von der effektiven Elektronentemperatur im Glimmlicht ab, die für die untersuchten Entladungen nicht bekannt ist und ebenfalls geschätzt werden muß. (Unter dem Begriff effektiver Elektronentemperatur sei hierbei die Temperatur verstanden, die einem beliebigen Ensemble von Elektronen zugeordnet werden kann, das zu gleichen Ionisationsraten führt wie Elektronen, die einer Maxwell-Verteilung zu dieser Temperatur genügen.)

Die Stoßrate ergibt sich nun aus einer einfachen Teilchenflußbilanzierung für CH_4^+ - und CH_3^+ -Ionen. Unter der Annahme einer effektiven Elektronentemperatur von 2 eV folgt ein $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Dichteverhältnis von etwa 2 im Glimmlicht. Das für 10 Pa Methan gemessene $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Flussverhältnis von etwa 0,5 an der Kathodenoberfläche ist dann durch eine Stoßrate von 2 Stößen pro in die Randschicht eintretendem CH_4^+ -Ion erklärbar. Daraus würde die Erzeugung eines Flusses an schnellen Umladungsneutralen etwa in der doppelten Größe des CH_4^+ -Flusses am Glimmsaum und etwa in der vierfachen Größe des an der Kathodenoberfläche gemessenen CH_4^+ -Flusses folgen. Aus welchen Kohlenwasserstoffen sich dieser Neutralteilchenfluß zusammensetzt, kann wegen fehlender Daten hierzu nicht vorhergesagt werden. Bei den vorliegenden Stoßenergien in der Größenordnung von 100 eV laufen die Umladungsprozesse bevorzugt über einen Elektronentransfer ab, d.h. daß zunächst energiereiche Methanmoleküle entstehen. Die Erzeugung in angeregten Zuständen, die eine Dissoziation ermöglichen, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Schließlich sei noch bemerkt, daß der CH_3^+ -Fluß an der Kathode für das obige Rechenbeispiel nur zur Hälfte auf den CH_3^+ -Fluß aus dem Glimmlicht zurückgeführt werden kann.

Ein Hinweis zur Unsicherheit der Abschätzung der Ionendichten im Glimmlicht ergibt sich aus der geringen Erhöhung des gemessenen $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Flußverhältnisses an der Kathoden-

oberfläche (0,5...0,6) mit abnehmendem Methandruck. Bei einem über den betrachteten Methandruckbereich als konstant angenommenen $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Dichteverhältnis von 2 ist diese Erhöhung mit einer Abnahme der CH_4^+ -Stoßrate von etwa 17% verbunden. Dies scheint der beobachteten deutlichen Änderung der mittleren Ionenenergien zu widersprechen. Eine naheliegende Erklärung ist jedoch ein erhöhtes $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Dichteverhältnis im Glimmlicht als Folge einer erhöhten Stoßrate der Elektronen und somit einer geringeren effektiven Elektronentemperatur bei hohen Methandrücken. Dann würde trotz einer Erhöhung der CH_4^+ -Stoßrate mit wachsendem Methandruck eine relativ geringe Änderung des $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Flußverhältnisses am Substrat resultieren. Eine Abnahme der Elektronentemperatur mit zunehmendem Neutralgasdruck ist typisch für Niederdruckentladungen. Eine Verdoppelung des Dichteverhältnisses von 2 auf 4 im obigen Beispiel reproduziert das Flußverhältnis an der Kathode von 0,5 bei einer Erhöhung der Stoßrate von 2 auf etwa 2,5. Eine weitere wesentliche Erhöhung der Stoßrate wäre jedoch mit zu hohen, nicht zu erwartenden $\text{CH}_4^+/\text{CH}_3^+$ -Dichtequotienten im Glimmlicht verbunden, vorausgesetzt, daß die verwendeten partiellen Umladungsquerschnitte die Stoßprozesse hinreichend gut beschreiben.

Die soeben beschriebenen Schwierigkeiten, zuverlässige Aussagen zur Stoßwahrscheinlichkeit auf der Basis partieller Wirkungsquerschnitte zu erhalten, legen eine Überprüfung der Aussagen mit einer unabhängigen Betrachtung nahe. Ein detailliertes Modell zur Beschreibung der gemessenen Ionenenergieverteilungen erscheint dabei wegen der angesprochenen Unsicherheit und Unvollständigkeit grundlegender Daten zu den Randschichtprozessen nicht sinnvoll. Statt dessen sollen im folgenden Ergebnisse einer Betrachtung der mittleren Energie der CH_4^+ -Ionen diskutiert werden. Erste Aussagen sind bereits anhand der zu erwartenden mittleren freien Weglängen von CH_4^+ -Ionen in Methan zu treffen. Dazu sei ein konstanter totaler Umladungsquerschnitt von $\sigma_{ct} = 12 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ angenommen (vgl. Abb. 2.4). Bei einer Methandichte von $n_n = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für einen Druck von 10 Pa beträgt dann die mittlere freie Weglänge $1/(\sigma_{ct} n_n)$ etwa 0,34 cm und erhöht sich auf etwa 1,7 cm für 2 Pa. Da sich die mittlere CH_4^+ -Energie in diesem Bereich um weniger als einen Faktor 2 ändert, muß die Randschichtdicke deutlich mit dem Methandruck variieren. Die Änderung der mittleren Energie erfolgt dabei hauptsächlich im Druckbereich zwischen 2 Pa und 4 Pa (siehe auch Abb. 5.10). Der Grund hierfür ist ein Übergang von der normalen in die anomale Glimmentladung in diesem Druckbereich. Tatsächlich zeigte sich ein entsprechendes druckabhängiges Verhalten der Randschichtdicke. Eine Abschätzung der absoluten Randschichtdicke aus der beobachteten Distanz des Glimmsaums von der Kathode erwies sich aber als schwierig. Die so geschätzte Randschichtdicke wenig unterhalb von etwa 1 cm bei einem Methandruck von 10 Pa ist dennoch konsistent mit der Stoßrate, die zuvor auf der Basis der partiellen Umladungsquerschnitte angegeben werden konnte. Als wesentliches Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Stoßrate für 2 Pa signifikant relativ zu der für 10 Pa reduziert sein sollte.

Eine einfaches Kontinuitätsmodell zur Beschreibung mittlerer Ionenenergien wurde von *Jurgensen* aufgestellt [*Jurgensen 88a*] (siehe auch Kap. 2.2.3). Auf der Grundlage dieses Modells berechnete mittlere CH_4^+ -Energien lagen jedoch systematisch oberhalb der gemessenen Energien. Die Ursache hierfür ist nicht geklärt. Ein möglicher Grund wäre zum Beispiel eine inkorrekte Berücksichtigung der Umladungsquerschnitte. Für den totalen Wirkungsquerschnitt wurde dabei ein konstanter Wert in der oben angegebenen Größe angenommen. Eine weitere Unsicherheit

ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Randschichtdicken, die explizit in die Rechnungen eingehen. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß die Form der gemessenen Energieverteilungen für die Abweichungen verantwortlich ist. Ein relativer Fehler der energie- und massendifferenzierten Flüsse von etwa 20 % ist mit der ermittelten systematischen Verschiebung der mittleren Energie verträglich. Aber auch bereits die höheren berechneten Werte der mittleren CH_4^+ -Energien legen minimale Stoßraten nahe, die aus der Betrachtung der Zusammensetzungsänderung der Ionenflüsse als obere Grenzen abgeleitet werden können. Eine insgesamt konsistente Beschreibung der Zusammensetzung der Ionenflüsse und der Ionenenergien ist mit Stoßraten zwischen 2 und 2,5 (Stöße pro in die Randschicht eintretendem Primärion) für Methandrucke zwischen 2 Pa und 10 Pa möglich. Diese Stoßraten werden für die nachfolgende Diskussion zugrundegelegt.

Die Anzahl von Umladungsneutralen durch Stöße von CH_3^+ -Ionen mit Methan läßt sich nur anhand der gemessenen Energieverteilungen abschätzen. Diese Abschätzung wird durch die zusätzliche Erzeugung von Methylionen bei CH_4^+ -Stößen in der Randschicht erschwert. Diese zusätzlichen Methylionen entstehen jedoch wegen der großen Wirkungsquerschnitte für CH_4^+ -Umladungsreaktionen im wesentlichen im Bereich der Randschicht nahe des Glimmsaums. In diesem Fall können die zusätzlichen CH_3^+ -Ionen und Primärionen aus dem Glimmlicht in guter Näherung gemeinsam betrachtet werden. Aufgrund der geringen Verluste von Methylionen auf dem weiteren Weg durch die Randschicht (vgl. Abb. 2.3) folgt dann der Fluß an Umladungsneutralen bei bekannter Stoßrate direkt aus dem an der Kathode gemessenen CH_3^+ -Fluß. Unter Berücksichtigung der totalen Wirkungsquerschnitte für CH_3^+ -Umladungsreaktionen (Abb. 2.4) und der gemessenen mittleren CH_3^+ -Energien kann so ein Fluß von Umladungsneutralen etwa in der gleichen Höhe wie der gemessene Substratfluß an Methylionen abgeschätzt werden. Nach Umladungsstößen zwischen CH_3^+ -Ionen mit Energien in der Größenordnung von 100 eV und Methanmolekülen entstehen zunächst schnelle Methylradikale als ungeladene Produkte, die möglicherweise noch aufgrund innerer Anregungen zu einem Teil dissoziieren werden.

Insgesamt muß bei der Diskussion der Depositionsraten ein erheblicher Fluß an energiereichen Neutralteilchen auf das Substrat von etwa der doppelten Größe des gemessenen Flusses an C_1 -Kohlenwasserstoffionen berücksichtigt werden. Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Dissoziationsrate der neutralen Produkte aus den Umladungsreaktionen in der Randschicht sollte dieser Neutralteilchenfluß in etwa zu gleichen Teilen aus Methanmolekülen und Methylradikalen zusammengesetzt sein.

5.3 Quasithermische Neutralteilchen

Direkt depositionsrelevante Neutralteilchen mit geringen kinetischen Energien sind nach den geltenden Vorstellungen allein Radikale. Die wichtigen Methylradikale, die in Niederdruckentladungen im wesentlichen durch die elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Methanmolekülen entstehen, konnten mit Hilfe der Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie auf zuverlässige Weise nachgewiesen werden. Die so ermittelten absoluten Flüsse auf das Substrat (Abb. 5.14) werden später im Zusammenhang mit den Depositionsraten diskutiert. Die dazugehörigen CH_3 -Dichten im Bereich zwischen etwa $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ sind etwa um eine Größenordnung kleiner als die Methylradikaldichten, die für HF-Entladungen bei vergleichbaren Methandruckten gemessen wurden [Toyoda 89, Sugai 92]. Dies entspricht dem zu erwartenden geringeren Ionisations-

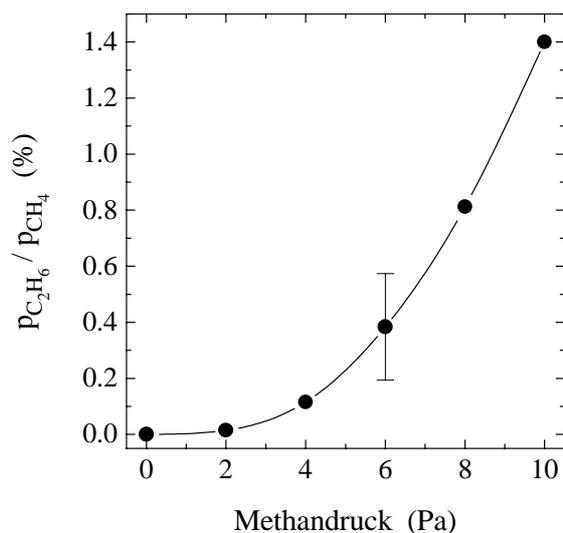


Abb. 5.9: Verhältnis der Partialdrücke von Äthan und Methan als Funktion des Methandrucks.

bzw. Dissoziationsgrad durch elektronenstoß-induzierte Prozesse für DC-Entladungen im Vergleich zu HF-Entladungen. Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß die Dichte der Methylradikale nur etwa $3 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ der Methandichte für Methandrücke zwischen 2 Pa und 10 Pa beträgt. Messungen an Gleichspannungsentladungen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Auf die Probleme eines direkten Nachweises von C_2H_5 -Radikalen mit konventioneller Massenspektrometrie wurde im Kapitel 4.2.4 eingegangen. Für die untersuchten Methanentladungen konnten auf diese Weise nur grobe obere Grenzen für die Äthylradikaldichten angegeben werden. Bei einem Methandruck von 10 Pa, für den die höchste relative C_2H_5 -Konzentration zu erwarten ist, liegt diese Grenze im Bereich der gemessenen Methylradikaldichte, so daß ein Beitrag beider Radikale zur Depositionsrate zunächst nicht auszuschließen ist. Eine Abschätzung der C_2H_5 -Dichte anhand gemessener Äthandichten zeigt jedoch, daß Äthylradikale im Vergleich zu Methylradikalen tatsächlich kaum eine wesentliche Rolle spielen können.

Äthan wurde als häufigster höherer Kohlenwasserstoff in den untersuchten Entladungen nachgewiesen. Die relative Äthankonzentration als Funktion des Methandruckes ist in Abb. 5.9 dargestellt. Bei einem Methandruck von 10 Pa erreicht der Äthanpartialdruck den hohen Wert von etwa 1,4% des Methandrucks. Die vorzugsweise Bildung von Äthan wurde bereits in der frühen Arbeit von *Tickner* für Gleichspannungsentladungen in Methan gezeigt, die den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Entladungen sehr ähnlich sind [*Tickner 61*]. Für HF-Entladungen in Methan wurde Äthan dagegen generell nicht als dominantes Polymerisationsprodukt gefunden. Beispielsweise geben *Weiler* und Mitarbeiter statt dessen Acetylen und Äthen als Hauptprodukte an, bei einer Äthankonzentration unterhalb von 1% der Konzentration dieser Spezies [*Weiler 92*]. Der dominierende Erzeugungsprozeß für Äthylradikale ist für die Entladungen dieser Arbeit die elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Äthan. Polymerisationsprozesse, bei denen in signifikantem Maß Äthylradikale als Produkte entstehen, sind nicht bekannt. Die Rekombination von Äthylionen im Entladungsvolumen ist genauso vernachlässigbar wie die Rekombination an der Kathodenoberfläche. Der Ratenkoeffizient für die elektronenstoß-induzierte Dissoziation von Äthan unter der Bildung von Äthylradikalen ist nur um etwa einen Faktor 4 größer als der für die Dissoziation von Methan, die zu Methylradikalen

führt [Kline 89a]. Um eine signifikante Äthylradikaldichte im Vergleich zur gemessenen Methylradikaldichte zu erhalten, müßte der Äthandruck also wesentlich größer sein als der tatsächlich ermittelte. Für den maximalen relativen Äthandruck von 1,4 % (s.o.) folgt eine Äthylradikaldichte, die um mehr als eine Größenordnung kleiner als die entsprechende Methylradikaldichte ist.

Äthan sollte im wesentlichen bei Reaktionen zweier Methylradikale entstehen [Tsang 86]. Die beobachtete, weitgehend quadratische Abhängigkeit des Äthanpartialdrucks vom Methandruck unterstützt die Annahme einer Erzeugung über einen derartigen Sekundärprozeß. Die große Verweilzeit für stabile Plasmaproducte bei hohen Methandrücken, beim Druck von 10 Pa lag diese bei etwa einer Minute, scheint sich noch nicht auf die Dichten von Polymerisationsprodukten auszuwirken. Die Höhe der in der Literatur angegebenen Ratenkoeffizienten für die obige Reaktion legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Äthannerzeugung nicht allein auf das Entladungsvolumen beschränkt bleibt, sondern Reaktionen mit erhöhten Raten beispielsweise an Oberflächen von Bedeutung sein könnten. Der Vollständigkeit halber sollen als Polymerisationsprodukte noch Äthen und Acetylen erwähnt werden. Deren Partialdrücke betragen für den höchsten Methandruck von 10 Pa etwa 24 % bzw. 11 % des Äthandrucks. Außerdem zeigte sich eine schwächere Abnahme ihrer Partialdrücke mit fallendem Methandruck als im Fall des Äthans.

5.4 Schichteigenschaften

Die Korrelation der Eigenschaften plasmadeponierter C:H-Schichten mit den äußeren Entladungsparametern wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit behandelt. Außerdem wurde dort eine Reihe von Übersichtartikeln zu diesem Thema zitiert. Von besonderer Bedeutung für die Schichteigenschaften erwies sich allgemein die Ionenenergie, wobei die Eigenschaften in der Mehrzahl der Veröffentlichungen in Abhängigkeit von der Spannung über der Randschicht vor der Substratelektrode diskutiert wurde.

Die Beschichtungsexperimente der vorliegenden Arbeit zeigen wie erwartet eine eindeutige Korrelation der Schichteigenschaften und der mittleren Ionenenergie als Funktion des Methandrucks. Am in der Abb. 5.10 dargestellten Verlauf der mittleren Ionenenergie werden die Auswirkungen des Übergangs anomaler zu normalen Entladungen bei kleinen Methandrücken deutlich. Nur in diesem Übergangsbereich ändert sich das Produkt aus Druck und Randschichtdicke und damit auch die mittlere Ionenenergie in signifikanter Weise. Die Betrachtung der mittleren Ionenenergie statt der mittleren Energie für Ionen und Umladungsneutralteilchen ist unproblematisch, da die mittlere Energie der Umladungsneutralen mit der mittleren Energie der Ionen skaliert.

Das H/C-Verhältnis und der Brechungsindex (Abb. 5.11 und 5.12) besitzen typische Werte für harte a-C:H-Schichten. Die Variation dieser Größen mit dem Methandruck ist nur gering. Die kleinen relativen Meßfehler erlauben dennoch die Korrelation mit dem Verlauf der mittleren Ionenenergie. Die Zunahme des H/C-Verhältnisses und die Abnahme des Brechungsindex mit fallender Energie der auf das Substrat treffenden Teilchen stimmt mit den generellen, in der Literatur beschriebenen Beobachtungen überein. Aussagen zum sp^2/sp^3 -Hybridisierungsverhältnis mit Hilfe der IR-Absorptionsspektrometrie sind für harte a-C:H-Schichten kaum sinnvoll (siehe

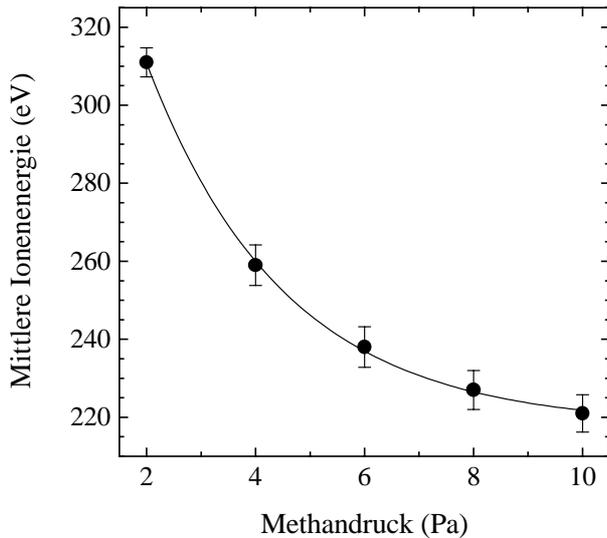


Abb. 5.10: Mittlere Ionenenergie als Funktion des Methandrucks. Die mittlere Ionenenergie wurde aus den massenintegrierten Energieverteilungen bestimmt, die mit Hilfe des Gegenfeldanalysators gewonnen wurden. An die Datenpunkte wurde eine einfache Exponentialfunktion angepaßt (durchgezogene Kurve).

Kap. 4.2.7). Dagegen steht auch die Größe des in Abb. 5.13 dargestellten Integrals des Absorptionsspektrums im Bereich der C-H-Schwingungsbanden um 3000 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.22), normiert auf die jeweilige Schichtdicke, mit der mittleren Ionenenergie in Beziehung. Da die Schichten mit vergleichbaren Dicken von $540\text{ nm} \pm 15\%$ auf Substrate gleicher Art abgeschieden wurden, ist eine nichtlineare Dickenabhängigkeit der Absorption nicht zu erwarten. Da außerdem die Wasserstoffkonzentration in den Schichten nur geringfügig variiert, entspricht die Normierung auf die Schichtdicke einer Normierung auf die Absolutanzahl von Wasserstoffatomen in der untersuchten Schicht. Daher sollte die Änderung des normierten Absorptionsintegrals ein Maß für die Änderung des Anteils des IR-aktiven, d.h. an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffs, an der gesamten Wasserstoffkonzentration sein. Die hierbei zugrundegelegte vernachlässigbare Änderung der für die absolute IR-Absorption wesentlichen Oszillatorstärken ist dabei jedoch nicht sichergestellt. Die Korrelation des Verhältnisses von gebundenem und ungebundenem Wasserstoff in a-C:H-Schichten mit Entladungsparametern und sonstigen Schichteigenschaften wurde bisher nach Kenntnis des Autors nur von *Martinu* und Mitarbeitern systematisch untersucht (siehe speziell [*Martinu 93*]). Diese Autoren diskutieren zwei Typen harter a-C:H-Schichten, die sich durch den Anteil ungebundenen Wasserstoffs unterscheiden. Für die Schichten mit einem hohen Anteil ungebundenen Wasserstoffs wird angenommen, daß dieser Wasserstoff in Poren eingeschlossen ist. Eine Folge ist beispielsweise das Auftreten höherer innerer Spannungen, die bei Schichten mit hauptsächlich gebundenem Wasserstoff durch Absättigung von Bindungen im Kohlenstoffnetzwerk reduziert werden (vgl. Kap. 1.1). Es muß aber auch darauf hingewiesen werden, daß eine stabile Inkorporation molekularen Wasserstoffs in Poren von Kohlenstoffschichten der experimentell gezeigten schnellen Diffusion molekularen Wasserstoffs in Kohlenstoffschichten widerspricht (siehe Kap. 3.2.1). In qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen der vorliegenden Arbeit zeigte sich bei den Experimenten von *Martinu*, daß die Schichten mit geringem Anteil an ungebundenem Wasserstoff im Falle hoher Ionenflüsse und nicht zu hoher Ionenenergien im Bereich von etwa 100 eV entstehen. Den zweiten Schichttyp erhielt man dagegen bei geringeren Ionenflüssen aber hohen Ionenenergien im Bereich oberhalb von etwa 200 eV . Der von *Martinu* beobachtete Anstieg des Brechungsindex mit wachsendem Anteil gebundenen Wasserstoffs wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt. Diese Dis-

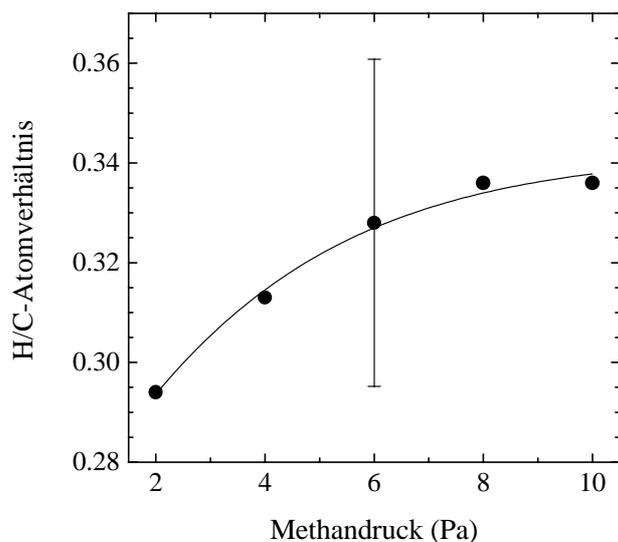


Abb. 5.11: H/C-Verhältnis deponierter a-C:H-Schichten in Abhängigkeit vom Methandruck. An die Größe $(1 - H/C)$ wurde eine exponentielle Funktion angepaßt (durchgezogene Kurve).

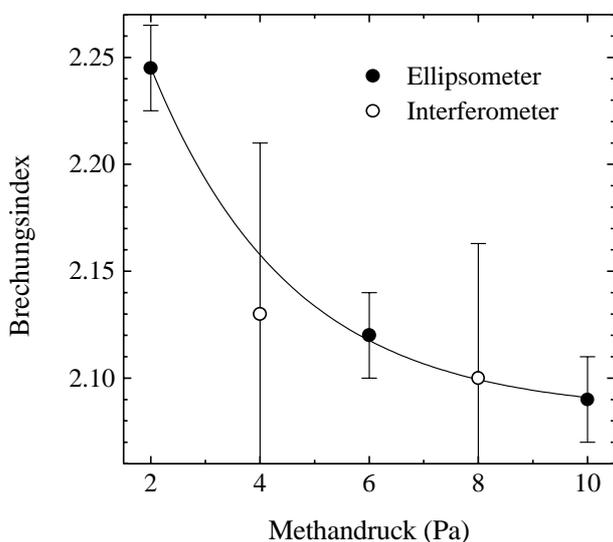


Abb. 5.12: Brechungsindex deponierter a-C:H-Schichten: Messungen mit dem Ex-situ-Ellipsometer wurden nur für 2 Pa, 6 Pa und 10 Pa durchgeführt. Die Werte, welche mit Hilfe des In-situ-Interferometers bestimmt wurden, besitzen einen deutlich größeren Fehler. An die Datenpunkte wurde eine einfache Exponentialfunktion angepaßt (durchgezogene Kurve). Der dabei ermittelte Koeffizient im Exponenten der Anpassungsfunktion stimmt bis auf etwa 1% mit dem der Anpassung im Fall der mittleren Ionenenergie (Abb. 5.10) überein.

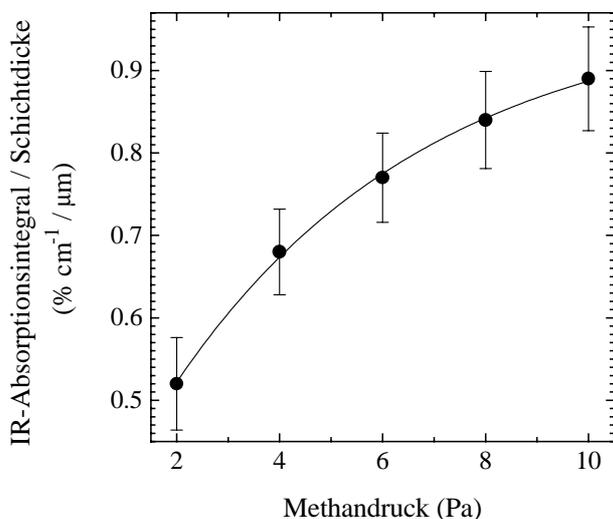


Abb. 5.13: IR-Absorptionsintegral als Funktion des Methandrucks. Die durchgezogene Kurve wurde in der gleichen Weise wie in Abb. 5.11 durch die Anpassung einer Exponentialfunktion ermittelt.

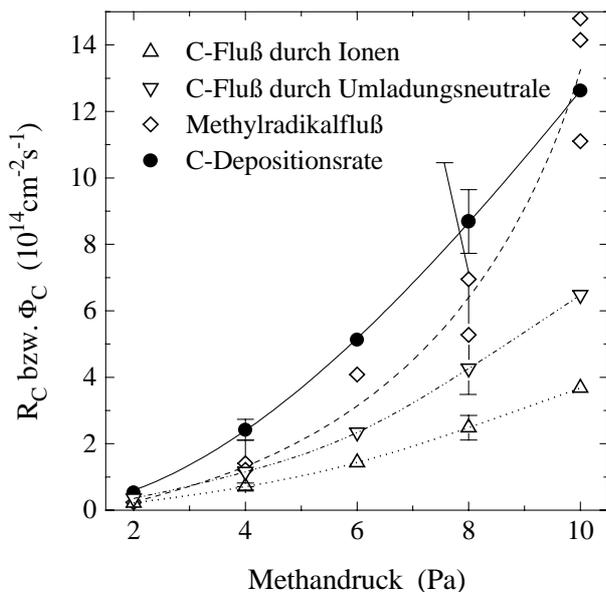


Abb. 5.14: Kohlenstoff-Depositionsrate, CH_3 -Radikalfluß und Fluß an Kohlenstoffatomen durch Ionen und durch energiereiche Umladungsneutrale in Abhängigkeit vom Methandruck. Im Fall der gemessenen Größen sind die Fehler exemplarisch angegeben. Für den abgeleiteten Fluß an Neutralteilchen kann ein typischer Fehler im Bereich unterhalb von etwa 50 % abgeschätzt werden.

krepanz ist ebenso wie die generelle Frage nach der Existenz größerer Mengen an ungebundenem Wasserstoff in a-C:H-Schichten ungeklärt.

5.5 Depositionsratenbestimmende Teilchenflüsse

Im folgenden soll abschließend diskutiert werden, welche Teilchenarten für die untersuchten Entladungen letztlich zum Schichtaufbau beitragen. Ein signifikantes Rückätzen bereits deponierten Kohlenstoffs durch atomaren Wasserstoff wurde für die abgeschiedenen harten a-C:H-Schichten bereits ausgeschlossen (siehe Kap. 3.2.3). Auch ein Rückätzen durch Wasserstoffionen kann aufgrund der geringen Flüsse vernachlässigt werden. Daher tragen für die hier vorliegenden Beschichtungsbedingungen allein die Flüsse energiereicher Kohlenwasserstoffe und quasithermischer Radikale zur Depositionsrate bei. Diese Flüsse und die gemessenen Kohlenstoff-Depositionsraten sind in der Abb. 5.14 als Funktion des Methandrucks dargestellt.

Unter der Annahme eines vollständigen Einbaus der Kohlenstoffatome energiereicher Kohlenwasserstoffe wäre die Depositionsrate im Rahmen der angegebenen Fehler im wesentlichen durch die Flüsse dieser Teilchen zu erklären. Im Gegensatz zu den energiereichen Kohlenwasserstoffen tragen quasithermische Radikale nicht direkt zum Schichtaufbau bei. Ein vernachlässigbar kleiner effektiver Haftkoeffizient für Methylradikale auf Oberflächen, auf die keine signifikanten Flüsse energiereicher Teilchen treffen, wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestätigt (siehe S. 84). Die Notwendigkeit einer simultanen Wechselwirkung energiereicher Teilchen für den Einbau von Radikalen bei der Plasmadeposition von C:H-Schichten ist in der Literatur weitgehend akzeptiert (Kap. 3.2 und 3.3). Daher kann der Beitrag der Methylradikale zum Schichtwachstum nur auf der Basis von Modellen diskutiert werden. Die beiden im Kapitel 3.3 beschriebenen Modelle liefern phänomenologisch vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der effektiven Haftkoeffizienten. Diese können maximale Werte im Bereich weniger 10 % für hohe Methandrucke annehmen. Dementsprechend liegen die maximalen Beiträge des Einbaus von Methylradikalen zur Depositionsrate nach diesen Rechnungen ebenfalls im Bereich weniger 10 %. Dieses Ergebnis geht konform mit der oben getroffenen vorläufigen Schlussfolgerung, daß der

Schichtaufbau für die in dieser Arbeit untersuchten Entladungen im wesentlichen durch den direkten Einbau energiereicher Kohlenwasserstoffe erfolgt. Die dominante Rolle des direkten Einbaus schneller Ionen und Neutralteilchen in Verbindung mit der relativ hohen Unsicherheit der ermittelten Flußdaten führt leider dazu, daß letztlich keine zuverlässigen Rückschlüsse auf Wirkungsquerschnitte für die depositionsrelevanten Oberflächenprozesse möglich sind. Im Gegenteil können die Modellrechnungen nur auf der Grundlage von Daten durchgeführt werden, die in entsprechenden Rechnungen früherer Arbeiten abgeleitet wurden (siehe Kap. 3.3).

Die Annahme eines vollständigen Einbaus energiereicher Kohlenwasserstoffe erlaubt zwar eine konsistente Erklärung der gemessenen Depositionsraten durch die ermittelten Absolutflüsse auf die wachsende Schicht. Jedoch steht diese Annahme in gewissem Widerspruch zu Depositionskoeffizienten, die für die Ionenstrahldeposition von Kohlenstoffschichten mit einfachen Kohlenwasserstoffionen bestimmt wurden (siehe Abb. 3.4 und Text dazu). Dabei wurde ein Kohlenstoff-Depositionskoeffizient von etwa 70 % für CH_3^+ -Ionen mit Energien von wenigen 100 eV gefunden. Darüber hinaus deutete sich eine Abnahme des Depositionskoeffizienten mit steigender Anzahl von Wasserstoffatomen pro Kohlenstoffatom an. Im Fall der vorliegenden Arbeit wird durch CH_3^+ -, C_2H_n^+ -Ionen und CH_3^- - oder leichtere Umladungsneutrale mindestens etwa die Hälfte des Flusses an energiereichen Kohlenwasserstoffen auf das Substrat getragen. Der Fluß an Methanionen ist mit weniger als 30 % des Gesamtionenflusses nur gering, jedoch ist der Anteil von CH_4 -Umladungsneutralen im Produktspektrum von CH_4^+ - CH_4 -Umladungsreaktionen nicht bekannt. Die Annahme eines Kohlenstoff-Depositionskoeffizienten von etwa 70 % für *alle* energiereichen Kohlenwasserstoffe ist im Rahmen der Meßfehler noch verträglich mit der oben beschriebenen Interpretation der Depositionsrate. Ein wesentlich geringerer Beitrag der direkten Deposition energiereicher Teilchen zur Wachstumsrate als oben angegeben, wäre dagegen auch mit Konsequenzen für die beschriebenen Depositionsmodelle verbunden. Die dann zu fordernden, deutlich höheren effektiven Haftkoeffizienten für Methylradikale sind kaum mit den bisherigen grundsätzlichen Vorstellungen verträglich. Die Höhe der gemessenen Teilchenflüsse und der entsprechenden Wachstumsraten legt daher einen nahezu vollständigen Einbau des Kohlenstoffs energiereicher Kohlenwasserstoffe nahe. Außerdem sei noch darauf hingewiesen, daß die Frage einer direkten Vergleichbarkeit von Ergebnissen der Ionenstrahldeposition und der Plasmabeschichtung nicht geklärt ist.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Depositionsraten für die in dieser Arbeit untersuchten Entladungen im wesentlichen durch den direkten Einbau energiereicher Kohlenwasserstoffe bestimmt werden. Der durch schnelle Teilchen induzierte Einbau quasithermischer Kohlenwasserstoffradikale ist hier nur von untergeordneter Bedeutung. Außerdem wird zum ersten Mal die besondere Bedeutung von Umladungsstößen in der Randschicht vor dem Substrat auch für Methanentladungen gezeigt. Im Fall der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Entladungen erweisen sich die Flüsse schneller Umladungsneutrale als ratenbestimmend für das Schichtwachstum. Außerdem wirkt sich der zum Ionenfluß zusätzliche Fluß an Umladungsneutralen auf den Einbau quasithermischer Radikale aus. Darüber hinaus beeinflußt die reduzierte mittlere Energie der Umladungsneutralen die Einstellung von Schichteigenschaften. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die mögliche Entstehung signifikanter Flüsse von Umladungsneutralen generell in Entladungen zu berücksichtigen ist, die durch hohe Randschichtspannungen und damit verbundene große Randschichtdicken charakterisiert sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Gleichspannungsentladungen in reinem Methan bei Drücken zwischen 2 Pa und 10 Pa und einem Gasfluß von 40 sccm massenspektrometrisch untersucht. Alle Entladungen wurden mit einer Gleichspannung von -710 V betrieben. Die Depositionsraten und Eigenschaften der dabei abgeschiedenen harten a-C:H-Schichten wurden auf der Grundlage der ermittelten absoluten Teilchenflüsse auf die Substratkathode diskutiert. Dazu wurden erstmals sowohl die Flüsse kohlenstofftragender Ionen als auch die Radikalflüsse gemeinsam mit einem Energie-/Masseanalysator bestimmt. Ebenfalls zum ersten Mal konnten massenaufgelöste Ionenenergieverteilungen für Methanentladungen absolutnormiert angegeben werden. Die Betrachtung dieser Verteilungen zeigte, daß im Fall der untersuchten Entladungen zusätzlich die Flüsse an energiereichen Umladungsneutralen von wesentlicher Bedeutung für die Schichtdeposition sind. In bisher veröffentlichten Arbeiten zur Schichtdeposition mit Methanentladungen blieb ein Beitrag schneller Neutralteilchen generell unberücksichtigt.

Neben der sehr guten Reproduzierbarkeit der Entladungs- und somit Depositionsbedingungen zeichnen sich die gewählten Gleichspannungsentladungen durch den entscheidenden Vorteil aus, einen simultanen Betrieb mehrerer Substratkathoden mit identischen Beschichtungsbedingungen zu ermöglichen. Dieser Vorteil wurde für die zuverlässige Absolutnormierung gemessener massenaufgelöster Ionenenergieverteilungen mit Hilfe eines Gegenfeldanalysators an einer separaten Substratkathode ausgenutzt. C₁-Kohlenwasserstoffionen, die als Primärprodukte elektronenstoß-induzierter Prozesse eine wesentliche Rolle bei geringen Methandrücken spielen sollten, erwiesen sich als die dominanten Spezies im Ionenfluß auf die Substratoberfläche. Polymerisationsprodukte tragen selbst für Entladungen mit dem größten Methandruck von 10 Pa zu weniger als 20 % zum ionischen Gesamtfluß an Kohlenstoffatomen bei. Wasserstoff wird in den Entladungen im wesentlichen ungeladen gebildet und trägt dementsprechend nur vernachlässigbar zum Ionenfluß bei. Für alle untersuchten Entladungen zeigte sich ein vollständig stoßdeterminierter Randschichttransport. Die Umladungsstöße in der Randschicht wirken sich nicht nur auf die Ionenenergieverteilungen aus, sondern auch auf die Zusammensetzung des Substratflusses. Insbesondere ändern sich die relativen Flüsse von Methan- und Methylionen über den Weg durch die Randschicht zugunsten des Anteils an Methylionen. Umgekehrt konnte anhand der beobachteten Ionenenergieverteilungen und Zusammensetzung der Ionenflüsse die Stoßrate und somit der Fluß von Umladungsneutralen auf das Substrat mit Hilfe veröffentlichter Umladungsquerschnitte abgeschätzt werden. Für den Gesamtfluß an Kohlenstoffatomen aus

Umladungsneutralen wurden Werte abgeschätzt, die um einen Faktor von etwa 1,6 bei einem Methandruck von 2 Pa und etwa 1,8 bei 10 Pa höher liegen als die entsprechenden Werte für Ionen. Der Gesamtfluß an Kohlenstoffatomen, der durch Ionen auf das Substrat getragen wird, steigt von etwa $2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei 2 Pa auf etwa $3,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei 10 Pa.

Die mittleren Energien der Ionen und Umladungsneutralen ändern sich am deutlichsten beim Übergang von normalen zu anomalen Entladungen bei Methandrücker im Bereich wenig oberhalb von 2 Pa. Die experimentell ermittelten Schichteigenschaften wie das H/C-Atomverhältnis und der Brechungsindex korrelieren in der aus der Literatur bekannten Weise mit den mittleren Teilchenenergien. Die Änderung der Schichtdaten mit variierender mittlerer Energie ist dabei nur gering. In allen Fällen wurden typische harte a-C:H-Schichten mit einem H/C-Verhältnis um etwa 0,32 abgeschieden. Größere Änderungen der Schichteigenschaften sind erst bei weiter reduzierten mittleren Teilchenenergien zu erwarten.

Zur Bestimmung absoluter CH_3 -Flüsse diente die Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie. Für DC-Niederdruckentladungen wurden so zum ersten Mal überhaupt Absolutkonzentrationen von Methylradikalen ermittelt. Voraussetzung dazu war das erreichte sehr hohe Nachweisvermögen. Die Nachweisgrenze lag unter den Bedingungen der untersuchten Entladungen bei einer CH_3 -Dichte von etwa $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und somit deutlich unterhalb der Nachweisgrenzen, die bisher mit massenspektroskopischen oder optischen Methoden erzielt wurden. Diese Nachweisgrenze wird im Fall der vorliegenden Arbeit beim niedrigsten Methandruck von 2 Pa erreicht. Die Methylradikaldichte beträgt dann nur etwa $3 \cdot 10^{-6}$ der Methandichte. Mit bis auf 10 Pa wachsenden Methandruck nimmt die Methylradikaldichte bis auf etwa $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ zu.

Auch bei der Radikalanalyse wurde besonderes Augenmerk auf die Absolutnormierung der Meßdaten gelegt. Insbesondere wurde die dazu angenommene Vernachlässigbarkeit von Radikalverlusten an Oberflächen im Energie-/Masseanalysator durch ein unabhängiges Experiment verifiziert. Eine für die Schichtdeposition relevante Verallgemeinerung dieses Ergebnisses ist ein vernachlässigbar geringes effektives Haftvermögen von Methylradikalen auf nichtaktivierten C:H-Oberflächen, d.h. speziell auf Oberflächen unter nur geringer Einwirkung energiereicher Teilchen. Diese in der neueren Literatur allgemein propagierte Vorstellung über das Verhalten von Methylradikalen auf abgesättigten Oberflächen fand so erstmals auch direkte experimentelle Unterstützung.

Weitere quasithermische Neutralteilchen wurden mit Hilfe konventioneller Massenspektrometrie nachgewiesen. Als dominantes neutrales Polymerisationsprodukt in den Entladungen erwies sich dabei Äthan, das mit Partialdrücken bis zu etwa 1,4 % des Methandrucks vorliegt. Dieser Partialdruck muß im Zusammenhang mit einem maximalen Methan-Dissoziationsgrad von wenigen Prozent betrachtet werden. Zuverlässige Werte für C_2H_5 -Flüsse konnten experimentell nicht ermittelt werden. Für die Schichtdeposition signifikante Flüsse an Äthylradikalen können jedoch mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Das wesentliche Problem bei bisher durchgeführten Modellierungen der Schichtdeposition für Methanentladungen waren die fehlenden Daten zu Oberflächenprozessen unter der Beteiligung von Radikalen. Im Fall der Entladungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, ist jedoch ein dominanter Beitrag des Einbaus von Radikalen zum Schichtaufbau sehr unwahrscheinlich. Die Entladungen sind durch hohe Substratflüsse an Ionen und Umladungsneutralen einerseits und relativ geringe Radikalflüsse andererseits charakterisiert. Daher liefern

die vorliegenden Untersuchungen auch keine neuen Erkenntnisse zu den soeben angesprochenen Oberflächenprozessen. Im Gegenteil kann der Beitrag des Radikaleinbaus zur Wachstumsrate nur auf der Basis von Modelldaten aus früheren Arbeiten bestimmt werden. Als Ergebnis folgt ein maximaler Beitrag in der Größe von wenigen 10 %. Eine dominierende Rolle von Radikalen bei der Schichtdeposition ist mit den gemessenen Teilchenflüssen und physikalisch sinnvollen Modelldaten für die Oberflächenprozesse nicht verträglich. Unter der Annahme, daß der tatsächliche Beitrag des Radikaleinbaus im genannten Bereich liegt, kann die Depositionsrates auf den nahezu vollständigen direkten Einbau energiereicher Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden. Eine effektive Haftwahrscheinlichkeit nahe Eins wird dann sowohl für energiereiche CH_3^+ -Ionen und CH_3 -Umladungsneutrale als auch energiereiche CH_4^+ und CH_4 nahegelegt.

Eine wesentliche Unsicherheit für die Depositionsmodellierung in der vorliegenden Arbeit folgt aus der geringen Genauigkeit, mit der die Flüsse an Umladungsneutralen angegeben werden können, und aus der Unkenntnis der Zusammensetzung dieser Flüsse. Ein experimenteller Nachweis von Umladungsneutralen sollte, wie bereits diskutiert wurde, prinzipiell auch mit dem HAL-System möglich sein. Aufgrund fehlender geeigneter Kalibriermethoden für diese Messungen ist jedoch mit Fehlern für absolute Flüsse zu rechnen, die nur eine grundsätzliche Überprüfung der Vorstellungen zum Randschichttransport erlauben. Weitergehende Aussagen zum Beitrag der Umladungsneutralen zur Schichtwachstumsrate aufgrund derartiger Messungen erscheinen fraglich. Ein besseres theoretisches Verständnis des Randschichttransports und damit der Erzeugung schneller Neutralteilchen hängt von einer umfassenderen Kenntnis der entsprechenden Wirkungsquerschnitte ab. Diese ist jedoch wegen der experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung derartiger Wirkungsquerschnitte und der Komplexität des Stoßsystems (Stoßfragmentierung, innere Anregungen) vorläufig nicht zu erwarten.

Eine gesteigerte Sicherheit bei der Interpretation ermittelter Teilchenflüsse hinsichtlich der Schichtdeposition wäre auf der Grundlage weiterer Experimente zur Ionenstrahlgestützten Beschichtung denkbar. Insbesondere müßten Depositionskoeffizienten für verschiedene Kohlenwasserstoffionen im gesamten interessierenden Energiebereich bestimmt werden. Letztlich können die bestehenden Unsicherheiten aber nur mit Hilfe von Experimenten an definierten Oberflächen mit unabhängig voneinander wählbaren Ionen- und Radikalstrahlen geklärt werden.

Teilchenflußmessungen an ECR-Entladungen wären von besonderem Interesse, da die Entladungen selbst mit guter Genauigkeit auf der Basis von Ratengleichungen für Maxwellverteilte Elektronenenergien beschreibbar sind. Hinsichtlich des Studiums von Depositionsmechanismen bietet dieser Entladungstyp den Vorteil, daß Teilchenflüsse und Energien durch ein Vorspannen der Substratelektrode im gewissen Maß unabhängig voneinander einstellbar sind. Die für diese Entladungen typischen hohen Dichten an atomarem Wasserstoff können ebenfalls mit der Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie bestimmt werden. Jedoch ist die Notwendigkeit, zusätzliche Oberflächenprozesse mit atomarem Wasserstoff zu berücksichtigen, mit neuen Fehlerquellen bei der Depositionsmodellierung verbunden. Weitere Nachteile dieses Entladungstyps sind die im allgemeinen schlechte Reproduzierbarkeit der Entladungsbedingungen und experimentelle Probleme bei der Teilchenflußanalyse. Insbesondere die Kalibrierung von Ionenflüssen ist gegenüber DC-Entladungen deutlich erschwert. Ein simultaner Betrieb eines massenintegriert messenden Analysators ist hier nicht möglich. Außerdem muß unter Umständen der Einfluß des Magnetfeldes auf die Ionen trajektorien berücksichtigt werden.

Im Rahmen einer allgemeineren Betrachtung zeigt die vorliegende Arbeit wie auch bereits frühere Arbeiten mit ähnlichen Zielsetzungen, daß die Mechanismen der plasmagestützten Deposition amorpher C:H-Schichten letztlich nur auf der Grundlage ausreichender Kenntnisse über elementare Oberflächenprozesse verstanden werden können. Ein grundlegendes Verständnis der Depositionsmechanismen aufgrund von Experimenten an den einzelnen Beschichtungssystemen selbst ist kaum zu erwarten, da diese Experimente phänomenologisch gleichermaßen befriedigend auf der Basis fundamental verschiedener Modellvorstellungen zu erklären sind. Die fehlenden Elementardaten zu den Oberflächenprozessen können daher nur mit Hilfe geeigneter unabhängiger Experimente und theoretischer Untersuchungen gewonnen werden. Hier sind speziell die schon mehrfach erwähnten Teilchenstrahl-Oberflächen-Experimente zu fordern. Zusätzlich wären molekulardynamische Simulationsrechnungen wünschenswert, um beispielsweise Aufschluß über die Wechselwirkung von Molekülen mit kinetischen Energien von wenigen eV mit Oberflächen zu erhalten. Eine wesentliche Zielsetzung muß auch ein besseres Verständnis des dynamischen Zustands von Oberflächen unter Beschichtungsbedingungen sein.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht darüber hinaus, daß jeweils die individuellen Eigenschaften eines Beschichtungssystems zu berücksichtigen sind. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise die Entstehung energiereicher Umladungsneutraler zu nennen, die von den speziellen Randschichteigenschaften einer Entladung abhängt. Außerdem müssen die Charakteristika jedes plasmachemischen Systems beachtet werden. So zeigt diese Arbeit auch, daß man mit der Wahl von Methan als Prozeßgas, ungeachtet der bestehenden breiten Datenbasis zu elektronenstoß-induzierten Prozessen und homogenen plasmachemischen Reaktionen, kaum das erwartete einfache Modellsystem für die plasmagestützte Schichtdeposition erhält. Für den Fall der C:H-Deposition wäre eine verstärkte Untersuchung von Entladungen in Acetylen in Betracht zu ziehen. Aufgrund der starken Bindung der Kohlenstoffatome und des geringen Wasserstoffanteils im C_2H_2 -Molekül vereinfacht sich das Spektrum relevanter Spezies und die Plasmachemie in Acetylen-Entladungen deutlich im Vergleich zu Methan-Entladungen. Voraussetzung für ein detailliertes Verständnis der Depositionsprozesse wäre jedoch auch hier (wie für die meisten PECVD-Prozesse für andere Schichtsysteme) die Bestimmung fehlender Elementardaten. Für ein generalisiertes Bild der plasmagestützten Schichtdeposition fehlen daher momentan noch wesentliche Voraussetzungen.

Literaturverzeichnis

- [*Abramson 66*] F.P.Abramson and J.H.Futrell, J.Chem.Phys. **45** (1966) 1925
- [*Adamczyk 66*] B.Adamczyk, A.J.H.Boerboom, B.L.Schram, and J.Kistemaker, J.Chem.Phys. **44** (1966) 4640
- [*Adams 77*] N.G.Adams and D.Smith, Chem.Phys.Lett. **47** (1977) 383
- [*Aisenberg 71*] S.Aisenberg and R.Chabot, J.Appl.Phys. **42** (1971) 2953
- [*Aisenberg 89*] S.Aisenberg and F.M.Kimock, Mater.Sci.Forum **52&53** (1989) 1
- [*Alberta 93*] M.P.Alberta, H.Debontride, J.Derouard, and N.Sadeghi, J.Phys. III **3** (1993) 105
- [*Albritton 78*] D.L.Albritton, Atom. Data Nucl. Data Tabl. **22** (1978) 1
- [*Alfonso 93*] D.R.Alfonso and S.E.Ulloa, Phys.Rev. **B48** (1993) 12235
- [*Alfonso 94*] D.R.Alfonso, S.E.Ulloa, and D.W.Brenner, **B49** (1994) 4948
- [*Angus 86a*] J.C.Angus, P.Koidl, and S.Domitz, in *Plasma deposited thin films*, edited by J.Mort and F.Jansen (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1986), p.89
- [*Angus 86b*] J.C.Angus, Thin Solid Films **142** (1986) 145
- [*Angus 88*] J.C.Angus, J.Vac.Sci.Technol. **A6** (1988) 1778
- [*Angus 91*] J.C.Angus and Y.Wang in: *Diamond and diamond-like films and coatings*, edited by R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl, NATO ASI Series B: Physics Vol. 266 (Plenum Press, New York, 1991), p.173
- [*Angus 92*] J.C.Angus, Thin Solid Films **216** (1992) 126
- [*d'Ans 64*] E.Lax und C.Synowietz (Hrsg.), *d'Ans, Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band II (Springer-Verlag, Berlin, 1964)
- [*Ardelean 75a*] P.Ardelean, V.Mercea, and A.Pamula, Rev.Roum.Phys. **20** (1975) 231
- [*Ardelean 75b*] P.Ardelean and V.Mercea, Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. **18** (1975) 201
- [*Ardelean 76*] P.Ardelean, V.Mercea, and D.Ursu, Rev.Roum.Phys. **21** (1976) 141
- [*Ardelean 78*] P.Ardelean and V.Mercea, Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. **28** (1978) 107

- [Ardelean 80] P.Ardelean and V.Mercea, Rev.Roum.Phys. **25** (1980) 767
- [v.Ardenne 62] M.v.Ardenne, *Tabellen zur angewandten Physik*, Band 1 (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962) S.642
- [Arumainayagam 89] C.R.Arumainayagam, M.C.McMaster, G.R.Schoofs, and R.J.Madix, Surf.Sci. **222** (1989) 213
- [Atkins 86] P.W.Atkins, *Physical chemistry*, 3rd edition (Oxford University Press, Oxford, 1986)
- [Azzam 88] R.M.A.Azzam and N.M.Bashara, *Ellipsometry and polarized light* (North-Holland Publ., Amsterdam, 1988)
- [Bachmann 91a] P.K.Bachmann, D.Leers, and D.U.Wiechert, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **95** (1991) 1390
- [Bachmann 91b] P.K.Bachmann, D.Leers, and H.Lydtin, Diam.Relat.Mater. **1** (1991) 1
- [Baglin 92] J.E.E.Baglin, A.J.Kellock, M.A.Crockett, and A.H.Shih, Nucl.Instr.Meth. **B64** (1992) 469
- [Baiocchi 84] F.A.Baiocchi, R.W.Wetzel, and R.S.Freund, Phys.Rev.Lett. **53** (1984) 771
- [Bates 62] D.R.Bates and R.McCarroll, Phil.Mag.Suppl. **11** (1962) 39
- [Ball 72] D.J.Ball, J.Appl.Phys. **43** (1972) 3047
- [Beck 63] D.Beck, Discuss. Faraday Soc. **36** (1963) 56
- [Behringer 91] K.Behringer, Plasma Phys.Contr.Fus. **33** (1991) 997
- [Bergmann 92] L.Bergmann, C.Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5, *Vielteilchensysteme*, Hrsg.: W.Raith (Walter de Gruyter, Berlin, 1992)
- [Beulens 91] J.J.Beulens, A.J.M.Buuron, and D.C.Schram, Surf.Coat.Technol. **47** (1991) 401;
J.J.Beulens, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, 1991
- [Biener 93a] J.Biener, U.A.Schubert, A.Schenk, B.Winter, C.Lutterloh, and J.Küppers, Adv.Mater. **5** (1993) 639
- [Biener 93b] J.Biener, U.A.Schubert, A.Schenk, B.Winter, C.Lutterloh, and J.Küppers, J.Chem.Phys. **99** (1993) 3125
- [Biener 94] J.Biener, A.Schenk, B.Winter, C.Lutterloh, U.A.Schubert, and J.Küppers, Surf.Sci. **307-309** (1994) 228
- [Biquenet 72] C.Biquenet, Le Vide **159-160** (1972) 161
- [Blaudeck 92] P.Blaudeck, T.Frauenheim, D.Porezag, G.Seifert, and E.Fromm, J.Phys. **4** (1992) 6389

- [*Blaudeck 93*] P.Blaudeck, T.Frauenheim, G.Jungnickel, and U.Stephan, *Solid State Commun.* **85** (1993) 997
- [*Blewer 73*] R.S.Blewer, *Appl.Phys.Lett.* **23** (1973) 593
- [*Bohm 49*] D.Bohm in: *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, edited by A.Guthrie and R.K.Wakerling (MacGraw-Hill, New York, 1949) p.77
- [*Börnig 91*] K.Börnig, W.Hoppe, J.Pelka, and M.Weiß, *Proceedings of the 10th international symposium on plasma chemistry*, Bochum, Germany, 1991, edited by U.Ehlemann, H.G. Lergon, and K.Wiesemann, paper 2.1-9
- [*Boutard 88*] D.Boutard, W.Möller, and B.M.U.Scherzer, *Phys.Rev.* **B38** (1988) 2988
- [*Brown 66*] S.C.Brown, *Introduction to electrical discharges in gases* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966)
- [*Catherine 86*] Y.Catherine and P.Couderc, *Thin Solid Films* **144** (1986) 265
- [*Catherine 87*] Y.Catherine and A.Pastol in: *Amorphous hydrogenated carbon films*, edited by P.Koidl and P.Oelhafen, *E-MRS Symp.Proc. Vol. XVII* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987), p.145
- [*Catherine 89*] Y.Catherine, *Mater.Sci.Forum* **52&53** (1989) 175
- [*Catherine 91*] Y.Catherine in: *Diamond and diamond-like films and coatings*, edited by R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl, *NATO ASI Series B: Physics Vol. 266* (Plenum Press, New York, 1991), p.193
- [*Celii 88*] F.G.Celii, P.E.Pehrsson, H.T.Wang, and J.E.Butler, *Appl.Phys.Lett.* **52** (1988) 2043
- [*Celii 92*] F.G.Celii and J.E.Butler, *J.Appl.Phys.* **71** (1992) 2877
- [*Chapman 80*] B.Chapman, *Glow discharge processes* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980)
- [*Chatham 84*] H.Chatham, D.Hils, R.Robertson, and A.Gallagher, *J.Chem.Phys.* **81** (1984) 1770
- [*Chen 74*] F.C.Chen, *Introduction to plasma physics* (Plenum Press, New York, 1974)
- [*Childs 92*] M.A.Childs, K.L.Menningen, P.Chevako, N.W.Spellmeyer, L.W.Anderson, and J.E.Lawler, *Phys.Lett.* **A171** (1992) 87
- [*Chiu 92*] S.Chiu and A.A.Haasz, *J.Nucl.Mater.* **196-198** (1992) 972
- [*Christy 60*] R.W.Christy, *J.Appl.Phys.* **31** (1960) 1680

- [Clausing 91] R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl (eds.), *Diamond and diamond-like films and coatings*, NATO ASI Series B: Physics Vol. 266 (Plenum Press, New York, 1991)
- [Coburn 71] J.W.Coburn and E.Kay, *J.Vac.Sci.Technol.* **8** (1971) 738
- [Coburn 79] J.W.Coburn and H.F.Winters, *J.Appl.Phys.* **50** (1979) 3189
- [Coburn 91] J.W.Coburn and I.C.Plumb, *J.Vac.Sci.Technol.* **B9** (1991) 197
- [Cornu 79] A.Cornu and R.Massot, *Compilation of mass spectral data* (Heyden & Son Ltd., London, 1979)
- [Couderc 87] P.Couderc and Y.Catherine, *Thin Solid Films* **146** (1987) 93
- [Crowe 73] A.Crowe and J.W.McConkey, *J.Phys.* **B6** (1973) 2088
- [David 92] D.David, *Surf.Sci.Rep.* **16** (1992) 333
- [Davies 89] D.K.Davies, L.E.Kline, and W.E.Bies, *J.Appl.Phys.* **65** (1989) 3310
- [Davies 92] P.B.Davies and P.M.Martineau, *J.Appl.Phys.* **71** (1992) 6125
- [Davis 63] W.D.Davis and T.A.Vanderslice, *Phys.Rev.* **131** (1963) 219
- [Deutsch 88] H.Deutsch, H.Kersten, S.Klagge, and A.Rutscher, *Contrib. Plasma Phys.* **28** (1988) 149
- [Dexter 89] A.C.Dexter, T.Farrell and M.I.Lees, *J.Phys.* **D22** (1989) 413
- [Dischler 83] B.Dischler, A.Bubbenzer, and P.Koidl, *Solid State Commun.* **48** (1983) 105
- [Dischler 85] B.Dischler, R.E.Sah, P.Koidl, W.Fluhr, and A.Wokaun, *Proceedings of the 7th international symposium on plasma chemistry*, Eindhoven, 1985, edited by C.J.Timmermans, vol. 1, p.45
- [Dischler 87] B.Dischler in: *Amorphous hydrogenated carbon films*, edited by P.Koidl and P.Oelhafen, E-MRS Symp.Proc. Vol. XVII (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987), p.189
- [Doyle 79] B.L.Doyle and P.S.Peercy, *Appl.Phys.Lett.* **34** (1979) 811
- [Doyle 88] B.L.Doyle and D.K.Brice, *Nucl.Instr.Meth.* **B35** (1988) 301
- [Dresselhaus 92] M.S.Dresselhaus and R.Kalish, *Ion implantation in diamond, graphite and related materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1992) p.166
- [Dunbar 71] R.C.Dunbar, *J.Chem.Phys.* **54** (1971) 711
- [Eckstein 87] W.Eckstein, A.Sagara, and K.Kamada, *J.Nucl.Mater.* **150** (1987) 266
- [Eckstein 91] W.Eckstein, *Computer simulation of ion-solid interactions* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991)

- [*Eckstein 93*] W.Eckstein, C.García-Rosales, J.Roth, and W.Ottenberger, IPP report 9/82 (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München, 1993) p. 42
- [*Economou 88*] D.J.Economou, D.R.Evans, and R.C.Alkire **135** (1988) 756
- [*Ehrhardt 64*] H.Ehrhardt und T.Tekaats, Z.Naturforschg. **19 a** (1964) 1382
- [*Ehrhardt 87*] A.B. Ehrhardt and W.D.Langer, Princeton Plasma Physics Laboratory Report PPPL-2477 (1987)
- [*Ehrhardt 92*] H.Ehrhard, R.Kleber, A.Krüger, W.Dworschak, I.Mühling, F.Engelke, H.Metz, and K.Jung, Diam.Relat.Mater. **1** (1992) 316
- [*Eltenton 47*] G.C.Eltenton, J.Chem.Phys. **15** (1947) 455
- [*Engelhard 93*] M.Engelhard, *Messung und Modellierung absoluter Radikaldichten in einem ECR-Methanplasma*, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1993
- [*v.Engel 34*] A.v.Engel und M.Steenbeck, *Elektrische Gasentladungen*, Band 2 (Verlag von Julius Springer, Berlin, 1934)
- [*v.Engel 65*] A.v.Engel, *Ionized gases*, 2nd edition (Oxford University Press, London, 1965)
- [*v.Engel 83*] A.v.Engel, *Electric plasmas: their nature and uses* (Taylor & Francis Ltd., London, 1983)
- [*Ewald 53*] H.Ewald und H.Hinterberger, *Methoden und Anwendungen der Massenspektrometrie* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1953)
- [*Field 57*] F.H.Field and J.L.Franklin, *Electron impact phenomena* (Academic Press Inc., New York, 1957)
- [*Field 91*] D.Field, D.F.Klemperer, P.W.May, and Y.P.Song, J.Appl.Phys. **70** (1991) 82
- [*Flesch 84*] G.D.Flesch, R.E.Utrecht, and H.J.Svec, Int.J.Mass Spectr.Ion Proc. **58** (1984) 151
- [*Francis 56*] G.Francis in: Handbuch der Physik, Hrsg.: S.Flügge, Band XXII, *Gasentladungen II* (Springer-Verlag, Berlin, 1956), S. 53
- [*Franck 69*] G.Franck und E.Schlosser, Z.Phys. **224** (1969) 222
- [*Fraunheim 92*] T.Fraunheim and P.Blaudeck, Appl.Surf.Sci. **60-61** (1992) 281
- [*Fraunheim 93*] T.Fraunheim, P.Blaudeck, U.Stephan, and G.Jungnickel, Phys.Rev. **B48** (1993) 4823

- [Frenklach 91] M.Frenklach and H.Wang, Phys.Rev. **B43** (1991) 1520
- [Fuchs 64] R.Fuchs und R.Taubert, Z.Naturforschg. **19 a** (1964) 494
- [Gallagher 81] J.W.Gallagher, J.v.Blerkom, E.C.Beaty, and J.R.Rumble,Jr., *Data index for energy transfer collisions of atoms and molecules — 1970-1979*, NBS special publication 593, Washington, 1981
- [Gaudin 67] A.Gaudin and R.Hagemann, J.Chem.Phys. **64** (1967) 917 / **64** (1967) 1209
- [Gerlach-Meyer 81] U.Gerlach-Meyer, J.W.Coburn, and J.W.Kay, Surf.Sci. **103** (1981) 177
- [Godyak 90] V.A.Godyak and N.Sternberg, Phys.Rev. **A42** (1990) 2299
- [Godyak 93] V.A.Godyak,R.B.Piejak, and N.Sternberg, IEEE Trans. Plasma Sci. **21** (1993) 378
- [Gottscho 87] R.A.Gottscho, Phys.Rev. **36** (1987) 2233
- [Grill 93] V.Grill, G.Walder, P.Scheier, M.Kurdel and T.D.Märk, Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. **129** (1993) 31
- [Haasz 94] A.A.Haasz, P.Franzen, J.W.Davis, S.Chiu, and C.S.Pitcher, submitted to J.Appl.Phys. (1994)
- [Haefer 87] R.A.Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil 1 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987)
- [Ham 90] M.Ham and K.A.Lou, J.Vac.Sci.Technol. **A8** (1990) 2143
- [d.Hartog 88] E.A. den Hartog, D.A. Doughty, and J.E.Lawler, Phys.Rev. **38** (1988) 2471
- [Hasted 51] J.B.Hasted, Proc.Roy.Soc. **A205** (1951) 421
- [Hasted 72] J.B.Hasted, *Physics of atomic collisions* (Butterworths, London, 1972)
- [Hasted 62] J.B.Hasted in: *Atomic and molecular processes*, edited by D.R.Bates (Academic Press Inc., New York, 1962) p. 696
- [Hayward 64] D.O.Hayword and B.M.W.Trappnell, *Chemisorption*, 2nd edition (Butterworths & Co. Ltd., London, 1964)
- [Hebner 87] G.A.Hebner and M.J.Kushner, J.Appl.Phys. **62** (1987) 2256
- [Hehre 86] W.J.Hehre, L.Radom, P.V.R.Schleyer, and J.A.Pople, *Ab initio molecular orbital theory* (John Wiley & Sons, New York, 1986)
- [Heisen 69] A.Heisen und B.Wunderer Z.Phys. **224** (1969) 237

- [Henglein 62] A.Henglein and G.A.Muccini, Z. Naturforschg. **17a** (1962) 452; Z. Naturforschg. **18a** (1963) 753
- [Herzberg 61] G.Herzberg, Proc.R.Soc.London **A 262** (1961) 291
- [Hesse 84] M.Hesse, H.Meier und B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984)
- [Hikosaka 93a] Y.Hikosaka, H.Toyoda, and H.Sugai, Jpn.J.Appl.Phys. **32** (1993) L 353
- [Hikosaka 93b] Y.Hikosaka, H.Toyoda, and H.Sugai, Jpn.J.Appl.Phys. **32** (1993) L 690
- [Hikosaka 93c] Y.Hikosaka and H.Sugai, Jpn.J.Appl.Phys. **32** (1993) 3040
- [Homer 62] J.B.Homer, R.S.Lehrle, J.C.Robb, M.Takahasi, and D.W.Thomas, Adv.Mass Spectrom. **2** (1962) 503
- [Homer 66] J.B.Homer, R.S.Lehrle, J.C.Robb, and D.W.Thomas, Trans.Faraday Soc. **62** (1966) 619
- [Horn 94] A.Horn, A.Schenk, J.Biener, B.Winter, C.Lutterloh, M.Wittmann, and J.Küppers, Surf.Sci. (1994), submitted
- [Hummernbrum 92] F.Hummernbrum, H.Kempkens, A.Ruzicka, H.D.Sauren, C.Schiffer, J.Uhlenbusch, and J.Winter, Plasma Sources Sci.Technol. **1** (1992) 221
- [Jackson 53] H.L.Jackson, A.I.Galonsky, F.J.Eppling, R.W.Hill, E.Goldberg, and J.R.Cameron, Phys.Rev. **89** (1953) 365
- [Jacob 93a] W.Jacob and W.Möller, Appl.Phys.Lett. **63** (1993) 1771
- [Jacob 93b] W.Jacob, M.Engelhard, W.Möller, and A.Koch, Appl.Phys.Lett. **64** (1993) 971
- [Jandl 92] C.Jandl, *Untersuchung des dynamischen Inventars von Wasserstoff in Graphit unter Beschuß aus einem RF-Plasma*, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1992; vollständiger Abdruck als Bericht des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, IPP 9/95, Garching bei München, 1993
- [Janes 92] J.Janes and C.Huth, J.Vac.Sci.Technol. **A10** (1992) 3522
- [Janes 93a] J.Janes, J.Appl.Phys. **74** (1993) 659
- [Janes 93b] J.Janes and K.Börnig, J.Appl.Phys. **73** (1993) 2724
- [Janes 93c] J.Janes and W.Pilz, J.Appl.Phys. **74** (1993) 649
- [Janev 87] R.K.Janev, W.D.Langer, K.Evans, Jr., and D.E.Post, Jr., *Elementary processes in hydrogen-helium plasmas* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1987)

- [Janzen 92] G.Janzen, *Plasmatechnik* (Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 1992)
- [Jurgensen 88a] C.W.Jurgensen, J.Appl.Phys. **64** (1988) 590
- [Jurgensen 88b] C.W.Jurgensen and E.S.G.Shaqfeh, J.Appl.Phys. **64** (1988) 6200
- [Kallmann 30] H.Kallmann und B.Rosen, Z.Phys. **61** (1930) 61
- [Kelly 81] B.T.Kelly, *Physics of graphite* (Applied Science Publishers, London, 1981)
- [Kersten 90] H.Kersten and G.M.W.Kroesen, J.Vac.Sci.Technol. **A8** (1990) 38
- [v.Keudell 92] A.v.Keudell, *Plasmagestützte Deposition von C:H-Schichten: Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums*, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München, 1992
- [v.Keudell 93] A.v.Keudell, W.Möller, and R.Hytry, Appl.Phys.Lett. **62** (1993) 937
- [v.Keudell 94a] A.v.Keudell and W.Möller, J.Appl.Phys. **75** (1994) 1
- [v.Keudell 94b] A.v.Keudell, persönliche Mitteilung
- [Klabunde 85] K.J.Klabunde, *Thin films from free atoms and particles* (Academic Press, Inc., Orlando, 1985)
- [Kleber 93] R.Kleber, M.Weiler, A.Krüger, S.Sattel, G.Kunz, K.Jung, and H. Ehrhardt, Diam.Relat.Mater. **2** (1993) 246
- [Kline 89a] L.E.Kline, W.D.Partlow, and W.E.Bies, J.Appl.Phys. **65** (1989) 70
- [Kline 89b] L.E.Kline and M.J.Kushner, Crit. Rev. Solid State Mater.Sci. **16** (1989) 1
- [v.Koch 61] H. von Koch and E.Lindholm, Ark.Fys. **19** (1961) 123
- [v.Koch 65] H. von Koch, Ark.Fys. **28** (1965) 529
- [Kohlrausch 68] F.Kohlrausch, *Praktische Physik*, Band 2 (B.G.Teubner, Stuttgart, 1968) S.444
- [Koidl 87] P.Koidl and P.Oelhafen (eds.), *Amorphous hydrogenated carbon films*, E-MRS Symp.Proc. Vol. XVII (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987)
- [Koidl 89] P.Koidl, C.Wild, B.Dischler, J.Wagner, and M.Ramsteiner, Mater.Sci. Forum **52&53** (1989) 41
- [Kojima 89] H.Kojima, H.Toyoda, and H.Sugai, Appl.Phys.Lett. **55** (1989) 1292
- [Kolac 88] U.Kolac, M.Donath, K.Ertl, H.Liebl, and V.Dose, Rev.Sci.Instrum. **59** (1988) 1933
- [Konovalov 92] D.A.Konovalov and I.E.McCarthy, J.Phys. **B25** (1992) L451

- [Konuma 92] M.Konuma, *Film deposition by plasma techniques* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992)
- [Kraus 74] L.Kraus and I.Linck, Nucl.Phys. **A224** (1974) 45
- [Kunze 67] D.Kunze, O.Peters und G.Sauerbrey, Z.angew.Phys. **22** (1967) 69
- [Kushner 85] M.J.Kushner, J.Appl.Phys. **58** (1985) 4024
- [Kushner 86] M.J.Kushner, IEEE Trans. Plasma Sci. **PS-14** (1986) 188
- [Langmuir 29] I.Langmuir, Phys.Rev. **33** (1929) 954
- [Langley 84] R.A.Langley, J.Bohdansky, W.Eckstein, P.Mioduszewski, J.Roth, E.Taglauer, E.W.Thomas, H.Verbeek, K.L.Wilson, *Data compendium for plasma-surface interactions*, Nucl.Fusion Supplement (IAEA, Wien, 1984)
- [Larsson 93] K.Larsson, S.Lunell, and J.O.Carlsson, Phys.Rev. **B48** (1993) 2666
- [Latham 93] C.D.Latham, M.I.Heggie, and R.Jones, Diam.Rel.Mater. **2** (1992) 1493
- [Lavrovskaya 61] G.K.Lavrovskaya, M.I.Markin, and V.L.Tal'roze, Kinet.Catal. **2** (1961) 18
- [Lees 85] M.I.Lees, *Proceedings of the 7th international symposium on plasma chemistry*, Eindhoven, 1985, p.576
- [Lettington 91] A.H.Lettington in: *Diamond and diamond-like films and coatings*, edited by R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl, NATO ASI Series B: Physics Vol. 266 (Plenum Press, New York, 1991), p.481
- [Liebl 87] H.Liebl, Nucl.Instr.Meth. **A258** (1987) 323
- [Lindholm 53] E.Lindholm, Proc.Phys.Soc.,Lond. **A66** (1953) 1068
- [Lindholm 54] E.Lindholm, Z.Naturforschg. **9a** (1954) 535
- [Lipeles 69] M.Lipeles, J.Chem.Phys. **51** (1969) 1252
- [Liu 90] J.Liu, G.L.Huppert, and H.H.Sawin, J.Appl.Phys. **68** (1990) 3916
- [Lossing 70] F.P.Lossing and G.P.Semeluk, Can.J.Chem. **48** (1970) 955
- [Lutterloh 94] C.Lutterloh, A.Schenk, J.Biener, B.Winter, and J.Küppers, Surf.Sci. (1994), in press
- [Manenschijn 91] A.Manenschijn and W.J.Goedheer, J.Appl.Phys. **69** (1991) 2923
- [Martinu 93] L.Martinu, A.Raveh, D.Boutard, S.Houle, D.Poitras, N.Vella, and M.R.Wertheimer, Diam.Relat.Mater. **2** (1993) 673
- [Mason 88] E.A.Mason and E.W.McDaniel, *Transport properties of ions in gases* (John Wiley & Sons, New York, 1988)

- [Massey 56] H.S.W.Massey and E.H.S.Burshop, *Electronic and ionic impact phenomena* (Oxford University Press, London, 1956)
- [Massey 79] H.S.W.Massey, *Atomic and molecular collisions* (Taylor & Francis Ltd., London, 1979)
- [McDaniel 64] E.W.McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964)
- [McDaniel 73] E.W.McDaniel and E.A.Mason, *The mobility and diffusion of ions in gases* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973)
- [Medved 65] D.B.Medved and Y.E.Strausser, *Adv.Electron.Electron Phys.* **21** (1965) 101
- [Melton 62] C.Melton, *J.Chem.Phys.* **37** (1962) 562
- [Menningen 93] K.L.Menningen, M.A.Childs, P.Chevako, H.Toyoda, L.W.Anderson, and J.E.Lawler, *Chem.Phys.Lett.* **204** (1993) 573
- [Mercea 74] V.Mercea, D.Ioanoviciu, C.Cuna, P.Ardelean and D.Ursu, *Rev.Roum. Phys.* **19** (1974) 883
- [Metze 89] A.Metze, D.W.Ernie, and H.J.Oskam, *J.Appl.Phys.* **65** (1989) 993
- [Möller 81] W.Möller, T.Pfeiffer, and M.Schluckebier, *Nucl.Instr.Meth.* **182/183** (1981) 297
- [Möller 84] W.Möller and W.Eckstein, *Nucl.Instr.Meth.* **B2** (1984) 814
- [Möller 87] W.Möller and B.M.U.Scherzer, *Appl.Phys.Lett.* **50** (1987) 1870
- [Möller 88a] W.Möller, W.Eckstein, and J.P.Biersack, *Comp.Phys.Commun.* **51** (1988) 355
- [Möller 88b] W.Möller and B.M.U.Scherzer, *J.Appl.Phys.* **64** (1988) 4860
- [Möller 89] W.Möller in: *Materials modification by high-fluence ion beams*, ed. by R.Kelly, M.F. da Silva, NATO ASI Series E, vol. 155 (Kluwer, Dordrecht, 1989) p. 151
- [Möller 91a] W.Möller, *Appl.Phys.Lett.* **59** (1991) 2391
- [Möller 91b] W.Möller in: *Diamond and diamond-like films and coatings*, ed. by R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl, NATO ASI Series B, vol. 266 (Plenum Press, New York, 1991) p. 229
- [Möller 91c] W.Möller in: *Low energy ion beam and plasma modification of materials*, ed. by J.M.E.Harper, K.Miyake, J.R.McNeil, and S.M.Gorbatkin, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, vol. 223 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1991) p. 3

- [Möller 93a] W.Möller, Appl.Phys. **A56** (1993) 527
- [Möller 93b] W.Möller, A.v.Keudell, and M.Engelhard, *Proceedings of the 11th international symposium on plasma chemistry*, Loughborough, 1993, edited by J.Harry, vol. 4, p.1662
- [Möller 93c] W.Möller, Thin Solid Films *228* (1993) 319
- [Moore 84] C.A.Moore, G.P.Davis, and R.A.Gottscho, Phys.Rev.Lett. **52** (1984) 538
- [Morgan 92] W.L.Morgan, Plasma Chem. Plasma Process. **12** (1992) 477
- [Mort 86] J.Mort and F.Jansen (eds.), *Plasma deposited thin films* (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1986)
- [Mutsukura 92] N.Mutsukura, S.Inoue, and Y.Machi, J.Appl.Phys. **72** (1992) 43
- [Nakano 91a] T.Nakano, H.Toyoda, and H.Sugai, Jpn.J.Appl.Phys. **30** (1991) 2908
- [Nakano 91b] T.Nakano, H.Toyoda, and H.Sugai, Jpn.J.Appl.Phys. **30** (1991) 2912
- [Nakaue 92] H.Nakaue, T.Mitani, H.Kurokawa, T.Yonezawa, and H.Yoshio, Thin Solid Films **212** (1992) 240
- [Nasser 71] E.Nasser, *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1971)
- [Nicholson 83] D.R.Nicholson, *Introduction to plasma theory* (John Wiley & Sons, New York, 1983)
- [Orient 87] O.J.Orient and S.K.Srivastava, J.Appl.Phys. **B20** (1987) 3923
- [Pelka 89] J.Pelka, M.Weiss, W.Hoppe, and D.Mewes, J.Vac.Sci.Technol. **B7** (1989) 1483
- [Perrin 82] J.Perrin, J.P.M.Schmitt, D.de Rosny, B.Drevillon, J.Huc, and A.LLoret, Chem.Phys. **73** (1982) 383
- [Phillips 79] J.C.Phillips, Phys.Rev.Lett. **42** (1979) 1151;
J.C.Phillips, J.Non-Cryst.Solids **34** (1979) 153
- [Plank 94] H.Plank, persönliche Mitteilung über vorläufige weiterführende Messungen zu [Wang 94]
- [Plessis 83] P.Plessis, P.Marmot, and R.Dutil, J.Phys. **B16** (1983) 1283
- [Plessis 87] P.Plessis and P.Marmet, Can.J.Chem. **65** (1987) 1424
- [Poschenrieder 80] W.Poschenrieder, G.Staudenmaier, and P.Staib, J.Nucl.Mater. **93&94** (1980) 322

- [*Pouch 90*] J.J.Pouch and S.A.Alterovitz (eds.), *Properties and characterization of amorphous carbon films*, Mater.Sci.Forum **52&53** (1990)
- [*Preston 69*] F.J.Preston, M.Tsuchiya, and H.J.Svec, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **3** (1969) 323
- [*Prokopenko 72*] S.M.L.Prokopenko, J.G. Laframboise, and J.M.Goodings, J.Phys. **D5** (1972) 2152
- [*Prokopenko 74*] S.M.L.Prokopenko, J.G. Laframboise, and J.M.Goodings, J.Phys. **D7** (1972) 355
- [*Radzig 85*] A.A.Radzig and B.M.Smirnov, *Reference data of atoms, molecules and ions* (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p.418
- [*Rapp 65a*] D.Rapp and P.Englander-Golden, J.Chem.Phys. **43** (1965) 1464
- [*Rapp 65b*] D.Rapp, P.Englander-Golden, and D.D.Briglia, J.Chem.Phys. **42** (1965) 4081
- [*Reinke 92a*] P.Reinke, *Ionenenergieverteilungen aus einem ECR-Reaktor und ihr Einfluß auf das Schichtwachstum von C:H-Schichten*, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1992
- [*Reinke 92b*] P.Reinke, S.Schelz, W.Jacob, and W.Möller, J.Vac.Sci.Technol. **A10** (1992) 434
- [*Reinke 93*] P.Reinke, W.Jacob, and W.Möller, J.Appl.Phys. **74** (1993) 1354
- [*Rickards 84*] J.Rickards, Vacuum **34** (1984) 559
- [*Riemann 89*] K.U.Riemann, J.Appl.Phys. **65** (1989) 999
- [*Riemann 91*] K.U.Riemann, J.Phys. **D24** (1991) 493
- [*Riemann 92*] K.U.Riemann, U.Ehlemann, and K.Wiesemann, J.Phys. **D25** (1992) 620
- [*Robertson 83*] R.Robertson, D.Hill, H.Catham, and A.Gallagher, Appl.Phys.Lett. **43** (1983) 544
- [*Robertson 86*] R.Robertson and A.Gallagher, J.Appl.Phys. **59** (1986) 3402
- [*Robertson 87*] J.Robertson and E.P.O'Reilly, Phys.Rev. **35** (1987) 2946
- [*Robertson 91*] J.Robertson in: *Diamond and diamond-like films and coatings*, edited by R.E.Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus, and P.Koidl, NATO ASI Series B: Physics Vol. 266 (Plenum Press, New York, 1991), p.331
- [*Robertson 92*] J.Robertson, Surf.Coat.Technol. **50** (1992) 185
- [*Robertson 93*] J.Robertson, J.Non-Cryst.Solids **164-166** (1993) 1115

- [Rose 92] T.Rose, *Messungen und Modellbetrachtungen zur Spezies- und Energieverteilung von Ionen und Neutralteilchen an der Kathode von Glimmentladungen*, Doktorarbeit, Universität Düsseldorf, 1993; vollständiger Abdruck als Bericht des Forschungszentrum Jülich (Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Jülich, 1993)
- [Rosenstock 77] H.M.Rosenstock, K.Draxl, B.W.Steiner, and J.T.Herron, *J. Phys.Chem. Ref.Data*, Vol. 6, Suppl. 1, 1977
- [Ross 64] S.Ross and J.P.Oliver, *On physical adsorption* (John Wiley & Sons, New York, 1964)
- [Roth 87] J.Roth, *J.Nucl.Mater.* **145-147** (1987) 87
- [Roth 91] J.Roth, E.Vietzke, and A.A.Haasz, *Atomic and plasma-material interaction data for fusion*, ed. by R.K.Janev, C.Bobeldijk, J.W.Weil, and M.Demir, *Nucl.Fusion Supplement*, vol. 1 (IAEA, Wien, 1991) p. 63
- [Rutscher 84] A.Rutscher und H.Deutsch, *Plasmatechnik — Grundlagen und Anwendungen* (Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1984)
- [Sanders 86] W.A.Sanders and M.C.Lin in: *Chemical kinetics of small organic radicals*, edited by Z.Alfassi (CRC Press, Boca Raton, 1986)
- [Sanz 92] M.M.Sanz, L.Abad, V.J.Herrero, and I.Tanarro, *J.Appl.Phys.* **71** (1992) 5372
- [Schenk 92] A.Schenk, J.Biener, B.Winter, C.Lutterloh, U.A.Schubert, and J.Küppers, *Appl.Phys.Lett.* **61** (1992) 2414
- [Scherzer 78] B.M.U.Scherzer, H.L.Bay, R.Behrisch, W.Eckstein, P.Børgesen, and J. Roth, *Nucl.Instr.Meth.* **157** (1978) 75
- [Schmellenmeier 53] H.Schmellenmeier, *Exp.Techn.Phys.* **1** (1953) 49
- [Schmellenmeier 55] H.Schmellenmeier, *Z.Phys.Chem.* **205** (1955/56) 349
- [Schmitt 92] W.Schmitt, W.E.Köhler, and H.Ruder, *J.Appl.Phys.* **92** (1992) 5783
- [Schram 66] B.L.Schram, M.J. van der Wiel, F.J. de Heer, and H.R.Moustafa, *J.Chem.Phys.* **44** (1966) 49
- [Shah 87] M.B.Shah, D.S.Elliott, and H.B.Gilbody, *J.Phys.* **B20** (1987) 3501
- [Shyn 92] T.W.Shyn, *Phys.Rev.* **A45** (1992) 2951
- [Smith 71] D.L.Smith and L.Kevan, *J.Am.Chem.Soc.* **93** (1971) 2113
- [Smolinsky 75] G.Smolinsky and M.J.Vasile, *Int.J.Mass Spectr.Ion Phys.* **16** (1975) 137
- [Smolinsky 76] G.Smolinsky and M.J.Vasile, *J.Macromol.Sci.-Chem.* **A10** (1976) 476

- [*Stefan 80*] K.Stefan, H.Helm, and T.D.Märk, *J.Chem.Phys.* **73** (1980) 3763
- [*Studniarz 68*] S.A.Studniarz and J.L.Franklin, *J.Chem.Phys.* **49** (1968) 2652
- [*Sugai 90*] H.Sugai, H.Kojima, A.Ishida, and H.Toyoda, *Appl.Phys.Lett.* **56** (1990) 2616
- [*Sugai 92*] H.Sugai and H.Toyoda, *J.Vac.Sci.Technol.* **A10** (1992) 1193
- [*Tachibana 84*] K.Tachibana, M.Nishida, H.Harima, and Y.Urano, *J.Phys.* **D17** (1984) 1727
- [*Tachibana 90*] K.Tachibana, T.Mukai, A.Yuuki, Y.Matsui, and H.Harima, *Jap.J.Appl.Phys.* **29** (1990) 2156
- [*Takayanagi 78*] K.Takayanagi and H.Suzuki (eds.), *Cross sections for atomic processes*, vol. 1, Processes involving hydrogen isotopes, their ions, electrons and photons (Research Information Center, Institute of Plasma Physics, Nagoya, 1978)
- [*Tate 32*] J.T.Tate and P.T.Smith, *Phys.Rev.* **39** (1932) 270
- [*Tawara 90*] H.Tawara, Y.Itikawa, H.Nishimura, H.Tanaka, and Y.Nakamura, National Institute for Fusion Science Report NIFS-DATA-6 (1990)
- [*Thean 72*] J.E.Thean and R.H.Johnsen, *Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys.* **9** (1972) 498
- [*Thompson 88*] B.E.Thompson, H.H.Sawin, and D.A.Fisher, *J.Appl.Phys.* **63** (1988) 2241
- [*Thorpe 83*] M.F.Thorpe, *J.Non-Cryst.Solids* **57** (1983) 355
- [*Tickner 61*] A.W.Tickner, *Can.J.Chem.* **39** (1961) 87
- [*Toyoda 89*] H.Toyoda, H.Kojima, and H.Sugai, *Appl.Phys.Lett.* **54** (1989) 1507
- [*Truesdale 79*] E.A.Truesdale and G.Smolinsky, *J.Appl.Phys.* **50** (1979) 6594
- [*Tsai 87*] H.Tsai and D.B.Bogy, *J.Vac.Sci.Technol.* **A5** (1987) 3287
- [*Tsang 86*] W.Tsang and R.F.Hampson, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **15** (1986) 1087
- [*Tsuchiya 62*] T.Tsuchiya, *J.Chem.Phys.* **36** (1962) 568
- [*Tsui 68*] R.T.C.Tsui, *Phys.Rev.* **168** (1968) 107
- [*Ulacia 89*] J.I.Ulacia F. and J.P.McVittie, *J.Appl.Phys.* **65** (1989) 1484
- [*Utterback 78*] N.G.Utterback and B.V.Zyl, *J.Chem.Phys.* **68** (1978) 2742
- [*Vandentop 90*] G.J.Vandentop, M.Kawasaki, R.M.Nix, I.G.Brown, M.Salmeron, and G.A.Somorjai, *Phys.Rev.* **B41** (1990) 3200

- [Vasile 75] M.J.Vasile and G.Smolinsky, Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys. **18** (1975) 179
- [Vasile 77] M.J.Vasile and G.Smolinsky, J.Phys.Chem. **81** (1977) 2605
- [Vasile 89] M.J.Vasile and H.F.Dylla in: *Plasma diagnostics*, vol. 1, ed. by O.Auciello and D.F.Flamm (Academic Press, Inc., Boston, London, 1989), p. 185
- [Vender 90] D.Vender and R.W.Boswell, IEEE Trans. Plasma Sci. **18** (1990) 725
- [Vietzke 87] E.Vietzke, K.Flaskamp, V.Philipps, G.Esser, P.Wienhold, and J.Winter J.Nucl.Mater. **145-147** (1987) 443
- [Vietzke 89] E.Vietzke and V.Philipps, Fusion Technol. **15** (1989) 108
- [Vietzke 91] E.Vietzke, K.Flaskamp, V.Philipps, P.Koidl, and C.Wild, Surf.Coat. Technol. **47** (1991) 156
- [Wagner 86] J.Wagner, C.Wild, A.Bubenzer, and P.Koidl, Mat.Res.Soc.Proc. **68** (1968) 205
- [Wang 88] D.P.Wang, L.C.Lee, and S.K.Srivastava, Chem.Phys.Lett. **152** (1988) 513
- [Wang 94] W.Wang, W.Eckstein, R.Schwörer, H.Planck, and J.Roth, *Proceedings of the 11th international conference on plasma surface interactions in controlled fusion devices* (PSI 11th), Mito, Japan, May 23-27, 1994; to appear in J.Nucl.Mater.
- [Warren 55] R.Warren, Phys.Rev. **98** (1955) 1650; Phys.Rev. **98** (1955) 1658
- [Weiler 92] M.Weiler, R.Kleber, K.Jung, and H.Ehrhardt, Diam.Relat.Mater. **1** (1992) 121
- [Weissmantel 80] C.Weissmantel, K.Bewilogua, D.Dietrich, H.J.Erler, H.J.Hinneberg, S.Klose, W.Nowick, and G.Reisse, Thin Solid Films **72** (1980) 19
- [Weissmantel 82] C.Weissmantel, K.Bewilogua, K.Breuer, D.Dietrich, U.Ebersbach, H.J.Erler, B.Rau, and G.Reisse, Thin Solid Films **96** (1982) 31
- [Weston 68] G.F.Weston, *Cold cathode glow discharge tubes* (ILIFFE Books Ltd., London, 1968)
- [Wild 86] C.Wild, J.Wagner, and P.Koidl, J.Vac.Sci.Technol. **A5** (1986) 2227
- [Wild 87] C.Wild and P.Koidl in: *Amorphous hydrogenated carbon films*, edited by P.Koidl and P.Oelhafen, E-MRS Symp.Proc. Vol. XVII (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987), p.207
- [Wild 90] C.Wild, *Niederdruckabscheidung und Charakterisierung polykristalliner Diamantschichten und Untersuchungen zur Dynamik von Ladungsträgern in Hochfrequenz-Entladungen*, Doktorarbeit, Albert-Ludwig-Universität Freiburg i. Brsg., 1990

- [*Wild 91*] C.Wild and P.Koidl, *J.Appl.Phys.* **69** (1991) 2909
- [*Williams 68*] J.M.Williams and W.H.Hamill, *J.Chem.Phys.* **49** (1968) 4467
- [*Wilmenius 62*] P.Wilmenius and E.Lindholm, *Ark.Fys.* **21** (1962) 97
- [*Wilson 70*] P.S.Wilson, R.W.Rozett, and W.S.Koski, *J.Chem.Phys.* *52* (1970) 5321
- [*Winter 89*] J.Winter, *J.Nucl.Mater.* **161** (1989) 265
- [*Winters 75*] H.F.Winters, *J.Chem.Phys.* **63** (1975) 3462
- [*Wormhoudt 90*] J.Wormhoudt, *J.Vac.Sci.Technol.* **A8** (1990) 1722
- [*Wutz 82*] M.Wutz, H.Adam und W.Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1982)
- [*Yamashita 90*] Y.Yamashita, K.Katayose, H.Toyoda, and H.Sugai, *J.Appl.Phys.* **68** (1990) 3735
- [*Zeuner 93*] M.Zeuner (zur Zeit Mitarbeiter der Firma Hiden Analytical), persönliche Mitteilung
- [*Zhang 91*] W.Zhang and Y.Catherine, *Plasm.Chem.Plasm.Proc.* **11** (1991) 473

Abbildungsverzeichnis

2.1	U-I-Kennlinie einer DC-Gasentladung	11
2.2	Potential- und Ladungsdichteverlauf in einer Glimmentladung	13
2.3	Relative Wirkungsquerschnitte für Umladungsreaktionen in Methan	25
2.4	Absolute Wirkungsquerschnitte für Umladungsreaktionen in Methan	27
3.1	Elektronenstoß-induzierte Dissoziation und Ionisation	31
3.2	Ionen-Schicht-Wechselwirkung: Tiefenverteilungen (TRIDYN)	36
3.3	Integrale Verlagerungs-, Reflexions- und Zerstäubungsausbeuten (TRIM)	37
3.4	C-Depositionskoeffizient für CH_3^+ -Ionen als Funktion der Ionenenergie	39
3.5	Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate für eine Mikrowellenentladung	46
3.6	Schema des Physisorptions-Depositionsmodells	47
4.1	Experimenteller Aufbau	52
4.2	Gegenfeldanalysator	56
4.3	Stromdichte der Gleichspannungsentladungen in Methan	60
4.4	Relatives Nachweisvermögen des HAL-Analysators für Ionen	61
4.5	U-I-Kennlinie und Ableitung (GFA): DC-Entladung in 10 Pa Neon	62
4.6	U-I-Kennlinie und Ableitung (GFA): DC-Entladung in 6 Pa Methan	64
4.7	Ionenquelle des HAL-Analysators (schematisch)	65
4.8	Neutralgas-Massenspektrum für 1 Pa Methan und 1 Pa Acetylen	67
4.9	Neutralgas-Massenspektren mit und ohne Plasma für 10 Pa Methan	68
4.10	Ionenenergien von H^+ und H_2^+ nach elektroneninduzierter Ionisation von H_2	72
4.11	Neutralgas-Massenspektren mit und ohne Plasma für 6 Pa Methan	76
4.12	Ionisationsschwellen-Massenspektrometrie: Meßprinzip	79
4.13	ISMS für 10 Pa Methan: CH_4 -Kalibrierung und CH_3 -Signal	81
4.14	ISMS für 4 Pa Methan: CH_3 -Signal	83
4.15	Plasma-Meßkopf des HAL-Analysators (CH_3 -Nachweis mit ISMS)	85
4.16	Vergleich von ISMS-Messungen mit und ohne geschlossenem HAL-Extraktor	85
4.17	Massenspektroskopischer Nachweis energiereicher Neutraler	88
4.18	Ellipsometrische Schichtdicken- und Brechungsindexbestimmung (2 Pa Methan)	90
4.19	Schichtdickenmessung mit dem Profilometer	91
4.20	Streugeometrien der PES- und ERD-Analysen	91
4.21	Ionenstrahlanalytik: PES- und ERD-Spektren	92
4.22	IR-Absorptionsspektrum einer harten a-C:H-Schicht (10 Pa Methan)	93

5.1	Ionenenergieverteilungen (10 Pa Methan): $C_1H_n^+$, $C_2H_n^+$ und H_n^+	96
5.2	Massendifferenzierte Ionenenergieverteilungen (10 Pa Methan): $C_1H_n^+$ -Ionen	96
5.3	Massendifferenzierte Ionenenergieverteilungen (10 Pa Methan): $C_2H_n^+$ -Ionen	97
5.4	Massendifferenzierte Ionenenergieverteilungen (10 Pa Methan): H_n^+ -Ionen	97
5.5	Ionenenergieverteilungen (2 Pa Methan): $C_1H_n^+$, $C_2H_n^+$ und H_n^+	98
5.6	Massendifferenzierte Ionenenergieverteilungen (2 Pa Methan): $C_1H_n^+$ -Ionen	98
5.7	Massendifferenzierte Ionenenergieverteilungen (2 Pa Methan): $C_2H_n^+$ -Ionen	99
5.8	Relative integrale Flüsse verschiedener Ionenarten als Funktion des Methandrucks	99
5.9	Äthan zu Methan Partialdruckverhältnis als Funktion des Methandrucks	106
5.10	Mittlere Ionenenergie als Funktion des Methandrucks	108
5.11	H/C-Atomverhältnis als Funktion des Methandrucks	109
5.12	Brechungsindex der a-C:H-Schichten als Funktion des Methandrucks	109
5.13	IR-Absorptionsintegral als Funktion des Methandrucks	109
5.14	C-Depositionsrate und gemessene Teilchenflüsse als Funktion des Methandrucks	110

Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. Pinkau möchte ich für die akademische Betreuung der Arbeit und seine Bereitschaft zur Übernahme der Dissertation danken.

Herrn Prof. Dr. V. Dose danke ich für die Aufnahme in die Abteilung Oberflächenphysik.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Möller für die interessante Themenstellung und die fachliche Betreuung der Arbeit sowie für seine generelle Unterstützung bei der Verfolgung neuer Arbeitsinhalte. Die mit ihm geführten Diskussionen vor allem über grundlegende Aspekte haben wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

Freundschaftlich verbunden bin ich auch allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie. Im einzelnen danken möchte ich noch Herrn A. von Keudell für die zahlreichen Diskussionen über die Rätsel der Depositionsmechanismen und Herrn Dr. W. Fukarek für die Hilfe bei der optischen Schichtcharakterisierung und seine Bereitschaft, noch nach letzten Fehlern im Manuskript zu suchen. Mein besonders freundschaftlicher Dank gilt Herrn M. Langhoff, der nicht nur durch seine Unterstützung bei der Ionenstrahlanalytik, sondern auch durch das gemeinsame Teetrinken im Büro und in den Bergen zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Frau Dr. D. Boutard erlaubte mir zu Beginn der Arbeit den leichten Einstieg in das für mich noch fremde Arbeitsgebiet der Plasmatechnologie. Herrn Dr. W. Jacob danke ich für die kritische Durchsicht eines größeren Teils des Manuskriptes. Nicht zuletzt möchte unserem Techniker Herrn G. Kerkloh für seine stetige Hilfsbereitschaft danken und dafür, daß er auch nach einer Dusche in Pumpenöl nicht seinen Humor verlor.

Allgemein in erfreulicher Erinnerung halten werde ich sicherlich die weiteren Mitarbeiter der Abteilung Oberflächenphysik. Neben der guten Atmosphäre sind dabei die zahlreichen Diskussionen erwähnenswert, die mir auch Details der Oberflächenphysik und der Plasma-Wand-Wechselwirkung bei Fusionsexperimenten nahegebracht haben.

Mein besonderer Dank gilt schließlich noch meinen Eltern und auch meiner Freundin Barbara Seufert, deren Unterstützung ich mir vor allem auch zu den Zeiten sicher sein konnte, in denen die Arbeit nicht in einer wünschenswerten Weise voranschritt.