

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

**Ionenenergieverteilungen aus einem ECR-Plasma
und ihr Einfluß auf das Schichtwachstum von
C:H-Schichten**

Ion energy distributions in an ECR-plasma and their
influence on the deposition of C:H-films

Petra Reinke

IPP 4/256

Juli 1992

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

July 1992

Abstract

The ion energy distributions (IED) at the substrate position in an ECR-reactor were measured with a parallel-plate, retarding-field analyzer. These investigations include experiments about the influence of several parameters such as gas pressure, gas type (Ar, CH₄, H₂), magnetic field configuration, microwave feeding system and dc-bias on the IED. The mean ion energies for an earthed substrate range from 10 to 60 eV. The full widths at half maximum for the symmetric distributions are between 3 and 12 eV. A maximum ion flux to the substrate of $3.5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$ was obtained. A qualitative model for the interpretation of the IEDs, which is based on the mean free paths and the diffusion lengths of the charged particles in the plasma, was developed.

The measurement of the IED and the deposition of C:H-films were combined to achieve control of the ion energy during the deposition process. The deposition experiments include film deposition for variable ion energies (dc-bias) as well as for constant ion energies, but a variation of gas pressure, the distance between substrate and resonance zone or gas composition (CH₄, H₂). The films are characterized by the following parameters: the ratio of sp^3 to sp^2 hybridized carbon atoms, the hydrogen content, the film density and the refractive index.

A qualitative description of the film growth by a balance equation for the carbon atoms is in good agreement with the observed growth rates for different ion energies and particle fluxes. The growth process is dominated by the implantation of ions and the ion induced stitching of physisorbed radicals. It is shown that the hydrogen content is controlled by the ion induced reemission of hydrogen. The observed dependence of the sp^3/sp^2 ratio on the ion energy is not in agreement with the preferential displacement or sputtering models. The ion induced damage of the carbon network triggers the relaxation of the network in the direction of an energetically favourable structure with a higher sp^2 -carbon content.

* This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the Technische Universität München in April 1992.

Juli 1992

Zusammenfassung

In einem ECR-Reaktor wurden die Ionenenergieverteilungen (IEV) an der Substratposition mittels eines Parallelplatten-Gegenfeldanalysators gemessen. Diese Untersuchungen umfassen Experimente zum Einfluß von Prozeßgasdruck, Gasart (Ar, CH₄, H₂), Magnetfeldgeometrie, Einkopplung der Mikrowelle und dc-Vorspannung der Probe. Die mittleren Ionenenergien betragen bei geerdetem Substrat zwischen 10 und 60 eV. Die Halbwertsbreiten der symmetrischen Verteilungen liegen zwischen 3 und 12 eV. Als maximaler Ionenfluß zum Substrat wurden $3.5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$ erreicht. Zur Interpretation der IEV wurde ein qualitatives Modell entwickelt, in das die mittleren freien Weglängen und Diffusionslängen der geladenen Teilchen im Plasma eingehen.

In Verbindung mit Messungen der IEV wurden C:H-Schichten mit kontrollierter Ionenenergie hergestellt. Die Experimente zur Schichtabscheidung umfassen sowohl Abscheidungen mit variabler Ionenenergie (dc-Vorspannung) als auch mit konstanter Ionenenergie, wobei der Prozeßgasdruck, der Abstand Substrat-Resonanzzone oder die Gaszusammensetzung (CH₄/H₂) variiert wurden. Die Schichten wurden durch folgende Größen charakterisiert: das Verhältnis von sp^3 zu sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff, den Wasserstoffgehalt, die Dichte und den Brechungsindex.

Das Wachstum der Schicht wird mit einer Bilanzgleichung für den Kohlenstoff qualitativ in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Aufwachsrate als Funktion der Ionenenergie und der Teilchenflüsse beschrieben. Der Wachstumsprozeß verläuft dabei im wesentlichen über die Implantation der Ionen und dem ioneninduzierten Einbau physisorbierter Radikale. Es wird gezeigt, daß der Wasserstoffgehalt durch die ioneninduzierte Remission bestimmt wird. Die Energieabhängigkeit des sp^3/sp^2 -Verhältnisses ist jedoch nicht in Übereinstimmung mit dem Modell der präferentiellen Verlagerung bzw. Zerstäubung. Die ioneninduzierte Schädigung des Kohlenstoffgerüsts führt zu einer Relaxation des Gitters in eine energetisch günstigere Struktur, wobei die sp^2 -Hybridisierung bevorzugt ist.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im April 1992 bei der Technischen Universität München eingereicht wurde.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	5
2	Ionenenergieverteilungen aus dem ECR-Plasma	8
2.1	Theorie und Modelle	8
2.1.1	Die Welle-Plasma-Wechselwirkung	8
2.1.2	Plasmamodelle	12
2.1.3	Die Plasmarandschicht	15
2.1.4	Die Beschleunigung der Ionen im divergenten Magnetfeld	18
2.1.5	Methan-Plasmamodelle	23
2.1.6	dc-Vorspannung	27
2.2	Experimenteller Aufbau	30
2.2.1	Der ECR-Reaktor	30
2.2.2	Aufbau und Funktionsweise der Lisitano-Spule	32
2.2.3	Der Ionenenergieanalysator	34
2.2.4	Auswertung und Charakterisierung der Verteilungen	38
2.3	Resultate und Diskussion	41
2.3.1	Einfluß von Gasart und Druck auf die Ionenenergieverteilung	41
2.3.2	Lisitano-Spule und Standardkonfiguration—Ein Vergleich	45
2.3.3	Methan-Wasserstoff Gasmische	48
2.3.4	Einfluß der Magnetfeldkonfiguration	49
2.3.5	dc-Vorspannung	54
3	Herstellung und Charakterisierung von C:H-Schichten	58
3.1	Eigenschaften, Struktur und Zusammensetzung von C:H-Schichten	58
3.1.1	Eigenschaften von C:H-Schichten	58
3.1.2	Modelle zu Struktur und Zusammensetzung	59
3.2	Modelle zum Wachstum von C:H-Schichten	64
3.2.1	Die Beschreibung der Aufwachsrate	64
3.2.1.1	Die Adsorbatschicht	66
3.2.1.2	Die Wachstumsschicht	69
3.2.2	Struktur und Stöchiometrie	71

3.2.2.1	Die Beschreibung des Wasserstoffgehalts	74
3.2.2.2	Die Beschreibung des sp^3/sp^2 -Verhältnisses	74
3.3	Charakterisierung der Schichten	76
3.3.1	Anteil der verschiedenen Kohlenstoffhybride	76
3.3.2	Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts	79
3.3.3	Die Bestimmung von Schichtdicke, Dichte, Aufwachsrate und Brechungs- index	80
3.4	Experimente zur Schichtabscheidung	83
3.4.1	Herstellung der Schichten und Substratauswahl	83
3.4.2	In-situ Diagnostik und Prozeßkontrolle	83
3.5	Ergebnisse der Abscheidungsexperimente	86
3.5.1	Beschichtungsregime	86
3.5.2	Abscheidungen mit variabler Ionenergie	87
3.5.3	Abscheidungen mit konstanter Ionenenergie	91
3.5.3.1	Der Einfluß der Gaszusammensetzung	91
3.5.3.2	Der Einfluß des Drucks	94
3.5.3.3	Der Einfluß des Abstands von der Resonanzzone	94
3.6	Diskussion der Ergebnisse	97
3.6.1	Die Aufwachsrate	97
3.6.2	Struktur und Stöchiometrie	103
4	Zusammenfassung	113
A	Magnetfeldkonfigurationen	116
5	Literatur	122

Verzeichnis der Symbole

e	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
N_A	Avogadrokonstante
n_e, n_i	Elektronen- bzw. Ionendichte
n_0, p	Neutralgasdichte und -druck
m_e, m_i	Elektronen- bzw. Ionenmasse
T_e, T_i	Elektronen- bzw. Iontemperatur
τ_e	Einschlußzeit der Elektronen
v_s	Ionenschallgeschwindigkeit
λ_D	Debeysche Abschirmlänge
Φ_p	Plasmapotential
Φ_f	floating Potential
Φ_s	Potential der Wand
Φ_w	Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand
ω	Frequenz der elektromagnetischen Welle
ω_p	Plasmafrequenz der Elektronen
ω_c	Zyklotronfrequenz
r_L	Gyrationsradius
v_{\perp}, v_{\parallel}	Geschwindigkeitskomponente senkrecht bzw. parallel zu den magnetischen Feldlinien
B	magnetische Feldstärke
B_m, B_0	maximale bzw. minimale Feldstärke
B_R, B_A	Resonanzfeldstärke, Feldstärke am Substrat
R_m, R_c	Spiegelverhältnis, Magnetfeldverhältnis
E_0	Feldstärke des elektrischen Wechselfeldes
N	komplexer Brechungsindex im Plasma
N_R, N_L	komplexer Brechungsindex der rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Welle im Plasma
P_{abs}	absorbierte Leistung pro Volumeneinheit im Plasma
ν_e	Stoßfrequenz der Elektronen
D_a	ambipolarer Diffusionskoeffizient

E_m	mittlere Ionenenergie
I_{ion}	Ionenstrom
$FWHM$	full width at half maximum, Halbwertsbreite der Verteilung
σ	Reaktionsquerschnitt
σ_s	Reaktionsquerschnitt des ioneninduzierten Einbaus
σ_α	Reaktionsquerschnitt des Ätzens aus der Adsorbatschicht
σ_β	Reaktionsquerschnitt des Ätzens aus der Wachstumsschicht
S	Haftkoeffizient
ν_0	Anzahl der Adsorptionsplätze an der Oberfläche
ν_{ads}	Anzahl der adsorbierten Moleküle
Θ_{CH_3}	Bedeckungsgrad der Oberfläche mit CH_3 -Radikalen
Γ_i	Ionenfluß
Γ_R	Radikalenfluß
Γ_v	Aufwachsrate
$Y_{d,s,r}$	Ausbeute der Verlagerung, Zerstäubung und Reflexion
$\Gamma_{H^0}, \Gamma_{CH_3}$	Fluß des jeweiligen Atoms oder Moleküls
E_A	Aktivierungsenergie
E_{des}	Desorptionsenergie
k	Ratenkonstante
n	Realteil des Brechungsindex im Sichtbaren
τ	Aufenthaltszeit eines Adsorbatmoleküls auf der Oberfläche
n_C, n_H	Flächendichten an Kohlenstoff bzw. Wasserstoff
ρ	Massendichte
t_{dep}	Depositionszeit
V_s	dc-Vorspannung
R	ein hochgestellter Punkt kennzeichnet Radikale

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bereits im vorigen Jahrhundert war bekannt, daß sich aus Plasmabögen mit kohlenstoffhaltigen Gasen dünne C:H-Schichten auf den Wänden der Entladungsrohre abscheiden. Die besonderen Eigenschaften dieser aus der aktivierten Gasphase [Ch80], dem Plasma, abgeschiedenen kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Schichten wurden jedoch erst in den 70er Jahren erkannt und führte dann sehr schnell zu einer technologischen Nutzung und Ausweitung der Forschung auf diesem Gebiet [Schm55, Ai71]. Zu den hervorstechenden Eigenschaften der C:H-Schichten zählen ihre Härte, Abriebfestigkeit, hoher elektrischer Widerstand und Resistenz gegenüber den meisten Chemikalien, aber auch ein über einen weiten Bereich variabler optischer Brechungsindex und Transparenz im Infraroten [Koi86, Di83, Di82, O'He91, Pe85]. Dies erschließt ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten, das von der Beschichtung mechanisch stark belasteter Werkstücke bis zur Herstellung optischer Schichten für Linsen und Filter reicht.

Obwohl die technologische Nutzbarkeit zu Anfang im Vordergrund stand, sind seit etwa 15 Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um die Frage zu beantworten, welche strukturellen Parameter zu diesen außergewöhnlichen, makroskopischen Eigenschaften führen. Es wurden im Laufe der Zeit vielfältige plasmachemische Verfahren zur Herstellung dieser Schichten entwickelt [Ca91]. Ebenso wurden zahlreiche neue Methoden zur Charakterisierung der Schichten und des Plasmas erforscht, die zum weiteren Verständnis der Prozesse im Plasma, beim Wachstum der Schicht und zur Aufklärung der Schichtstruktur beitragen [Di82, An84, Wi91].

Es zeigte sich, daß die Struktur der C:H-Schichten maßgeblich bestimmt wird durch den relativen Anteil an sp^3 - (diamantartigen) und sp^2 - (graphitischen) Kohlenstoffatomen und dem Wasserstoffanteil in der Schicht. Dabei sind ein Großteil der sp^2 -Kohlenstoffatome als graphitische Cluster, bestehend aus einem oder mehreren assoziierten Benzolringen, eingebettet in eine überwiegend aus sp^3 -Kohlenstoffatomen aufgebaute Gerüststruktur. Diese Gerüststruktur bestimmt weitgehend die mechanischen Eigenschaften, während die sp^2 -Cluster für die optischen Eigenschaften maßgebend sind [Ro91a, Gr87, Di82]. Es zeigte sich auch, daß die Zusammensetzung und Struktur der Schichten in starkem Maße durch die Energie der während des Wachstumsprozesses auf die Schicht auftreffenden Ionen beeinflusst

wird [Koi86].

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Ionenenergie, Schichtstruktur und Wachstumsprozeß der Schichten bildet auch die Grundlage für die vorliegende Arbeit. Die Kombination von Experimenten zur Schichtabscheidung und der Messung der Ionenenergieverteilung am Substrat soll dabei zur Entwicklung von Modellvorstellungen zu diesen Fragestellungen beitragen. Dies schließt auch die Untersuchung des Einflusses der Prozeßparameter auf die Ionenenergieverteilung ein.

Aus der Vielfalt der möglichen Plasmaverfahren [Ca91] wurde die sogenannte ECR (electron cyclotron resonance)-Methode ausgewählt. Bei dem ECR-Verfahren wird zur Erzeugung und Heizung des Plasmas die resonante Energieaufnahme der im Magnetfeld gyrierenden Elektronen aus der eingekoppelten elektromagnetischen Welle ausgenutzt [Ar83, Ge90]. Damit erreicht man die direkte Heizung der Elektronen, während die Ionen über die ambipolare Beschleunigung im divergenten Magnetfeld oder in der Plasmarandschicht Energie aufnehmen. Die Energieverteilungen der Ionen und Elektronen sind also stark gekoppelt, und die Messung der Energieverteilung der Ionen ermöglicht auch Rückschlüsse auf die der Elektronen zu ziehen.

Charakteristisch für ECR-Plasmen ist der hohe Ionisations- (bis zu $1 \cdot 10^{-1}$) und Dissoziationsgrad der Moleküle und eine hohe Konzentration an reaktiven Spezies, wie Radikalen und Ionen [As89, Be91, Ge90]. Ein weiterer Vorteil ist der magnetische Einschluß des Plasmas und die damit verbundene gerichtete Bewegung der geladenen Teilchen, sowie die elektrodenfreie Geometrie, die eine Kontamination des Plasmas durch Zerstäubung des Elektrodenmaterials vermindert.

Diese Eigenschaften machen ECR-Verfahren für die Anwendung bei Ätzprozessen, für die ein gerichteter, hoher Ionenfluß wichtig ist [Sa91a, Sa91b], attraktiv. Bei den Depositionsprozessen eignen sie sich insbesondere zur Herstellung von Schichten, bei denen ein niederenergetischer Ionenbeschuß von Vorteil ist. Dies gilt z.B. für polymerartige C:H- und B:C:H-Schichten [Ja89, Nag89, Sh89].

Man unterscheidet bei ECR-Reaktoren im wesentlichen zwei Typen, die sich durch die jeweilige Magnetfeldgeometrie unterscheiden: Einerseits eine dem magnetischen Spiegel [Ch74] entsprechende Feldgeometrie, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde, und andererseits die Multicusp-Konfiguration [Ts90], bei der das Magnetfeld durch kreisförmig angeordnete Permanentmagnete mit alternierendem Nord- und Südpol erzeugt wird. Zu den nicht so weit

verbreiteten Geometrien zählen die Linienquelle [Ge90] und der Hohlleiterreaktor [Ko89] zur Innenbeschichtung von Hohlleitern.

Ein zusätzlicher Vorteil von ECR-Reaktoren, insbesondere im Hinblick auf die Studie des Zusammenhangs zwischen Ionenenergie und Schichtstruktur, sind die mit einer Halbwertsbreite von weniger als 15 eV besonders schmalen Ionenenergieverteilungen [Mat88, Mat87]. Dies ermöglicht den direkten Vergleich mit Schichtwachstumsmodellen, bei denen in der Regel mit monoenergetischen Ionenstrahlen gerechnet wird [Mo91c, Li90]. Die Ionenenergien, die sich in ECR-Plasmen zwischen 10 und 60 eV bewegen, können durch Anlegen einer zusätzlichen dc- oder rf-Vorspannung an das Substrat beeinflusst werden. Dieses Verfahren ermöglicht eine von den gewählten Plasmaparametern weitgehend unabhängige Kontrolle der Ionenenergie [Ho90, Ros91, Sh90, Ku90, Kl90].

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den extern einstellbaren Parametern, wie z.B. dem Druck oder der Magnetfeldkonfiguration, und ihrem Einfluß auf die Ionenenergieverteilung. Dies soll das Verständnis der die Ionenenergieverteilung bestimmenden Prozesse vertiefen und zur Entwicklung eines Experiments mit kontrollierter Ionenenergie für die Abscheidungsexperimente beitragen.

Der Schwerpunkt des zweiten Teils der Arbeit liegt bei den Experimenten zur Abscheidung von C:H-Schichten. Durch gezielte Variation der Ionenergie, Gaszusammensetzung und relativen Radikalen- und Ionenflüsse sollen Modellvorstellungen zum Wachstum der Schichten und zum Einfluß der Ionenenergie auf ihre Struktur entwickelt und mit den aus der Literatur bekannten Modellen [Li90, Mo91a, Mo91b, Van90, An86] verglichen werden.

2 Ionenenergieverteilungen aus dem ECR-Plasma

2.1 Theorie und Modelle

2.1.1 Die Welle-Plasma-Wechselwirkung

Zur Heizung von ECR-Plasmen wird die resonante Wechselwirkung von im Magnetfeld gyrierenden Elektronen mit der eingestrahlten Welle ausgenutzt. Die Zyklotronfrequenz der Elektronen ω_c ist durch [Ch74]:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad (1)$$

mit B : magnetische Feldstärke, e : Ladung und m_e : Masse des Elektrons gegeben. Für den Gyrationradius r_L gilt:

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{eB} \quad (2)$$

mit v_{\perp} : Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu den Feldlinien.

Die Resonanzbedingung ist für Elektronen für die verwendete Frequenz von 2.45 GHz bei einer Feldstärke von 87.5 mT erfüllt. Die Frequenz von 2.45 GHz, die auch einer der Rotationsfrequenzen des Wassermoleküls entspricht, wird kommerziell z.B. für Mikrowellenherde genutzt und bietet damit den Vorteil kostengünstig verfügbarer Sender.

Eine Wellenresonanz ist dadurch gekennzeichnet, daß (bei Abwesenheit von Stößen) der Brechungsindex N gegen unendlich geht, während für N gegen Null die Welle nicht weiter in das Medium eindringen kann und Totalreflexion (cut-off) erfolgt. Entsprechend den Fresnel'schen Formeln [Kn90] tritt eine Reflexion der Welle auch dann auf, wenn der Brechungsindex sich sprunghaft ändert, wie dies z.B. an der Plasmagrenze der Fall sein kann.

In einem nicht magnetisierten Plasma gilt für den Brechungsindex N [Ge90]:

$$N = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

mit ω_p : Plasmafrequenz der Elektronen, ω : Frequenz der elektromagnetischen Welle. Die Plasmafrequenz der Elektronen ist gegeben durch:

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \quad (4)$$

und eine charakteristische Größe des Plasmas. Diese Beziehung geht für die Ausbreitung der Welle in einem magnetisierten Plasma mit dem Wellenvektor $\vec{k} \parallel \vec{B}$ in

$$N_{R,L} = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \mp \omega_c)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

über mit $N_{R,L}$: Brechungsindex der rechts- bzw. linkszirkular polarisierten Welle und ω_c : Zyklotronfrequenz der Elektronen [Kr73]. Daraus ergibt sich für die rechtszirkular polarisierte Welle im Gegensatz zur linkszirkular polarisierten eine Resonanz für $\omega = \omega_c$. Die rechtszirkular polarisierte Welle ist in diesem Fall in Phase mit den im Magnetfeld gyrierenden Elektronen und gibt kontinuierlich Energie an diese ab.

Die Resonanzbedingung ist in einem inhomogenen Magnetfeld streng nur in einer infinitesimal kleinen Resonanzzone erfüllt. Die Dopplerverschiebung durch die Bewegung der Elektronen mit und gegen die Ausbreitungsrichtung der Welle führt zu einer Ausdehnung der Resonanzzone sowohl auf der Hoch- als auch auf der Niederfeldseite, bezogen auf die Resonanzfeldstärke. Ein weiterer Effekt, der zur Verbreiterung der Resonanzzone auf der Hochfeldseite beiträgt, ist bedingt durch die relativistische Änderung der Elektronenmasse, wodurch die Resonanzbedingung erst für höhere Magnetfeldstärken erfüllt wird. Dieser Effekt ist besonders signifikant für hohe Elektronenenergien und räumlich annähernd homogene Magnetfelder, spielt aber in den Niederdruckplasmen mit Elektronenenergien von weniger als 100 eV keine Rolle [Wil90]. Die Heizung des Plasmas wird erst durch die Ausdehnung der Absorptionszone der Welle innerhalb des Plasmas und damit einer endlichen Aufenthaltszeit der Elektronen in dieser möglich.

Unter Berücksichtigung von Stößen ist die von den Elektronen aufgenommene Leistung pro Volumeneinheit P_{abs} gegeben durch:

$$P_{abs} = \left(\frac{n_e e^2}{2m_e} \right) E_0^2 \frac{\nu_e}{(\omega - \omega_c)^2 + \nu_e^2} \quad (6)$$

wobei E_0 : Feldstärke des elektrischen Wechselfeldes in der Resonanzzone und ν_e : Stoßfrequenz der Elektronen [Ge90]. Die lokale elektrische Feldstärke E_0 wird bestimmt durch die Mikrowellenleistung und die Ausbildung von stehenden Wellen im Reaktor.

Die absorbierte Leistung ist somit nach Glg. (6) eine Funktion der Stoßfrequenz der Elektronen und damit der Neutralgasdichte. Im Grenzfall für $\nu_e \rightarrow 0$ wird die Energieaufnahme nur begrenzt durch die Aufenthaltszeit der Elektronen im Absorptionsvolumen, die ihrerseits bestimmt wird durch die Geschwindigkeitskomponente parallel zu den Feldlinien. Geht man

zu höheren Neutralgasdichten mit $\nu_e \gg \omega_c$ dann wird $P_{abs} \propto \frac{1}{\nu_e} E_0^2$. Um für große Stoßfrequenzen eine ausreichende Leistungsabsorption zu erreichen, ist also eine hohe Feldstärke erforderlich. Für kleine Neutralgasdichten mit $\nu_e < \omega_c$ erhält man im resonanten Fall ebenfalls $P_{abs} \propto \frac{1}{\nu_e} E_0^2$. Um die gleiche Leistungsabsorption wie für große Stoßfrequenzen im Plasma zu erreichen, reicht eine erheblich kleinere Feldstärke aus. Bereits eine geringe Änderung der Magnetfeldstärke und damit Abweichung der Gyrationfrequenz von der Resonanz führt zu einer drastischen Verringerung der Leistungsaufnahme [La50]. Eine resonante Heizung des Plasmas ist nach diesen Überlegungen nur im Bereich niedriger Neutralgasdichten möglich. Der Übergang von der resonanten zur überwiegend nichtresonanten Heizung erfolgt nach Geisler et al. [Ge90] und Asmussen [As89] ungefähr bei einem Druck von 5 Pa. Der für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ausgewählte Arbeitsbereich (0.01 Pa bis 2 Pa) liegt deutlich unterhalb dieser Grenze, so daß im weiteren von einer resonanten Heizung des Plasmas ausgegangen werden kann.

Die Energieverteilung der Elektronen wird bestimmt durch ihre Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Wechselfeld sowie durch den Energie- und Impulsaustausch durch elastische Stöße und den Energieverlust durch inelastische Stöße (z.B. die Ionisation). Überschreitet die Energie eines Teils der Elektronen die Ionisationsenergie der Moleküle oder Atome, dann erfolgt die Zündung der Entladung [La50]. Der Übergang zu einer selbständigen Entladung erfolgt, wenn die Verlustprozesse durch Diffusion und Rekombination durch die Erzeugung von Ladungsträgern ausgeglichen werden. Entsprechend der Kontinuitätsgleichung stellt sich ein stationärer Zustand ein.

Es ist im allgemeinen üblich, die Elektronenenergieverteilung durch eine Elektronentemperatur zu beschreiben. Dies ist eigentlich erst gerechtfertigt, wenn sich die Elektronen im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befinden, d.h. die Wechselwirkung unter den Elektronen groß ist gegenüber der mit anderen Teilchen. Eine Thermalisierung der Elektronen ist jedoch erst oberhalb einer Elektronendichte von ungefähr 10^{12}cm^{-3} zu erwarten, die in Niederdruckplasmen selten erreicht wird [Ve91, Ar83]. Insbesondere die Verluste an hochenergetischen Elektronen, über die die Ionisations-, Dissoziations- und Anregungsprozesse verlaufen, führen zu einer von der Maxwellverteilung vor allem auf der Hochenergieseite abweichenden Energieverteilung [Ve91].

Für die Ausnutzung der Elektronen-Zyklotron-Resonanz zur Erzeugung eines Plasmas ist nicht nur die Wechselwirkung in der eigentlichen Resonanzzone, sondern auch die Ausbreitung

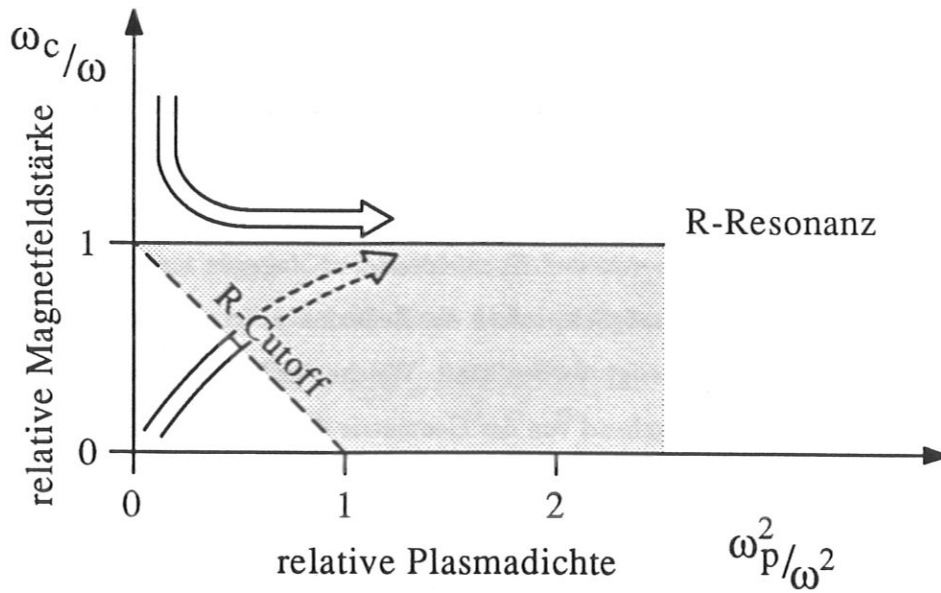


Abb. 1: CMA-Diagramm für die Ausbreitung einer R-Welle mit $\vec{k} \parallel \vec{B}$. Die Schraffierung kennzeichnet den Bereich, in dem die Welle sich im Plasma nicht ausbreiten kann. Die gestrichelte Linie entspricht der Grenzfrequenz für den cut-off. Die beiden Pfeile stellen die möglichen Wege der Welle vom Plasmarand zur Resonanzzone dar.

der Welle im Plasma, insbesondere auf dem Weg vom Plasmarand zur Resonanzzone, von Bedeutung. Dargestellt werden kann die Ausbreitung einer Welle in einem sogenannten CMA (Clemmow-Mullaly-Allis)-Diagramm. In diesem wird ω_c/ω , die relative Magnetfeldstärke, über ω_p^2/ω^2 , der relativen Plasmadichte mit ω_p (Glg. (4)) als Plasmafrequenz der Elektronen, aufgetragen [Ge90, Ch74].

Das CMA-Diagramm für die rechtszirkular polarisierte Welle mit $\vec{k} \parallel \vec{B}$, in dem die Grenzlinien der Resonanz ($N \rightarrow \infty$) und für den cut-off ($N \rightarrow 0$) eingetragen sind, ist in Abb. 1 dargestellt [Sti62, Ge90]. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Zone, in der sich eine Welle nicht ausbreiten kann ($N^2 < 0$). Dieses Diagramm ist streng gültig nur für $T_e = T_i = 0$, beschreibt aber für niedrige Temperaturen, wie sie bei Prozeßplasmen auftreten, die Wellenausbreitung in guter Näherung [Ch74].

Über ein verlustarme Einkopplung der Welle soll eine möglichst hohe Elektronendichte unter Ausnutzung der resonanten Heizung erreicht werden. In Abb. 1 sind auch die möglichen Wege einer sich vom Plasmarand aus im Plasma ausbreitenden Welle dargestellt. Sie startet in einem Bereich sehr geringer Plasmadichte und erreicht die Resonanzzone entweder von der

Hochfeld- oder Niederfeldseite her. Ausgehend von einem Bereich relativer Magnetfeldstärke <1 ist ein Vordringen zur Resonanzzone nur über eine Durchtunnelung der evaneszenten Zone (dunkler dargestellt in Abb. 1), die durch den cut-off begrenzt ist, möglich. Ist die Wellenlänge im Plasma, die für 2.45 GHz im Vakuum 12.2 cm beträgt, kleiner als der geometrische Abstand der Resonanzzone von der Antenne, dann ist die elektrische Feldstärke am Ort der Resonanz nicht ausreichend, um eine effektive Heizung zu ermöglichen [Ge90]. Bei der Einkopplung der Welle von der Hochfeldseite ist dagegen eine ungehinderte Ausbreitung bis zur Resonanzzone möglich, sofern die Reflexion aufgrund eines steilen Anstiegs des Brechungsindex vernachlässigt werden kann. Welche der beiden Möglichkeiten zur Einkopplung gewählt wird, ist weitgehend von der Geometrie des Reaktors und des Magnetfeldes abhängig. Für die Durchführung dieser Arbeit wurden die Mikrowellen von der Hochfeldseite aus eingekoppelt. Diese Art der Einkopplung hat sich in vorausgegangenen Untersuchungen [Ja89] als günstig für diese Reaktorgeometrie erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Reaktor- und Feldgeometrie ist in Kapitel 2.2 gegeben.

2.1.2 Plasmamodelle

Nach der Zündung der Entladung stellt sich entsprechend der Kontinuitätsgleichung ein stationärer Zustand ein, bei dem die Produktion an geladenen Teilchen deren Verlustrate entspricht. Der Produktionsterm wird für niedrige Drücke durch die direkte Ionisation der Neutralen durch Elektronenstoß bestimmt; für höhere Drücke gewinnt die stufenweise Ionisation an Bedeutung.

Der Ratenkoeffizient S der Ionisation ist eine Funktion der Energie der Elektronen und hängt von der Gasart ab. Nach dem Überschreiten des Ionisationspotentials zeigt S einen steilen Anstieg mit einem Maximum für Elektronenenergien im Bereich zwischen 40 und 100 eV und fällt dann für höhere Elektronenenergien allmählich wieder ab [Taw90, Ehr87, Ch80]. Die Verluste an geladenen Teilchen sind kontrolliert durch die ambipolare Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten D_a , wenn die mittlere freie Weglänge klein ist gegenüber den Reaktordimensionen. Für geringe Neutralgasdichten ist die Volumenrekombination vernachlässigbar. Es ergibt sich nach Tonks und Langmuir [Ton29] aus der Kontinuitätsgleichung für einen zylindrischen Reaktor mit dem Durchmesser R :

$$n_0 S = \frac{2.405^2}{R^2} D_a \quad (7)$$

wobei die linke Seite der Gleichung die Produktion und die rechte Seite die Verluste an

Ladungsträgern beschreibt. Für andere Geometrien erhält man einen unterschiedlichen Vorfaktor. Der ambipolare Diffusionskoeffizient D_a ist für $T_i \ll T_e$ gegeben durch:

$$D_a = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{T_e}{T_i} \frac{1}{n_0 \sigma} \left(\frac{kT_i}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

wobei σ : Stoßquerschnitt der Ionen mit dem Neutralgas [Be91]. Sind die mittleren freien Weglängen der geladenen Teilchen größer als die Abmessungen des Reaktors, dann wird der Verlustterm nicht mehr durch die ambipolare Diffusion, sondern durch die Ionenschallgeschwindigkeit bestimmt. Glg. (7) geht damit über in:

$$n_0 S = \frac{0.722}{R} \sqrt{\frac{2kT_e}{m_i}}. \quad (9)$$

Eine ausführliche Beschreibung dieser Theorie findet sich in [Ton29]. In diesem Zusammenhang wird sowohl die Erzeugung von metastabilen als auch von elektronisch angeregten Spezies vernachlässigt. Eine Erweiterung des Modells von Tonks und Langmuir unter Einbeziehung dieser Prozesse ist von Behringer beschrieben worden [Be91].

Der Term $\frac{1}{n_0 S}$ ist die mittlere Einschlußzeit τ_e der Elektronen im Plasma. Diese Einschlußzeit ergibt sich in einem Wasserstoffplasma für eine Elektronentemperatur von 5 eV mit $S = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Be91] und einer Neutralgasdichte von $n_0 = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (0.1 Pa) zu $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Zum Vergleich: im Wasserstoffplasma des Fusionsexperiments ASDEX ist τ_e etwa 0.1 s, für ein brennendes Fusionsplasma erwartet man ein τ_e von 2 s [Wil90].

Eine Reduktion der Neutralgasdichte ist im ECR-Plasma mit einem Anstieg der Elektronentemperatur verbunden. Dies führt entsprechend den Gln. (7) und (9) zu einer Zunahme der Verluste an Ladungsträgern, die wiederum durch den Anstieg der Ionisationsrate S mit T_e ausgeglichen werden. Eine Reduktion der Ionenmasse führt ebenfalls zu einem Anstieg der Ladungsträgerverluste und dieser muß durch eine höhere Ionisationsrate und damit T_e ausgeglichen werden, um den stationären Zustand und die Entladung aufrecht zu erhalten. Die Zunahme von S mit T_e verläuft steiler als der Anstieg von D_a bzw. der Ionenschallgeschwindigkeit mit der Elektronentemperatur. Insbesondere beim Vergleich von Edelgasen und Molekülgasen ist der größere Wirkungsquerschnitt der symmetrischen Umladungsstöße bei den Edelgasen zu berücksichtigen, der zu einer Absenkung von T_e beiträgt.

Untersuchungen zu diesem Modell wurden unter anderem von Francis [Fr56] für zylindrische Entladungsrohre mit unterschiedlichen Durchmessern durchgeführt. Die Elektronentemperatur verhält sich, entsprechend Glg. (7), umgekehrt proportional zu R^2 und steigt mit abnehmendem Rohrdurchmesser. Shirai et al. [Sh90] haben dagegen ihre Untersuchungen zum

Einfluß der Gasart und damit der Ionenmasse auf T_e in einem ECR-Reaktor durchgeführt für einen Druckbereich in dem die Ladungsträgerverluste nicht mehr diffusionsbestimmt sind. Die Bedingungen sind denjenigen ähnlich, die in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden. Shirai et al. [Sh90] finden in Übereinstimmung mit dem Modell eine abnehmende Elektronentemperatur mit der von He und Ne zu Ar ansteigenden Ionenmasse und mit zunehmender Neutralgasdichte. Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden an Methan, Stickstoff und Argon wurden von Behringer durchgeführt [Be91]. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den in Anlehnung an das von Tonks und Langmuir beschriebene Modell berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Übergang zu einem Gas mit einem höheren Diffusionskoeffizienten oder geringerer Ionenmasse oder die Beimischung eines solchen zum Prozeßgas [Mi91] zu einer Erhöhung der Elektronentemperatur führen. Diese Experimente bestätigen, daß das Modell von Tonks und Langmuir auf unterschiedliche Geometrien und zum Vergleich verschiedener Gase angewendet werden kann. Die qualitative Abhängigkeit der Elektronentemperatur von der Ionenmasse und dem Diffusionskoeffizienten ist in magnetisierten Plasmen ebenfalls im Rahmen dieses Modells beschreibbar.

Aufgrund der reduzierten Bewegung der Ladungsträger senkrecht zu den Feldlinien und der wegen der Gyrationbewegung vergrößerten Wegstrecke, die die Elektronen im Reaktor zurücklegen, können magnetisierte Entladungen im allgemeinen bei geringeren Neutralgasdichten aufrecht erhalten werden. Die Kontinuitätsgleichung ist bereits für kleinere n_0S erfüllt und die Elektronentemperatur bei ansonsten identischen Bedingungen geringer. Die Abhängigkeit der Elektronentemperatur von der Gasart und dem Druck ist für magnetisierte Plasmen ebenso gegeben, wie für nicht magnetisierte Plasmen.

Diese Änderungen der Elektronentemperatur mit Gasart und Druck sollten sich, besonders bei den geringen Drücken in ECR-Reaktoren, auf die Ionenergieverteilung der auf das Substrat auftreffenden Ionen auswirken. Die bisher bekannten Ergebnisse für Argon [Mat87, Mat88, Hop90b] und Chlor [Ho90] sind aus den obigen Gründen nicht direkt auf Methan oder Methan-Wasserstoffgemische, wie sie zur Herstellung von C:H-Schichten verwendet werden, zu übertragen. Aufgrund dieser Überlegungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Experimente zum Vergleich der Ionenenergieverteilungen in Argon, Methan und Methan-Wasserstoffgemischen durchgeführt.

2.1.3 Die Plasmarandschicht

In diesem Abschnitt soll das Augenmerk auf die Vorgänge in der Randschicht, also den Bereich unmittelbar vor einer das Plasma begrenzenden Oberfläche, gerichtet werden. Es werden im folgenden die wichtigsten Beziehungen zur Beschreibung der Randschicht dargestellt und ihre Gültigkeit für ein magnetisiertes Plasma diskutiert.

An einer in das Plasma eingebrachten oder es begrenzenden Wand baut sich ein Potentialgefälle auf, in dem die Ionen beschleunigt und die Elektronen abgebremst werden. Damit werden die aufgrund der unterschiedlichen mittleren Geschwindigkeiten verschiedenen Flüsse der Elektronen und Ionen aus dem Plasma ausgeglichen, und die Quasineutralität des Plasmas bleibt erhalten. Die Beschleunigung der Ionen in der Plasmarandschicht in Richtung auf die Oberfläche stellt, neben der ambipolaren Beschleunigung in magnetisierten Plasmen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird, den wichtigsten Mechanismus zur Erhöhung der Energie der auftreffenden Ionen dar. Stoßprozesse in der Randschicht und Fluktuationen des Potentialgefälles, bedingt durch elektrische Wechselfelder, können ebenfalls einen großen Einfluß auf die Form der Ionenenergieverteilung und die mittlere Energie der Ionen haben [Wi91, Eh91].

Die Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche ist schematisch in Abb. 2 (siehe auch [St84]) dargestellt. Als Referenzpotential wird nicht das Potential der Wand gewählt, sondern das Plasmapotential Φ_p . Das Plasma nimmt immer, verglichen mit den Oberflächen, mit denen es im Kontakt steht, das positivste Potential des Systems an.

Aus der Kontinuitätsgleichung und dem Energieerhaltungssatz ergibt sich für die Ionen-

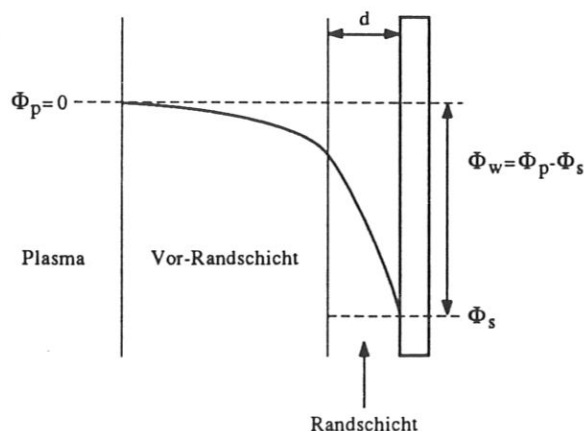


Abb. 2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs vor einer Wand in Kontakt mit dem Plasma. Es ist dabei: Φ_p : Plasmapotential, Φ_s : Potential der Wand und Φ_w : Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand

dichte n_i als Funktion des Abstandes x von der Wand [Ch74]:

$$n_i(x) = n_{i,e} \left(1 - \frac{2e\Phi(x)}{m_i v_{i0}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

mit $\Phi(x)$: Potential am Ort x , v_{i0} : Ionengeschwindigkeit beim Eintritt in die Randschicht und $n_{i,e}$: Ionen- bzw. Elektronendichte im Plasmavolumen. Nimmt man eine Maxwellverteilung der Elektronen im Plasmavolumen an, dann ist die Elektronendichte n_e gegeben durch:

$$n_e(x) = n_{i,e} \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{kT_e}\right). \quad (11)$$

mit $n_e = n_i = n_{i,e}$ beim Eintritt in die Randschicht. Damit erhält man für die Poissongleichung:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_e - n_i) = \frac{en_{i,e}}{\epsilon_0} \left[\exp\left(\frac{e\Phi(x)}{kT_e}\right) - \left(1 - \frac{2e\Phi(x)}{m_i v_{i0}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (12)$$

Mit der Randbedingung, daß $\Phi(x)$ innerhalb des Plasma für $x = 0$ gegen Null geht, d.h. sich dem Plasmapotential annähert, ist die Bedingung für eine stabile Randschicht gegeben durch das Bohm-Kriterium [Boh49] mit:

$$v_{i0} \geq \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (13)$$

v_{i0} entspricht der ionenakustischen Geschwindigkeit v_s für $T_i=0$.

Der Ionenfluß zur Oberfläche Γ_i ist dann gegeben durch:

$$\Gamma_i = n_i v_s = n_e \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

falls $n_e = n_i$ und $T_i = 0$ [St84]. Die Elektronendichte fällt gemäß Glg. (11) innerhalb der Randschicht exponentiell ab und wird nach etwa einer Debyeschen Abschirmlänge vernachlässigbar klein. Die Lösung der Poissongleichung für den Fall, daß die Elektronendichte vernachlässigbar klein ist, ergibt das Child-Langmuir-Gesetz für den raumladungsbegrenzten Strom in einer planparallelen Diode:

$$\Gamma_i = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{|\Phi_w|^{3/2}}{d^2} \quad (15)$$

wobei d : Dicke des raumladungsbestimmten Teils der Randschicht und Φ_w : Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand [Ch74]. Die Dicke des Raumladungsbereich entspricht etwa 5 bis 10 Debyelängen.

Im Raumladungsbereich ist keine elektronische Anregung oder Moleküle der Atome durch Elektronenstoß mehr möglich. Damit ist dieser Bereich unmittelbar vor der Wand durch ein

Fehlen des Plasmaleuchtens gekennzeichnet. Dies kann experimentell genutzt werden, um optisch die Dicke der Randschicht zu messen. Außerdem kann bei bekanntem Strom zur Oberfläche die Child–Langmuir–Beziehung angewendet werden, um die Randschichtdicke zu berechnen.

Das Randschichtpotential Φ_w , genaugenommen die Potentialdifferenz zwischen Wand und Plasma ($\Phi_w = \Phi_p - \Phi_s$ in Abb. 2), stellt sich so ein, daß die Flüsse von Elektronen und Ionen zur Wand gleich sind. Die Potentialdifferenz Φ_w in Glg. (15) entspricht im einfachsten Fall einer isolierenden Wand dem bekannten floating potential Φ_f [Ch80]. Nimmt man an, daß die jeweiligen Geschwindigkeitsverteilungen einer Maxwellverteilung entsprechen und vernachlässigt die Beschleunigung der Ionen in der Vorrandschicht, dann erhält man [Ch74]:

$$\Phi_f = \frac{kT_e}{e} \ln \left(\frac{T_i m_e}{T_e m_i} \right). \quad (16)$$

Diese Beziehung ist trotz der Näherungen ein guter Anhaltspunkt für die Berechnung des Potentialgefälles. Φ_w kann durch Anlegen einer negativen oder positiven Vorspannung an die Wand beeinflußt werden.

Diese Beziehungen zur Beschreibung der Plasmarandschicht stellen eine starke Vereinfachung der realen Gegebenheiten dar. Nicht einbezogen werden die Abweichungen der realen Geschwindigkeitsverteilungen von der Maxwellverteilung sowie das hochfrequente elektrische Wechselfeld und das überlagerte Magnetfeld. Anders als bei Entladungen mit Anregungsfrequenzen im MHz–Bereich [Co72] sind die Ionen jedoch zu träge, um auf mögliche Fluktuationen des Randschichtpotentials mit Frequenzen im GHz–Bereich zu reagieren. Die Transitzeit der Ionen durch die Randschicht ist groß gegenüber der Periode des elektrischen Wechselfeldes. Sie erfahren dadurch ein konstantes mittleres Potential, das bestimmt wird durch das Randschichtpotential. In rf–Entladungen, d.h. für Frequenzen im MHz–Bereich, ist diese Transitzeit vergleichbar der Anregungsfrequenz und man beobachtet deshalb eine Aufspaltung der Ionenenergieverteilung. Die Energie der Ionen ist abhängig von der Phase des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt des Eintritts des Ions in die Randschicht. Nur die mittlere Energie der Ionen entspricht dem Randschichtpotential [Wi91].

Der Einfluß eines Magnetfeldes ist stark abhängig vom Winkel zwischen magnetischen und elektrischen Feldlinien in der Randschicht [Cho84]. Für kleine Winkel, und damit auch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Geometrie, ist der Einfluß des Magnetfeldes auf die Randschicht vernachlässigbar. Aus diesen Gründen werden für die Abschätzungen der Elektronendichten sowie der Dicke der Randschicht die oben dargestellten Beziehungen

verwendet.

Die Randschicht ist für den Druckbereich unter 1.0 Pa, dem typischen Arbeitsbereich für ECR-Entladungen, mit mittleren freien Weglängen der Ionen von mehr als 1 cm und einer Randschichtdicke von wenigen Millimetern weitgehend stoßfrei. Die in die Randschicht eintretenden Ionen erfahren auf dem Weg zur Wand alle das gleiche beschleunigende Potential, ohne durch Stöße abgebremst zu werden. Dies steht im Gegensatz zu dc- und rf-Entladungen, deren Ionenenergieverteilungen in vielen Fällen durch Stoßprozesse in der Randschicht (bedingt durch die höheren Randschichtpotentiale und damit größeren Randschichtdicken, und die größeren Drücke) stark beeinflusst werden [Wi91, Eh91].

2.1.4 Die Beschleunigung der Ionen im divergenten Magnetfeld

In diesem Abschnitt wird eine Beschreibung der Mechanismen gegeben, die zu einer Beschleunigung der Ionen im divergenten Magnetfeld führen. Die hier benutzte Magnetfeldkonfiguration ist eine sogenannte Cusp-Konfiguration, vergleichbar einem halben magnetischen Spiegel. Eine schematische Darstellung der Magnetfeldkonfiguration des magnetischen Spiegels und der Cusp-Konfiguration ist in Abb. 3 gezeigt. Die Bewegung der geladenen Teilchen im Magnetfeld der Cusp-Konfiguration sind durch die für den magnetischen Spiegel entwickelten Beziehungen beschreibbar. Das Spiegelverhältnis R_m im magnetischen Spiegel ist definiert als:

$$R_m = \frac{B_m}{B_0} \quad \text{mit } B_0 < B_m \quad (17)$$

mit B_0 : kleinste Feldstärke, B_m : maximale Feldstärke [Ch74]. In Analogie zum Spiegelverhältnis R_m definieren wir das Magnetfeldverhältnis R_c mit:

$$R_c = \frac{B_R}{B_A} \quad \text{mit } B_A < B_R \quad (18)$$

wobei B_A : Feldstärke am Substrat, B_R : Resonanzfeldstärke.

Betrachten wir zunächst die Bewegung eines einzelnen Teilchens im Magnetfeld. Aus der Konstanz der Gesamtenergie des sich im Magnetfeld bewegenden geladenen Teilchens ergibt sich:

$$v_{\perp 1}^2 + v_{\parallel 1}^2 = v_{\perp 2}^2 + v_{\parallel 2}^2 \quad (19)$$

mit $v_{\perp 1}$, $v_{\parallel 1}$: Geschwindigkeitskomponente senkrecht bzw. parallel zu den Feldlinien am Ort 1 und $v_{\perp 2}$, $v_{\parallel 2}$ am Ort 2. Aufgrund der Invarianz des magnetischen Moments μ erhält man

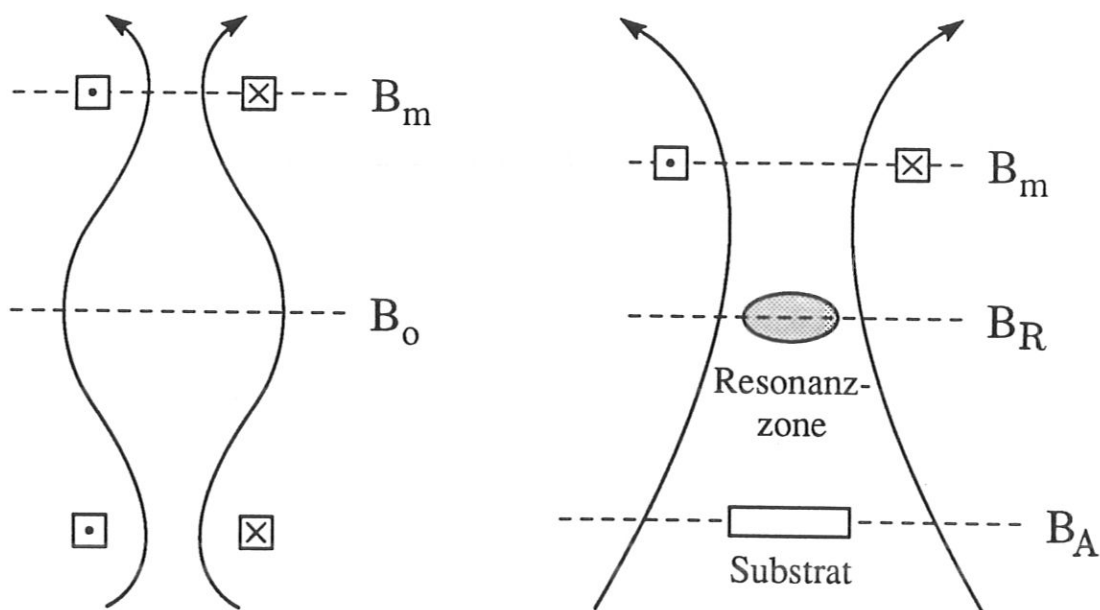


Abb. 3: Schematische Darstellung der Magnetfeldkonfiguration in einem magnetischen Spiegel (links) und in der Cusp-Konfiguration (rechts). Es sind: B_m bzw. B_0 : maximale bzw. minimale Feldstärke, B_R : Resonanzfeldstärke und B_A : Feldstärke am Substrat

für die Änderung der Geschwindigkeitskomponente v_{\perp} mit der lokalen Feldstärke B am Ort des Teilchens:

$$\frac{v_{\perp 1}^2}{v_{\perp 2}^2} = \frac{B_1}{B_2}. \quad (20)$$

Für $B_1 = B_A$ und $B_2 = B_R$ erhält man die dem Magnetfeldverhältnis R_c entsprechende Geschwindigkeitskomponenten am Substrat. Mit abnehmender Feldstärke ergibt sich aus Glg. (19) und Glg. (20) eine Zunahme der Parallelkomponente v_{\parallel} auf Kosten der Senkrechtkomponente v_{\perp} . Dies beschreibt die Bewegung eines Teilchens von der Resonanzzone in Richtung auf das Substrat bzw. den Analysator. Bewegt sich das Teilchen jedoch in Richtung zunehmender Feldstärke, dann nimmt die Parallelkomponente mit ansteigendem B ab. Für $v_{\parallel} = 0$, wird das Teilchen reflektiert und bewegt sich wieder auf die Resonanzzone zu. Als Bedingung für die Reflexion ergibt sich aus den Glgn. (19) und (20) :

$$\frac{v_{\parallel 1}}{v_{\perp 1}} \geq \left(\frac{B_2}{B_1} - 1 \right). \quad (21)$$

In einem ECR-Plasma gewinnen die Elektronen durch die Wellenheizung in der Resonanzzone nur Energie senkrecht zu den Feldlinien, die Parallelkomponente entspricht der thermischen Geschwindigkeit. Durch Stoßprozesse mit dem Neutralgas kann die Geschwindig-

keitsverteilung beeinflusst werden. Insbesondere die elastischen Elektron-Molekülstöße führen zu einer Diffusion im Geschwindigkeitsraum und damit zu einer Isotropisierung der Elektronengeschwindigkeitsverteilung. Die Geschwindigkeitskomponente parallel zu den Feldlinien am Substrat wird im stoßfreien Fall durch das Magnetfeldverhältnis bestimmt.

Die vorrausgegangenen Überlegungen gelten für die Bewegung eines einzelnen geladenen Teilchens im Magnetfeld. Im Plasma muß diese Betrachtung wegen der Kopplung der Ionen- und Elektronenbewegung, modifiziert werden. Die begrenzende Größe für die unabhängige Bewegung ist dabei die Debyesche Abschirmlänge λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

als derjenige Abstand, in dem das Potential einer Punktladung auf $1/e$ abfällt. Sie beschreibt die Längenskala, innerhalb der eine Ladungstrennung möglich ist, wobei das Plasma als ganzes quasineutral bleibt. Die Elektronen können sich aus diesem Grund nicht frei mit v_{\parallel} entlang der Feldlinien bewegen, sondern werden durch die schwereren Ionen abgebremst. Die Geschwindigkeit, mit der sich die geladenen Teilchen entlang den Feldlinien in dem aus der Resonanzzone ausgestoßenen Plasmastrahl fortbewegen, ist durch die Geschwindigkeit der schweren, langsamen Ionen bestimmt. Die Ionen werden in dem durch die sich am Anfang schneller bewegenden Elektronen aufgebauten Potential beschleunigt, die Elektronen dagegen kontinuierlich abgebremst. Die Kopplung der Bewegung führt zur Ausbildung eines gerichteten Plasmastrahls und zu einem Energietransfer von den Elektronen an die Ionen [Mat87].

Die Ionenenergie wird dann durch die bei der Heizung von den Elektronen aufgenommene Energie und das Magnetfeldverhältnis bestimmt. Dieser Beschleunigungsmechanismus für die Ionen wird als ambipolare Beschleunigung bezeichnet. Voraussetzung dafür ist die weitgehend stoßfreie Bewegung der Elektronen, um die Bewegung in einer Vorzugsrichtung entlang den Feldlinien zu erhalten.

Der völlig stoßfreie Grenzfall ist in einer Entladung, die durch eine Mindestanzahl von Stößen aufrecht erhalten werden muß, allerdings nicht erfüllt. Bei niedrigen Neutralgasdichten erhält man eine gerichtete Komponente, die die isotrope Verteilung überlagert und zu einer ambipolaren Beschleunigung der Ionen führt. Außerdem baut sich, hervorgerufen durch die isotrope Komponente, eine Randschicht auf, entsprechend den im Kapitel 2.1.3 dargestellten Bedingungen.

Der andere Grenzfall ist der des stoßbestimmten Plasmas. Durch eine zunehmende Stoßfrequenz erreicht man die Aufhebung der Bewegung eines Plasmastromes entlang einer Vorzugsrichtung. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nähert sich mit zunehmender Stoßfrequenz einer isotropen Verteilung an. In diesem Fall wird die Energie der Elektronen nur durch die Energieaufnahme in der Resonanzzone und die Anzahl und Art der Stoßprozesse bestimmt und ist unabhängig vom Magnetfeldverhältnis. Damit wird die Ionenenergie ausschließlich durch das Randschichtpotential bestimmt. Der durch das Randschichtpotential maximal mögliche Energieübertrag auf die Ionen ist wegen der Isotropie der Verteilung geringer als für den gerichteten Plasmastrahl.

Die beiden beschriebenen Beschleunigungsmechanismen für die Ionen stellen die in einer magnetischen Spiegel- oder Cusp-Konfiguration möglichen Grenzfälle dar. Welcher der beiden überwiegt, wird durch die Neutralteilchen- und Elektronendichte und die Geometrie des Reaktors bestimmt. Im Übergangsbereich zwischen den beiden dargestellten Extremfällen wird eine gleichverteilte Gruppe von Elektronen von einem gerichteten Strahl überlagert.

Eine Abschätzung des Anteils an Elektronen, der auf dem Weg von der Resonanzzone zum Substrat mindestens einen elastischen Stoß erfährt, kann einen Anhaltspunkt dafür geben, in welchem Druckbereich der Übergang von der anisotropen zur isotropen Verteilung zu erwarten ist.

Die zwischen Resonanzzone und Analysator von den Elektronen zurückgelegte Strecke entspricht aufgrund der Gyrationbewegung im Magnetfeld nicht dem direkten Abstand. Der tatsächliche Weg des Elektrons ist wiederum abhängig von seiner Geschwindigkeit und der Feldkonfiguration, die den Gyroradius und den Steigwinkel der Schraubenlinie um die Feldlinie bestimmen. Für ein Elektron mit einer Energie von 10 eV und $v_{\parallel}=1.0 \cdot 10^5 \text{ m/s}$, $v_{\perp}=1.86 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, bei einem Magnetfeldverhältnis von 1.6 mit einem Abstand von 8 cm zwischen Resonanzzone und Substrat, ergibt sich als tatsächlich zurückgelegter Weg des Elektrons etwa 35 cm. Bei einem Stoßquerschnitt von $\sigma = 20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Taw90] in Methan für die elastischen Elektron-Molekül-Stöße erfahren bei einem Druck von 0.05 Pa 41% der Elektronen keinen Stoß, für $p=0.1$ Pa liegt ihr Anteil bei nur noch 17%. Die elastischen Stöße führen zu einer Diffusion im Geschwindigkeitsraum, d.h. in unserem Beispiel würde mit großer Wahrscheinlichkeit v_{\parallel} auf Kosten von v_{\perp} zunehmen. Dadurch wird die Bewegung der Elektronen entlang der durch die Feldlinien bestimmten Vorzugsrichtung aufgehoben.

Insbesondere bei niedrigen Drücken ist auch außerhalb der Absorptionszone ein nicht zu

vernachlässigender Prozentsatz an Elektronen mit einer Energie, die das Ionisationspotential überschreitet, vorhanden. Die Ionisationsrate ist allerdings sowohl eine Funktion der Elektronenenergie als auch der Elektronendichte. Untersuchungen von Popov et al. [Pop89] und Samukawa et al. [Sa91a] zeigen, daß die Elektronentemperatur und -dichte mit zunehmendem Abstand von der Resonanzzone abnehmen. Dabei ist die Steigung des Temperaturgefälles eine Funktion des Drucks. Dies heißt aber auch, daß ein Großteil der Ionen in einem Bereich erzeugt wird, dessen Zentrum von der Resonanzzone als Quelle der energetischen Elektronen gebildet wird. Die Ausdehnung dieser primären Ionisationszone wird begrenzt durch die elastischen und inelastischen Stoßprozesse, wobei die elastischen Elektron-Molekül-Stöße den größten Wirkungsquerschnitt haben [Taw90, Cha83]. Ein in der Resonanzzone erzeugtes Elektron erfährt eine Beschleunigung senkrecht zu den Feldlinien und bewegt sich mit einer kleinen Parallelgeschwindigkeit v_{\parallel} entlang den Feldlinien. Sobald es einen elastischen Stoß erfährt, nimmt v_{\parallel} auf Kosten von v_{\perp} zu. Das Elektron läuft jetzt entweder in die Absorptionszone zurück oder es wird in das Reaktorvolumen gestreut. Aufgrund der höheren Parallelkomponente der Geschwindigkeit geht es dem Plasmavolumen schneller verloren. Das Ausströmen der Elektronen aus der Resonanzzone ins Plasmavolumen führt mit zunehmendem Abstand von der Resonanzzone zu einer geringeren Elektronendichte. Insgesamt ist die Ionisationswahrscheinlichkeit damit in einem durch den elastischen Stoßquerschnitt begrenzten Bereich, dessen Zentrum die Resonanzzone bildet, am höchsten.

Dieses qualitative Modell der Beschleunigung der Ionen kann auch im Bild des Plasmapotentials dargestellt werden (Abb. 4). Die Beschleunigung innerhalb des Plasmastrahles entspricht einem Gefälle des Plasmapotentials, die Bewegung der Ionen entlang dieser Potentialkurve führt dann zu einem Energiegewinn für die Ionen. Durch eine große Anzahl von Stößen wird dieses Potentialgefälle ausgeglichen und damit ist eine Beschleunigung der Ionen nur noch in der Randschicht möglich. Eine Änderung des Drucks wird sowohl die ambipolare Beschleunigung, also Steigung und Höhe der Potentialkurve, beeinflussen, als auch die Ausdehnung der primären Ionisationszone verändern. Eine Variation der Magnetfeldkonfiguration beeinflußt dagegen nur den Gradienten und die Höhe des Potentials. Die axiale Änderung des Plasmapotentials ist von Popov et al. [Pop89], Ono et al. [On86] und Iizuka [Ii91] mit Langmuirsonden als Funktion des Drucks und der Magnetfeldkonfiguration untersucht worden. Diese Experimente bestätigen die Abflachung der Potentialkurve mit zunehmendem Druck und abnehmendem Magnetfeldverhältnis.

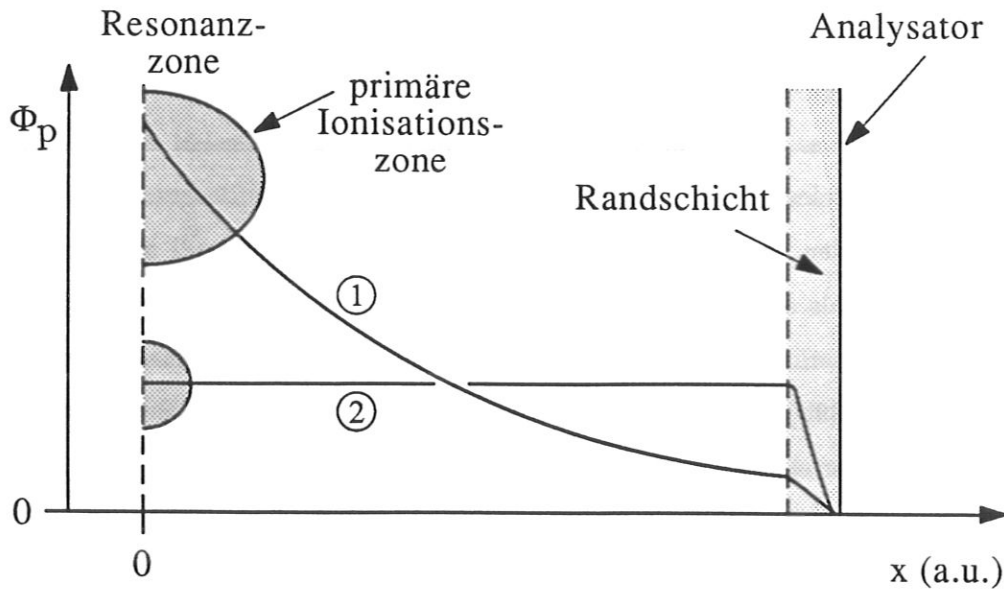


Abb. 4: Schematische Darstellung der möglichen Potentialverläufe des Plasmapotentials Φ_p für den Plasmastrahl (1) und im Falle einer isotropen Verteilung der Elektronen (2).

Die Energie der Ionen ist gegeben durch die Summe aus ambipolarem und Randschichtpotential. Die mögliche Energiebreite, entsprechend der Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung, ist bestimmt durch die möglichen Erzeugungsorte der Ionen. Geht man davon aus, daß die Ionisation in der Randschicht, bedingt durch ihre geringe Ausdehnung und einen kleinen Sekundärelektronenemissionskoeffizienten, vernachlässigt werden kann, dann ist die Ausdehnung der Ionisationszone und die lokale Steigung des Plasmapotentials für die Halbwertsbreite die bestimmende Größe [Hu90b]. Dies ist schematisch für die beiden Grenzfälle in Abb. 4 dargestellt.

2.1.5 Methan-Plasmamodelle

In Molekülplasmen können, im Gegensatz zu Edelgasplasmen, eine Vielzahl von unterschiedlichen Ionen und Radikalen entstehen. Die Dissoziation und Ionisation der Moleküle durch elektronenstoßinduzierte und chemische Reaktionen in der Gasphase tragen zu dieser Vielfalt bei. Die Anwesenheit von energetischen Elektronen in der Entladung verschiebt das Gleichgewicht zwischen Ionisation und Dissoziation auf der einen und Rekombination auf der anderen Seite zugunsten der Dissoziation und Ionisation. Dadurch liegt ständig eine große Zahl an Ionen, Radikalen und Molekülen in elektronisch oder vibratorisch angeregten Zuständen vor.

Dies eröffnet neue Reaktionswege, die ansonsten aufgrund von hohen Aktivierungsbarrieren thermodynamisch nicht begünstigt sind.

An diese Überlegungen schließt sich die Frage nach Art und Konzentration der einzelnen Spezies und den möglichen plasmachemischen Reaktionswegen an. Gerade die Vielfalt an Radikalen und Ionen erschwert die experimentelle Untersuchung der Plasmazusammensetzung erheblich. Es wurden zur Untersuchung dieser Fragestellungen sowohl massenspektrometrische [Va75, Ta85] als auch spektroskopische [Be91] Untersuchungen durchgeführt. In Anlehnung an diese Experimente gibt es auch Versuche, die Plasmazusammensetzung zu modellieren [Kli89a, Kli89b, Be91], und Untersuchungen zur Messung und Berechnung der Wirkungsquerschnitte der einzelnen Reaktionen [Taw90, Ehr87, Cha83, Ad66].

In den bisherigen Modellen wird für die Modellierungen von Reaktionen erster Ordnung, bezogen auf alle beteiligten Reaktanden, ausgegangen. Für eine Reaktion erster Ordnung für alle Reaktanden ist die Änderung der Konzentration des Edukts A der Reaktion:



gegeben durch [At86]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]. \quad (24)$$

Der Ratenkoeffizient k einer Reaktion mit den Stoßpartnern A und B ist verknüpft mit dem Reaktionsquerschnitt σ über:

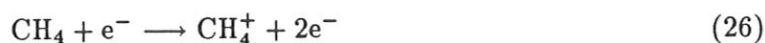
$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (25)$$

mit μ : reduzierte Masse und E_A : Aktivierungsenergie der Reaktion.

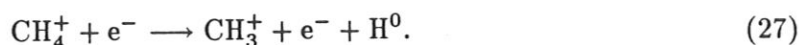
Dabei sind die Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Reaktionen in der Regel wesentlich größer als für Molekül-Molekül-Reaktionen [Kli89a, Ehr87]. Die für die Dissoziation von Molekülen notwendigen Elektronenenergien sind geringer als die zur Ionisation erforderlichen, was zu einem höheren Dissoziationsgrad im Vergleich mit dem Ionisationsgrad führt.

Insbesondere in ECR-Entladungen mit ihrem großen Anteil an hochenergetischen Elektronen, die die für diese Prozesse notwendige Energie besitzen, erwartet man damit einen hohen Ionisations- und Dissoziationsgrad [As89]. Der Dissoziationsgrad und damit die Konzentration an Radikalen ist nach Behringer [Be91] ungefähr 5%, als Elektronendichten werden zwischen $1 \cdot 10^{10}$ und $1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$ angegeben [Be91, La91, Hop90a, Gor90].

Aus Modellrechnungen zur Plasmazusammensetzung in Methanplasmen und Überprüfung der Ergebnisse mit massenspektrometrischen Methoden schließen Kline et al. [Kli89b] und Tachibana et al. [Ta85], daß die dominierenden Radikale in Methanplasmen CH_3 und H^0 sind. Die häufigsten Ionen sind diejenigen mit der kleinsten Ionisationsenergie, und zwar CH_4^+ mit 12.6 eV und CH_3^+ mit 14.6 eV [Ehr87]. Sie entstehen durch folgende Reaktionen [Ehr87]:



und



Die Konzentrationen an Protonen ist nach diesen Experimenten und Modellrechnungen sehr klein, da bei der Dissoziation und Ionisation die positive Ladung in der Regel auf dem kohlenstofftragenden Fragment bleibt. Die Erzeugung von Protonen durch Ionisation des atomaren Wasserstoffs erfordert insgesamt eine Zweistufenreaktion, die erst bei hohen Dichten zu einer höheren Protonenkonzentration führt.

Für ein ECR-Experiment hat Behringer [Be91] die Konzentrationen an CH_x und atomarem Wasserstoff in der Gasphase berechnet. Er findet eine gute Übereinstimmung zwischen den mit optisch-spektroskopischen Methoden bestimmten Konzentrationen an CH und H^0 im Plasma und den berechneten Werten. Die anderen Radikale sind mit seinen Meßmethoden nicht zugänglich. In Analogie zu den Resultaten von Tachibana et al., Kline et al. und Toyoda et al. [Ta84, Kli89a, Toy89] ist auch bei Behringer CH_3 das häufigste Radikal und CH_4^+ und CH_3^+ die dominierenden Ionen. Übereinstimmend wird also bei allen diesen Untersuchungen gefunden, daß das CH_3 -Radikal das häufigste kohlenstofftragende Radikal in der Gasphase eines Methanplasmas ist.

Für die Überlegungen zum Mechanismus des Schichtwachstums (Kapitel 3.2) ist es wichtig abzuschätzen, ob die Reaktionen in der Gasphase zu einer signifikanten Änderung der Konzentration an CH_3 Radikalen führen. Eine einfache Abschätzung soll auch zeigen, ob ein großer Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen am Substrat zu erwarten ist.

Es wird angenommen, daß die Radikale zum Großteil in einem der Ionisationszone vergleichbaren, durch die Lage der Resonanzzone bestimmten, Bereich erzeugt werden. Da die Radikale ungeladen und damit nicht an die Feldlinien gebunden sind, nimmt ihre Konzentration, wenn man die Erzeugung und Rekombination im Volumen vernachlässigt, mit $\frac{1}{d^2}$ ab, wobei d den Abstand vom Erzeugungsort bezeichnet.

Reaktion	[A]	k	$\Delta [A]$	p
$A+B \rightarrow C+D$	[B]			n_0
$\text{CH}_3 + \text{H}^0 \rightarrow \text{CH}_4$	$1 \cdot 10^{12}$	$0.07 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^7$	0.1 Pa
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2.5 \cdot 10^{11}$			$2.5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$
$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{12}$	$0.37 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^9$	
$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$6.3 \cdot 10^9$	
$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$>[A]$	
$\text{CH}_3 + \text{H}^0 \rightarrow \text{CH}_4$	$1 \cdot 10^{13}$	$0.07 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{10}$	1.0 Pa
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2.5 \cdot 10^{12}$			$2.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.0 \cdot 10^{13}$	$0.37 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{11}$	
$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$>[A]$	
$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$>[A]$	

Tabelle 1: Abschätzung der Konzentrationsänderungen der häufigsten Radikale und Ionen in einem Methan Plasma. Es wird eine kinetischen Energie der Moleküle von 0.03 eV angenommen und als Abstand zwischen Erzeugungsort und Substrat $d=8$ cm, entsprechend dem Abstand der Resonanzzone vom Substrat, eingesetzt

Anhand der bekannten Ratenkonstanten ist es möglich die Konzentrationsänderungen an CH_3 -Radikalen und CH_x^+ -Ionen auf dem Weg von der Resonanzzone zum Substrat durch Reaktionen in der Gasphase abzuschätzen. Die Änderung der Konzentration von A auf dem Weg von der Resonanzzone, die als Erzeugungsort angenommen wird, zum Substrat mit dem Abstand d_{RS} für ein Ion oder Radikal mit einer Geschwindigkeit v ergibt sich dann zu:

$$\Delta[A] = \frac{d_{RS}}{v} \frac{d[A]}{dt}. \quad (28)$$

Für einige Reaktionen wurde die Konzentrationsänderung des Edukts berechnet und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei wurden diejenigen Reaktionen mit den für die jeweiligen Moleküle größten Ratenkoeffizienten ausgewählt [Kli89b]. Die Konzentrationen der Radikale wurden nach den Ergebnissen von Behringer [Be91] abgeschätzt und die Ionendichten sind mit dem Bohm-Kriterium aus den IEV-Messungen berechnet (siehe Kapitel 3.3.1), wobei gleiche Konzentrationen an CH_3^+ - und CH_4^+ -Ionen angenommen wurden. Der Einfluß des Magnetfelds auf die Ionenbahnen wird vernachlässigt. Die Rechnungen wurden für Neutralgasdichten von $2.5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ($p=0.1$ Pa) und $2.5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ($p=1.0$ Pa)

durchgeführt. Nicht berücksichtigt werden im Rahmen dieser einfachen Abschätzung die Änderungen der Radikal- und Ionenkonzentrationen mit dem Abstand von Erzeugungsort durch Rekombination, plasmachemische Reaktionen und die Expansion des Plasmas.

Die Änderung der Konzentrationen der betrachteten Radikale und des CH_3^+ -Ions durch Reaktionen in der Gasphase auf dem Weg vom Erzeugungsort zum Substrat ist gering. Die Molekül-Molekül-Reaktionen sind damit unter diesen Bedingungen verglichen mit den Elektronenstoßprozessen nur von untergeordneter Bedeutung. Die Konzentrationsänderungen für das CH_4^+ -Ion sind dagegen erheblich. Man erwartet unter diesen Bedingungen demnach eine hohe Konzentration an CH_5^+ -Ionen, was im Widerspruch zu den Ergebnissen von Behringer [Be91] steht. Es gibt allerdings ohne Massenanalyse keine Möglichkeit diese Ionen zu unterscheiden. Insgesamt heißt dies, daß zwar die Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen bei diesen Drücken immer noch sehr gering sind, aber unterschiedliche CH_x^+ Ionen zu erwarten sind.

Eine Modellierung, die über diese einfache Abschätzung hinausgeht, verlangt einerseits die Berücksichtigung einer Vielzahl an möglichen Reaktionskanälen und andererseits eine möglichst genaue Kenntnis der Elektronenenergieverteilung im ECR-Plasma. Die einzige zum gegenwärtigen Zeitpunkt bekannte Modellierung der Zusammensetzung eines ECR-Plasmas für Methan ist die schon erwähnte Arbeit von Behringer [Be91]. Diese dient in der vorliegenden Arbeit als Grundlage der Abschätzung der Radikalflüsse zum Substrat.

2.1.6 dc-Vorspannung

Eine weitere Möglichkeit, die Ionenenergieverteilung zu beeinflussen, stellt das Anlegen einer Gleich- oder Wechselspannung an das Substrat dar, um die Ionen in der dadurch vergrößerten Potentialdifferenz zwischen Wand und Plasma zusätzlich zu beschleunigen, ohne die Plasma-parameter wesentlich zu beeinflussen. Experimente dieser Art haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, besonders in Hinsicht auf eine verbesserte Prozeßkontrolle [Sh90, Ku90, Kl90, Ho90, Var90]. Neuere Untersuchungen von Rosnagel et al. [Ros91] und Caughman et al. [Cau91] haben bestätigt, daß der Einfluß einer zusätzlichen negativen Vorspannung auf die Plasmaparameter sowohl für dc- als auch rf-Potentiale gering ist. Beide beobachten lediglich eine Erhöhung der Elektronendichte über dem Substrat, deren Ausmaß abhängig ist von der Größe des Substrats. Gleiches gilt auch für den Einfluß einer Vorspannung auf das Plasmapotential und die Elektronentemperatur. Für ein im Vergleich mit dem

Durchmesser des Reaktors kleines Substrat wird keine Veränderung der Plasmaparameter mit der Vorspannung beobachtet.

Mit diesem Verfahren sollte es also möglich sein, eine von den Plasmaparametern weitgehend unabhängige Kontrolle der Ionenenergie zu erreichen. Es wird möglich, Experimente mit variabler Energie und konstanten Plasmaparametern oder umgekehrt mit konstanter Energie, aber variablen Plasmaparametern durchzuführen. Diese von den Plasmaparametern unabhängige Beeinflussung der Ionenenergie ist in den für viele Abscheideprozesse genutzten rf-Plasmen nicht möglich [Ca89].

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente soll hier nur auf Untersuchungen bezüglich einer dc-Vorspannung und die dabei, besonders in einem magnetisierten Plasma, wichtigen Punkte eingegangen werden. Dabei ist es wegen der in der Regel niedrigen Ionenenergien im ECR-Plasma nicht notwendig, ein die Ionen retardierendes Potential zu verwenden, um den für C:H-Schichten interessanten Energiebereich zwischen 30 und 200 eV abzudecken. Dies ist im Sinne der Entkopplung von Ionenenergie und Plasmaparametern von Vorteil, da ein retardierendes Potential zu starken Veränderungen der Randschicht führt, und außerdem die Plasmaparameter in einem viel stärkeren Maße beeinflusst [Ros91].

Wird das Substrat bzw. der Ionenenergieanalysator auf ein negatives Potential Φ_s bezogen auf Erde gelegt, dann erreicht man bei konstantem Plasmapotential Φ_p eine Zunahme der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrat und damit eine stärkere Beschleunigung der Ionen in der Randschicht. Der Ionenfluß zur Oberfläche wird dagegen durch das Bohm-Kriterium kontrolliert und bleibt bei einer Änderung der Vorspannung im wesentlichen unbeeinflusst. Die Potentialdifferenz Φ_w kann aber nur dann durch eine zusätzliche Vorspannung beeinflusst werden, wenn das Plasmapotential durch andere Oberflächen in Kontakt mit dem Plasma, normalerweise die geerdete Reaktorwand, bestimmt wird. Das Plasmapotential wird durch diejenige Fläche bestimmt, auf die ein Großteil der aus dem Plasma ausströmenden geladenen Teilchen trifft. Welche Oberfläche dies ist, hängt von dem Widerstand der Randschicht, als Funktion von Φ_w , dem im magnetisierten Plasma stark anisotropen Widerstand im Plasma und der Geometrie des Plasmagefäßes ab.

Die Diffusion entlang den Feldlinien ist mit

$$D_{\parallel} = \frac{\langle v^2 \rangle}{3\nu_c} \quad (29)$$

wobei $\langle v \rangle$: mittlere Geschwindigkeit, ν_c : Kollisionsfrequenz der Ionen mit dem neutralen

Hintergrundgas, gegenüber der Diffusion senkrecht zu den Feldlinien mit

$$D_{\perp} = D \cdot \frac{\nu_c^2}{\omega_c^2}, \quad (30)$$

wobei ω_c : Gyrationfrequenz, bei niedrigen Drücken stark bevorzugt [Br66]. Die Diffusion senkrecht zu den Feldlinien wird nicht mehr durch die mittlere freie Weglänge, sondern den Gyrationradius als Schrittweite der Diffusion bestimmt. Das Plasmapotential wird wegen dieser Vorzugsrichtung der Bewegung und Diffusion der geladenen Teilchen entlang den Feldlinien durch diejenige Fläche bestimmt, die von auch die Resonanzzone, als Quelle der Elektronen, durchlaufenden Feldlinien geschnitten wird.

Vergleichbare Untersuchungen von Rosnagel et al. [Ros91] und Holber et al. [Ho90] wurden in Reaktoren durchgeführt, in denen das Plasma, bedingt durch die Feldgeometrie, einen guten Kontakt zur Gefäßwand hat. Rosnagel findet dabei, daß ein Großteil der geladenen Teilchen an den Gefäßwänden in dem Bereich der Kreuzungspunkte mit den Feldlinien verloren geht. Seine Messungen ergeben auch ein von der Vorspannung des Substrats unabhängiges Plasmapotential und sind damit in Übereinstimmung mit dem oben dargestellten qualitativen Modell.

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Der ECR-Reaktor

Im diesem Kapitel wird der prinzipielle Aufbau und die Geometrie des ECR-Reaktors beschrieben (Abb. 5 und 6). Der Hauptkörper des Reaktors besteht aus einem zylindrischen Stahlgefäß mit einem Durchmesser und einer Höhe von 26 cm. Er ist umgeben von 3 Solenoiden, von denen die oberen zwei (A) die Resonanzzone und das für die Hochfeldeinkopplung notwendige Magnetfeld erzeugen. Mit dem unteren Solenoid (B) kann die Konfiguration des Magnetfeldes und das Magnetfeldverhältnis beeinflusst werden. Typische Spulenströme liegen zwischen 250 und 450 A für den Spulensatz A und zwischen 0 und 350 A für den Spulensatz B. Für die bei den meisten Experimenten eingestellte Magnetfeldkonfiguration mit $I_A=350$ A und $I_B=0$ A beträgt der Abstand zwischen Resonanzzone und Probenhalter (Substrat) bzw. Ionenenergieanalysator etwa 8 cm. Die Magnetfeldkonfigurationen, die für die jeweiligen Experimente eingestellt wurden, sind im Anhang dargestellt.

Die Reaktionskammer wird mit einer Turbomolekularpumpe mit einem Pumpvermögen von 350 l/s gepumpt, wobei ein Restgasdruck von etwa 10^{-5} Pa erreicht wird. Der Gasfluß wird durch kommerzielle Gasflußregler kontrolliert. Die typischen verwendeten Flüsse liegen zwischen 1.5 und 20 sccm mit Drücken zwischen 0.02 und maximal 0.3 Pa. Unabhängig vom Fluß kann der Druck über ein Drosselventil zwischen Reaktor und Turbomolekularpumpe reguliert werden, wodurch der zugängliche Druckbereich bis auf 4.0 Pa ausgedehnt wird. Man hat also zwei Möglichkeiten, den Druck zu regulieren: Einerseits über die Veränderung des Gasflusses bei konstanter Pumpgeschwindigkeit und andererseits über eine Reduktion der Pumpleistung bei konstantem Gasfluß. Die Druckmessung wird mit einem Baratron der Marke MKS durchgeführt und es wird immer der Druck ohne Plasma angegeben.

Die Mikrowelle wird axial über einen Hohlleiter und ein Anpassglied, gefolgt von einem Polarisator, als rechtszirkular polarisierte Welle über ein resonantes Aluminiumoxidfenster eingekoppelt. Dabei erfolgt die Einkopplung von der Seite hohen Magnetfeldes, bezogen auf die Resonanzfeldstärke, her. Die Gründe hierfür sind in Kapitel 2.1 über die Plasma-Welle-Wechselwirkung erläutert. Die hin- und rücklaufende Mikrowellenleistung wird an einem Richtkoppler gemessen und aus der Differenz die in den Reaktor eingekoppelte Leistung ermittelt. Die Verluste im Hohlleiter selbst und am Aluminiumoxidfenster sind klein gegenüber

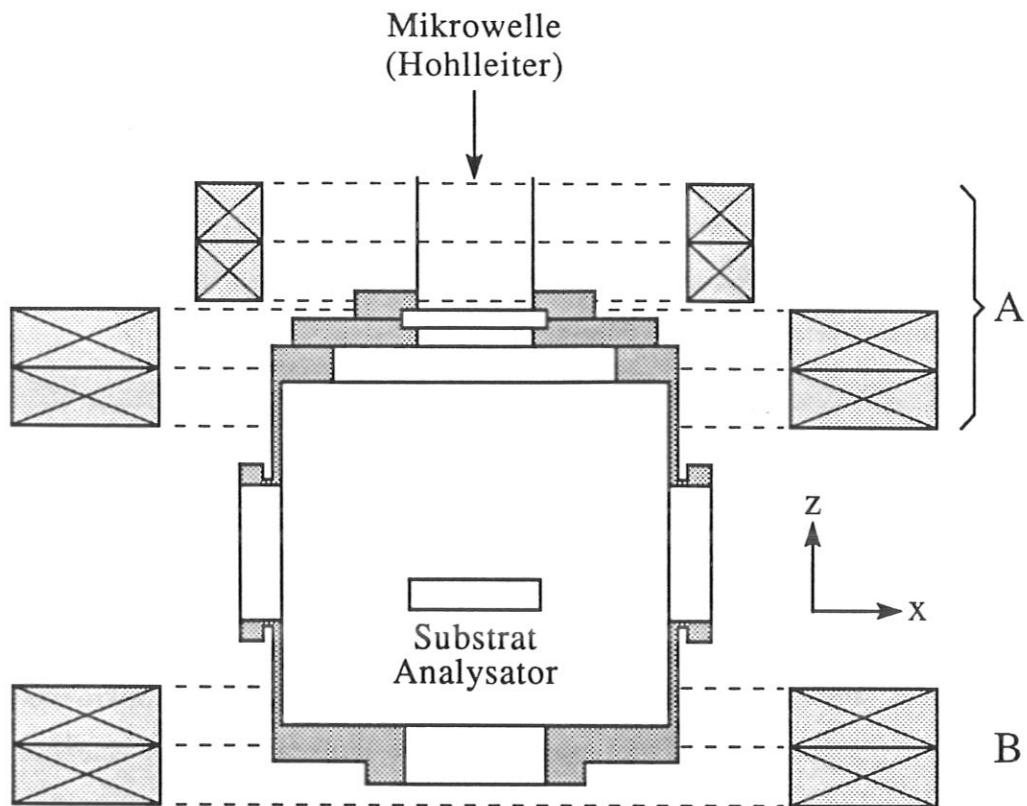


Abb. 5: Schematische Darstellung des ECR-Reaktors (Schnitt in der x/z -Ebene) mit der Einkopplung der Mikrowelle über einen Hohlleiter (Standardkonfiguration) mit den beiden Magnetspulensätzen A und B.

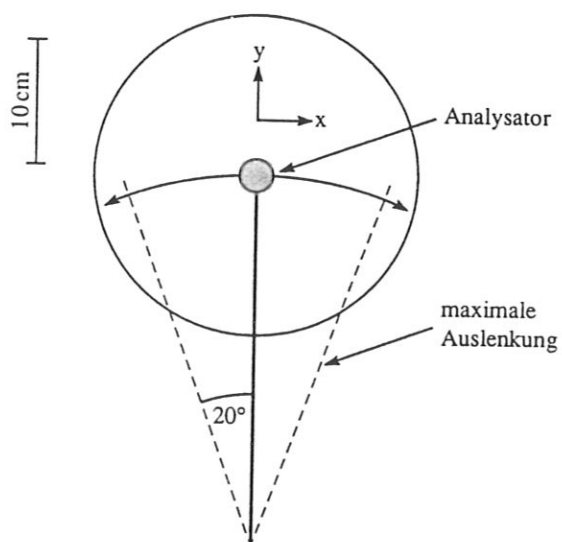


Abb. 6: Aufsicht auf den Reaktor (Blick entlang der z -Achse) mit Darstellung der Auslenkung des Analysators in der Substratebene

der eingekoppelten Leistung. Die meisten Experimente wurden mit einer eingekoppelten Leistung von 180 W durchgeführt. Das ergibt eine Leistungsdichte von 0.013 W/cm^3 unter der Annahme, daß das Plasmavolumen dem Reaktorvolumen entspricht. Aufgrund der Unkenntnis des tatsächlichen Plasmavolumens kann die pro Volumen im Plasma deponierte Leistung nur mit einer großen Ungenauigkeit angegeben werden. Man kann aber wohl davon ausgehen, daß die Leistung im wesentlichen in der Resonanzzone absorbiert wird und somit das Absorptionsvolumen wesentlich kleiner ist als das Reaktorvolumen. Damit ergibt sich ein wesentlich größerer Wert für die Leistungsdichte.

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise der Lisitano-Spule

Außer der für die Mehrzahl der Experimente benutzten Einkopplung der Mikrowelle über einen Hohlleiter (Standardeinkopplung) wurde auch die Einkopplung über eine Lisitano-Spule untersucht. Die Lisitano-Spule ist ein sogenannter Schlitzantennensender, der direkt in den Reaktor eingebracht wird, wie in Abb. 7 dargestellt. Es wurde eine Lisitanospule zylindrischer Geometrie verwendet (Abb. 8). Die Lisitano-Spule wurde ursprünglich als Sender für die Wellenheizung bei unterschiedlichen Frequenzen in Fusionsmaschinen [Lis70, Lis73] entwickelt. In der Innenwand des doppelwandigen Zylinders mit einem Innendurchmesser von 13.4 cm, ist ein schmaler, mäanderförmig angeordneter Schlitz angebracht, wobei $l + r = \lambda/2$ (Abb. 8). Dieser Schlitz stellt für die Mikrowelle einen Hohlleiter dar, dessen Enden kurzgeschlossen sind ($E=0$ an dieser Stelle). Dies führt zu einer Reflexion der Welle und damit zu der Ausbildung einer stehenden Welle. Dabei sind aufgrund der geometrischen Anordnung die elektrischen Feldvektoren an den einzelnen Schlitzern gleichsinnig ausgerichtet, entsprechend einer rechts- bzw. mit $\nu/2$ alternierend, linkszirkular polarisierten Welle. Diese Anordnung ist vergleichbar mit parallel angeordneten Antennen [Yo88], die phasengekoppelt abstrahlen. In der Lisitano-Spule ist die Feldstärke in den kurzen Schlitzern senkrecht zu den Magnetfeldlinien sehr klein, da an diesen Stellen die stehende Welle Knoten hat. Die Mikrowelle wird koaxial in die Spule eingekoppelt. Bedingt durch den Aufbau der keramischen Durchführung für die Mikrowelleneinkopplung ist die maximale Leistung in diesem speziellen Aufbau auf 80 W begrenzt.

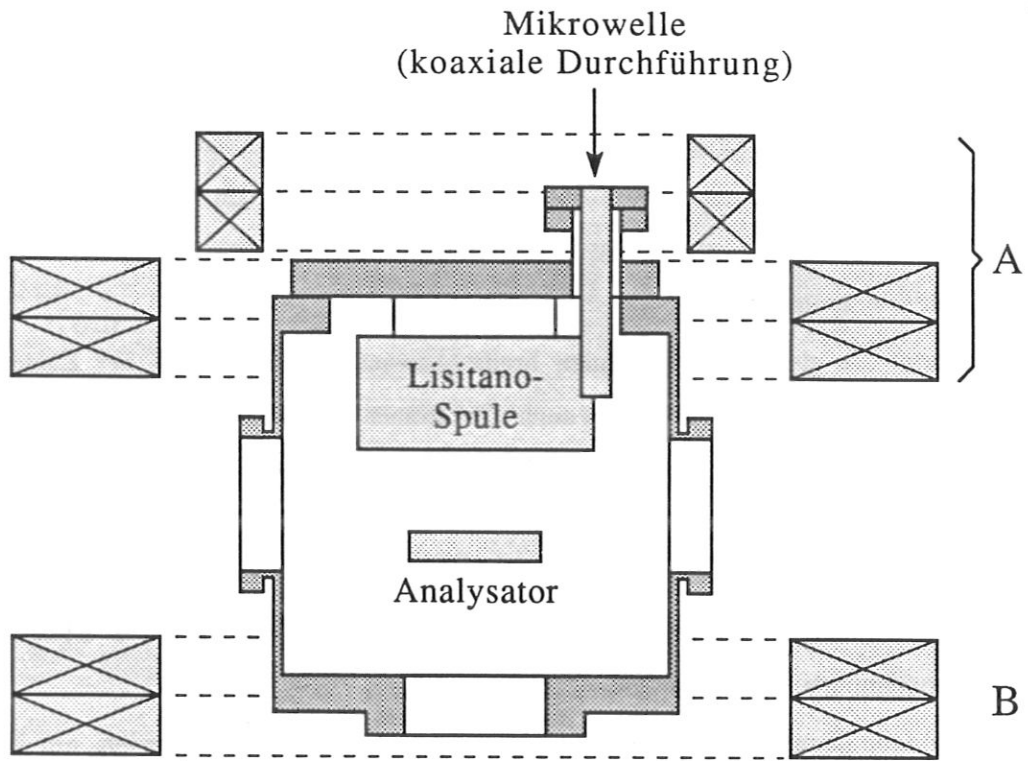


Abb. 7: Schematische Darstellung des ECR-Reaktors mit der Einkopplung der Mikrowelle über die Lisitano-Spule mit den beiden Magnetspulensätzen A und B.

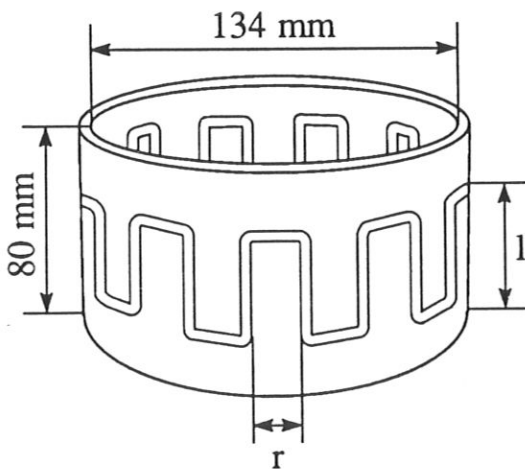


Abb. 8: Innere Zylinderwand der Lisitano-Spule

2.2.3 Der Ionenenergieanalysator

Der Analysator wird an derselben Stelle in den Reaktor eingebracht wie der Probenteller bzw. das Substrat bei den Beschichtungsexperimenten. Er ist also während der Messungen vom Plasma umgeben und überlagert von dem externen Magnetfeld. Auf eine magnetische Abschirmung wurde verzichtet, um keine Feldverzerrungen des Magnetfeldes hervorzurufen. Aus diesem Grund wurde ein gegenüber den Einflüssen des überlagerten Magnetfeldes relativ unempfindlicher Parallelplatten-Gegenfeldanalysator ausgewählt. Es zeigte sich im Verlauf der Experimente, daß die Energieauflösung nicht durch den Analysator, sondern durch Plasmastabilitäten begrenzt wird.

Analysatoren des gleichen Typs finden breite Anwendung im Bereich der Energieanalyse, sowohl von Ionen [Wi91, Ho90] als auch Elektronen [Ste83]. Coburn und Kay [Co72] haben solch einen Analysator durch ein Massenspektrometer erweitert und zur Energie-Massenanalyse an rf-Plasmen eingesetzt. Die wohl ausführlichste Studie zum Einsatz von Gegenfeldanalysatoren in der Plasmadiagnostik wurde von Prokopenko et al. [Pr72] [Pr74] durchgeführt. Der hier verwendete Analysator wurde in Anlehnung an die in dieser Studie beschriebene optimierte Geometrie gebaut.

Der Analysator kann zusätzlich in der Ebene des Substrats bewegt werden, um die Untersuchung von radialen Änderungen der Ionenenergieverteilung (IEV) zu ermöglichen. Dies ist in Abb. 6 in einer Aufsicht des Reaktors dargestellt. Die maximal mögliche Auslenkung ist dabei 20° bezogen auf die y-Achse, das entspricht einem Abstand von 11 cm vom Reaktorzentrum.

Die äußere Geometrie des Analysators ist gegeben durch den aus Stahl gefertigten Zylinder, in den die planparallelen Elektroden eingebracht werden. Der metallische Außenzylinder dient gleichzeitig als Abschirmung gegen die Mikrowelle und damit gegen Störungen des Meßsignals durch Streufelder. Zusätzlich können, wie in Abb. 10 dargestellt, Probenteller aus Stahl unterschiedlicher Größe auf den Analysatorzylinder aufgesetzt werden.

Zuoberst, in direktem Kontakt mit dem Plasma, liegt eine 0.025 mm dicke Stahlfolie in deren Zentrum sich die Eintrittsblende mit einem Durchmesser von $d=0.1$ mm für die aus dem Plasma auströmenden Teilchen befindet. Sowohl Dicke der Folie als auch der Durchmesser des Loches sind kleiner als die Dicke der Randschicht mit ungefähr dem zehnfachen der Debyeschen Abschirmlänge [St84], also ca. 1 mm. Damit ist die Störung der Randschicht durch die Blende vernachlässigbar klein [Pr72]. Es wurde außerdem darauf geachtet, daß die

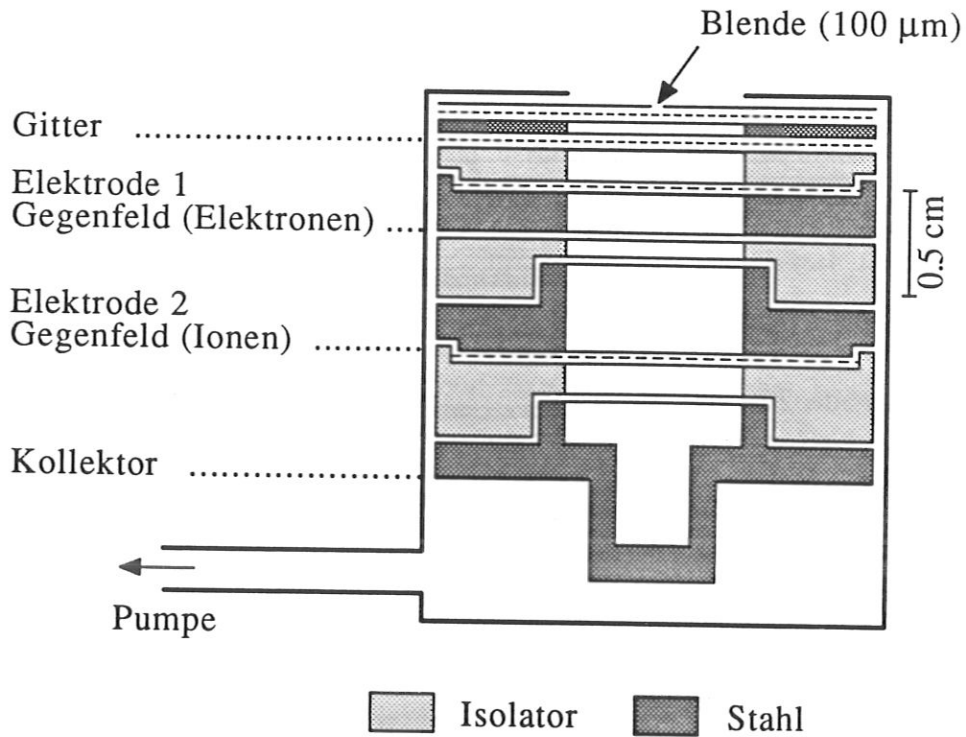


Abb. 9: *Analysator (I)*

Maschenweite eines unmittelbar hinter der Eintrittsblende liegenden Gitters (1000 lines/inch) etwa 5 mal kleiner ist als die Debyesche Abschirmlänge mit $105 \mu\text{m}$ für typische Plasmabedingungen ($T_e=2 \text{ eV}$, $n_e=10^{10} \text{ cm}^{-3}$, für $T_e=5 \text{ eV}$, $n_e=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich $\lambda_D = 160 \mu\text{m}$). Dies garantiert, daß innerhalb des Analysators kein Plasma mehr besteht. Direkt hinter der Blende sind zwei Ni-Gitter mit einer Transmission T von jeweils 50% (1000 lines/inch) in einem Abstand von 0.5 mm, getrennt durch eine ringförmige Aluminiumscheibe, angebracht, um den Plasmadurchgriff zu minimieren. In einem Abstand von 1 mm folgt die erste Gitterelektrode (100 lines/inch, $T=73\%$), die zur Abbremsung der Elektronen dient. Die Elektronenbremsspannung U_3 wird während der Messungen konstant gehalten. Sie wird so groß gewählt, daß alle eintretenden Elektronen vollständig abgebremst werden.

Das Maß der Sekundärelektronenemission des Kollektors kann durch positives Vorspannen der zweiten Elektrode gegenüber dem Kollektor und vergleichen der Kennlinien gemessen an Kollektor und zweiter Elektrode bestimmt werden. Beide Kennlinien sind in dem für diese Experimente wichtigen Energiebereich identisch, d.h. die Emission von Sekundärelektronen und die damit verbundene Verfälschung des Ionenstromes sind vernachlässigbar. Deshalb

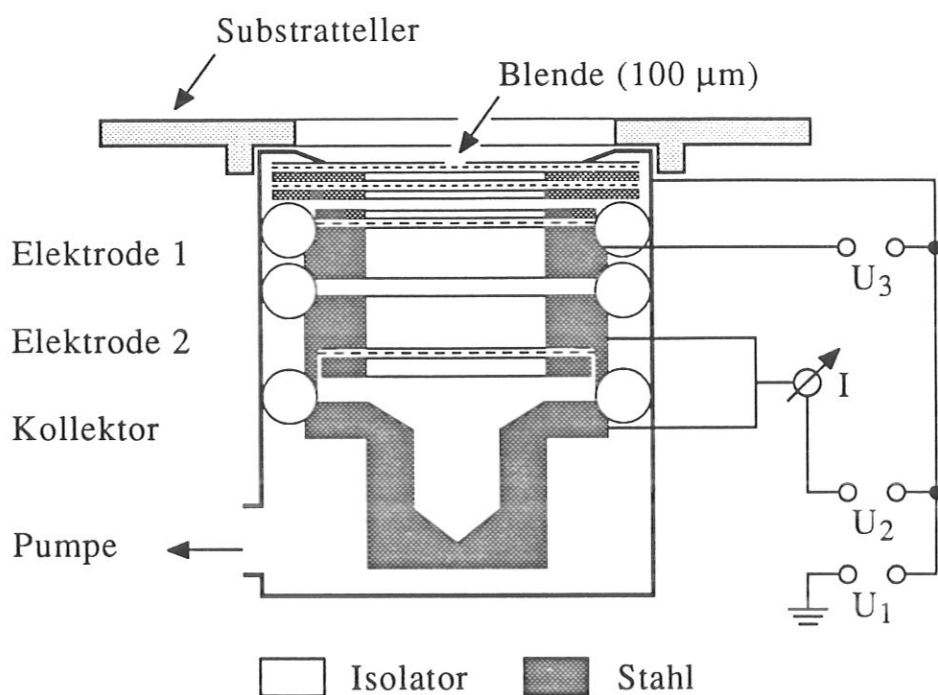


Abb. 10: Analysator (II)

liegt die Ionenbremsspannung U_2 an der zweiten Gitterelektrode (Ni-mesh, 100 lines/inch, $T=73\%$) und am Kollektor gemeinsam an und es wird der auf diese beiden Elektroden auftreffende Strom gemessen.

Um eine Verfälschung der IEV durch Stöße der Ionen und Neutralen innerhalb des Analysators zu vermeiden, muß gewährleistet sein, daß die mittlere freie Weglänge der Ionen im Analysator groß ist gegenüber dem Weg, den die Ionen von der Eintrittsöffnung bis zum Kollektor zurückzulegen haben. Dies wird durch zusätzliches differentielles Pumpen des Analysators gewährleistet. Aus einer Abschätzung der Leitwerte des Analysators und der Verbindungsleitungen zur Turbopumpe ergibt sich, daß bei einem Neutralgasdruck von maximal 2.0 Pa im Reaktor der Druck im Analysator 10^{-3} Pa nicht überschreitet. In diesem Druckbereich sind die mittleren freien Weglängen deutlich größer als 1 cm und damit größer als der Abstand zwischen Eintrittsblende und Kollektor.

Berechnungen der Trajektorien der Ionen innerhalb des Analysators mit dem Programm SIMION [Simion] zeigen, daß die Ionenenergieverteilungen erst bei einem Winkel von mehr als 30° zwischen den magnetischen und elektrischen Feldlinien eine merkliche Verbreiterung

von etwa 0.5 eV aufgrund der Verfälschung der Ionenbahnen durch das Magnetfeld erfahren. Größere Winkel zwischen den Feldlinien sind bei den ausgewählten Magnetfeldkonfigurationen nicht realisiert. Der Einfluß des Magnetfelds auf die Messungen der Ionenenergieverteilung kann also vernachlässigt werden. Nicht berücksichtigt wird in diesen Rechnungen die Ablenkung der Ionen durch die Gitter innerhalb des Analysators und die Aufweitung des Strahls durch Raumladungseffekte. Diese Strahlaufweitung kann jedoch für die erreichten Ströme innerhalb des Analysators von maximal 150 nA vernachlässigt werden [Gre70].

Im Verlauf der Arbeit wurden zwei Analysatoren mit identischer Elektrodengeometrie, aber unterschiedlicher elektrischer Isolierung der Elektroden gebaut. Beide sind in den Abbildungen (9) und (10) dargestellt, einschließlich einem Prinzipschaltbild zur Meßkette. Bei Analysator I (Abb. 9) sind die Elektroden durch Scheiben aus Makor, einem keramischen Glas, gegeneinander isoliert. Unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. beim Arbeiten mit hoher Mikrowellenleistung, wird der Analysator im Plasma stark erwärmt. Der spezifische Widerstand des Makors fällt bei Erwärmung auf 200°C um 4 Größenordnungen auf $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ ab [Sch89]. Dies führt zu einem temperaturabhängigen Stromfluß zwischen den Elektroden. Da dieser Strom von der gleichen Größenordnung wie das Meßsignal ist, wird dieses dadurch stark verfälscht. Aus diesem Grund wurde ein zweiter Analysator (Analysator II, Abb. 10) gebaut, dessen Elektroden durch je drei Saphirkugeln getrennt sind. Damit ist die Kontaktfläche der Isolatoren mit den Elektroden stark reduziert und es treten keine meßbaren, dem Meßsignal überlagerten Ströme mehr auf. Bei den Messungen mit der Lisitano-Spule wurde der Analysator I verwendet. Für die in der Standardkonfiguration durchgeführten Messungen fand der verbesserte Analysator II Anwendung.

Zur Messung der Ionenenergieverteilung wird eine Strom-Spannungskennlinie aufgenommen, wobei der Strom auf Kollektor und zweite Elektrode gemessen wird. Die Ionenbremsspannung wird mit Hilfe eines über einen computergesteuerten AD-Wandler geregelten Netzgerätes eingestellt. Die Ionenbremsspannung wird in diskreten Schritten mit $\Delta U=0.07 \text{ V}$ erhöht, und der zugehörige Strom mit einem Elektrometer (Typ Keithley 601) gemessen. Das vom Elektrometer gelieferte Ausgangssignal von $\pm 1 \text{ V}$ bei Vollausschlag, wird über einen Trennverstärker und DA-Wandler in einen Computer eingelesen wird. Die Steuerung der Messung wird mit dem Meßprogramm MESSUNG.PAS (H. Gießen, P. Reinke) durchgeführt. Bei Anlegen einer zusätzlichen dc-Vorspannung an das Gehäuse des Analysators (U_1) werden alle angelegten Spannungen auf U_1 bezogen. Für einige wenige Messungen, bei denen

die Ionenenergien größer waren als 140 eV mußte für die Ionenbremsspannung ein nur von Hand regelbares Netzgerät verwendet werden. In diesem Fall ist $\Delta U=0.5$ V und damit die erreichbare Energieauflösung herabgesetzt. Die Elektronenbremsspannung wird konstant auf -80 V gehalten.

2.2.4 Auswertung und Charakterisierung der Verteilungen

Die Ableitung der Strom-Spannungskennlinie ergibt die Ionenenergieverteilung. Entsprechend der Geometrie des Analysators wird allerdings nur die kinetische Energie in der z-Richtung, d.h. normal zum Substrat gemessen. Die Ableitung wird numerisch durch Faltung der Kennlinie mit einer abgeleiteten Gaußfunktion berechnet, wobei die Faltung gleichzeitig auch zu einer Glättung der IEV führt [Kol88]. Die Halbwertsbreite der Gaußfunktion betrug in allen Fällen 1 eV und ist damit wesentlich kleiner als die Halbwertsbreite der gemessenen Verteilungen. Die Verbreiterung der IEV durch diese Faltung ist somit vernachlässigbar klein. In Abb. 11 ist ein Beispiel für eine gemessene Strom-Spannungskennlinie und die dazugehörige Ableitung, die Ionenenergieverteilung, gezeigt.

Zur Charakterisierung der Verteilungen werden folgende Parameter verwendet:

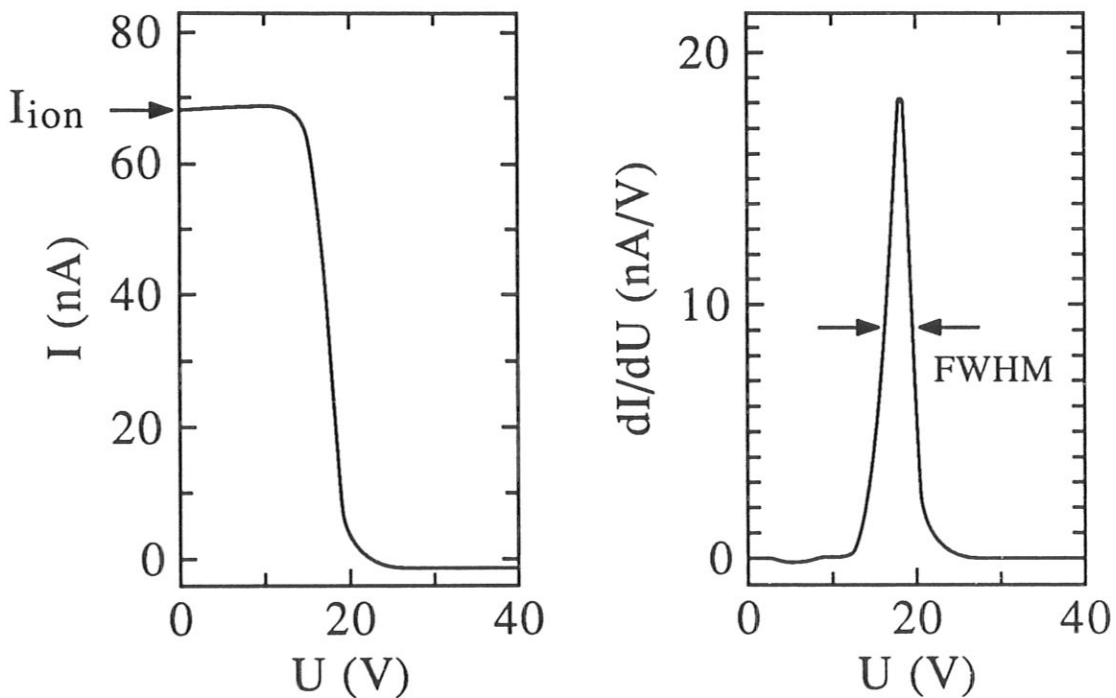


Abb. 11: links: Strom-Spannungskennlinie und rechts: Ableitung der Kennlinie und Ionenenergieverteilung

1. E_m : die mittlere Energie der Ionen berechnet nach $E_m = \int_0^\infty E f(E) dE$,
2. I_{ion} : der Strom auf Kollektor und zweite Elektrode mit Ionenbremsspannung $U_2=0$,
3. $FWHM$: full width at half maximum, die volle Halbwertsbreite der Verteilung.

Bedingt durch die Symmetrie der Verteilungen weicht die Lage des Maximums der Verteilung um weniger als 2 eV von der mittleren Energie ab. Der Ionenstrom I_{ion} ist proportional zur Stromdichte Γ_i am Substrat. Γ_i kann berechnet werden unter Berücksichtigung der Transmission T der einzelnen Gitter. Nimmt man an, daß die einzelnen Gitter voneinander abhängig sind, so ergibt sich eine gesamte Transmission T_{total} von

$$T_{total} = 1 - \sqrt{S_1^2 + S_1^2 + S_2^2} \quad (31)$$

mit der Abschätzung $S = 1 - T$, S_1 : Abschätzung des Doppelgittersystems unter der Eintrittsblende (50% je Gitter), S_2 : Abschätzung der ersten Elektrode (27%). Es ergibt sich eine gesamte Transmission von 24%. Die zweite Elektrode muß in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt werden, da der Ionenstrom zu zweiter Elektrode und Kollektor gleichzeitig gemessen wird. Mit einem Durchmesser der Eintrittsblende von 0.1 mm ergibt sich je gemessenen Strom von 1 nA eine Stromdichte von $54 \mu A/cm^2$. Der Ionenfluß Γ_i zur Oberfläche beträgt dann:

$$\Gamma_i / \frac{1}{cm^2 s} = \frac{I_{ion} / nA * 54 \cdot 10^{-6}}{e/As} \quad (32)$$

Abhängig von der Anordnung der Gitter im Analysator zueinander, d.h. der gegenseitigen Abschätzung der einzelnen Gitterkanäle, kann die tatsächliche Gesamttransmission von der berechneten abweichen. Eine abweichende Gesamttransmission würde zu einem relativen Fehler in der berechneten Gesamttransmission führen, der für alle Flüsse gleich groß ist, solange sich die Anordnung der Gitter zueinander nicht ändert.

Alle Messungen der IEV, unter den für die Schichtabscheidung gewählten Bedingungen, wurden durchgeführt ohne den Analysator zu demontieren, um eine Änderung der Transmission zu vermeiden. Die Anordnung der Gitter zueinander ist deshalb unverändert und die einzelnen Ergebnisse für Γ_i können direkt miteinander verglichen werden.

Die Genauigkeit der Messungen ist nicht begrenzt durch das Auflösungsvermögen des Analysators, sondern durch Instabilitäten des Plasmas oder Verunreinigungen der Wände, die die Zusammensetzung des Plasmas und damit das Plasmapotential etwas verändern können.

Die Reproduzierbarkeit in E_m , abgeschätzt aus wiederholten Messungen mit gleichen Parametern, beträgt etwa ± 1.5 eV, die der *FWHM* etwa ± 1 eV.

Die Reproduzierbarkeit für den Ionenstrom I_{ion} ist mit $\pm 30\%$ wesentlich schlechter. Die relativen Änderungen des Ionenstroms mit einem bestimmten Prozeßparameter ändern sich jedoch nicht. Der Ionenstrom ist extrem empfindlich auf geringe Verunreinigungen des Plasmas, wie z.B. aus den Wänden freigesetzter Wasserstoff oder Sauerstoff. Auch geringe Änderungen der Anpassung der Mikrowellen-Übertragungsleitung an das Plasma mittels eines Anpaßglieds und der eingekoppelten Mikrowellenleistung können zu diesen Unterschieden in I_{ion} führen.

2.3 Resultate und Diskussion

Durch Untersuchungen zum Einfluß der unterschiedlichen Prozeßparameter auf die Ionenenergieverteilungen soll das Verständnis, der Vorgänge im Plasma, die die Ionenenergie bestimmen, vertieft werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse dienen als Grundlage für Experimente zur Abscheidung von C:H-Schichten mit kontrollierter Ionenenergie. Diese Untersuchungen und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen und Konsequenzen sind in diesem Kapitel dargestellt und werden in Bezug gesetzt zu den in Kapitel 2.1 vorgestellten Modellen.

2.3.1 Einfluß von Gasart und Druck auf die Ionenenergieverteilung

In diesem Abschnitt werden die Experimente zum Einfluß des Neutralgasdrucks und des gewählten Gases auf die IEV beschrieben. Benutzt wurden das Edelgas Argon, das auch häufig als Modellgas verwendet wird, und das molekulare Prozeßgas Methan. Der Druck des jeweiligen Gases wurde zwischen 0.03 Pa (Gasfluß $Q=2$ sccm) und 0.17 Pa ($Q=14$ sccm) bei völlig geöffneten Plattenventil eingestellt. Die anderen Prozeßparameter wurden wie folgt konstant gehalten: $P = 180 \pm 10$ W, $I_A=350$ A, $I_B=0$ A. Die Geometrie des Magnetfelds ist im Anhang dargestellt und die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 12 zusammengefaßt.

Für beide Gase beobachtet man mit zunehmendem Druck eine Abnahme von E_m und $FWHM$. Die absolute Änderung der mittleren Ionenenergie E_m beim Übergang zu kleineren Drücken ist jedoch für Methan wesentlich größer als für Argon. E_m in Methan ist im Druckbereich <0.08 Pa um bis zu dem Faktor 2.5 größer als in Argon. Bei beiden Gasen beobachtet man für den kleinsten Druck die größte Halbwertsbreite, die mit zunehmendem Druck stark abnimmt. Dabei sind die Halbwertsbreiten für Methan in der Regel etwas größer als diejenigen für Argon. Im Gegensatz zu dem ähnlichen Verhalten von Argon und Methan mit dem Druck für die Ionenenergie und die Halbwertsbreite, zeigen sich für den Ionenstrom I_{ion} stärkere Unterschiede. Für Ar geht I_{ion} mit zunehmendem Druck zurück, für Methan steigt der Strom dagegen oberhalb von 0.1 Pa stark an.

Die Abhängigkeiten werden im wesentlichen durch die Unterschiede in den Stoßfrequenzen und ambipolaren Diffusionskoeffizienten bei den unterschiedlichen Gasen und Neutralgasdichten verursacht, die zu einer Änderung der Elektronenenergieverteilung führen.

Die Zunahme des Drucks und die damit ansteigende Kollisionsfrequenz der Elektronen

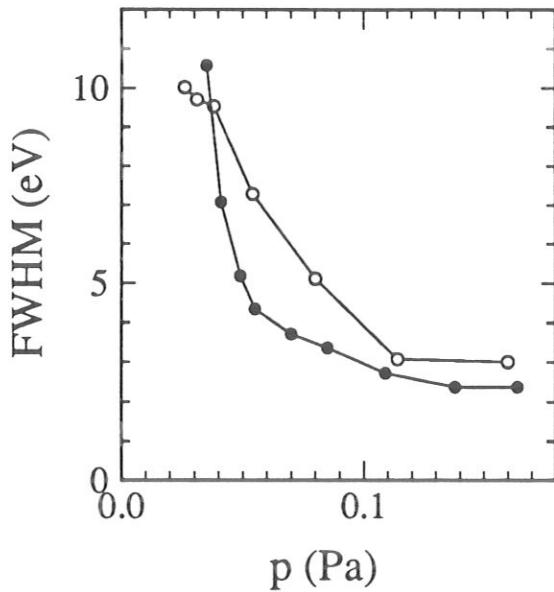
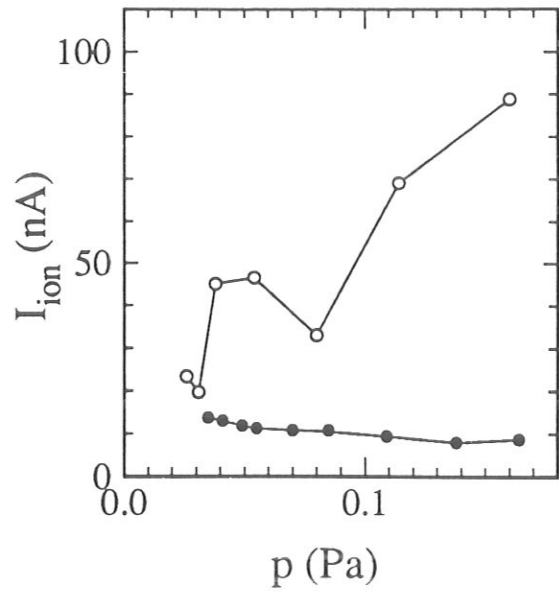
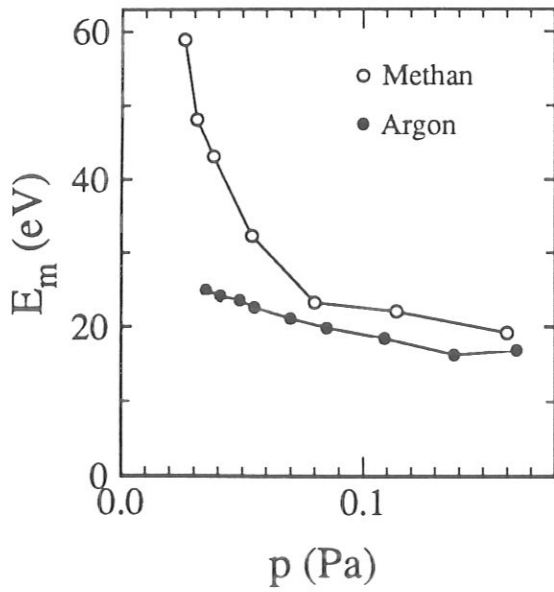


Abb. 12: Vergleich der IEV in Argon (●) und Methan (○) in Abhängigkeit vom Druck in der Standardkonfiguration.

führt zu einer Reduktion der Elektronenenergie, die sich in der abnehmenden Ionenenergie widerspiegelt und außerdem zu einem Verlust der Direktionalität des Plasmastrahles und damit einer geringeren ambipolaren Beschleunigung. Außerdem werden die diffusiven Verluste mit höherer Neutralgasdichte geringer, die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Ionisationsrate wird kleiner und die Elektronentemperatur nimmt entsprechend ab. In Bezug auf die Ionenenergie führt dies insgesamt zu einer bei abnehmendem Druck ansteigenden mittleren Energie. Dieser Anstieg erfolgt im Bereich unter 0.1 Pa.

Ein auffälliger Unterschied zwischen Argon und Methan sind die viel höheren Ionenener-

gien in Methan für geringe Drücke. E_m ist für Methan bei 0.03 Pa zweimal so hoch wie bei Argon. Beim Übergang zu höheren Drücken beträgt der Unterschied in E_m für die beiden Gase nur noch 2 bis 3 eV und für 0.17 Pa sind die mittleren Ionenenergien sogar gleich. Die Ursache für diese Unterschiede liegt in den für Methan größeren diffusiven Verlusten und der kleineren Ionenmasse. Der ambipolare Diffusionskoeffizient ist für Argon, aufgrund der größeren Masse und dem großen Stoßquerschnitt der Ion-Neutralteilchen-Umladungsstöße ($\sigma = 40 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [Ch80]) kleiner als für Methan und deshalb auch T_e in Argon geringer [Be91]. Der zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendige Anstieg von T_e , ist entsprechend dem Modell von Tonks und Langmuir [Ton29] für Methan bei höheren Drücken zu erwarten als für Argon. Er zeigt sich in dem steilen Anstieg in E_m für $p < 0.08 \text{ Pa}$. Das Methanplasma kann für Drücke unterhalb von 0.02 Pa nicht mehr aufrecht erhalten werden, da auch eine weitere Erhöhung von T_e nicht mehr zum Ausgleich der Verluste an Ladungsträgern ausreicht. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten konnte ein kleinerer Gasfluß als 2 sccm für Argon und damit ein Druck von weniger als 0.03 Pa mit dem verfügbaren Durchflußregler nicht eingestellt werden. Andere Untersuchungen zeigen [To88], daß der steile Anstieg der Elektronentemperatur für Argon tatsächlich erst bei etwas niedrigeren Neutralgasdichten einsetzt. Der beobachtete geringe Anstieg der Ionenenergie für Argon ist demnach der Bereich, in dem der Ausgleich der Ladungsträgerverluste einsetzt. Aus den oben dargestellten Gründen ist dies für Methan schon bei höheren Neutralgasdichten der Fall.

Weiteren Aufschluß über den möglichen Anteil der ambipolaren Beschleunigung zur Ionenenergie erhält man aus der Änderung der *FWHM* der Verteilungen mit der Neutralgasdichte. Eine Änderung der Steigung des axialen Plasmapotentials und der Ausdehnung der Ionisationszone, spiegelt sich im Verhalten der *FWHM* mit dem Druck wieder. Die großen Halbwertsbreiten bei niedrigen Drücken können durch die große Ausdehnung der Ionisationszone und das steile Potentialgefälle in diesem Bereich erklärt werden. Geht man zu höheren Neutralgasdichten mit geringerer ambipolarer Beschleunigung, dann bestimmt die stoßfreie Randschicht die Ionenenergie, der Entstehungsort der Ionen ist nicht mehr von Bedeutung. Die geringe, annähernd konstante *FWHM* oberhalb von 0.1 Pa zeigt, daß in diesem Druckbereich die ambipolare Beschleunigung nur noch wenig zur gesamten Ionenenergie beiträgt. Diese Ergebnis bestätigt die in Kapitel 2.1.4 gemachten Abschätzungen zur mittleren freien Weglänge der Elektronen und dem Übergang vom gerichteten Plasmastrahl zur isotropen Verteilung.

Die Halbwertsbreite gibt nur Aufschluß über die Steigung des Plasmapotentials innerhalb der Ionisationszone. Ohne eine genaue Kenntnis der Ausdehnung der Ionisationszone, deren Berechnung wiederum die Kenntnis der Elektronengeschwindigkeitsverteilung voraussetzt, ist eine quantitative Bestimmung der ambipolaren Beschleunigung hier nicht möglich.

Die insgesamt geringen Halbwertsbreiten bestätigen, daß die Randschicht in diesem Druckbereich weitgehend stoßfrei ist. Wie Ehlemann [Eh91] für eine dc-Entladung gezeigt hat, sollten Stöße in der Randschicht zu einer Verbreiterung der Verteilung auf der Niederenergieseite führen. Dies wird für das ECR-Plasma nicht beobachtet. Die Verteilungen zeigen im Gegenteil eine leichte Verbreiterung auf der Hochenergieseite. Die mittleren Energien sind jedoch nur um weniger als 1.0 eV größer als es der Lage des Peakmaximums, also der wahrscheinlichsten Ionenenergie entspricht.

Ein weiterer Unterschied zwischen Argon und Methan zeigt sich in der Änderung der Ionenströme mit dem Druck. Während I_{ion} für Argon über den gesamten betrachteten Druckbereich annähernd konstant ist, steigt er für Methan zu höheren Drücken stark an. Die Änderung der I_{ion} kann nicht auf einen bestimmten Prozeß zurückgeführt werden, da sowohl Veränderungen der Randschicht als auch Stoßprozesse und chemische Reaktionen im Plasmavolumen eine Rolle spielen. Die lokale Feldstärke des elektrischen Wechselfeldes der Mikrowelle kann, insbesondere bei niedrigen Drücken, ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf den im Zentrum des Reaktors gemessenen Ionenstrom haben. Messungen der IEV als Funktion der radialen Position sind in Kapitel 2.3.4 beschrieben. Eine weitere mögliche Ursache für das beobachtete Verhalten von I_{ion} in Methan liegt in der Vielfalt der bei Methan möglichen Ionisations- und Dissoziationsprozesse, die neben der direkten Ionisation durch Elektronenstoß eine weitere Quelle für Ionen darstellen. Dies führt wahrscheinlich auch zu der im Vergleich mit Argon etwas größeren *FWHM* im mittleren Druckbereich, in dem der Entstehungsort der Ionen über die ambipolare Beschleunigung zu der Verbreiterung der Verteilung beiträgt.

Aus den Ionenströmen erhält man nach Glg. (32) die Ionenflüsse zum Substrat bzw. Analysator. Daraus ergibt sich nach Einsetzen in das Bohm-Kriterium (13) mit dem Ionenfluß $\Gamma_i = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $T_e = 5 \text{ eV}$ eine Elektronendichte von $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Das entspricht einem Ionisationsgrad von $0.8 \cdot 10^{-3}$ bei einer Neutralgasdichte von $2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ($p = 0.1 \text{ Pa}$). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Elektronendichte von ungefähr $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, die in dem gleichen Reaktor in der Substratebene mittels Mikrowel-

leninterferometrie von Langlorz [La91] gemessen wurde. Nach dem Child-Langmuir Gesetz (Glg. 15) erhält man für $\Gamma_i = 1.5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$ und $\Phi_w = 40 \text{ V}$ eine Randschichtdicke von 0.05 cm.

2.3.2 Lisitano-Spule und Standardkonfiguration—Ein Vergleich

Analog zu den für die Einkopplung der Mikrowelle über einen Hohlleiter (der Standardkonfiguration) durchgeführten Untersuchungen wurden die IEV in der Konfiguration mit der Lisitano-Spule in Abhängigkeit von der Gasart und dem Druck gemessen. Bei diesen Messungen war die eingekoppelte Leistung für die Lisitano-Spule mit 30 W etwa 6 mal kleiner als für die Standardkonfiguration. Außerdem ist der Spulenstrom I_A mit 410 A für die Lisitano-Spule höher und damit der Abstand zur Resonanzzone mit 6.4 cm etwas kleiner. Die Feldgeometrie für die jeweiligen Spulenströme ist im Anhang dargestellt. Die Messungen mit der Lisitano-Spule sind mit Analysator I, die in der Standardkonfiguration mit Analysator II durchgeführt worden. Die gesamte Meßreihe (Ar und Methan) in den jeweiligen Anordnungen wurde durchgeführt ohne die Analysatoren zu demontieren, d.h. die jeweilige Anordnung der Gitter blieb unverändert.

Vergleicht man E_m für die beiden Konfigurationen, ergibt sich für Argon über den gesamten betrachteten Druckbereich von 0.015 Pa bis 0.17 Pa für die Standardkonfiguration eine im Mittel um 4.0 eV höhere Energie als für Lisitano-Spule. Bei Methan sind die Unterschiede in E_m mit durchschnittlich 2.5 eV geringer. Der Kurvenverlauf ist für jedes der Gase in beiden Fällen der gleiche (Abb.13).

Einen großen Unterschied, besonders für Argon, findet man im Verhalten der *FWHM*. Wie im vorangegangenen Abschnitt ausführlich dargestellt, ist sie bei kleinen Drücken größer und nimmt mit zunehmendem Druck ab. Dieser Effekt ist für die Lisitano-Spule bei beiden Gasen nicht so ausgeprägt. Die *FWHM* ist unterhalb von 0.06 Pa kleiner als in der Standardkonfiguration und zeigt dann mit zunehmendem Druck einen flacheren Verlauf. Für Drücke oberhalb von etwa 0.06 Pa werden die Halbwertsbreiten in der Standardkonfiguration deutlich kleiner als bei der Lisitano-Spule. Die geringen Halbwertsbreiten von 3 eV, wie sie in der Standardkonfiguration erreicht werden, findet man bei der Lisitano-Spule nicht.

Sehr unterschiedlich ist auch das Verhalten des Ionenstroms für die beiden Gase und Konfigurationen. Für Argon sind die Ionenströme über den gesamten betrachteten Druckbereich annähernd konstant. Man beobachtet lediglich für $p \leq 0.06 \text{ Pa}$ einen leichten Anstieg (Standardkonfiguration) bzw. Abnahme (Lisitano-Spule) von I_{ion} . Insgesamt sind die Abwei-

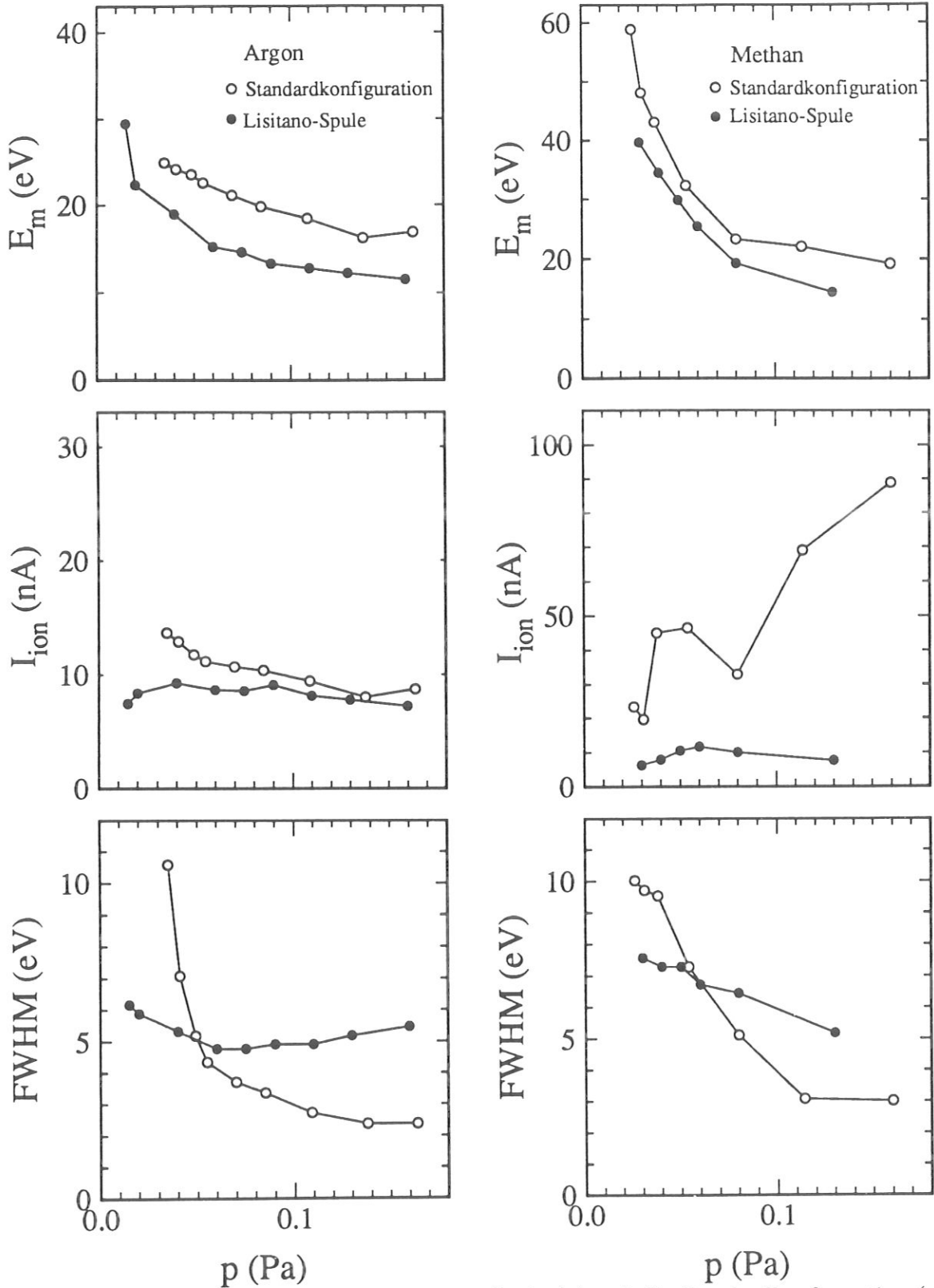


Abb. 13: Vergleich der IEV für die Lisitano-Spule (●) und die Standardkonfiguration (○) für: links: Argon und rechts: Methan, in Abhängigkeit vom Druck

chungen geringer, als man aufgrund der Unterschiede in der eingekoppelten Leistung erwarten würde. In Methan dagegen ist I_{ion} für die Standardkonfiguration mindestens doppelt so groß wie für die Lisitano-Spule. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied für $p > 0.1$ Pa, wo der Ionenstrom für die Standardkonfiguration bis auf 90 nA, d.h fast das zehnfache von I_{ion} für die Lisitano-Spule, ansteigt.

Die mittlere Ionenergie, die mit der Energieverteilung der Elektronen gekoppelt ist, zeigt für beide Konfigurationen in ihrer Abhängigkeit vom Druck und der absoluten Größe keine signifikanten Unterschiede. Die etwas höheren mittleren Ionenenergien in der Standardkonfiguration entstehen wahrscheinlich durch die höhere eingekoppelte Leistung. Dagegen zeigt das Verhalten der *FWHM* und insbesondere das des Ionenstroms sowohl qualitativ in ihrer Abhängigkeit vom Druck, als auch in der absoluten Größe deutliche Unterschiede. Auf *FWHM* und I_{ion} hat die Ausdehnung der primären Ionisationszone und die Wechselwirkung in der Resonanzzone einen großen Einfluß. Die Ursache für die beobachteten Unterschiede liegt demnach wahrscheinlich in der sehr unterschiedlichen Feldverteilung des elektrischen Wechselfeldes in den beiden Konfigurationen begründet. Nach Modellrechnungen zur Feldverteilung in der Lisitanospule [Yo88, Su84] ist das Feld innerhalb der Spule relativ homogen. Im Gegensatz dazu führt die Einkopplung über einen Hohlleiter zur Ausbildung einer Feldverteilung mit mehreren ausgeprägten Maxima und Minima, deren Lage von den Dimensionen des Reaktors und der Dielektrizitätskonstante des Plasmas abhängt [Hop90a]. Damit müßte die Ausdehnung der Resonanzzone, d.h. des Bereichs, in dem die elektrische Feldstärke groß genug ist, um zu einer effektiven Leistungsaufnahme beizutragen und in dem die Resonanzbedingung erfüllt ist, für die beiden Konfigurationen sehr unterschiedlich sein.

Ausgehend von diesen Überlegungen kann angenommen werden, daß das unterschiedliche Verhalten der Halbwertsbreiten mit dem Druck durch unterschiedliche Feldverteilungen der Mikrowelle für beide Geometrien bedingt ist. Dies führt dann zu räumlich unterschiedlich angeordneten Ionisationszonen. Wegen der Unkenntnis der tatsächlichen Feldverteilung, insbesondere im Plasma, kann diese Vermutung nicht eindeutig bestätigt werden. Eine Messung der radialen Abhängigkeit der IEV, wie sie für die Standardkonfiguration durchgeführt wurde (Kapitel 2.3.4), wäre in diesem Zusammenhang sehr interessant. Aufgrund eines Defekts an der Mikrowellendurchführung der Lisitano-Spule konnten diese Messungen aber nicht mehr durchgeführt werden.

2.3.3 Methan-Wasserstoff Gasgemische

Im Hinblick auf die Experimente zur Abscheidung von C:H-Schichten ist nicht nur die Energieverteilung der Ionen in reinem Methan, sondern auch in Wasserstoff-Methan-Gemischen von Interesse. Die Untersuchungen der IEV in unterschiedlichen Gasgemischen wurden ebenfalls in der Konfiguration mit der Lisitano-Spule durchgeführt.

Die Experimente wurden bei konstantem Gesamtdruck (p_{total}), für 0.17 Pa ($Q_{total}=12$ sccm) und 0.08 Pa ($Q_{total}=6$ sccm), mit unterschiedlichen Partialdrücken an Methan und Wasser-

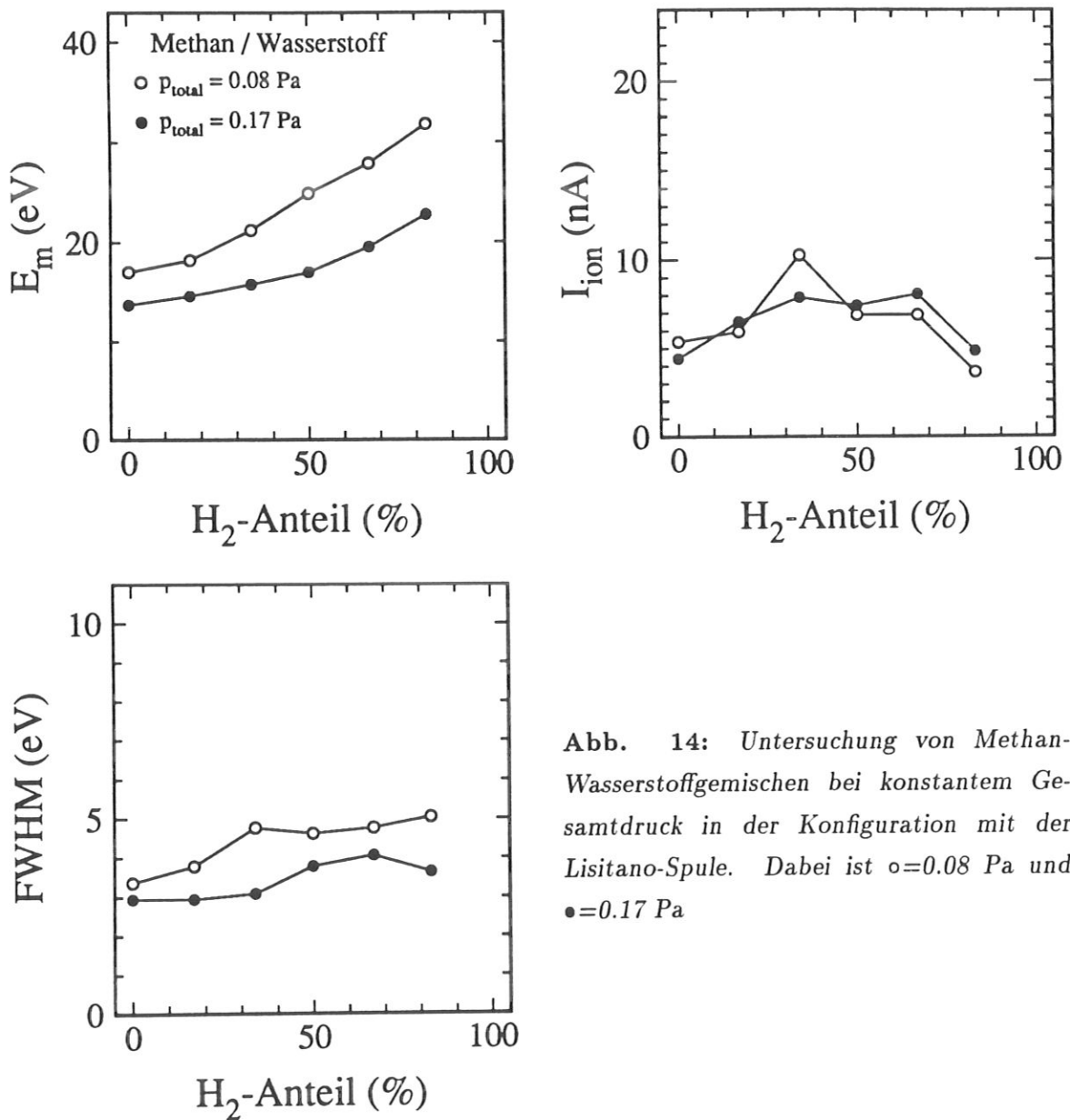


Abb. 14: Untersuchung von Methan-Wasserstoffgemischen bei konstantem Gesamtdruck in der Konfiguration mit der Lisitano-Spule. Dabei ist $\circ=0.08$ Pa und $\bullet=0.17$ Pa

stoff durchgeführt. Die anderen Parameter wurden wie folgt konstant gehalten: $P = 30 \pm 3$ W, $I_A = 410$ A, $I_B = 0$. Die Partialdrücke wurden für $p_{total} = 0.17$ Pa in Schritten von 0.028 Pa, für $p_{total} = 0.08$ Pa mit $\Delta p = 0.014$ Pa variiert. Ein reines Wasserstoffplasma konnte bei beiden Drücken nicht ausreichend stabilisiert werden, um die Messungen durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 14 zusammengefaßt.

Bei einem zunehmendem Wasserstoffpartialdruck beobachtet man für beide Totaldrücke einen Anstieg der Ionenenergie. Für den kleineren Druck ist die Zunahme von E_m mit 16 eV deutlich größer als für den höheren Druck, wo er nur noch 5 eV beträgt. Für die Halbwertsbreite der Verteilungen ist ein leichter Anstieg mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck zu erkennen. Der Ionenstrom zeigt für beide Totaldrücke keine eindeutige Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil am Prozeßgas. Für den kleineren Druck steigt I_{ion} erst merklich an und geht dann mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck wieder zurück. Für $p_{total} = 0.17$ Pa beobachtet man ebenfalls eine Zunahme des Ionenstroms, übersteigt der Wasserstoffanteil 80%, dann geht er wieder zurück.

Die Ursache des Anstiegs der mittleren Ionenenergie mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck liegt, wie bei dem Vergleich von Argon und Methan, in dem durch zunehmende diffusive Verluste ausgelösten Anstieg der Elektronentemperatur. Die diffusiven Verluste sind in Wasserstoff wegen seiner geringen Masse und dem hohen Eigendiffusionskoeffizienten [En83] besonders groß. Eine Erhöhung der Neutralgasdichte führt nach Glg. 8 zu einem kleineren ambipolaren Diffusionskoeffizienten und hat damit einen dem Anstieg der Verluste mit dem zunehmenden Wasserstoffpartialdruck entgegengesetzten Einfluß. Dies äußert sich in den unterschiedlichen Energiedifferenzen zwischen dem reinen Methanplasma und dem mit hohem Wasserstoffanteil für die beiden Drücke. Außerdem ist der Anteil der ambipolaren Beschleunigung mit seinem insgesamt höheren möglichen Energieübertrag im Vergleich mit der Randschichtbeschleunigung, für den höheren Druck geringer. Die Frage, welcher der beiden Prozesse den größeren Einfluß hat, ist aufgrund dieser Messungen nicht zu beantworten.

2.3.4 Einfluß der Magnetfeldkonfiguration

Die Magnetfeldkonfiguration hat über die ambipolare Beschleunigung der Ionen einen großen Einfluß auf die Ionenenergieverteilung. Zur Untersuchung dieses Mechanismus wurden für unterschiedliche Drücke und Magnetfeldverhältnisse die Ionenenergieverteilungen gemessen und analysiert (Abb. 15). Zusätzlich wurden die radialen Profile in I_{ion} und die IEV in

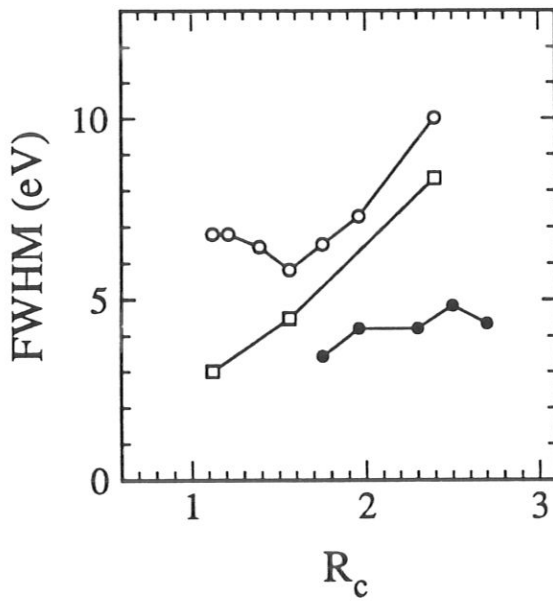
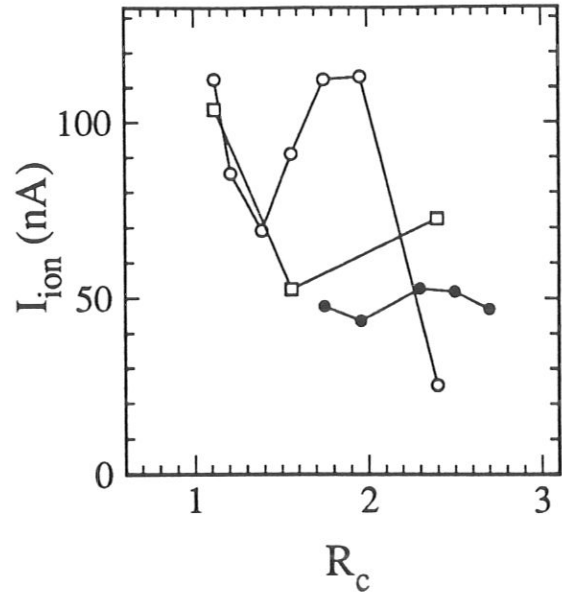
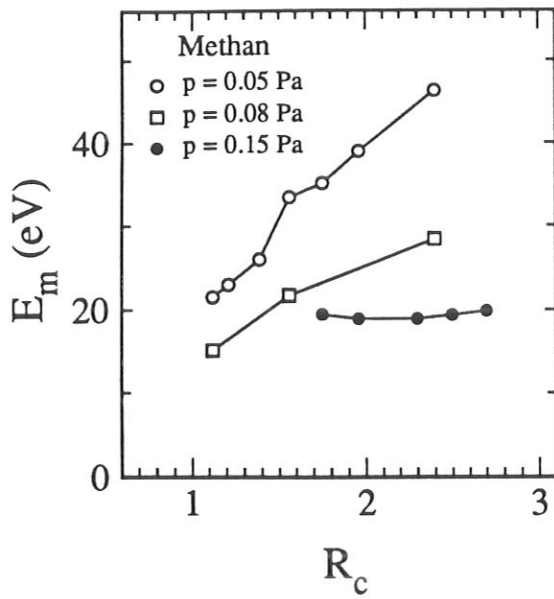


Abb. 15: Einfluß Magnetfeldkonfiguration auf die Ionenenergieverteilung in einem Methan-Plasma für unterschiedliche Drücke. Dabei ist: ○=0.05 Pa, □=0.08 Pa und ●=0.15 Pa

Abhängigkeit von der radialen Position gemessen. Die Energieverteilungen sowie die radialen Stromprofile sind in Abb. 16, Abb. 17 und Abb. 18 dargestellt.

Dabei wird das Magnetfeldverhältnis (siehe Kapitel 2.1.4) durch den Strom in Spulensatz B (Abb. 5) verändert. Die Magnetfeldkonfigurationen für einige ausgewählte Magnetfeldverhältnisse sind im Anhang dargestellt. Ein gleichgerichteter Strom wie in Spulensatz A führt zu einer homogenen Feldkonfiguration ($I_A=350 \text{ A}$, $I_B > 0$, $R_c < 1.6$), ein entgegengerichteter Strom zu einem stärker divergenten Feld ($I_A=350 \text{ A}$, $I_B < 0$, $R_c > 1.6$). Die für die meisten Messungen benutzte Einstellung mit $I_A=350 \text{ A}$ und $I_B=0$ entspricht $R_c=1.6$.

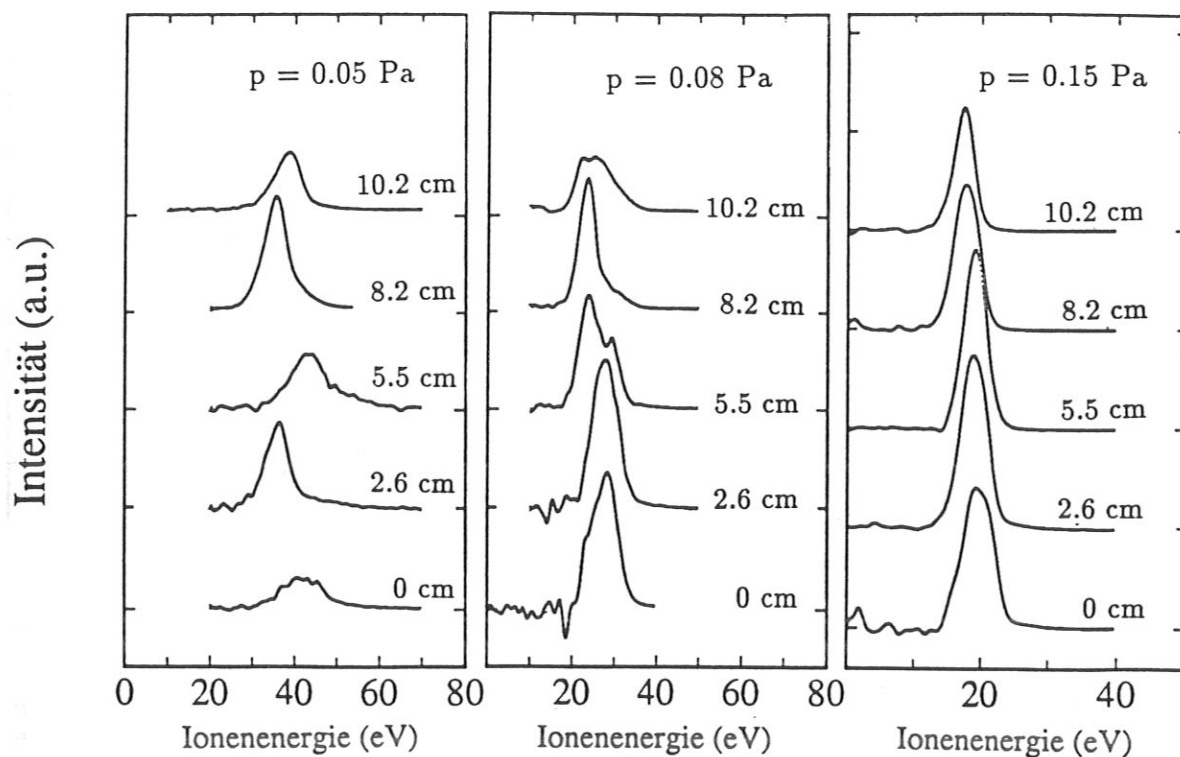


Abb. 18: Ionenenergieverteilungen in Abhängigkeit von der radialen Position des Analysators für unterschiedliche Drücke. Von links nach rechts: $p=0.05$ Pa, $p=0.08$ Pa und $p=0.15$ Pa. Die Magnetfeldkonfiguration wurde mit $I_A=350$ A, $I_B=-140$ A und $R_c=2.7$ konstant gehalten.

Mit zunehmendem Magnetfeldverhältnis R_c beobachtet man für den kleinsten Druck (0.05 Pa) einen steilen Anstieg der mittleren Ionenenergie von 23 auf über 40 eV. Beim Übergang zum höheren Druck wird der Anstieg von E_m mit der Felddivergenz geringer. Für 0.15 Pa hat die Feldkonfiguration keinen Einfluß mehr auf die Ionenenergieverteilung: die mittlere Ionenenergie ist ebenso wie die Halbwertsbreite und der Ionenstrom konstant. Die Halbwertsbreite steigt insgesamt für die beiden kleineren Drücke an, wobei sie für 0.08 Pa kontinuierlich zunimmt, bei 0.05 Pa dagegen erst für größere R_c ansteigt. Der Ionenstrom zeigt für den niedrigsten Druck keine eindeutige Abhängigkeit von der Magnetfelddivergenz. Bei 0.08 Pa ist der Ionenstrom am größten für das homogenere Magnetfeld und nimmt dann insgesamt ab.

Auffällig ist bei den radialen Profilen besonders die starke Ausbildung eines Hohlprofils mit sehr geringen Strömen im Zentrum des Reaktors ($x=0$) für wachsende R_c und einen Druck von 0.05 Pa. Dabei sind alle radialen Profile symmetrisch zur y -Achse (Abb. 5). Für höhere Drücke verschwindet das Hohlprofil und geht über in ein kegelförmiges Profil mit dem höchsten Ionenstrom I_{ion} bei $x=0$ (Abb. 17, Abb. 18). Die im Zentrum des Reaktors gemessene

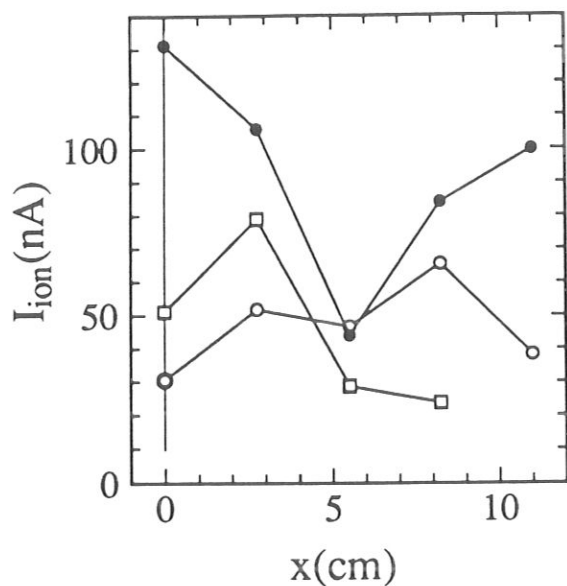


Abb. 17: Radiale Stromprofile (x =Abstand von der Mittelachse des Reaktors) für $p=0.05$ Pa und variable Magnetfeldkonfiguration mit ●: $I_A=350$ A, $I_B=140$ A, $R_c=1.1$, ○: $I_A=350$ A, $I_B=-140$ A, $R_c=2.7$, □: $I_A=350$ A, $I_B=0$ A, $R_c=1.6$.

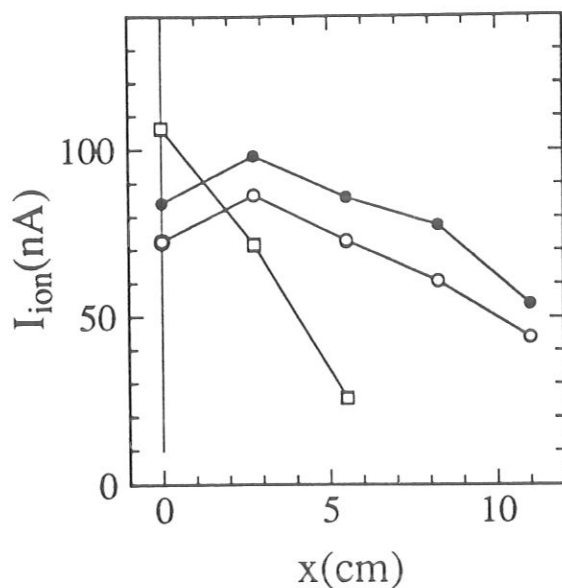


Abb. 18: Radiale Stromprofile (x =Abstand von der Mittelachse des Reaktors) für $p=0.08$ Pa mit ○: $I_A=350$ A, $I_B=-140$ A, $R_c=2.7$, □: $p=0.08$ Pa, $I_A=350$ A, $I_B=140$ A, $R_c=1.1$, ●: $p=0.15$ Pa mit $I_A=350$ A, $I_B=-140$ A, $R_c=2.7$.

nen Ströme sind somit bei kleinen Drücken nicht repräsentativ für die integrale Stromdichte. Bei den Ionenenergieverteilungen für $p=0.05$ Pa sind für die verschiedenen radialen Positionen deutlich zwei Gruppen von Ionen erkennen. Sie unterscheiden sich in ihrer mittleren Energie und Intensität, die sich wiederum in den radialen Ionenstromprofilen niederschlägt (Abb. 16). Diese deutliche Trennung ist für 0.08 Pa nicht mehr vorhanden. Das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Gruppen an Ionen äußert sich in Schultern auf der Hoch- oder Niederenergieseite oder der Ausbildung von zwei Maxima. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Maxima ist kleiner als für 0.05 Pa. Für den höchsten Druck (0.15 Pa) ist keine Aufspaltung mehr erkennbar. Zusätzlich wird eine Verschiebung der Verteilungen um etwa 2 eV zu niedrigeren Energien mit zunehmendem Abstand von der Mittelachse des Reaktors beobachtet.

Entsprechend dem für die ambipolare Beschleunigung beschriebenen Mechanismus (Kapitel 2.1.4), steigt die Ionenenergie mit zunehmendem R_c an. Der Unterschied in E_m nimmt mit zunehmendem Druck ab, da aufgrund der wachsenden Stoßfrequenz die Elektronengeschwindigkeitsverteilung sich einer isotropen Verteilung annähert. Außer der absoluten Potential-

differenz ändert sich mit R_c auch der Potentialgradient in der Ionisationszone und damit die Halbwertsbreite der Verteilungen. Das Verhalten sowohl der $FWHM$ als auch des I_{ion} ist insbesondere für den niedrigsten Druck wahrscheinlich beeinflusst durch die, wie die radialen Profile zeigen, räumlichen Inhomogenitäten der Ionenströme und -energieverteilungen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann der Anteil der ambipolaren Beschleunigung abgeschätzt werden. Dafür nehmen wir an, daß der Anteil der isotropen Komponente und damit das Randschichtpotential für alle Magnetfeldkonfigurationen gleich ist. Es wird vernachlässigt, daß sich der Abstand zwischen Resonanzzone und Substrat und damit auch der Anteil der isotropen Komponente etwas verändert. Nimmt man außerdem an, daß für die homogenste Magnetfeldkonfiguration mit $R_c=1.1$ der Beitrag der ambipolaren Beschleunigung gleich Null ist, dann ist das ambipolare Potential durch die Differenz $E_m(R_c)-E_m(R_c = 1.1)$ gegeben. Für das am stärksten divergente Feld ($R_c=2.4$) ergibt sich dann ein Anteil der ambipolaren Beschleunigung von ungefähr 50% für $p = 0.05$ Pa und 30% für $p=0.08$ Pa. Für $R_c=1.6$ und $p=0.05$ Pa ist der Beitrag der ambipolaren Beschleunigung ebenfalls etwa 30%.

Die Absorption der Mikrowelle wird bestimmt durch die Feldverteilung des elektrischen Wechselfeldes, d.h. die lokalen Unterschiede in der Feldstärke, und die Lage der Resonanzzone. Die Feldverteilung selbst wird beeinflusst durch die Geometrie des Reaktors und des Magnetfelds und den Dielektrizitätstensor des Plasmas, wobei im Plasma zusätzliche im Vakuum nicht angeregte Moden ausgebildet werden können [Hop90a]. Dabei ist eine besonders hohe Elektronendichte an Orten hoher Feldstärke zu erwarten, an denen gleichzeitig die Resonanzbedingung erfüllt ist. Demnach können unterschiedliche Magnetfeldkonfigurationen ebenso wie die lokale Feldverteilung einen Einfluß auf die lokale Elektronendichte und damit auch den Ionenstrom haben. Die nicht homogene Feldverteilung der Mikrowelle führt für niedrige Neutralgasdichten zur Ausbildung eines radialen Elektronendichteprofiles, in dem die Struktur der jeweiligen Mode abgebildet wird, wie auch Iizuka et al. [Ii91] gezeigt haben. Die Unterschiede in den Elektronendichten spiegeln sich in den radialen Profilen des Ionenstroms wieder. Dies ist besonders ausgeprägt für niedrige Drücke, bei denen wegen der durch das Magnetfeld bedingten geringen radialen Diffusion, der Ausgleich zwischen Hoch- und Niedrigdichtebereichen behindert ist. Die Abstände der Maxima und Minima, wie sie in der Substratebene beobachtet werden, ist dabei mitbestimmt von der Konfiguration des Magnetfelds, wobei ein homogeneres Feld zu einem kleineren Abstand der Extrema führt. Mit zunehmendem Druck wird dieser Dichteausgleich gefördert und die stark strukturierten

Profile verschwinden. Das radiale Profil wird dann bestimmt durch die ambipolare Diffusion [Br66] und die Führung durch das Magnetfeld. Dies erklärt die radialen Stromprofile, aber nicht die Unterschiede in der Ionenenergie. Diese können entstehen, wenn neben der Dichtehomogenität von einer lokal unterschiedlichen Elektronenenergieverteilung ausgegangen wird. Hierüber können allerdings keine gesicherten Aussagen gemacht werden.

2.3.5 dc-Vorspannung

Im Verlauf der Experimente zeigte sich, daß eine gezielte Veränderung der IEV durch eine dc-Vorspannung nur möglich ist, wenn bestimmte Bedingungen bezüglich der Geometrie erfüllt sind. Der Begriff Geometrie schließt in diesem Zusammenhang sowohl die Magnetfeldkonfiguration als auch die Ausmaße des Proben Tellers innerhalb der durch den Reaktor vorgegebenen äußeren Abmessungen ein.

Für diese Untersuchungen wurde die Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit von zwei Parametern, dem Durchmesser des Proben Tellers d_p und der angelegten dc-Vorspannung V_s (bezogen auf Erde), bei zwei verschiedenen Drücken gemessen. Dazu wurden ringförmige Proben Teller unterschiedlichen Durchmessers aus Stahl auf den Analysator aufgesetzt, wie in Abb. 10 dargestellt. Diese Proben Teller liegen somit auf dem gleichen Potential wie das Analysatorgehäuse. Die anderen Parameter wurden wie folgt konstant gehalten: Prozeßgas: Methan, $P=180$ W, $I_A=350$ A, $p_1=0.05$ Pa, $p_2=0.1$ Pa und $Q_1=4$ sccm, $Q_2=8$ sccm. V_s wurde dabei in Schritten von -20 V von 0 bis -80 oder -120 V variiert. Es wurden Proben Teller mit den Durchmessern $d_p=6.0, 7.8$ und 9.5 cm verwendet. Der Analysator ohne Proben Teller hat einen Durchmesser von 2.2 cm.

Betrachtet man die Änderungen von E_m mit der Vorspannung V_s dann fällt auf, daß für den größten Proben Teller die Ionenenergie nicht beeinflußt wird (Abb. 19). Für den Analysator ohne Proben Teller ($d=2.2$ cm) kann dagegen die Ionenenergie durch V_s kontrolliert werden und die E_m steigt in diesem Fall linear mit V_s an. Für die Proben Teller mittlerer Größe ist dieser Bereich linearen Anstiegs zu höheren dc-Vorspannungen hin verschoben.

Es kann ausgeschlossen werden, daß diese Resultate durch die Deposition isolierender Schichten auf den Proben Tellern verfälscht wurden. Einige der Messungen sind mehrmals sowohl mit beschichtetem als auch mit sauberem Proben Teller durchgeführt worden ohne einen meßbaren Einfluß der Beschichtung auf die IEV zu erkennen. Wie auch aus Beschichtungsexperimenten in dc-Plasmen bekannt [Bo91b], wird das dc-Potential für C:H-Schichten erst

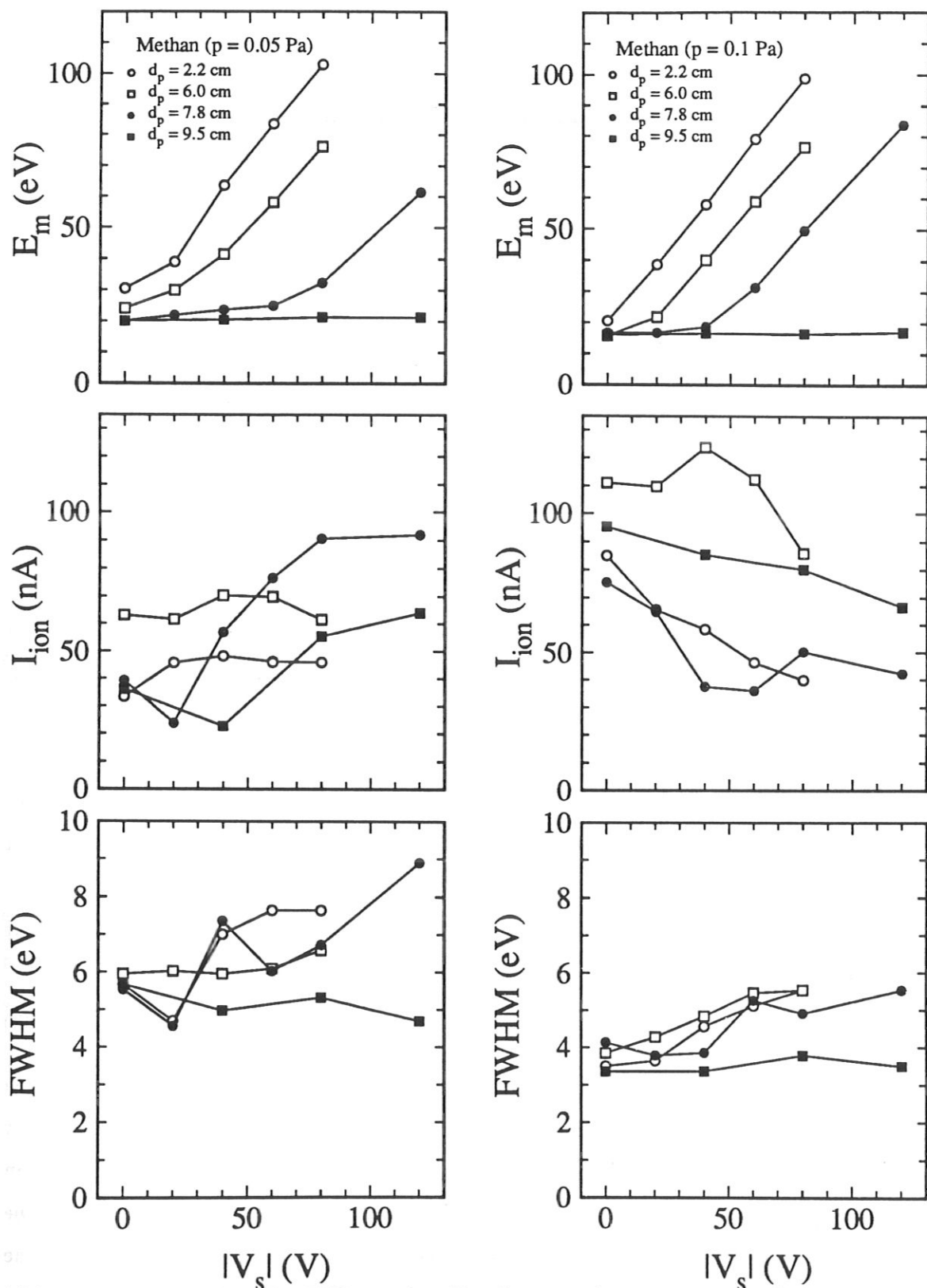


Abb. 19: Abhängigkeit der IEV von dem Durchmesser des Probestellers (d_p) und der dc-Vorspannung (V_s) für links: 0.05 Pa und rechts: 0.1 Pa mit d_p : 2.2 cm (\circ), 6.0 cm (\square), 7.8 cm (\bullet) und 9.5 cm (\blacksquare).

bei Schichtdicken $\geq 2 \mu\text{m}$, die in diesem Experiment nicht erreicht wurden, abgeschirmt.

Sowohl beim Ionenstrom als auch der Halbwertsbreite der Verteilungen ist für p_1 keine eindeutige Abhängigkeit von der Vorspannung oder dem Durchmesser des Proben Tellers zu erkennen. Nur für $d_p=6 \text{ cm}$ sind I_{ion} und die $FWHM$ konstant im Rahmen der Reproduzierbarkeit. Für p_2 beobachtet man für alle d_p außer dem größten eine leichte Zunahme der Halbwertsbreite mit der Vorspannung. Der Ionenstrom geht insgesamt für alle Proben Tellers zurück. Die leichte Verbreiterung der Verteilungen ist nicht auf eine Erhöhung des Anteils an niederenergetischen Ionen zurückzuführen, die Verteilungen sind immer noch symmetrisch bezogen auf die Lage des Maximums. Dies weist darauf hin, daß die Randschicht trotz der mit zunehmender Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrat entsprechend der Child-Langmuir Gleichung (Glg. (15)) einhergehenden Expansion noch stoßfrei ist.

Das wohl wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen, die Änderung von E_m mit der Vorspannung und der Proben Tellersgröße zeigt, daß die Geometrie des gewählten Systems tatsächlich einen entscheidenden Einfluß hat, auf die Möglichkeit die Ionenenergie zu kontrollieren. Der geometrische Aufbau entscheidet welche Fläche das Plasmapotential kontrolliert. Die geladenen an die Feldlinien gebundenen Teilchen, treffen nach oben das nicht leitende Aluminiumoxidfenster, das kein Referenzpotential für das Plasma darstellt oder werden im magnetischen Spiegel reflektiert. Nach unten treffen sie entweder auf die Reaktorwand oder den Proben Teller, abhängig von dessen Durchmesser. Der Widerstand der Randschicht nimmt mit dem Durchmesser des Proben Tellers ab, durch die Expansion der Randschicht mit V_s dagegen zu. Mit diesem qualitativen Modell kann man die beobachteten Änderungen der Ionenenergie mit der Vorspannung erklären.

Die Effizienz Y_s der Substratvorspannung, bezogen auf die Ionenenergie, kann ausgedrückt werden durch:

$$Y_s = \frac{\Delta E_m}{e |(\Delta V_s)|} = \frac{E_{m2} - E_{m1}}{e |V_2 - V_1|} \quad (33)$$

mit V_1 : niedrigere Spannung, V_2 : höhere Spannung bzw. E_{m1} und E_{m2} die zugehörigen mittleren Ionenenergien. Wie in Abb. 20 dargestellt, wird Y_s für den größten Proben Teller sehr klein. Beim Vergleich von Y_s für die beiden Drücke p_1 und p_2 ist erkennbar, daß ein Y_s nahe 1 beim höheren Druck p_2 schon für kleinere Vorspannungen erreicht wird. Die Effizienz Y_s nimmt aufgrund des höheren Randschichtwiderstands für große V_s und kleine Proben Tellers zu. Geht man zum höheren Druck p_2 über, dann wird durch eine Zunahme der Kollisionsfrequenz ν_c die radiale Diffusion gefördert und damit eine größere Effizienz Y_s bei

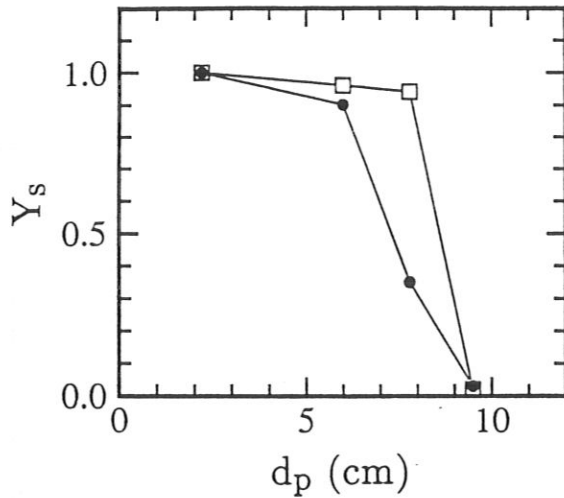


Abb. 20: Effizienz Y_s für $p_1=0.05$ Pa (\bullet) und $p_2=0.1$ Pa (\square) für unterschiedliche Durchmesser des Probestellers d_p . Es sind: $V_1=-60$ V, $V_2=-80$ V

geringerer Vorspannung erreicht.

Während für p_1 kein einheitliches Bild für das Verhalten der $FWHM$ und I_{ion} erkennbar ist, zeigt sich für p_2 , daß die $FWHM$ mit V_s zunimmt, der Ionenstrom dagegen insgesamt kleiner wird. Der Grund für das Verhalten bei p_1 liegt wahrscheinlich in der starken Ausprägung der radialen Profile, aufgrund dessen sich die Randschicht unterschiedlich einstellt und möglicherweise auch Ausgleichsströme innerhalb der Randschicht eine Rolle spielen. Für p_2 sind dagegen die radialen Profile weitgehend homogen und die Ausbildung der Randschicht folgt den bekannten Gesetzmäßigkeiten.

Es ist nach diesen Experimenten erkennbar, daß mit entsprechender Wahl der Reaktor oder Probestellergeometrie durch Anlegen einer dc-Vorspannung die Ionenenergie gezielt verändert werden kann. Gleichzeitig können, und das ist auch der besondere Vorteil dieser Methode, die Plasmaparamter weitgehend konstant gehalten werden. Deshalb ist dieses Experiment auch besonders geeignet zur Studie des Einflusses der Ionenergie auf das Schichtwachstum.

3 Herstellung und Charakterisierung von C:H-Schichten

3.1 Eigenschaften, Struktur und Zusammensetzung von C:H-Schichten

3.1.1 Eigenschaften von C:H-Schichten

Durch die Herstellung von Kohlenwasserstoffschichten mit den unterschiedlichsten Verfahren und Abscheidungsbedingungen wurde ein breites Spektrum von weichen, polymerartigen bis zu harten Schichten zugänglich [Koi86]. Der Wasserstoffgehalt von 70 bis 15% und der Anteil an den jeweiligen Hybridisierungen des Kohlenstoffs (sp^3 , sp^2 und sp^1) bestimmen sowohl die makroskopischen Eigenschaften, als auch die mikroskopische Struktur. Ein Überblick über die wichtigsten elektronischen, mechanischen und optischen Eigenschaften und deren Variationsbreite ist in [Koi86] gegeben.

Die außergewöhnlichen mechanischen und optischen Eigenschaften dieser dünnen Schichten begründen ihre vielseitige Verwendbarkeit, die von der Anwendung als Antimultipaktorschichten in Mikrowellenhohleitern [Ko89] bis zur Vergütung optischer Komponenten reicht. Dies erfordert einerseits die mehr anwendungsorientierte Bestimmung der mechanischen und optischen Eigenschaften und andererseits die Aufklärung der mikroskopischen Struktur.

Dabei wirft die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wie Härte, Abriebfestigkeit und Haftung am Substrat bei diesen dünnen Schichten mit Dicken von weniger als einem μm besondere Probleme auf. Aus diesem Grund sollten jeweils nur mit dem gleichen Meßverfahren ermittelte Werte verglichen werden [O'He91, Pe85, Kle90]. Die optischen Eigenschaften sind ebenfalls von besonderem Interesse. So ist die Transparenz der Schichten im Infraroten, mit Ausnahme der Bereiche der C-C- und C-H-Schwingungsbanden, sehr gut [Di83]. Es ist außerdem möglich, den Brechungsindex und die optische Bandlücke in einem weiten Bereich durch die Wahl der Prozeßbedingungen zu beeinflussen [Di82, Sm83].

Typischerweise gibt es in diesen Schichten aufgrund ihrer amorphen Struktur starke kompressive Spannungen. Dies kann zu Auffaltungen oder zum völligen Ablösen der Schicht vom Substrat führen, wenn die kompressive Spannung groß gegenüber der Haftung am Substrat ist. Erfahrungsgemäß ist die Haftung besonders gut auf Substraten, mit denen Carbide gebildet werden, wie z.B. Si, Ge, SiO_2 oder Ti. Dies ist jedoch keine notwendige Bedingung für gute Haftung [Ug89, Wit89].

Die Kohlenwasserstoffschichten können annähernd in zwei Gruppen unterteilt werden. Die eine Gruppe sind dabei harte, sogenannte diamantartige oder a-C:H-Schichten. Diese haben eine Dichte zwischen 1.5 und 2.3 g/cm³, eine Vickers-Härte zwischen 3000 und 5000 kg/mm² und ein H/C-Verhältnis von weniger als 0.45. Die andere Gruppe umfaßt die weichen, polymerartigen Schichten. Diese haben eine geringere Dichte (1.1 bis 1.5 g/cm³), eine Vickers Härte von weniger als 3000 kg/mm² und einen höheren Wasserstoffgehalt. Diese Unterteilung kann jedoch nur eine Orientierungshilfe sein, da die Übergänge zwischen beiden Gruppen fließend sind. Aus diesem Grund soll im folgenden die Bezeichnung C:H-Schichten verwendet werden, die sowohl die a-C:H- als auch die polymerartigen Schichten umfaßt.

Angus [An86] hat eine Klassifizierung anhand der Teilchenzahldichten und dem Wasserstoffgehalt vorgeschlagen, um einen Vergleich mit anderen Substanzklassen, wie z.B. den organischen Polymeren, zu ermöglichen. Innerhalb dieser Klassifizierung wird deutlich, daß die C:H-Schichten eine eigene Substanzklasse bilden, die im Bereich zwischen organischen Polymeren und den reinen Kohlenstoffphasen angesiedelt ist.

3.1.2 Modelle zu Struktur und Zusammensetzung

Die oben aufgeführten Eigenschaften und insbesondere ihre Variationsbreite machen C:H-Schichten nicht nur attraktiv für die praktische Anwendung, sondern werfen auch viele Fragen bezüglich der mikroskopischen Struktur und deren Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften auf. Ein die Struktur stark bestimmendes Element ist der jeweilige Anteil an sp^3 , sp^2 und sp^1 hybridisiertem Kohlenstoff. Während ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom eine tetraedrische Verknüpfung zuläßt, ist bei sp^2 nur noch eine trigonale, bei sp^1 eine lineare Verbindung zu den Nachbaratomen möglich. Der Wasserstoff dient dabei zur Absättigung offener Bindungen und damit auch zur Reduktion von Spannungen innerhalb der amorphen Struktur. Erste Untersuchungen mit Elektronenbeugung [Cr82] zeigten, daß die Struktur weitgehend tatsächlich amorph ist, d.h. es ist keine Fernordnung vergleichbar einer Kristallstruktur zu erkennen. Diese Beugungsspektren ergeben einen Durchmesser der diamantartigen kristallinen Bereiche von 5 ± 2 Å, der als Maß der vorhandenen sp^3 -Nahordnung interpretiert werden kann.

Eines der ersten vorgeschlagenen Strukturmodelle folgt dem ursprünglich für amorphe Halbleiter entwickelten Konzept der zufälligen kovalenten Netzwerke (Random Covalent Network Model oder RCM). Dieses Modell ist auf Strukturen anwendbar, die durch kovalente

Bindungen zum nächsten Nachbaratom bestimmt sind. Die Bildung insbesondere eines amorphen Festkörpers ist nur dann energetisch günstig, wenn die Verzerrung der Bindungslängen und -winkel nicht zu groß ist [Ph79]. Dieses Konzept wurde von Angus [An86] erstmals auf C:H-Schichten angewandt.

Die Verformbarkeit eines amorphen Netzwerkes ist danach bestimmt durch die ohne Veränderung des Energieinhalts des Systems möglichen Gitterschwingungen. Diese Gitterschwingungen werden als Nullfrequenz-Moden (zero frequency modes) bezeichnet. Die Verformbarkeit oder Starrheit des Netzwerkes ist dabei eng verknüpft mit makroskopisch meßbaren Größen, wie z.B. dem Elastizitätsmodul [Ro91b]. Der Übergang zwischen einem elastischen und einem starren Netzwerk ist dann gegeben, wenn die Anzahl der Nullfrequenz-Moden gerade Null wird. Die Verformbarkeit des Netzwerkes ist über diese Bedingung verknüpft mit der Bindungsumgebung des einzelnen Atoms im Verband des Netzwerkes. Die Bindungsumgebung wird beschrieben durch die Anzahl der Bindungen, aus der die Anzahl der Restriktionen für das jeweilige Atom berechnet werden kann. Ein vollständig abgesättigtes (gespanntes) Netzwerk erhält man, wenn die Anzahl dieser Restriktionen pro Atom gerade gleich der Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade ist.

Durch diese Bedingung ist auch die optimale mittlere Koordinationszahl für eine gegebene Stöchiometrie festgelegt. Die Anzahl der Restriktionen eines n_i -fach koordinierten Atoms ergibt sich zu [Th83, He84]:

$$N_{R,i} = \frac{5n_i}{2} - 3 \quad \text{für } n_i \geq 2 \quad (34)$$

und

$$N_{R,i} = \frac{1}{2} \quad \text{für } n_i = 1 \quad (35)$$

wobei eine Bindung jeweils als eine Restriktion (N_R) für jeweils zwei Atome, die Bindungswinkel mit n_i-3 Restriktionen beitragen [Do80]. Die Anzahl der Nullfrequenz-Moden pro Freiheitsgrad für ein gegebenes Gitter ergibt sich aus der Anzahl der Freiheitsgrade ($3N$ mit N =Anzahl der Atome) minus der Anzahl der Restriktionen wie Bindungswinkel und Bindungslängen unter Vernachlässigung des Wasserstoffs [Ro91b] zu:

$$f = \sum_i x_i \left(2 - \frac{5n_i}{6} \right) = 2 - \frac{5n}{6} \quad \text{für } n_i \geq 2 \quad (36)$$

mit x_i : atomare Konzentration der einzelnen Komponenten und n : mittlere Koordinationszahl. Für $n = 2.4$ erhält man $f = 0$ und damit den Übergang von einem elastischen zu einem starren Netzwerk.

Es ergeben sich also aus diesen Betrachtungen Stabilitätsgrenzen für das vollständig abgesättigte amorphe Netzwerk, die durch die Anteile der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Der Anteil an sp^1 -hybridisierten Kohlenstoffatomen ist im allgemeinen sehr gering [Koi86] und kann deshalb innerhalb dieses Modells vernachlässigt werden. Das Verhältnis von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff ergibt sich unter Berücksichtigung des Wasserstoffs aus

$$\sum_i x_i N_{R,i} = 3 \quad (37)$$

und

$$x_1 + x_3 + x_4 = 1 \quad (38)$$

mit x_1 : atomare Konzentration des Wasserstoffs, x_3 und x_4 : atomare Konzentrationen an sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff [An86], zu

$$\frac{x_4}{x_3} = \frac{8x_1 - 3}{8 - 13x_1}. \quad (39)$$

Für die Herleitung von Glg. (39) wird davon ausgegangen, daß die Verknüpfung der sp^2 -Kohlenstoffatome innerhalb des Netzwerks in allen Raumrichtungen gleich wahrscheinlich ist. Die Ausbildung von Doppelbindungen oder graphitischen Clustern führt jedoch eine Vorzugsrichtung der Bindungsknüpfung ein. Ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom trägt damit weniger zur Starrheit des Netzwerkes bei, als es der Anzahl seiner Bindungen entspricht [Ro91a]. Der Ausbildung von Doppelbindungen zwischen zwei sp^2 -C-Atomen kann Rechnung getragen werden, indem man jeweils zwei sp^2 -C-Atome zu einer vierfach gebundenen Bindungsstelle zusammenfaßt. Für die Anzahl der Restriktionen N_R ergibt sich dann je Kohlenstoffatom $7(0.5 \cdot x_3)$ anstatt $4.5 \cdot x_3$. Glg. (39) geht dann in:

$$\frac{x_4}{x_3} = \frac{6x_1 - 1}{8 - 13x_1}. \quad (40)$$

über.

Trägt man sp^3/sp^2 über dem Wasserstoffgehalt entsprechend der obigen Beziehung auf, so erhält man eine Grenzlinie zwischen einem überspannten und einem unterspannten elastischen Netzwerk. Die Einordnung der C:H-Schichten in dieses Schema kann Auskunft geben über das Maß der Ausbildung graphitischer Cluster, als Relaxationsmechanismus des Netzwerkes [Ph79].

Nicht berücksichtigt werden kann innerhalb des oben beschriebenen Strukturmodells das Vorhandensein von Gruppen, die nicht zur Starrheit des Netzwerkes beitragen, wie z.B. Methylgruppen, deren Kohlenstoffatom nur eine Bindung zum Gitter hat. Die Annahme der

zufälligen Bindungsknüpfung in alle drei Raumrichtungen wird durch die Bildung von graphitischen Clustern verletzt. Die Ausbildung dieser Cluster, auch beschreibbar als Segregation der sp^2 -Phase innerhalb des Netzwerkes, führt zu einer Relaxation des Gitters und damit zu einer Verschiebung der Stabilitätsgrenzen und zu einer Reduktion der Starrheit des Gitters. Trotz der Verletzung einiger Annahmen für die Anwendbarkeit des Konzepts der zufälligen kovalenten Netzwerke wurde eine überraschend gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten gefunden [An86].

Die Existenz von graphitischen Clustern, eingebettet in eine größtenteils von sp^3 -C-Atomen aufgebauten Gerüststruktur, konnte mit resonanter Raman-Spektroskopie [Ra87] und durch die Untersuchung der optischen Bandlücke [Ro87] nachgewiesen werden. Die optische Bandlücke E_G wird nach Tauc [Tau66] durch die Beziehung

$$\sqrt{\alpha E} \propto (E - E_G) \quad (41)$$

mit E : Energie der Photonen und α : Absorptionskoeffizient, bestimmt. Trägt man $\sqrt{\alpha E}$ über E auf erhält man bei Extrapolation des linearen Bereiches als Schnittpunkt mit der Abszisse die optische Bandlücke. Diese ist durch den energetischen Abstand von besetzten und unbesetzten Energieniveaus gegeben.

Bei Kohlenstoffverbindungen, an denen sp^2 -hybridisierte Atome beteiligt sind, wird E_G durch die schwach bindenden π -Niveaus bestimmt, die noch unterhalb der σ -Niveaus der Fermikante am nächsten liegen. In Graphit mit seinem ausgedehnten π -Elektronensystem, reichen die unbesetzten Bänder bis an die Fermi-Kante heran. Als Folge davon verschwindet die Bandlücke und das einfallende Licht wird vollständig absorbiert bzw. reflektiert, was zu der schwarzen Farbe von Graphit führt. Im Diamant, in dem ausschließlich σ -Bindungen vorliegen, beträgt die Bandlücke dagegen 3.3 eV [Ro91a], so daß Diamant im Sichtbaren transparent ist.

Berechnungen der Zustandsdichten für Netzwerke mit einer statistischen Verteilung an sp^2 - und sp^3 -Kohlenstoff ergeben eine nicht verschwindende Zustandsdichte im Bereich der Fermikante [Ro87, Bee84]. Die für C:H-Schichten gemessenen Bandlücken zwischen einem und 2.5 eV [Koi86] können mit diesen Annahmen nicht erklärt werden. Nimmt man zusammengelagerte sp^2 -Atome in einer sp^3 -Matrix an, dann erhält man einen Bandabstand der durch die Anzahl der am π -Verband beteiligten Atome oder Ringe bestimmt wird. Dabei

sind aromatische Strukturen energetisch stark bevorzugt [Ro87]. Es ergibt sich

$$E_G \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (42)$$

mit M : Anzahl der assoziierten, aromatischen Ringe. Die Bandlücke E_G wird damit bestimmt durch die größten vorhandenen graphitischen Cluster mit für a-C:H typischen Größen von 2 bis zu 20 assoziierten Ringen [Ehr91].

Ebenso wie die optische Bandlücke ist auch der Brechungsindex ein Indikator für die Änderung der Struktur. Der Brechungsindex ist eine Funktion der Polarisierbarkeit der Atome und Bindungen im Festkörper und damit empfindlich auf Änderungen der chemischen Bindungen und der Dichte [Koi86]. Der Brechungsindex steigt mit einem zunehmenden sp^2 -Anteil in der Schicht an, die optische Bandlücke nimmt dagegen mit wachsender sp^2 -Konzentration ab [Bu83]. Obwohl der Brechungsindex keine direkte strukturelle Information erschließt, wie sie z.B. die Infrarotabsorption liefert, ist seine relative Änderung innerhalb einer Experimentreihe ein wichtiger Hinweis auf Änderungen der Bindungsverhältnisse. Im Gegensatz dazu sind die mechanischen Eigenschaften im wesentlichen durch eine stark gespannte, zu großen Teilen aus sp^3 -C aufgebaute Gerüststruktur beeinflusst.

An Hand der oben beschriebenen Strukturmodelle wird deutlich, daß der Anteil der einzelnen Kohlenstoffhybride und der Wasserstoffgehalt die Struktur und damit auch die makroskopischen Eigenschaften der C:H-Schichten bestimmen. Die ex-situ Charakterisierung der Schichten sollte möglichst viele dieser strukturbestimmenden Parameter erschließen, um in Verbindung mit der in-situ-Diagnostik Rückschlüsse auf Wachstumsmechanismen zu ermöglichen.

3.2 Modelle zum Wachstum von C:H-Schichten

3.2.1 Die Beschreibung der Aufwachsrate

In den letzten Jahren sind, wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt, zahlreiche Untersuchungen zur Struktur und Stöchiometrie von C:H-Schichten durchgeführt worden, die zur Entwicklung eines allgemein anerkannten Modells zur Beschreibung des Aufbaus dieser Schichten beigetragen haben. Im Gegensatz dazu gibt es zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur wenige Untersuchungen, deren Schwerpunkt auf der Beschreibung des Wachstumsprozesses und den dabei strukturbestimmenden Einflußgrößen liegt. Die besondere Schwierigkeit liegt hierbei in der Komplexität der möglichen physikalischen und chemischen Prozesse in der wachsenden Schicht und an der Plasma-Festkörper-Grenzfläche. Im folgenden soll ein Überblick der möglichen an der Oberfläche und in der wachsenden Schicht ablaufenden, chemischen und physikalischen Prozesse gegeben und ein Modell entwickelt werden, in dessen Rahmen die anschließend dargestellten experimentellen Ergebnisse diskutiert werden.

Die Kenntnis der Ionenenergieverteilung und der integralen Ionenflüsse in Verbindung mit der Schichtabscheidung ermöglichen Rückschlüsse auf bestimmte mechanistische Aspekte des Schichtwachstums. Unbestimmt sind dagegen sowohl die Massenverteilung der Ionen und Radikale, als auch die Radikalenflüsse, deren Kenntnis zu einem weitergehenden Verständnis des Depositionsprozesses notwendig wäre. Aufgrund dessen beschränkt sich das hier vorgeschlagene Modell weitgehend auf die ioneninduzierten Prozesse. Die in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Überlegungen zu den möglichen Gasphasenreaktionen können nur insoweit eingehen, als sie die Teilchenflüsse zur Oberfläche bestimmen. Dies ist für das betrachtete System eine zulässige Näherung, da die wesentlichen strukturellen Eigenschaften der C:H-Schichten durch eben diese ioneninduzierten Vorgänge bestimmt sind [Wi87, Koi86, Ca86, Li90]. Außerdem muß sich dieses Modell auf die Beschreibung der oberflächennahen Prozesse beschränken. Nicht einbezogen werden außerdem elektroneninduzierte Prozesse und mögliche Reaktionen von metastabilen oder angeregten Molekülen an der Oberfläche. Die Bedeutung dieser Prozesse ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt experimentell nicht geklärt und kann deshalb auch im Rahmen der hier vorgestellten Experimente nicht diskutiert werden.

Wir nehmen an, daß das Wachstum einer Schicht, entsprechend dem Modell von Kersten et al. [Ker90] und Deutsch et al. [De88], über die Adsorption von Teilchen, die aus dem

Plasma auf die Oberfläche des Substrats bzw. der wachsenden Schicht treffen, abläuft. Darauf folgt entweder die Desorption oder die Bindungsknüpfung zwischen Adsorbat und Oberfläche und damit der Einbau in die Schicht. Die auf die Oberfläche auftreffenden Ionen werden in ihre atomaren Bestandteile zerlegt, sofern die Ionenenergie die Bindungsenergie innerhalb des Moleküls überschreitet. Die kinetische Energie wird entsprechend dem Massenverhältnis auf die Bruchstücke aufgeteilt. Die H und C-Atome können dann in den Festkörper eindringen, wobei ihre Reichweite und Implantationstiefe wiederum durch die Energie und Masse bestimmt ist [Eck91].

Die wachsende Schicht kann im wesentlichen in drei Bereiche aufgeteilt werden:

1. Die Oberfläche des Festkörpers ist mit einem Bedeckungsgrad Θ von aus dem Plasma auf die Oberfläche auftreffenden und dann physisorbierten Radikalen und Neutralen bedeckt. Diese Moleküle bleiben mit einer Aufenthaltszeit τ an der Oberfläche und werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den aufwachsenden Festkörper eingebaut [De88, Ker90, Ca86].
2. Darauf folgt im Festkörper die etwa 0.1–2 nm dicke Wachstumsschicht, deren Tiefe durch die Reichweite der energetischen Ionen begrenzt wird [Li90]. Hier finden die wesentlichen strukturbestimmenden, ioneninduzierten Prozesse statt, wie z.B. die Verlagerung von Gitteratomen [Mo91b, Li90]. In dieser Schicht werden sowohl die Struktur als auch die Stöchiometrie des Festkörpervolumens bestimmt.
3. Der dritte Bereich, in dem keine durch aus dem Plasma austretenden Teilchen induzierten Veränderungen mehr auftreten können, entspricht dem Volumen des Festkörpers. Seine Dicke nimmt während des Wachstumsprozesses ständig zu, im Gegensatz zu der der anderen Schichten. Strukturelle Veränderungen in diesem Bereich sind nur noch z.B. durch thermische Nachbehandlung, aber nicht mehr durch plasmainduzierte Prozesse möglich [Koi86, Na84].

Die an der Oberfläche gebildete Adsorbatschicht bildet zusammen mit der Wachstumsschicht eine Matrix für die möglichen ioneninduzierten Prozesse. Unterhalb einer Ionenenergie von etwa 20 eV ist wegen der geringen Eindringtiefe der Ionen [Li90] die Aufteilung in Adsorbat- und Wachstumsschicht nicht mehr sinnvoll. Der Wachstumsprozeß kann in diesem Fall mit einer Kondensation von Molekülen auf einer aktivierten Oberfläche verglichen werden. Eine schematische Darstellung der Prozesse an der Oberfläche und in der Wachstumsschicht ist in

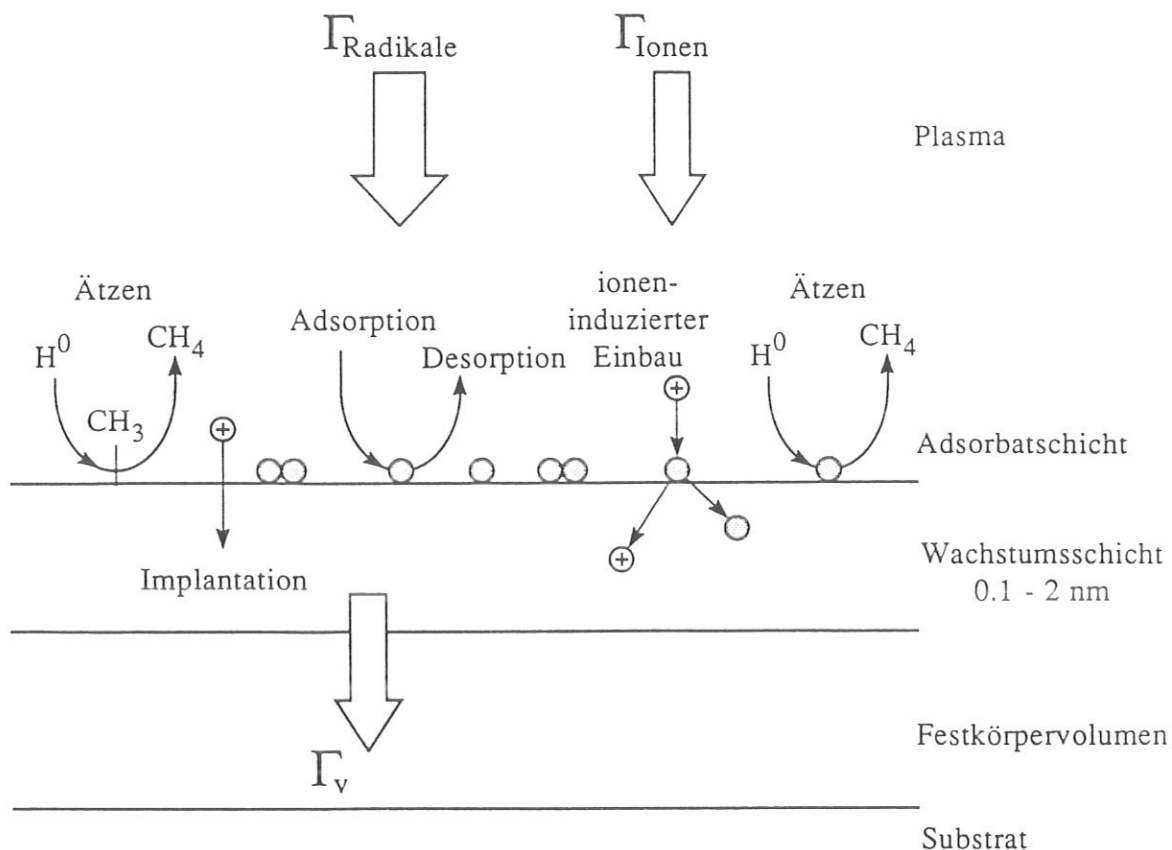


Abb. 21: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse an der Oberfläche und in der Wachstumsschicht während des Schichtwachstums. Es sind diejenigen Prozesse dargestellt, die in die Bilanzgleichung zur Beschreibung der Aufwachsrate eingehen. Es sind: Γ_v : Aufwachsrate, Γ_i : Ionenfluß und Γ_R : Radikalenfluß aus dem Plasma.

Abb. 21 gegeben. Die einzelnen Prozesse werden in den folgenden Abschnitten ausführlich dargestellt.

3.2.1.1 Die Adsorbatschicht Die Adsorbatschicht wird gebildet durch die Physisorption von aus dem Plasma austretenden, neutralen Radikalen und Neutralgasmolekülen. Diese Moleküle treffen, im Gegensatz zu den energetischen Ionen, mit einer in der Gastemperatur entsprechenden Energie auf die Oberfläche. Aufgrund der geringen kinetischen Energie bleibt ihre Struktur in den meisten Fällen beim Aufprall erhalten. Die energetischen Ionen werden dagegen nicht an der Oberfläche deponiert, können aber durch induzierte Bindungsbrüche in den Adsorbatmolekülen und durch eine Erhöhung ihrer Mobilität einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionen an der Oberfläche haben.

Die Oberfläche einer C:H-Schicht besteht aus abgesättigten und einem Anteil an offenen

Bindungen, der von der Anzahl der induzierten Bindungsbrüche durch Ionenbeschuß und der Konzentration an Bindungspartnern, insbesondere Radikale aus dem Plasma, bestimmt wird. Bei der direkten Chemisorption, d.h. der sofortigen Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Festkörper, konkurrieren die beiden dominierenden Radikale H^0 und CH_3 um die freien Bindungsplätze. Nimmt man für CH_3 eine tetraedrische Konfiguration an und schließt eine Umordnung der Bindungsverhältnisse bei Annäherung an die Oberfläche aus, dann kann aus geometrischen Gründen nur ein Viertel der sich einer Bindungsstelle nähernden Radikale direkt chemisorbiert werden. Der atomare Wasserstoff ist deshalb in den meisten Fällen der bevorzugte Bindungspartner, trägt jedoch nicht zu einem Wachstum der Schicht bei. Die Ergebnisse von Kersten et al. [Ker90] und von Keudell [Ke92] unterstützen die Annahme, daß das Schichtwachstum über die Physisorption von Radikalen an der Oberfläche abläuft und nicht die Chemisorption die Aufwachsrate bestimmt.

Die Physisorption ist bestimmt durch die van der Waals-Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche. Damit ist für Moleküle, die ein Dipolmoment besitzen oder leicht polarisierbar sind, eine wesentlich stärkere Wechselwirkung und größere Desorptionsenergie zu erwarten [At86]. Dies führt zu einer bevorzugten Physisorption von Radikalen, insbesondere CH_3 , gegenüber Kohlenwasserstoffmolekülen ohne ungepaartes Elektron, wie z.B. Methan. Aufgrund der Tatsache, daß das häufigste Radikal in Methanplasmen CH_3 ist, wird im folgenden für die Betrachtung der Kohlenstoffbilanz von einer ausschließlich aus CH_3 -Radikalen bestehenden physisorbierten Schicht ausgegangen. Die Ergebnisse von Vandentop [Van90] bestätigen, daß im wesentlichen das Methylradikal zum Schichtwachstum beiträgt. Eine ausschließlich aus Methylradikalen bestehende Adsorbatschicht stellt sicherlich eine starke Vereinfachung der tatsächlich bestehenden Verhältnisse dar, ist aber im Rahmen der wenigen gesicherten Kenntnisse eine zulässige Arbeitshypothese.

Der Haftkoeffizient S , das Verhältnis von Adsorptions- zu Flächenstoßrate bzw. Radikalenfluß beschreibt, den Absolutfluß einer Teilchensorte zur Oberfläche. Er ist bestimmt durch die Möglichkeit der Energiedissipation des ankommenden Teilchens auf der Oberfläche, die in den meisten Fällen über die Anregung von Phononen verläuft, und die Konzentration an geeigneten Adsorptionsplätzen an der Oberfläche. Die Haftkoeffizienten sind insbesondere für Radikale auf nicht-metallischen Oberflächen nur in wenigen Fällen bekannt. Die in der Literatur gemachten Annahmen unterscheiden sich dabei oft um mehrere Größenordnungen. Während Tachibana [Ta84] für das Methylradikal einen Haftkoeffizienten von 0.03 angibt,

erhält Vandentop [Van90] einen Haftkoeffizienten von weniger als 10^{-3} . Diese Experimente und Rechnungen wurden jedoch für metallische Oberflächen durchgeführt, der tatsächliche Haftkoeffizient an der Oberfläche einer C:H-Schicht kann erheblich davon abweichen. Tachibana [Ta84] hat außerdem anhand von Modellrechnungen zur Zusammensetzung von Methanplasmen gezeigt, daß der Haftkoeffizient und damit die Frage, inwieweit eine Oberfläche eine Senke für ein bestimmtes Radikal darstellt, auch einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Gasphase hat.

Die Aufenthaltszeit eines Moleküls an der Oberfläche τ ist spezifisch für das jeweilige Molekül und wird bestimmt durch die Oberflächentemperatur T und die Desorptionsenergie E_{des} , die Aktivierungsbarriere der Reaktion, bestimmt. Es gilt:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{des}}{RT}} \quad (43)$$

wobei τ_0 : Aufenthaltszeit eines Teilchens auf der Oberfläche beim Fehlen einer attraktiven Wechselwirkung. τ_0 entspricht der Dauer einer molekularen Schwingung mit etwa 10^{-12} s [At86]. Die Desorptionsenergie für die Physisorption eines CH_4 -Moleküls auf einer metallischen Oberfläche beträgt 21 kJ mol^{-1} [At86] und es ergibt sich daraus ein τ von $5 \cdot 10^{-9}$ s für $T=300 \text{ K}$. Für das leicht polarisierbare H_2 -Molekül erhält man mit $E_{des}=84 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine wesentlich größere Aufenthaltszeit von 430 s für $T=300 \text{ K}$. Aus Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate für C:H-Schichten aus einem Benzolplasma erhalten Deutsch et al. [De88] eine Desorptionsenergie von 119 kJ mol^{-1} . Für die Abscheidung aus CH_4 -Plasmen geben Kersten et al. [Ker90] und von Keudell [Ke92] mit 56 kJ mol^{-1} und 67 kJ mol^{-1} vergleichbare Desorptionsenergien an. Beide gehen in ihren Modellen von einer aus CH_3 -Radikalen bestehenden Adsorbatschicht aus.

Man erwartet entsprechend Glg. (43) aufgrund der Abnahme der Aufenthaltszeit τ mit der Temperatur einen ebenfalls mit T abnehmenden Bedeckungsgrad Θ_{CH_3} der Oberfläche. Wird die Aufwachsrate durch den Einbau von Atomen der Adsorbatschicht in den Festkörper bestimmt, dann muß die Aufwachsrate ebenfalls mit der Temperatur abnehmen. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Kersten et al. [Ker90] und von Keudell [Ke92]. Neben der thermischen Desorption kann die Desorption des CH_3 -Radikals auch über die chemische Reaktion mit H^0 zu CH_4 erfolgen.

Ein physisorbiertes Molekül kann nach einem durch Ionenbeschuß induzierten Bindungsbruch chemisch an die Oberfläche gebunden und damit in den wachsenden Festkörper integriert werden. Dieser Prozeß wird im folgenden als ioneninduzierte Chemisorption bezeichnet.

Durch den energetischen Ionenbeschuß werden Bindungen im physisorbierten Molekül und an der Oberfläche gebrochen und damit eine Bindungsknüpfung des Moleküls zum Festkörper ermöglicht. Die Wahrscheinlichkeit für den ioneninduzierten Einbau eines physisorbierten Moleküls hängt vom Bedeckungsgrad der Oberfläche, vom Ionenfluß, und von der Anzahl der induzierten Bindungsbrüche im Molekül und an der Oberfläche und damit von der Energie der Ionen ab. Das so chemisch gebundene Molekül ist dann nicht mehr Teil der Adsorbat-, sondern der Wachstumsschicht. Außerdem wird durch Ionenbeschuß sowohl die Anzahl der freien Bindungen an der Oberfläche, als auch die Mobilität der Adsorbatmoleküle erhöht, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer direkten Bindungsknüpfung steigt. Diese durch Ionenbeschuß geförderte Ausbildung von chemischen Bindungen wird im Wirkungsquerschnitt σ_s zusammengefaßt.

Alle diese Prozesse und Reaktionen können in einer Ratengleichung zusammengefaßt werden. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle ν_{ads} pro Flächeneinheit ist:

$$\nu_{ads} = \nu_0 \cdot \Theta_{CH_3} \quad (44)$$

mit ν_0 : die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze und Θ_{CH_3} : Bedeckungsgrad der Oberfläche mit CH_3 -Radikalen.

Daraus erhält man für die Änderung der Flächendichte an CH_3 -Radikalen:

$$\frac{d\nu_{ads}}{dt} = \nu_0 \frac{d\Theta_{CH_3}}{dt} = -\frac{\nu_0 \Theta_{CH_3}}{\tau} + S\Gamma_{CH_3} (1 - \Theta_{CH_3}) - \sigma_s \nu_0 \Gamma_i \Theta_{CH_3} - \sigma_\alpha \Gamma_{H^0} \Theta_{CH_3} \quad (45)$$

mit Γ_x : den Flüssen der verschiedenen Radikale (CH_3 , H^0) oder Ionen (i) zur Oberfläche, σ_s : Wirkungsquerschnitt des ioneninduzierten Einbaus und σ_α : Wirkungsquerschnitt der Reaktion mit H^0 zu Methan und anschließender Desorption (Ätzen aus der Adsorbatschicht).

Während des Schichtwachstums stellt sich ein stationärer Zustand ein. Die Verluste durch Desorption in Richtung Gasphase und durch ioneninduzierte Chemisorption an die Wachstumsschicht werden durch Physisorption von aus der Gasphase auftreffenden Molekülen ausgeglichen.

3.2.1.2 Die Wachstumsschicht Dieser Bereich wird bestimmt durch die Wechselwirkung der Ionen mit den oberen Lagen des Festkörpers. Die Wechselwirkung der energetischen Ionen mit dem Festkörper unterscheidet sich grundlegend von derjenigen der annähernd thermischen Radikale. Der mögliche kinetische Energieübertrag von den Ionen an die Atome des Festkörpers kann, in Abhängigkeit von der Energie des Projektilions, zur Verlagerung von

Gitteratomen und damit zur Ausbildung von Fehlstellen und zur strukturellen Umordnung führen [Eck91, Li90, Mo91a, Mo91c].

Unabhängig von den strukturellen Einflüssen des Ionenbeschusses kann auch für die Wachstumsschicht eine Teilchenbilanz für den Kohlenstoff aufgestellt werden. Die Deposition von Kohlenstoffatomen und damit die Ausbildung einer chemischen Bindung zum Festkörper verläuft, ausgehend von der Adsorbatschicht, über den Ioneninduzierten Einbau mit dem Wirkungsquerschnitt σ_s . Man kann außerdem davon ausgehen, daß alle auftreffenden Ionen in der Wachstumsschicht implantiert werden. Bereits chemisch gebundene Kohlenstoffatome können über die Ätzreaktion mit dem Wirkungsquerschnitt σ_β nach:



wobei der Rest R für den Festkörper steht, wieder in die Gasphase überführt werden.

Es ergibt sich für die Flächendichte an Kohlenstoffatomen in der Wachstumsschicht:

$$\frac{d[C]}{dt} = \sigma_s \nu_0 \Gamma_i \Theta_{CH_3} - \sigma_\beta \nu_0 \Gamma_{H^0} (1 - \Theta_{CH_3}) + \Gamma_i - \Gamma_V \quad (47)$$

mit: Γ_V : Aufwachsrate, Γ_i : Ionenfluß, Γ_{H^0} : Fluß an atomarem Wasserstoff, ν_0 : Anzahl der Adsorptionsplätze und Θ_{CH_3} : Bedeckungsgrad der Oberfläche.

Im stationären Zustand ändert sich die durch die Ionenenergie bestimmte Dicke der Wachstumsschicht nicht mehr, nur das Volumen des Festkörpers nimmt zu. Dieser Massengewinn wird über Γ_V ausgedrückt und beschreibt das Wachstum der Schicht. Ein negatives Γ_V entspricht einer Abtragung der Schicht, ein positives dem Wachstum. Löst man Glg. (45) nach Θ_{CH_3} auf, dann ergibt sich im stationären Zustand nach Einsetzen in Glg. (47) für die Aufwachsrate Γ_V :

$$\Gamma_V = \sigma_s \nu_0 \Gamma_i \left(\frac{S \Gamma_{CH_3}}{A} \right) - \sigma_\beta \nu_0 \Gamma_{H^0} \left(\frac{A - S \Gamma_{CH_3}}{A} \right) + \Gamma_i \quad (48)$$

mit

$$A = \sigma_s \nu_0 \Gamma_i + S \Gamma_{CH_3} + \frac{\nu_0}{\tau} + \sigma_\alpha \nu_0 \Gamma_{H^0}. \quad (49)$$

Diese Bilanzgleichung kann wegen der großen Zahl an unbekanntenen Variablen noch nicht zu einer quantitativen Beschreibung des Schichtwachstums benutzt werden. Insbesondere sind dies die Reaktionsquerschnitte, ihre Energieabhängigkeit und die Radikalenflüsse. Die Bilanzgleichung soll den Zusammenhang zwischen den wichtigsten Reaktionen darstellen und wird im Sinne einer qualitativen Beschreibung der Änderung der Wachstumsrate mit den Abscheidungsbedingungen verwendet.

3.2.2 Struktur und Stöchiometrie

Die Struktur und Stöchiometrie der C:H-Schicht wird im wesentlichen bestimmt durch die ioneninduzierten Prozesse in der Wachstumsschicht. In dem Energiebereich zwischen 10 und 250 eV beträgt die Eindringtiefe der Ionen, und damit die Dicke der Wachstumsschicht, zwischen 0.1 und 2 nm [Li90]. Das Ion wird auf dieser Strecke durch nukleare und elektronische Wechselwirkung mit den Festkörperatomen abgebremst [Eck91]. Dabei wird die kinetische Energie auf die Gitteratome übertragen. Es können sich Stoßkaskaden entwickeln, in deren Verlauf es zur Verlagerung von Gitteratomen, Anregung von Phononen und der Zerstäubung von Oberflächenatomen kommen kann. Das eingestrahelte Ion wird im Festkörper implantiert oder kann nach einem oder mehreren Stößen mit Festkörperatomen reflektiert werden [Eck85]. Die Ausbeute der Verlagerungs-, Zerstäubungs- oder Reflexionsprozesse ist definiert als

$$Y_{d,s,r} = \frac{\text{Anzahl der} \begin{bmatrix} \text{verlagerten} \\ \text{zerstäubten} \\ \text{reflektierten} \end{bmatrix} \text{Atome}}{\text{Anzahl der Projektile}}. \quad (50)$$

Zur Beschreibung dieser Ion-Festkörper Wechselwirkung sind mehrere Monte-Carlo-Simulationsprogramme, wie z.B. TRIM, entwickelt worden, die vor kurzem auch auf die Beschreibung der ioneninduzierten Deposition von C:H- und B:N-Schichten angewandt wurden [Li90, Mo91a, Mo91b]. Eine ausführliche Beschreibung solcher Programme findet sich in [Eck91] und ihrer Anwendung auf die C:H-Schichtdeposition und strukturelle Umordnung in [Mo91c].

TRIM basiert auf der Zweierstoßnäherung (BCA= binary collision approximation), bei der die Wechselwirkung des Projektilions mit den Atomen des Festkörpers durch eine Folge von einzelnen Zweierstößen beschrieben wird. Der maximale Energieübertrag ΔE des Projektils auf das Festkörperatom ist dabei gegeben durch :

$$\Delta E = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (51)$$

wobei m_1 und m_2 die Massen der beiden Stoßpartner sind. Die Zweierstoßnäherung wird für Ionenenergien unterhalb von 10 eV fragwürdig [Eck91].

TRIM ist ein statischer Code, und hat Verwendung gefunden bei der Berechnung der Verlagerungs-, Zerstäubungs- und Reflexionsausbeuten der einzelnen Komponenten des C:H-Systems für unterschiedliche Projektilionen. Die mit TRIM berechneten jeweiligen Ausbeu-

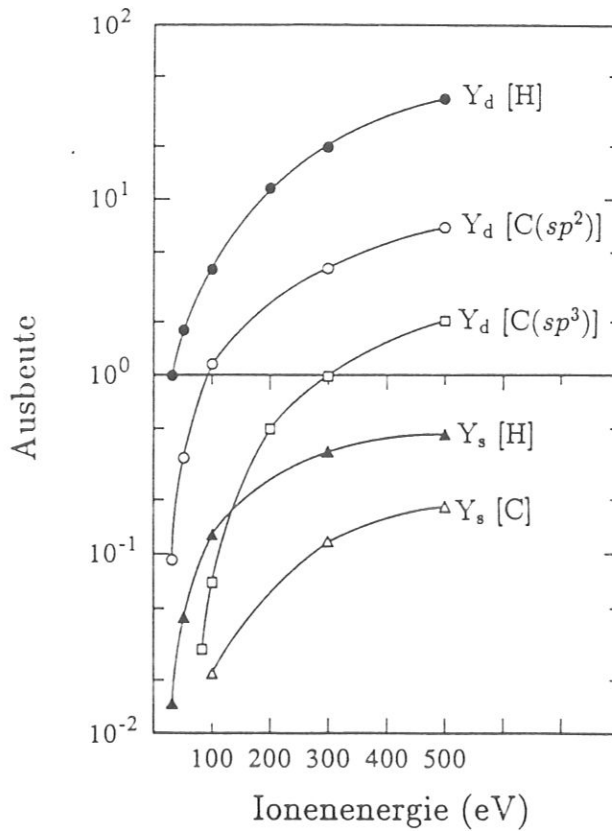


Abb. 22: Zerstäubungs- und Verlagerungsausbeuten für Kohlenstoff und Wasserstoff bei Bestrahlung von $CH_{0.4}$ mit CH_3^+ als Projektilion. Für diese Rechnung wurden folgende Energien verwendet: Verlagerungsenergien: $C(sp^3)=80$ eV, $C(sp^2)=25$ eV, $H=2.7$ eV und Oberflächenbindungsenergien: $C=4$ eV und $H=2.7$ eV

ten mit CH_3^+ als Projektilion und einem Target mit einer für a-C:H-Schichten typischen Zusammensetzung von $CH_{0.4}$ sind in Abb. 22 [Mo91c] dargestellt. Die für den Kohlenstoff angenommenen Verlagerungsenergien entsprechen denen der reinen Phasen: Diamant mit 80 eV [Bur80] und Graphit mit 25 eV [Kel81]. Beim Auftreffen auf die Oberfläche wird das CH_3^+ -Ion in seine atomaren Komponenten zerlegt und die Gesamtenergie entsprechend dem Massenverhältnis aufgeteilt.

Es geht aus diesen Rechnungen hervor, daß sowohl die Reflexionsausbeute für Protonen, als auch die Zerstäubungsausbeuten für CH_m^+ und H^+ kleiner als eins sind. Dieses Ergebnis wird unterstützt durch Experimente zur Zerstäubung von Graphit mit C^+ als Projektilion [And81]. Die Abtragung der Schicht durch Zerstäubung der Oberflächenatome spielt also aufgrund der geringen Ausbeute keine entscheidende Rolle für das Schichtwachstum. Von viel größerer Bedeutung ist die Verlagerung von Gitteratomen und die dadurch bedingte Schädigung, ausgedrückt in Anzahl der verlagerten Atome pro Projektil. Als verlagertes Atom bezeichnet man ein Atom, das aus seiner Bindungsumgebung so weit entfernt wurde,

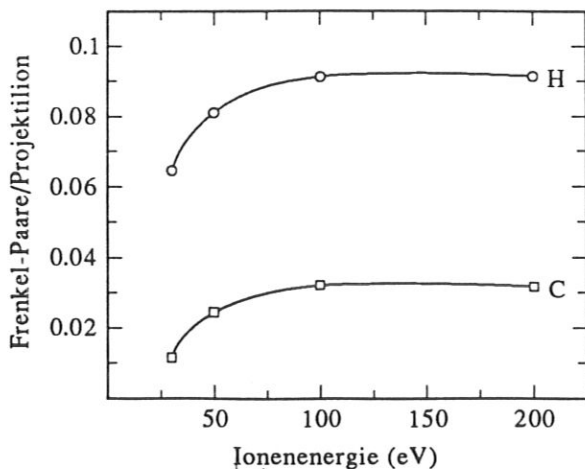


Abb. 23: Anzahl der oberflächennahen Frenkel-Defekte erzeugt durch CH_3^+ Ionen unterschiedlicher Energie beim Auftreffen auf eine Schicht der Zusammensetzung $\text{CH}_{0.4}$

daß die alten Bindungen nicht mehr geknüpft werden können. Dies entspricht der Erzeugung eines Frenkel-Defekts. Die zu diesem Vorgang notwendige Energie ist spezifisch für die Masse des Atoms und seinen Bindungszustand.

Entsprechend den Verlagerungsausbeuten, d.h. den Frenkel-Defekten im Volumen, kann mit TRIM auch die Anzahl der Frenkel-Defekte an der Oberfläche als Funktion der Projektilenergie berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnung wiederum für das Projektil CH_3^+ und das Target $\text{CH}_{0.4}$ ist in Abb. 23 [Mo92] dargestellt.

Da sich mit zunehmender Ionenenergie sowohl die Implantationstiefe des Projektils als auch der Bereich der maximalen Schädigung zu größeren Entfernungen von der Oberfläche hin verschiebt, nimmt die Anzahl der oberflächennahen Frenkeldefekte d.h. der Frenkel-Defekte in der obersten Monolage der Schicht, nicht im gleichen Maße zu wie die Verlagerungsausbeuten im Volumen.

Zur Beschreibung der ioneninduzierten, strukturellen Veränderungen in den C:H-Schichten sind in den letzten Jahren insbesondere die Modelle der präferentiellen Zerstäubung und Verlagerung in den Vordergrund getreten [Li90, Mo91b, Koi86]. Dabei wird angenommen, daß bei der Wechselwirkung des Ions mit dem Festkörper bevorzugt die sp^2 -Komponente zerstäubt oder verlagert wird und durch diesen Mechanismus das sp^3/sp^2 -Verhältnis festgelegt wird.

Die mit TRIM berechneten Ausbeuten für die unterschiedlichen ioneninduzierten Prozesse bilden den Ausgangspunkt für ein von Möller [Mo91a, Mo91b] entwickeltes analytisches Modell. Innerhalb dieses Modells werden Bilanzgleichungen, vergleichbar denen für die Beschreibung der Aufwachsrate, benutzt, um die strukturellen Änderungen in der Schicht zu beschreiben. Auf die Grundlagen dieses rein kinetischen Modells und die Annahmen, die

vor allem in Ermangelung experimenteller Daten gemacht werden müssen, wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. Aufgrund dieser fehlenden Informationen ist zur Zeit eine quantitative Beschreibung des Schichtwachstums noch nicht zu erwarten. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit soll auch Aufschluß darüber geben, inwieweit mit diesem Modell die Abhängigkeit der Schichtstruktur von der Ionenenergie beschreibbar ist.

3.2.2.1 Die Beschreibung des Wasserstoffgehalts Der Wasserstoff wird ioneninduziert entweder durch direkten Stoß oder über die elektronische Wechselwirkung mit schnellen Atomen der Kollisionskaskade, freigesetzt und diffundiert nach Rekombination molekular [Koi89] zur Oberfläche oder wird erneut gebunden (Retrapping).

Oberhalb der Grenzenergie für die Verlagerung (2.7 eV) erwartet man, daß die Wasserstoffkonzentration in der Schicht entsprechend der allmählichen Zunahme der Verlagerungsausbeute und damit auch der Frenkeldefekte im Volumen langsam abnimmt. Es wird bei den bisher durchgeführten Rechnungen angenommen, daß die molekulare Diffusion der dominante Prozeß ist und die erneute Bindung des Wasserstoffatoms im Bereich der kleinen Reichweite der Ionen vernachlässigbar ist. Es ergibt sich, daß die Reemission aufgrund der Verlagerung von Atomen um mehrere Größenordnungen den Wasserstoffverlust durch Zerstäubung überschreitet. Berücksichtigt man sowohl die nukleare als auch die elektronische Wechselwirkung der Projektile, dann ergibt sich in diesem rein kinetischen Modell eine Abnahme des Wasserstoffgehalts mit zunehmender Projektilenergie [Mo91a].

3.2.2.2 Die Beschreibung des sp^3/sp^2 -Verhältnisses Vergleichbar der Beschreibung des Wasserstoffverlustes wurde das kinetische Modell auch auf die Beschreibung der Abhängigkeit des sp^3/sp^2 Verhältnisses von der Ionenenergie angewandt [Mo91b]. Insgesamt nimmt die Verlagerungsausbeute für Kohlenstoffatome im betrachteten Energiebereich stark zu (Abb. 22) und damit auch die Zahl der Frenkel-Paare bzw. der Fehlstellen im Gitter.

Entsprechend den unterschiedlichen Schwellenenergien erwartet man eine bevorzugte Verlagerung (preferential displacement) der graphitisch gebundenen Kohlenstoffatome. Im C:H-Verband sind die Verlagerungsenergien wahrscheinlich reduziert wegen der nicht ausschließlichen C-C-Bindungen und den Störungen von Bindungslängen und -winkeln, die einen Bindungsbruch erleichtern. Trotzdem sind wegen der unterschiedlichen Verknüpfung im Gitter bei den beiden Kohlenstoffhybriden, auch unterschiedliche Verlagerungsenergien und damit

eine starke Abhängigkeit der Struktur, von der Projektilenergie zu erwarten. Die tatsächlichen Verlagerungsenergien sind wahrscheinlich eher durch ein für die Struktur charakteristisches Spektrum wiedergegeben, mit einer oberen Grenzenergie von 80 eV. Zu diesem Aspekt gibt es bis jetzt weder experimentelle noch theoretische Untersuchungen.

Anders als beim Wasserstoff müssen für den Kohlenstoff Annahmen gemacht werden über den Hybridisierungszustand des Projektils nach der Abbremsung und der verlagerten Atome in der neuen Bindungsumgebung. Nimmt man für die erneute Bindungsknüpfung des freien Atoms gleiche Wahrscheinlichkeit der Bildung eines sp^3 - oder sp^2 -Hybrids an, dann ergeben sich, nach dem obigen Modell, sp^3/sp^2 -Verhältnisse zwischen 1 und 3 [Mo91b] und man erhält eine Reduktion der graphitischen Komponente in der Schicht mit zunehmender Ionenenergie.

Eine präferentielle Zerstäubung der sp^2 -Komponente ist zu erwarten, wenn man davon ausgeht, daß sich die Oberflächenbindungsenergien der Kohlenstoffhybride unterscheiden [And81]. Dies konnte bis jetzt jedoch experimentell nicht eindeutig bestätigt werden. Eine präferentielle Zerstäubung der sp^2 -Komponente ließe ebenfalls eine Anreicherung an diamantartig gebundenem Kohlenstoff mit zunehmender Energie erwarten [Koi86].

3.3 Charakterisierung der Schichten

Aus den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Modellen zu Struktur und Schichtwachstum der C:H-Schichten geht hervor, daß der Wasserstoffgehalt und die Anteile an unterschiedlich hybridisierten Kohlenstoffatomen wichtige strukturbestimmende Parameter sind. Die Charakterisierung der hergestellten Schichten in Bezug auf eben diese Parameter ist deshalb von Bedeutung und wird in diesem Kapitel beschrieben. Außerdem wird auf die Bestimmung anderer Schichteigenschaften wie Brechungsindex und Dichte ebenso wie die Ermittlung der Schichtdicke und Aufwachsrate eingegangen.

3.3.1 Anteil der verschiedenen Kohlenstoffhybride

Der für die mikroskopische Struktur wichtigste Parameter, der Anteil der unterschiedlich hybridisierten Kohlenstoffatome, ist gleichzeitig auch der am schwierigsten zugängliche. Zu den verschiedenen angewandten, spektroskopischen Methoden zählen NMR (nuclear magnetic resonance), XANES (x-ray absorption near edge structure), sowie Auger- und Infrarotspektroskopie. Die direkteste Methode ist dabei die kernmagnetische Resonanz (NMR), bei der sowohl die Konzentrationen an sp^2 - und sp^3 - hybridisierten Kohlenstoffatomen, als auch deren Bindungszustand bestimmt werden kann [Tam91]. Die Energielage der Resonanzlinie im Spektrum ist charakteristisch für die chemische Umgebung, und die Peakfläche ist direkt proportional zur Konzentration der einzelnen Hybride. Allerdings ist der experimentelle Aufwand erheblich und die erforderliche Probenmenge relativ groß. Für XANES, die Untersuchung der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante [Fi83], die durch Interferenz der Photoelektronen mit der von den Nachbaratomen reflektierten Teilwellen verursacht wird, ist das Experiment und zusätzlich die Analyse der Spektren ebenfalls sehr aufwendig. Im Gegensatz dazu ist die Augerspektroskopie allgemein verfügbar [Wa81]. Sie ist jedoch nur empfindlich auf die obersten 3 bis 5 Monolagen einer Schicht. Außerdem ist die Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffhybride schwierig. Die Oberflächenempfindlichkeit macht eine Vorreinigung der Oberfläche durch Zerstäuben mit Ar-Ionen notwendig, die zu strukturellen Veränderungen der Schichten führt. Einen Kompromiß stellt die Infrarotspektroskopie dar [Di83, Na84, Ca89]. Sie ist experimentell einfach und ohne spezielle Probenvorbereitung durchführbar, hat aber den Nachteil, daß nur Kohlenstoffatome, die mindestens ein Proton

tragen, eindeutig zuzuordnen sind. Trotzdem ist sie eine der am häufigsten benutzten Methoden zur Bestimmung des sp^2 - bzw. sp^3 -Anteils und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Bei der Infrarotspektroskopie werden die im Wellenlängenbereich zwischen 0.8 und 1000 μm (12500 und 10 cm^{-1}) auftretenden Absorptionsbanden aufgrund der Anregung von Molekül- und Gitterschwingungen beobachtet. Die Energielage der Bande ist dabei charakteristisch für die Bindung eines Atoms zu seinem nächsten Nachbarn. Für ein lineares Molekül mit N Atomen erhält man $3N - 5$, für ein nichtlineares Molekül $3N - 6$ voneinander linear unabhängige Schwingungsmoden, deren Frequenz ω über

$$\omega = \frac{k^{\frac{1}{2}}}{\mu} \quad (52)$$

durch die Kraftkonstante k und die reduzierte Masse μ bestimmt wird. Eine notwendige Bedingung und damit Auswahlregel für die IR-Aktivität einer Schwingung ist die Änderung des Dipolmoments beim Strahlungsübergang, wobei im Grundzustand kein permanentes Dipolmoment vorhanden sein muß. Die Intensität einer IR-Bande ist proportional dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmomentes der beiden beteiligten Zustände. Die große Zahl der Schwingungsmoden für komplexe Moleküle und die zahlreichen Gerüstschwingungen des Kohlenstoffgerüsts macht eine eindeutige Zuordnung der C-C-Schwingungsbanden im Bereich von 1700 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} unmöglich. Im Gegensatz dazu können die C-H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} in der Regel separiert und damit eindeutig zugeordnet werden, wie in Abb. 24 dargestellt. Starke Verzerrungen der Bindungswinkel und -längen, wie sie bei C:H-Schichten auftreten können, führen zu einer Verbreiterung der Banden und können diese Zuordnung erschweren. Zur Bestimmung des $sp^3(\text{CH}_x)/sp^2(\text{CH}_x)$ -Verhältnisses werden mit Hilfe eines Fitprogramms Gaußfunktionen an die einzelnen Banden angepaßt [Di83, Koi86]. Ein relatives Maß für dieses Verhältnis ergibt sich dann aus dem Quotient der Flächen A der jeweiligen Banden mit

$$\frac{sp^3(\text{CH}_x)}{sp^2(\text{CH}_x)} = \frac{A(2920\text{cm}^{-1}) + A(2970\text{cm}^{-1})}{A(3000\text{cm}^{-1}) + A(3045\text{cm}^{-1})} \quad (53)$$

Es wurden für $sp^3(\text{CH}_x)$ die Flächen unter den asymmetrischen Schwingungen zugeordneten Banden und der CH_1 -Streckschwingung verwendet [Ca89, Na84, Di83].

Aus Untersuchungen mit NMR geht hervor, daß mit etwa 20% ein relativ hoher Prozentsatz an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zu graphitischen Clustern assoziiert ist, die nur am Rand Bindungen zu Wasserstoffatomen haben [Tam91, Gr87]. Diese Kohlenstoffatome

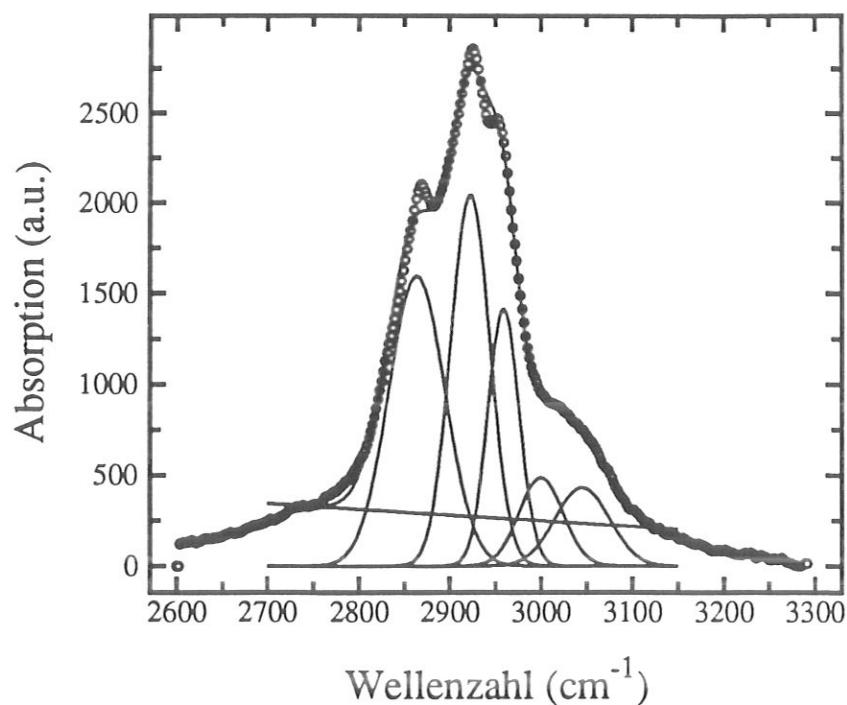


Abb. 24: Infrarotspektrum einer C:H-Schicht mit einem sp^3/sp^2 -Verhältnis von 7/3. Es ist der Bereich der C-H-Schwingungsbanden um 3000 cm^{-1} dargestellt, einschließlich der an die Banden angepaßten Gaußkurven. Die einzelnen Banden sind folgenden Schwingungen zuzuordnen: $C(sp^2, \text{aromatisch})$: 3045 cm^{-1} , $C(sp^2, \text{olefinisch})$: 3000 cm^{-1} , $C(sp^3, \text{asym., CH}_3)$: 2970 cm^{-1} , $C(sp^3, \text{asym., CH}_2, \text{CH})$: 2920 cm^{-1} , $C(sp^3, \text{sym., CH}_3, \text{CH}_2)$: 2850 cm^{-1} , 2865 cm^{-1}

innerhalb der Cluster sind im Rahmen der oben dargestellten Analyse unsichtbar. Damit ergibt sich ein scheinbar größerer Anteil an sp^3 -Hybriden. Tamor et al. [Tam91] haben gezeigt, daß für Ionenenergien unterhalb von 500 eV die Änderungen des Anteils an sp^2 -C und sp^2 -CH_x weitgehend parallel verlaufen. Die mit Hilfe der IR-Spektroskopie beobachteten Veränderungen in den Bindungsverhältnissen innerhalb der Schicht geben also die Veränderung des sp^3/sp^2 -Verhältnisses annähernd wieder.

Die Messungen wurden mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR 760X, Perkin Elmer) durchgeführt. Um eine Untersuchung der Schichteigenschaften als Funktion der angelegten dc-Vorspannung durchzuführen, wurden als elektrisch leitendes Substrat mechanisch polierte Aluminiumbleche mit einer Dicke von 1 mm verwendet, anstatt der sonst üblichen im Infraroten transparenten Si- oder Ge-Substrate. Wegen der Verwendung eines im

infraroten nicht transparenten Substrats wurde die Messung in Reflexion unter einem Winkel von 13.6° zur Normalen durchgeführt. Der abgelenkte Meßstrahl durchläuft die Schicht zweimal, wodurch die für eine ausreichende Signalintensität notwendige Schichtdicke kleiner ist als bei Messung in Transmission. Für Schichtdicken, die größer sind als die Wellenlänge, treten Interferenzen auf, die das Absorptionsspektrum teilweise überlagern. Die aufgrund dieser Bedingungen erforderlichen Schichtdicken liegen zwischen 0.3 und $1.2 \mu\text{m}$. Eine Abschätzung der Güte der Anpassung und des Meßfehlers ergibt einen Fehler von $\pm 5\%$ für die Angabe des Anteils der jeweiligen Kohlenstoffhybride.

3.3.2 Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts

Die Flächendichten an Wasserstoff und Kohlenstoff in den Schichten wurden mit den Hochenergieionenstrahlmethoden PES (proton enhanced scattering) und ERD (elastic recoil detection) bestimmt. Aus dem Verhältnis der Flächendichten erhält man direkt den Wasserstoffgehalt in der Schicht, wobei nicht unterschieden werden kann zwischen chemisch gebundenen und molekularem Wasserstoff [Ny83]. Allgemein ergibt sich als Anzahl der Streueignisse ψ bei Experimenten mit hochenergetischen Ionenstrahlen

$$\psi = N_1 \Delta\Omega \int_0^{n_x} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{x,E} dn \quad (54)$$

mit n_x : Flächendichte der Atome x , N_1 : Anzahl der eingestrahnten Ionen, $\Delta\Omega$: Raumwinkel des Detektors und $\frac{d\sigma}{d\Omega}$: Wirkungsquerschnitt des betrachteten Streuprozesses, x : Ort des Streuprozesses und E : Energie des eingestrahnten Ions. Der Wirkungsquerschnitt σ ist eine Funktion der Masse von Target- und Projektilatom und der Projektilenergie. Die Tiefenauflösung erhält man über die Änderung der Projektilenergie mit der Eindringtiefe in das Target, die durch elektronische Bremsung verursacht wird. [Bo88]. Die Energiebreite des elementspezifischen Signals kann korreliert werden mit der Tiefenverteilung dieses Elements. Dabei ist die Beziehung zwischen Abbremsung des Projektils und Energiebreite des Signals mit

$$\Delta E_2 = E_2(0) - E_2(n_x) \quad (55)$$

$$\Delta E_2 = g \int_0^{n_y} S_1(E_1) dn + \int_0^{n_x} S_2(E_2) dn \quad (56)$$

wobei ΔE_2 : Energiebreite, g : kinematische Konstante spezifisch für den betrachteten Streuvorgang, E_1 und E_2 : Energie des eintretenden bzw. austretenden Atoms, S_1 und S_2 : Bremsquerschnitt der Schicht für die jeweiligen Ionen. Der Bremsquerschnitt ist abhängig von der

Energie der Ionen und der Zusammensetzung des Materials. Er kann in den meisten Fällen durch die Bragg'sche Regel

$$S = \sum S_i c_i \quad (57)$$

mit S : integraler Bremsquerschnitt und c_i : Konzentration der einzelnen Elemente beschrieben werden. Der Bremsquerschnitt von C:H-Schichten wird durch die chemischen Bindungen in der Schicht verändert, wie D. Boutard gezeigt hat [Bo88]. Die entsprechend modifizierten Werte wurden auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Die Methoden PES und ERD unterscheiden sich sowohl in Projektilart und -energie als auch in der Streugeometrie. Bei ERD tritt das Projektil ${}^4\text{He}^+$ mit 2.6 MeV unter einem Winkel von 75° zur Probennormalen in die Schicht ein. Die rückgestreuten Protonen werden unter einem Winkel von 30° zur Eintrittsrichtung des Projektils detektiert. Zur Trennung von wieder austretenden Projektilen und H^+ -Targetionen dient eine Folie vor dem Detektor. Bei PES nutzt man den bei einer H^+ -Projektilenergie von 1.5 MeV gegenüber der Rutherford-Streuung erhöhten Wirkungsquerschnitt aus. Die Einstrahlrichtung ist normal zur Probe und die Detektion erfolgt unter 15° zur Probennormalen. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffflächendichten (n_H bzw. n_C) erhält man durch Vergleich der gemessenen mit berechneten Spektren oder direkte Auswertung des Intergals. Der Fehler für die so ermittelten Flächendichten beträgt etwa $\pm 5\%$.

3.3.3 Die Bestimmung von Schichtdicke, Dichte, Aufwachsrate und Brechungsindex

Die Schichtdicken wurden mit Hilfe eines Profilometers (TENCOR Instruments, alpha step 2000) bestimmt. Dabei wird eine Nadel mit einem Auflagegewicht von 3 mg langsam über die Schicht gefahren ($0.5 \mu\text{m/s}$), wobei die Höhenbewegungen der Nadel das Höhenprofil der Schicht abbilden. In allen Schichten findet man kleine Löcher ($d < 50 \mu\text{m}$), sogenannte pinholes, die durch auf dem Substrat während der Beschichtung aufliegende Staubkörner verursacht werden und deren Tiefe der Schichtdicke entspricht. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden jeweils drei pinholes an unterschiedlichen Stellen der Schicht vermessen. Die Abweichung der einzelnen Meßwerte vom Mittelwert betrug maximal $\pm 5\%$.

Die Dichte wurde aus der Schichtdicke d und den Flächendichten n_H und n_C , ermittelt

aus den ERD und PES Messungen, nach

$$\rho / \frac{g}{cm^3} = \frac{12 / \frac{g}{mol} n_C / \frac{1}{cm^2} + 1 / \frac{g}{mol} n_H / \frac{1}{cm^2}}{d/cm} N_A / mol^{-1}. \quad (58)$$

berechnet. Es ergibt sich für die Dichte ein Fehler von $\pm 10\%$.

Die Aufwachsrate Γ_v , gemessen in C-Atomen pro Flächeneinheit, wird berechnet nach:

$$\Gamma_v = \frac{n_C}{t_{dep}} \quad (59)$$

mit t_{dep} : Depositionszeit. Γ_v ist, im Gegensatz zu der meist üblichen Angabe der Aufwachsrate als Längenwachstum, unabhängig von der Dichte und kann direkt mit den Ionen- und Radikalenflüssen verglichen werden. Der Fehler in der Angabe der Aufwachsrate beträgt ungefähr 15%.

Der Brechungsindex ist, besonders in Hinsicht auf die technologische Verwendung, ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Schichten. Er vermittelt jedoch keine direkte strukturelle Information. Die Änderungen des Brechungsindex mit dem Wasserstoffgehalt und der Dichte sind bedingt durch eine Veränderung der Anzahl der Streuzentren und der chemischen Zusammensetzung [Koi86]. Die Messung des Brechungsindex mit einem ex-situ-Ellipsometer ist hier nicht möglich, da der Brechungsindex des Untergrunds, der Grenzschicht zwischen dem Aluminium-Substrat und der C:H-Schicht, nicht bekannt ist.

Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden deshalb Absorptionsspektren im Sichtbaren und nahen UV-Bereich (UV-VIS-Spektroskopie) im Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm aufgenommen [Wi87]. Wie auch bei der Infrarotspektroskopie wurden diese Messungen in Reflexion durchgeführt mit einem Winkel α zwischen eintretendem Lichtstrahl und der Probennormalen von 15° . Der eintretende Strahl wird nach dem Brechungsgesetz von Snellius [Kn90] abgelenkt und die Abweichung des Winkels β zur Normalen in der Schicht von α ist eine Funktion des Brechungsindex. Der daraus resultierende Fehler für $n=2$ beträgt 2.7% und ist klein gegenüber dem insgesamt abgeschätzten Fehler (s.u.). Bei Variation der Wellenlänge treten im reflektierten Licht Interferenzmaxima und -minima auf, die durch die Reflexion des Lichts an der Oberfläche der Schicht und am Substrat zustandekommen. Interferenzmaxima treten auf, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{n(\lambda) \cdot d}{\cos \beta} = k \cdot \lambda / 4, k = 1, 2, \dots \quad (60)$$

Vernachlässigt man die Dispersion, d.h. nimmt man an, daß n in dem betrachteten Bereich unabhängig von λ ist, kann man aus Glg. (60) den Brechungsindex berechnen.

Da die Zuordnung des ersten k -Wertes zu dem ersten am langwelligen Rand des Spektrums erkennbaren Interferenzextrema nicht eindeutig ist, wurden für verschiedene Anfangswerte von k die Brechungsindizes nach der obigen Formel aus den gemessenen Positionen der Interferenzextrema berechnet. Verwendet wurde für diese Auswertung der Bereich von 400 bis 1200 nm. Die richtige Zuordnung von k ist dann für die Reihe mit den kleinsten Schwankungen der berechneten Werte um einen Mittelwert gegeben. Die Abweichungen vom Mittelwert für die am besten konvergierende Reihe sind kleiner als 5%, die der anderen dagegen grösser als 15%. Bedingt durch die Ungenauigkeit bei der Probenjustage und der graphischen Auswertung wird der Fehler des so bestimmten Brechungsindex mit $\pm 10\%$ abgeschätzt und ist somit sehr groß.

3.4 Experimente zur Schichtabscheidung

3.4.1 Herstellung der Schichten und Substratauswahl

Bei der Auswahl des Substratmaterials sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Dabei spielen die Adhäsion der Schichten auf dem Substrat ebenso eine Rolle wie die Eignung des Materials in Bezug auf die durchzuführenden ex-situ Schichtanalysen. Um die Änderung der Schichteigenschaften mit der angelegten dc-Vorspannung zu untersuchen, mußte ein leitfähiges Material ausgewählt werden. Damit scheidet das am häufigsten verwendete Material, Silizium, wegen seines zu großen Widerstandes aus. Unter diesen Umständen erwies sich als am besten geeignetes Material mechanisch spiegelblank poliertes Aluminiumblech mit einer Stärke von 1 mm. Die Adhäsion der Schichten ist unter den meisten Bedingungen sehr gut. Es ist jedoch ungeklärt, ob dies durch Carbiddbildung in der Grenzfläche bedingt ist. Das Substrat (2×1.1 cm) wird auf dem gekühlten Probenhalter mit einem Durchmesser von 3.8 cm festgeklemmt und vor der Abscheidung durch Zerstäubung in einem Argonplasma 10 min gereinigt (Bedingungen: $p=0.15$ Pa, $P=180$ W, $V_s=-40$ V, $I_A=350$ A, $I_B=0$). Die Größe des Probenhalters wurde entsprechend den Ergebnissen der Experimente zum Einfluß der Geometrie auf die IEV gewählt. Alle im Zusammenhang mit den Schichtabscheidungen gemessenen Ionenenergieverteilungen sind mit einem Probenhalter dieses Durchmesser durchgeführt worden.

3.4.2 In-situ Diagnostik und Prozeßkontrolle

Neben der Kontrolle und Messung der plasmabestimmenden Größen ist eine zusätzliche in-situ-Überwachung der Schichtabscheidung wünschenswert. Dazu gehören die in-situ Laserinterferometrie zur Bestimmung der Schichtdicke [Wi86] und die Messung der Substrattemperatur mit einem Pyrometer. Bei der Laserinterferometrie wird durch ein über der Substratebene liegendes Fenster mit einem roten ($\lambda=632.8$ nm) oder einem grünen ($\lambda=543$ nm) He-Ne Laser unter einem Winkel von etwa 30° eingestrahlt. Während der Beschichtung treten durch die sich ändernde Schichtdicke Interferenzextrema auf, die am Detektor, einer Photodiode, registriert werden. Dieses Signal wird verstärkt und dann auf einem Schreiber ausgegeben. Obwohl der Brechungsindex noch unbekannt ist, kann die Schichtdicke abgeschätzt und der Abscheideprozeß rechtzeitig abgebrochen werden. Für die im vorangehenden Kapitel be-

schriebenen ex-situ-Analysen ist eine Schichtdicke zwischen 0.3 und 0.8 μm optimal, um alle Analysen mit derselben Schicht durchführen zu können. Da kein weiteres Fenster mit Sicht auf die Probe vorhanden ist, muß der Laser oberhalb des Pyrometers (s.u.) montiert werden. Die Justierung des Lasers bereitet aufgrund des ungünstigen Strahlenganges mit einer sehr kleinen Winkeltoleranz große Probleme. Eine ungenügende Justierung führt wegen Streuung an der Wand des Austrittsflansches zu einem diffusen Lichtfleck. Auch mit einem diffusen Strahlfleck ist die Abfolge der Extrema bei einer großen Verstärkung des Diodensignals noch eindeutig zu erkennen. Es wurde immer darauf geachtet, daß der Primärstrahl ungefähr die Probenmitte trifft. Eine von Ch. Wild et al. [Wi86] beschriebene Bestimmung des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten aus diesem Interferenzmuster ist wegen des starken Rauschens und der wenigen Maxima (≤ 3), die sich bei der geringen Schichtdicke ausbilden, nicht möglich.

Im Verlauf der Abscheidungsexperimente wurde beobachtet, daß bei geringen Prozeßgasdrücken ($p < 0.2 \text{ Pa}$) aufgrund der hohen Ionenflüsse die Temperatur des Substrats trotz der Kühlung des Probenhalters während der Beschichtung anstieg. Experimente zur thermischen Stabilität von C:H-Schichten [Koi86, Na84] und Abscheidungen bei erhöhter Substrattemperatur [Ke92] zeigen, daß strukturelle Veränderungen erst oberhalb von etwa 250°C auftreten. Um einen Einfluß der Abscheidetemperatur auf die Schichtstruktur auszuschließen, wurde die Substrattemperatur bei allen Beschichtungen kleiner als 150°C gehalten.

Zur Messung der Substrattemperatur wurde ein Pyrometer mit einem Meßbereich von 50 bis 500°C der Firma Maurer (Spektralpyrometer Typ TMRS 95/105-2) verwendet. Dieses Teilstrahlungs-pyrometer arbeitet in einem Spektralbereich von 2.5 bis 4 μm . Es ist werkseitig an einem schwarzen Strahler geeicht, die davon abweichende Emissivität der Probe kann zusätzlich eingestellt werden. Die Emissivität eines beschichteten und unbeschichteten Substrats und des Probenhalters wurden ex-situ bestimmt, indem die mit dem Pyrometer und einem Pt100 Meßfühler gemessenen Temperaturen durch Nachregelung der Emissivität in Einklang gebracht wurden. Es ergab sich für den Probenhalter eine Emissivität von 90% (Literatur: 94% [Ha86]), für das polierte und das beschichtete Aluminiumblech eine Emissivität von 23% (Literatur: 11% [Ha86]). Zur Messung während der Abscheidung wurde für etwa eine Minute das Plasma ausgeschaltet, das Pyrometer in den Strahlengang des Lasers geschwenkt und justiert. In dem betrachteten Temperaturbereich ist die Abkühlung der Probe während der Meßzeit vernachlässigbar. Bei einer Substrattemperatur von nahe 150°C

wurde mit dem Wiedereinschalten der Entladung bis zum Abkühlen der Probe auf etwa 50°C gewartet.

Bei Abscheidungsexperimenten mit $p \leq 0.15$ Pa und Ionenenergien von weniger als 50 eV wurde beobachtet, daß die Schicht oberhalb einer Substrattemperatur von etwa 100°C wieder abgetragen wird. Dies ist im Interferogramm am Auftreten eines Zwischenextrema oder eines Sattelpunktes erkennbar. In diesem Fall wurde ebenfalls die Entladung unterbrochen und nach Abkühlung des Proben Tellers wieder gestartet. Für höhere Prozeßgasdrücke ist die Erwärmung des Proben Tellers durch den Beschuß mit energetischen Ionen aufgrund der verbesserten Kühlung durch das Neutralgas wesentlich geringer. Es ist damit nicht mehr möglich die Änderung der Aufwachsrate mit der Substrattemperatur zu beobachten. Es konnten bei keiner der Schichten in den Tiefenverteilungen des Wasserstoffs, ermittelt mit ERD, Inhomogenitäten, die durch die Unterbrechung der Abscheidung verursacht sind, festgestellt werden. Aus dem Interferogramm ist außerdem ersichtlich, daß die Depositionsrate mit Annäherung an die kritische Temperatur für $E_m \leq 60$ eV abnimmt. Die Bestimmung der Aufwachsrate nach Glg. (59) ergibt aus diesem Grund nur eine mittlere Aufwachsrate. Die tatsächliche Aufwachsrate bei kaltem bzw. heißen Substrat kann um bis zu 30% von diesem Mittelwert abweichen.

3.5 Ergebnisse der Abscheidungsexperimente

Die Experimente zur Schichtabscheidung sind in zwei Gruppen aufgeteilt. Einerseits wurden C:H-Schichten mit variabler Ionenenergie und konstant gehaltenen Plasmaparametern und andererseits mit konstanter Ionenenergie, aber unterschiedlichen Plasmaparametern abgeschieden. Die Ionenenergie wurde mit der in Kapitel 2.3.5 beschriebenen Methode durch Anlegen einer dc-Vorspannung (im folgenden wird dieses Verfahren als dc-ECR-Experiment bezeichnet) an das Substrat variiert. Die Experimente mit konstanter Ionenenergie schließen Abscheidungen mit Gasgemischen aus Methan und Wasserstoff in unterschiedlichen Anteilen, Änderungen des Abstandes zwischen Resonanzzone und Substrat und Abscheidungen bei unterschiedlichen Prozeßgasdrücken ein. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, d.h. die Schichteigenschaften und die zugehörigen Ionenenergieverteilungen, sind in diesem Kapitel dargestellt.

3.5.1 Beschichtungsregime

Bei der Herstellung der Schichten zeigte sich, daß stabile C:H-Schichten mit ausreichender Schichtdicke und guter Haftung am Substrat nur innerhalb eines Parameterbereiches, der durch den Druck, die Ionenenergie und die Substrattemperatur begrenzt ist, herstellbar sind. Die ungefähren Abgrenzungen dieses Beschichtungsregimes in Abhängigkeit von Druck und Ionenenergie sind in Abb. 25 dargestellt. Man erhält für Drücke unter 0.1 Pa und Ionenenergien von weniger als 80 eV keine Schichten mehr. "Keine Deposition" kennzeichnet den

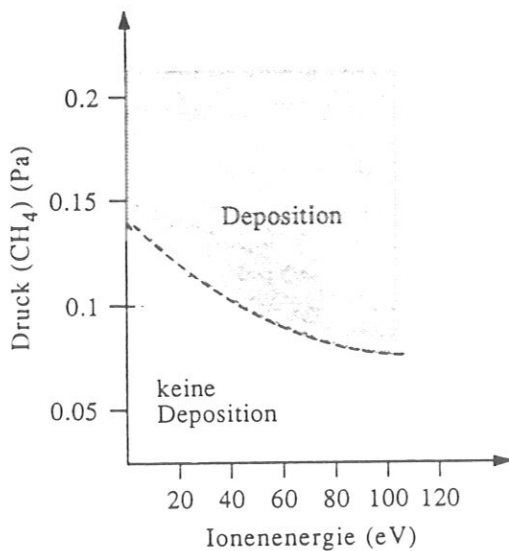


Abb. 25: Beschichtungsregime bezogen auf den Prozeßgasdruck und die Ionenenergie

Bereich, in dem die Aufwachsrate zu gering ist, um innerhalb von einer Stunde ein mittels Laser-Interferometrie meßbares Schichtwachstum zu erkennen.

Geht man zu Drücken über 0.3 Pa, dann sind im gesamten Energiebereich Schichten herstellbar. Für Ionenenergien von mehr als 80 eV werden jedoch die inneren Spannungen der Schichten so groß, daß sie sich innerhalb weniger Minuten nach Ausschalten der Entladung vom Substrat ablösen. Zur Herstellung der Schichten mit variabler Ionenenergie im gewünschten Energiebereich von 20 bis etwa 200 eV ist damit nur ein sehr schmaler Druckbereich geeignet. Für niedrige Ionenenergien ist die Herstellung der Schichten zusätzlich noch durch die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Substrattemperatur begrenzt.

3.5.2 Abscheidungen mit variabler Ionenenergie

Die Einstellung der Ionenenergie über eine zusätzlich an das Substrat angelegte Vorspannung ermöglicht es, ohne wesentliche Beeinflussung der Plasmaparameter Schichten bei unterschiedlichen Ionenenergien abzuscheiden. Bedingt durch die geringe Halbwertsbreite der Verteilungen (i.a. <10 eV, siehe Kapitel 2.3.5) ist eine Variation der mittleren Ionenenergie in kleinen Schritten von 10 oder 20 eV im Bereich zwischen 20 und 200 eV möglich. In diesem Energiebereich liegt auch der Übergang von polymerartigen zu harten C:H-Schichten, so daß er aus diesem Grund für strukturelle Untersuchungen von besonderem Interesse ist. Die gewählten Prozeßparameter für dieses Experiment sind: $p=0.15$ Pa, Gasfluß=12.0 sccm, $I_A=350$ A und $P = 180(\pm 10)$ W mit Methan als Prozeßgas. Der Ionenfluß und die mittlere Ionenenergie in Abhängigkeit von der Substratvorspannung sind in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt.

Die mittlere Ionenenergie steigt linear mit der dc-Vorspannung mit einer Steigung von 0.93 eV/V (Abb. 26) an. Der Ionenfluß Γ_i nimmt anfangs ebenfalls mit der Vorspannung zu, geht dann aber mit zunehmendem $|V_s|$ bis auf etwa ein Drittel des Maximalwertes bei $V_s=-40$ V zurück (Abb. 27). Die Halbwertsbreite der Verteilungen steigt mit der Vorspannung von 3.2 eV ($V_s=0$ V) auf 5 eV ($V_s=-120$ V) an. Die *FWHM* konnte für die höheren Vorspannungen aufgrund der Verwendung eines anderen Netzgeräts für die Ionenbremsspannung nur mit einer Genauigkeit von ± 2 eV bestimmt werden. Es ergibt sich damit für die Vorspannungen zwischen -140 V und -200 V eine Halbwertsbreite von 6 ± 2 eV.

Für das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff H/C (Abb. 29) findet man eine kontinuierliche Abnahme über den gesamten Energiebereich. Der Anteil an sp^3 -hybridisierten

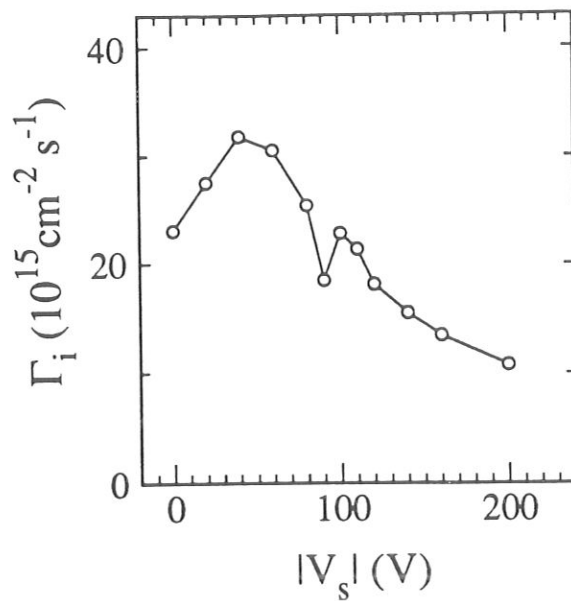
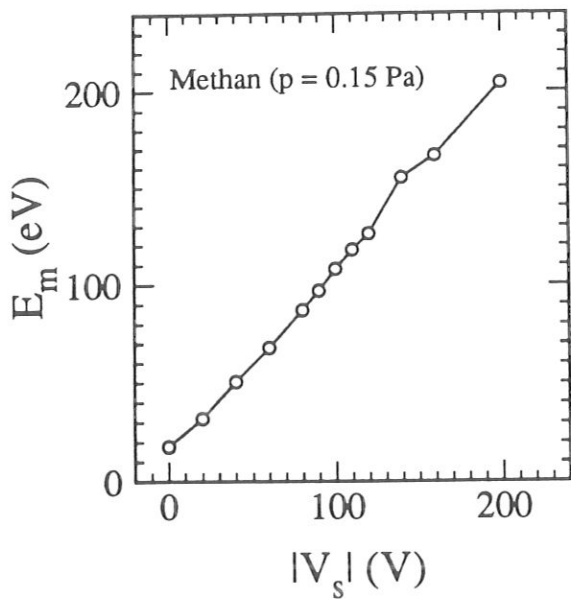


Abb. 26: Abhängigkeit der mittleren Ionenenergie E_m von der dc-Vorspannung V_s

Abb. 27: Abhängigkeit des Ionenflusses Γ_i von der dc-Vorspannung

Kohlenstoff bleibt dagegen bis zu einer Ionenenergie von etwa 80 eV konstant und nimmt dann innerhalb eines schmalen Energiebereichs (80 bis 120 eV) um 20% ab. Für noch höhere Energien bleibt der sp^3 -Anteil wiederum konstant (Abb. 28). Dementsprechend nimmt insgesamt der Anteil an graphitisch gebundenem sp^2 -Kohlenstoff um 20% zu. Besonders auffällig ist dabei die starke Änderung der Zusammensetzung in dem Energiefenster zwischen 80 und 120 eV.

Ein ähnliches Verhalten mit der Energie, wie für den sp^3 -Anteil, findet man für die Aufwachsrate Γ_v , dargestellt in Abb. 30. Für Ionenenergien unterhalb von 100 eV ist ein leichter Anstieg der Aufwachsrate mit der Ionenenergie zu beobachten. Überschreitet die Ionenenergie 100 eV, nimmt Γ_v stark zu, bleibt aber mit weiter zunehmender Ionenenergie konstant. Die Aufwachsrate für geringe Ionenenergien sind aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit, die in Kapitel 3.4.2 beschrieben wurde, mit einem großen Fehler behaftet. Für $E_m > 100$ eV ist die Aufwachsrate dann unabhängig von der Substrattemperatur. Für eine Ionenenergie von mehr als 100 eV überschreitet die Aufwachsrate im dc-ECR-Experiment deutlich diejenigen, die in rf-Plasmen bei etwa dem zehnfachen Druck erreicht werden [Bo91a]. Die starke Änderung der Aufwachsrate liegt im gleichen Energiebereich, in dem auch die strukturellen Änderungen der C:H-Schichten stattfinden.

Mit zunehmender Ionenenergie steigen sowohl der Brechungsindex n (Abb. 32), als auch

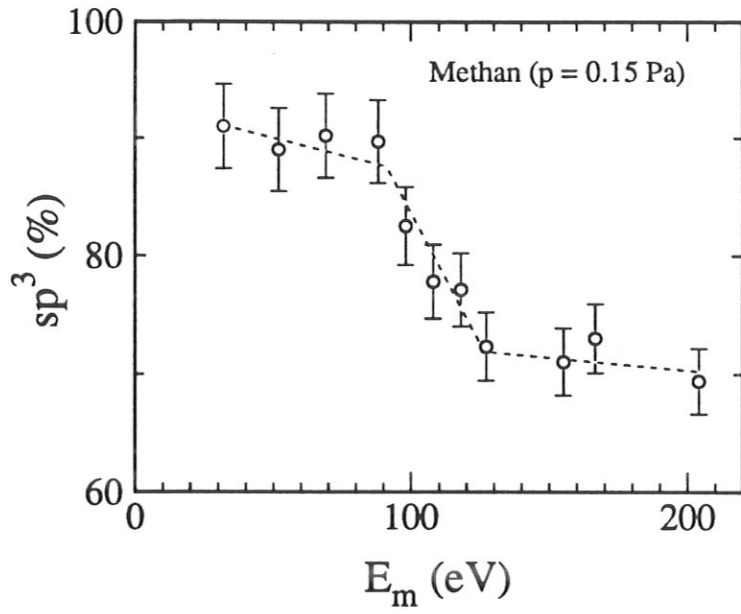


Abb. 28: Abhängigkeit des sp^3/sp^2 -Verhältnisses von der Ionenenergie

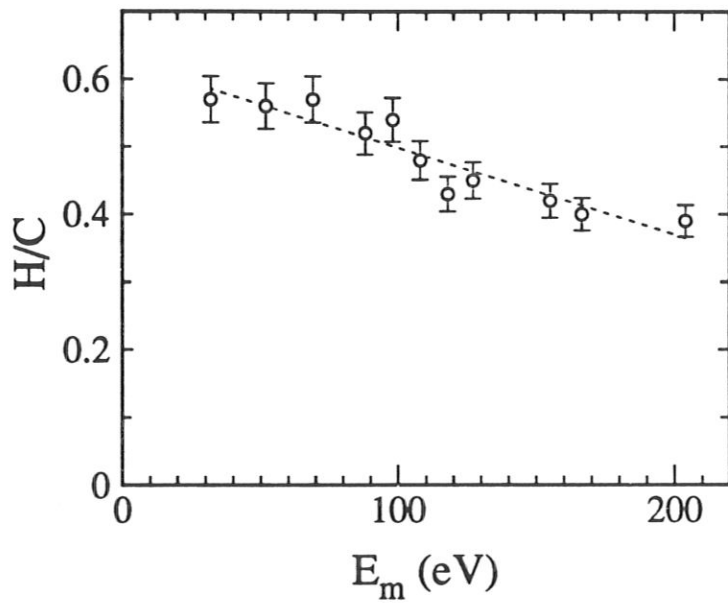


Abb. 29: Veränderung des H/C-Verhältnisses mit der Ionenenergie

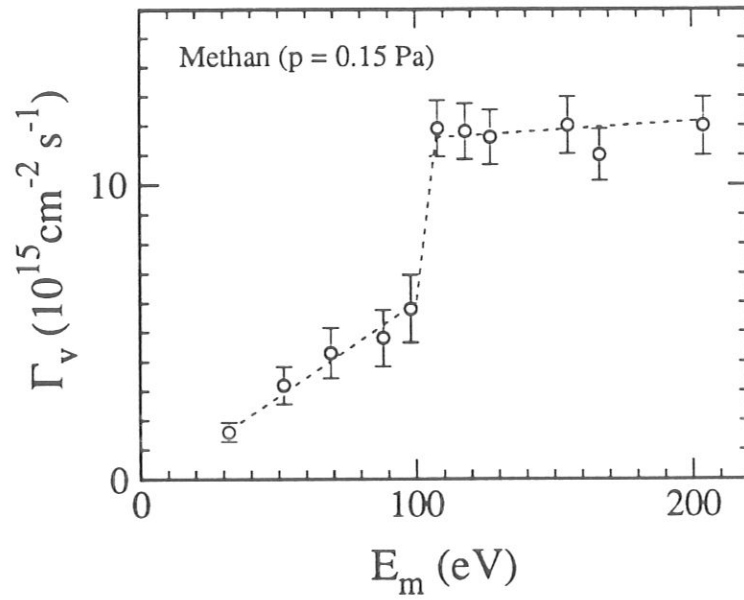


Abb. 30: Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Ionenenergie

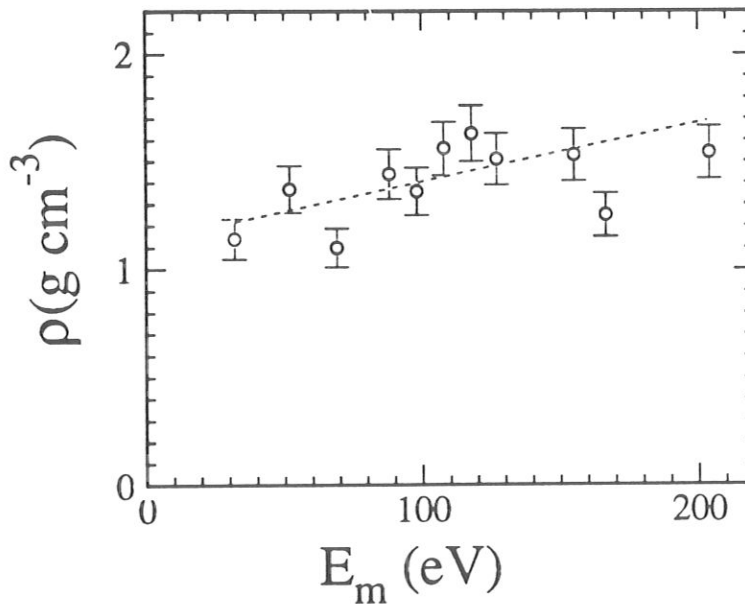


Abb. 31: Veränderung der Dichte mit der Ionenenergie

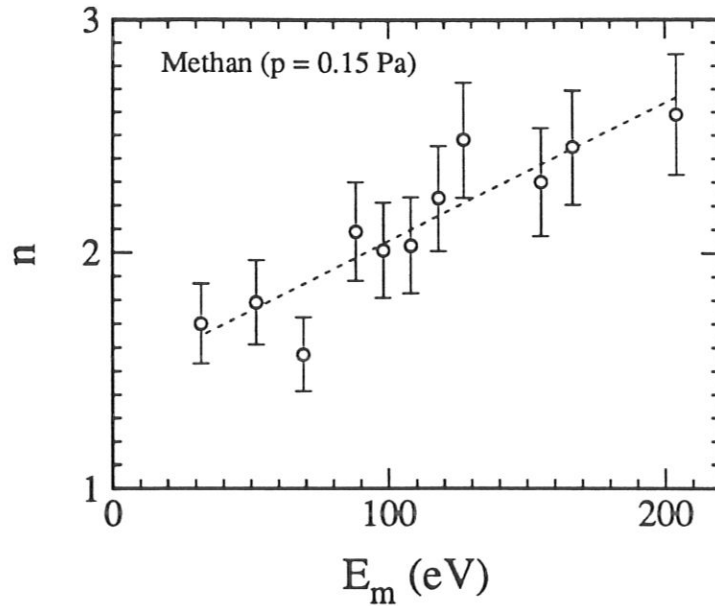


Abb. 32: Abhängigkeit des Brechungsindex von der Ionenenergie

die Dichte (Abb. 31) linear an. Die Werte für den Brechungsindex n und die Dichte ρ entsprechen denjenigen, die von Koidl et al. [Koi86] für den Übergangsbereich zwischen polymerartigen und harten Schichten angegeben werden. Entsprechend der Änderung des Brechungsindex sind die mit niedriger Ionenenergie abgeschiedenen Schichten fast transparent und werden mit zunehmender Ionenenergie dunkler und weniger transparent.

3.5.3 Abscheidungen mit konstanter Ionenenergie

Die Abscheidungen bei konstanter Ionenenergie umfassen Experimente mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung (Methan/Wasserstoff), verschiedenen Prozeßgasdrücken und Veränderung des Abstands der Resonanzzone vom Substrat, d.h. unterschiedliche Magnetfeldkonfigurationen.

3.5.3.1 Der Einfluß der Gaszusammensetzung Diese Untersuchungen wurden in Methan-Wasserstoffgemischen bei konstantem Gesamtdruck und unterschiedlichen Partialdrücken der beiden Gase durchgeführt. Die Abscheidungsbedingungen wurden wie folgt gewählt: $p_{total}=0.15$ Pa, Gasfluß=12.0 sccm, $P=180(\pm 10)$ W, $I_A=350$ A und einer dc-Vorspannung von -100 V, um die bei geringen Vorspannungen auftretenden Probleme des

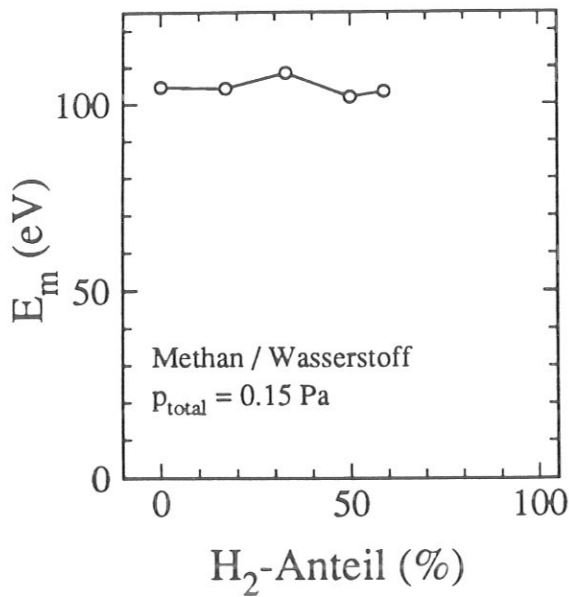


Abb. 33: Abhängigkeit der mittleren Ionenenergie vom Wasserstoffpartialdruck

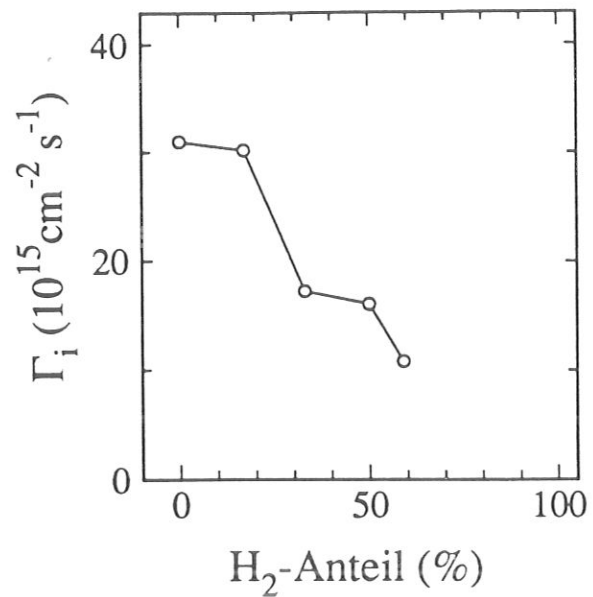


Abb. 34: Abhängigkeit des Ionenflusses Γ_i vom Wasserstoffpartialdruck

Ätzens zu vermeiden. Die Ionenenergien liegen zwischen 102 und 108 eV und können somit als annähernd konstant angesehen werden (Abb. 33). Der Ionenfluß wird dagegen stark beeinflusst durch die Erhöhung des H₂-Partialdrucks und nimmt mit zunehmendem Wasserstoffanteil ab (Abb. 34).

Die Aufwachsrate Γ_v geht mit einem steigenden Anteil von Wasserstoff am Prozeßgas zurück (Abb. 37). Übersteigt der Wasserstoffanteil im Gas 42%, dann wachsen keine Schichten mehr auf. Die Reduktion von Γ_v verläuft dabei nicht linear mit dem abnehmenden Methan-Partialdruck, sondern zeigt eine näherungsweise exponentielle Abnahme. Eine starke Veränderung der Aufwachsrate mit der Substrattemperatur, wie sie für niedrige Ionenenergien in Methan beobachtet wird, ist hier nicht erkennbar.

Das H/C-Verhältnis und die Dichte zeigen ein entgegengesetztes Verhalten. Während das Verhältnis von H/C erst ansteigt und dann mit zunehmendem H₂-Anteil wieder abnimmt (Abb. 36), beobachtet man für die Dichte zuerst eine Abnahme und dann wiederum einen Anstieg (Abb. 38). Der Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff steigt um fast 10% an, sobald Wasserstoff zum Prozeßgas beigemischt wird und bleibt dann auch bei einer weiteren Verdünnung des Methans konstant (Abb. 35). Ein ähnliches Verhalten zeigt der Brechungsindex: Er nimmt bei Zugabe von H₂ zum Prozeßgas ab und bleibt dann auch für einen weiter zunehmenden Anteil an Wasserstoff konstant (Abb. 39).

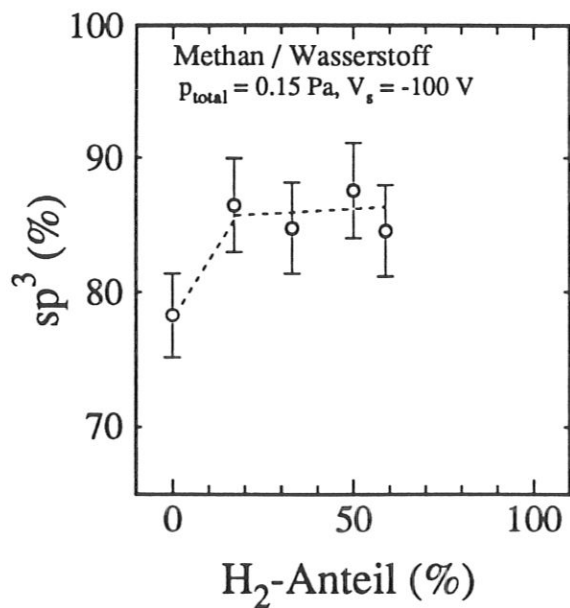


Abb. 35: Veränderung des sp^3 -Anteils mit der Gaszusammensetzung

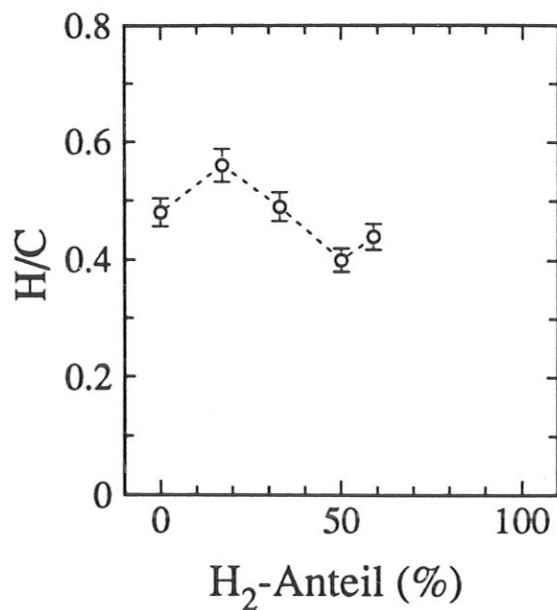


Abb. 36: Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts von der Gaszusammensetzung

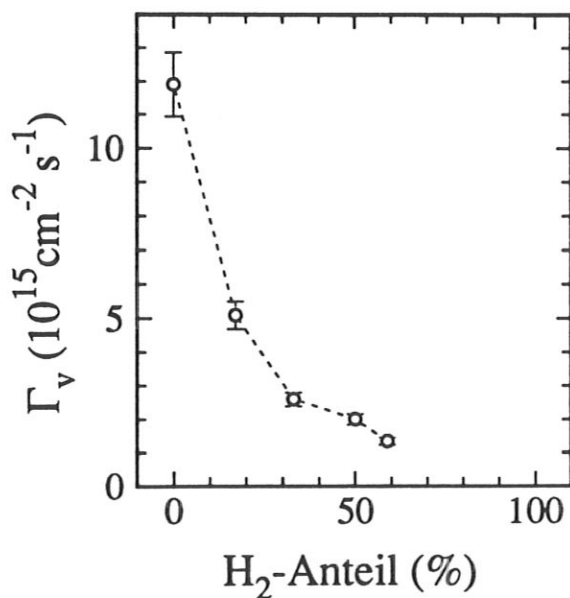


Abb. 37: Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Gaszusammensetzung

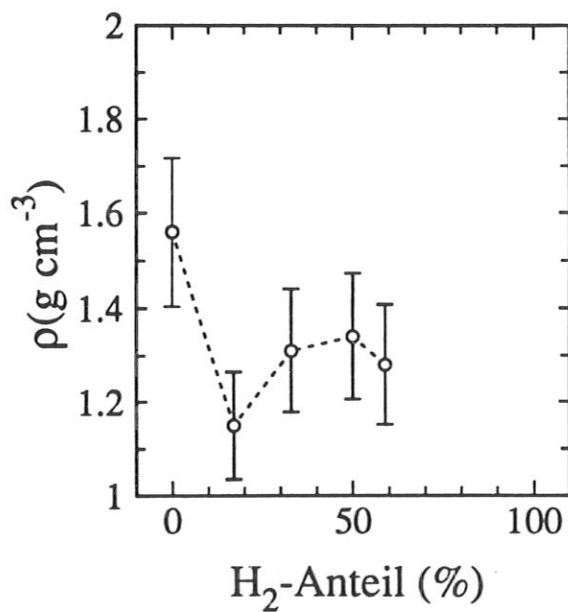


Abb. 38: Abhängigkeit der Dichte von der Gaszusammensetzung

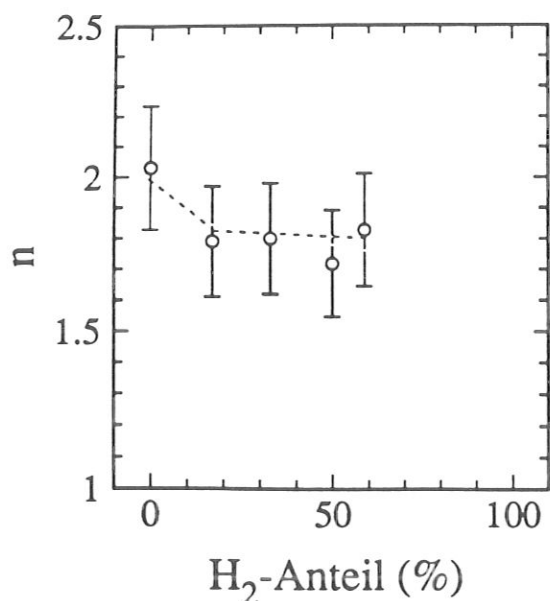


Abb. 39: Abhängigkeit des Brechungsindex von der Gaszusammensetzung

3.5.3.2 Der Einfluß des Drucks Bei einer Variation des Prozeßgasdrucks werden die relativen Radikalen- und Ionenflüsse ebenso wie die Flüsse der Neutralen zur Oberfläche der wachsenden Schicht verändert.

Als Abscheidebedingungen wurden gewählt: $I_A=350$ A, $V_s=-40$ V, $P = 180\pm 10$ W und der Druck wurde zwischen 0.15 und 2.0 Pa variiert. Dabei betrug der Gasfluß für 0.15 Pa 12 sccm, für die höheren Drücke 15 sccm. Der Druck wurde über ein Drosselventil, d.h. durch eine Veränderung der Pumpleistung, eingestellt.

Aus den Ionenenergieverteilungen ist ersichtlich, daß die mittlere Energie der Ionen mit 51 ± 3 eV bei einer *FWHM* zwischen 4.2 (0.15 Pa) und 2.5 eV (2.0 Pa) konstant ist. Der Ionenfluß Γ_i nimmt mit steigendem Druck kontinuierlich ab (Abb. 40).

Die Schichteigenschaften bleiben über den gesamten Druckbereich im Rahmen des Meßfehlers der jeweiligen Analysemethode unverändert. Es sind: $H/C=0.5\pm 5\%$, sp^3 -Anteil= $90\pm 2\%$, $\rho=1.35\pm 0.15$ cm⁻³. Im Gegensatz dazu wird mit zunehmendem Prozeßgasdruck ein Anstieg der Aufwachsrate, wie in Abb. 43 dargestellt, beobachtet.

3.5.3.3 Der Einfluß des Abstands von der Resonanzzone Ein weiteres Experiment wurde zur Untersuchung des Einflusses des Abstands zwischen Substrat und Resonanzzone (d_{RS}) und, damit einhergehend, einer Veränderung der relativen Radikalen- und Ionenflüsse durchgeführt. Durch die Variation des Spulenstroms I_A ($I_B=0$) läßt sich über die Veränderung der Magnetfeldkonfiguration der Abstand d_{RS} von 7.4 cm (250 A) bis auf 1.5 cm (450 A)

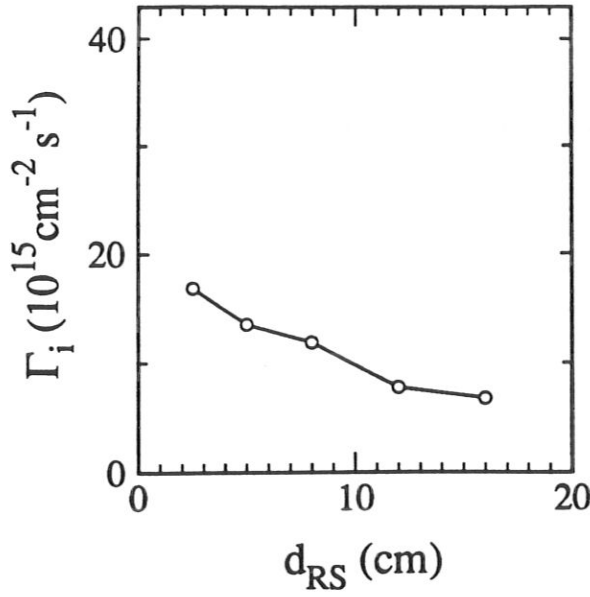


Abb. 40: Abhängigkeit des Ionenflusses Γ_i vom Abstand d_{RS}

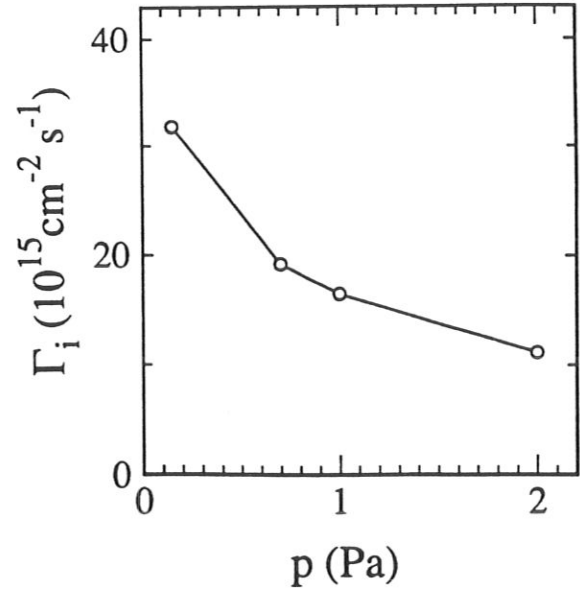


Abb. 41: Abhängigkeit des Ionenflusses Γ_i vom Prozeßgasdruck

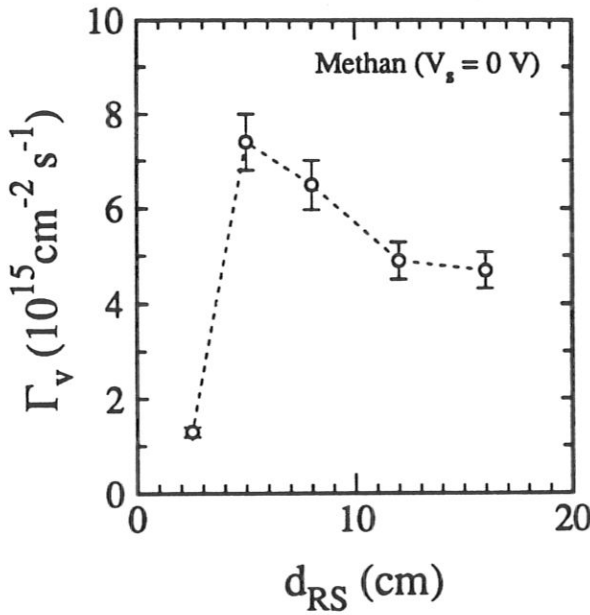


Abb. 42: Änderung der Aufwachsrate mit dem Abstand des Substrats von der Resonanzzone d_{RS}

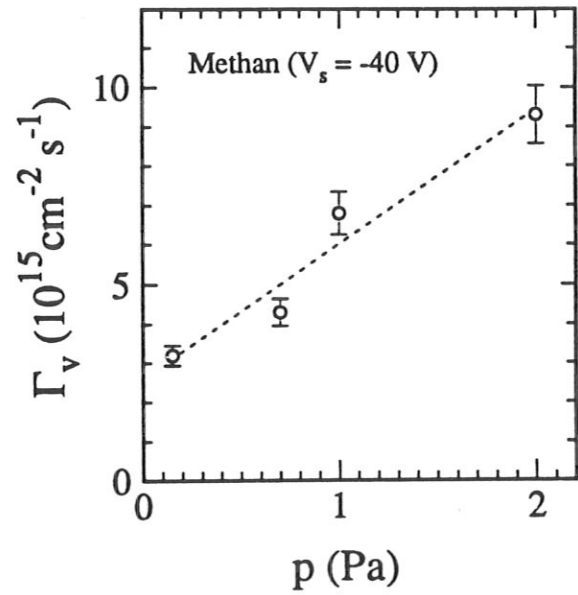


Abb. 43: Änderung der Aufwachsrate mit dem Druck

verringern. Die anderen Abscheideparameter wurden wie folgt konstant gehalten: $p=1.0$ Pa ($Q=15$ sccm mit einem Öffnungsgrad des Drosselventils von 25%), $P=180(\pm 10)$ W und das Substrat war geerdet.

Die Ionenenergie ist aufgrund des hohen Prozeßgasdrucks mit 9 bis 12 eV bei einer Halbwertsbreite der Verteilungen von 3 eV geringer als für alle anderen Experimente. Der Ionenfluß Γ_i nimmt mit zunehmendem Abstand zur Resonanzzone linear zu von $18 \cdot 10^{15}$ auf $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 40).

Die Schichteigenschaften zeigen über den gesamten Bereich keine signifikanten Änderungen, wie dies auch bei der Variation des Prozeßgasdrucks beobachtet wurde. Es sind: $H/C=0.65 \pm 5\%$, sp^3 -Anteil: $90 \pm 3\%$, $\rho = 1.35 \pm 0.15 \text{ g cm}^{-3}$. Für $d_{RS}=2.5$ cm konnte wegen der geringen Aufwachsrate keine Schicht mit einer für die Infrarot- und Hochenergieionenstrahlanalyse ausreichenden Schichtdicke hergestellt werden. Die Angabe der Aufwachsrate ist deshalb für diese Schicht mit einem Fehler von $\pm 15\%$ behaftet.

Im Gegensatz zu den Schichteigenschaften hat der Abstand d_{RS} einen großen Einfluß auf die Aufwachsrate (Abb. 42). Sie ist sehr klein für $d_{RS}=2.5$ cm, steigt dann aber stark an und fällt mit weiter zunehmendem Abstand d_{RS} langsam wieder ab.

3.6 Diskussion der Ergebnisse

3.6.1 Die Aufwachsrate

Die in Kapitel 3.2.1 eingeführten Ratengleichungen für die Adsorbat- und Wachstumsschicht bilden den Ausgangspunkt für eine qualitative Beschreibung des Schichtwachstums. Die Abhängigkeit der Aufwachsrate von den unterschiedlichen Parametern wie den Ionen- und Radikalenflüssen, der Ionenenergie und der Substrattemperatur, ermöglicht Rückschlüsse auf einige das Schichtwachstum bestimmende Mechanismen.

Eine zentrale Frage ist dabei, ob die Massendeposition primär über Ionen oder Radikale verläuft. In rf-Entladungen kann dies allein durch einen Vergleich der Ionenflüsse mit der Aufwachsrate beantwortet werden. So haben Catherine und Couderc [Ca86] gefunden, daß Γ_i in einem rf-Plasma kleiner ist als die jeweilige Aufwachsrate der Schichten (Γ_v). Damit reichen die Ionen alleine nicht zum Schichtwachstum aus.

Der Ionenfluß zum Substrat in ECR-Entladungen [Sa91a, Pop90, On86, Fo89] ist jedoch um mehr als das doppelte höher als der typischerweise in rf-Entladungen beobachtete [Ca86, Ehr91]. Ein Vergleich des Ionenflusses Γ_i und der Aufwachsrate zeigt, daß für einen Großteil der hergestellten Schichten der Ionenfluß die Aufwachsrate übersteigt (Abb. 44). Allein aus dem Vergleich der Ionenflüsse mit der Aufwachsrate kann also nicht entschieden werden, ob das Schichtwachstum überwiegend über den Einbau von Ionen oder Radikalen verläuft. Dieser Vergleich zeigt auch, daß neben den Depositionsprozessen auch Ätzreaktionen, die zu einer Freisetzung chemisch gebundener Moleküle führen, ablaufen müssen. Die Zerstäubung ist aufgrund der geringen Zerstäubungsausbeuten für den Kohlenstoff in diesem Fall nicht von Bedeutung.

Diese Beobachtung führt zu der Frage, inwieweit die Radikale überhaupt am Schichtwachstum beteiligt sind, da man davon ausgehen kann, daß alle auftreffenden Ionen in der Wachstumsschicht implantiert werden [Li90]. Die Rolle, die die einzelnen im Zusammenhang mit der Entwicklung der Bilanzgleichungen beschriebenen Reaktionen spielen, wird durch einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen deutlich.

Der Annahme, daß die Massendeposition aufgrund der hohen Ionenflüsse ausschließlich über den Einbau von Ionen verläuft, widersprechen verschiedene experimentelle Beobachtungen. So wächst für einen Druck von weniger als 0.1 Pa bei kleinen Ionenenergien trotz

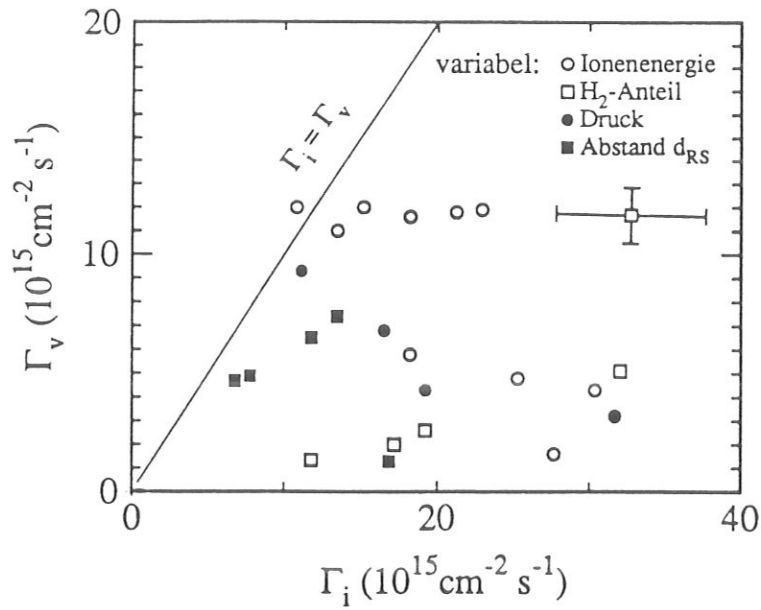


Abb. 44: Vergleich der Ionenflüsse und Aufwachsrate für alle hier beschriebenen Abscheidungsexperimente

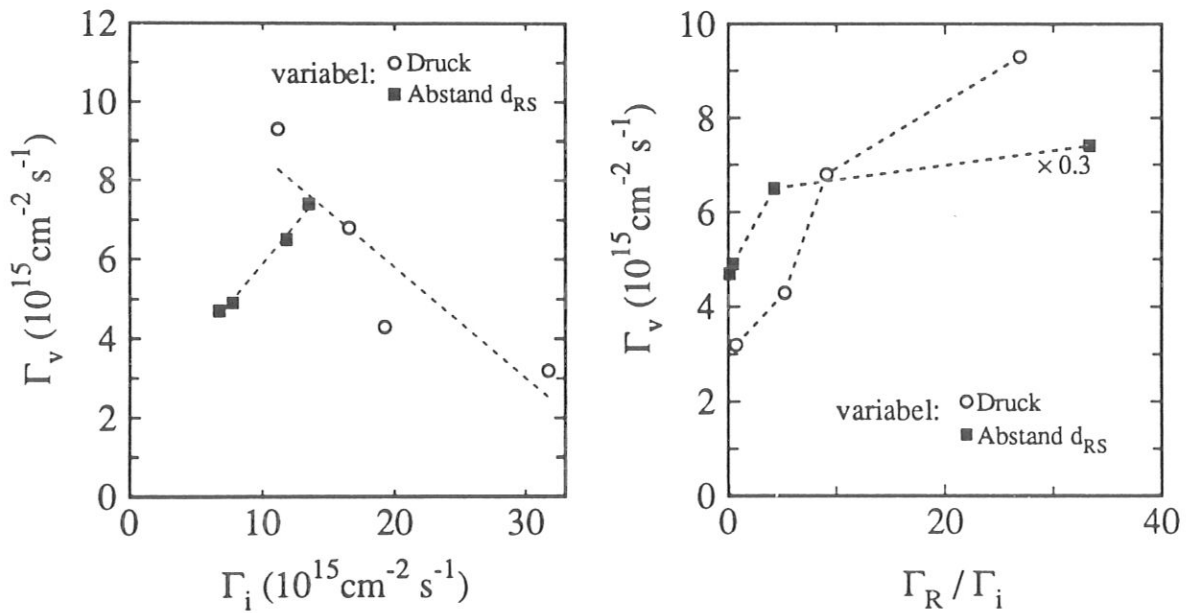


Abb. 45: Aufwachsrate als Funktion des Ionenflusses Γ_i (links) und des Verhältnisses Radikal- zu Ionenfluß $\frac{\Gamma_R}{\Gamma_i}$ (rechts). ○: Ergebnisse für variablen Prozeßgasdruck, ■: Ergebnisse für unterschiedlichen Abstand d_{RS}

des hohen Ionenflusses keine Schicht mehr auf, wie dies bei einer ausschließlich durch Ionen bestimmten Deposition der Fall sein müsste. Für eine ionenbestimmte Massendeposition erwartet man außerdem für die Experimente bei konstanter Ionenenergie, d.h. für die Variation des Drucks und des Abstands Substrat-Resonanzzone d_{RS} , eine Zunahme der Aufwachsrate mit dem Ionenfluß. Bei konstanter Ionenenergie kann dabei angenommen werden, daß die Reaktionsquerschnitte, die Struktur und Oberfläche der wachsenden Schicht und damit auch die Haftkoeffizienten unverändert bleiben und sich nur die relativen Radikalen- und Ionenflüsse zur Schicht ändern. In Abb. 45 sind für diese beiden Experimente die jeweiligen Ionenflüsse über der Aufwachsrate aufgetragen. Man erhält für die Aufwachsrate als Funktion des Ionenflusses für variablen Druck eine Abnahme, bei Veränderung des Abstands d_{RS} beobachtet man jedoch einen Anstieg der Aufwachsrate mit dem Fluß Γ_i . Dieser unterschiedliche Verlauf von Γ_v mit dem Ionenfluß zeigt, daß die Massendeposition nicht ausschließlich durch die Ionen bestimmt wird (Abb. 45).

Diese Beobachtungen lassen zwei mögliche Interpretationen zu: Erstens könnten die Ionen zum überwiegenden Teil Protonen sein und tragen damit nicht zur Massendeposition bei oder zweitens, die Massendeposition wird von den Radikalenflüssen oder dem Verhältnis von Radikalen- zu Ionenflüssen bestimmt. In der Literatur zur Modellierung von Methan-Plasmen (siehe Kapitel 2.1.5) findet sich jedoch kein Hinweis auf eine hohe Konzentration an Protonen im Plasma. Führt man die Änderung der Aufwachsrate bei konstanter Ionenenergie ausschließlich auf eine hohe Konzentration an Protonen zurück, dann müßten diese mindestens einem Anteil von 50% der Ionen entsprechen und ihre Konzentration im Plasma mit zunehmendem Druck stark anwachsen. Obwohl dies nicht völlig ausgeschlossen werden kann, ist eine solche Zusammensetzung des Plasmas unwahrscheinlich und kann nicht der Grund für die beobachtete Änderung der Aufwachsrate sein.

Um den Einfluß der Radikale abzuschätzen, müssen, ausgehend von Angaben in der Literatur [Be91], Annahmen über die Radikalenflüsse gemacht werden. Dabei sind nicht so sehr die absoluten Flüsse, sondern vielmehr ihre Änderung mit den beiden Parametern, dem Druck und dem Abstand d_{RS} für uns interessant. Nach Behringer [Be91] kann für Prozeßgasdrücke von weniger als etwa 5 Pa von einer konstanten Radikalkonzentration von 5% in der Gasphase ausgegangen werden. Der Anteil an CH_3 beträgt ungefähr 4%, der von H^0 etwa 1%. Das bedeutet eine Zunahme der Radikalenflüsse zum Substrat um mehr als eine Größenordnung bei einem Anstieg des Prozeßgasdrucks von 0.15 Pa auf 2.0 Pa. Der Ionenfluß

geht dagegen mit zunehmendem Druck zurück (Abb. 43).

Die ausgehend von den Daten von Behringer [Be91] ermittelten Dichten an CH_3 und H^0 werden in Flüsse zum Substrat umgerechnet nach [At86]:

$$\Gamma_x = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (61)$$

mit T : Gastemperatur und x : CH_3 bzw. H^0 . Dabei wird als Gastemperatur und Energie der Radikale 300 K angenommen, da die ungeladenen Radikale im Plasma oder in der Randschicht nicht beschleunigt werden. Für die Berechnung der Radikalenflüsse als Funktion des Abstands d_{RS} wird ebenfalls von einer Radikalendichte von 4% am Ort des Substrats für $d_{RS}=8$ cm ausgegangen.

Trägt man nun Γ_v über dem Verhältnis $\frac{\Gamma_R}{\Gamma_i}$ mit $R = \text{CH}_3$ auf (Abb. 45), dann erhält man bei beiden Experimenten eine mit diesem Verhältnis zunehmende Aufwachsrate. Bei beiden Experimenten ist außerdem zu beobachten, daß für große Radikalenflüsse mit einem weiteren Anstieg von $\frac{\Gamma_R}{\Gamma_i}$ nur noch eine verhältnismäßig geringe Zunahme der Aufwachsrate erreicht wird. Dies ist möglicherweise der Annäherung an eine vollständige Bedeckung der Oberfläche ($\Theta_{\text{CH}_3}=1$) zuzuschreiben. Dieser Vergleich zeigt, daß der Einbau von Radikalen entscheidend zum Schichtwachstum beiträgt. Die Temperaturabhängigkeit der Aufwachsrate bei kleinen Ionenenergien unterstützt die Annahme, daß das Wachstum über den Einbau aus der Adsorbatschicht erfolgt und nicht über die direkte Chemisorption. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche nimmt mit der Temperatur ab, und damit sinkt auch die Einbauwahrscheinlichkeit für ein Adsorbatmolekül und die Aufwachsrate. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kersten et al. [Ker90] und von Keudell [Ke92].

Die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Ionenenergie zeigt, daß die Ionenenergie ebenfalls die Wahrscheinlichkeit der Bindungsknüpfung zwischen Adsorbatmolekül und wachsender Schicht beeinflusst. Dies kann nicht einer steigende Anzahl an freien Bindungsplätzen, bzw. an oberflächennahen Frenkel-Paaren, zugeschrieben werden. Wie in Abb. 23 dargestellt, ist in demjenigen Energiebereich um 100 eV, in dem die starke Zunahme der Aufwachsrate beobachtet wird, die Anzahl der oberflächennahen Frenkel-Paare annähernd konstant. Außerdem nimmt die Aufwachsrate insgesamt um etwa das Fünffache zu, während die Anzahl der oberflächennahen Frenkel-Paare sich nur etwas mehr als verdoppelt. Dies bedeutet, daß die Bindungsknüpfung zwischen Adsorbatmolekül und Schicht weitgehend durch den ioneninduzierten Einbau bestimmt wird. Der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ_s für

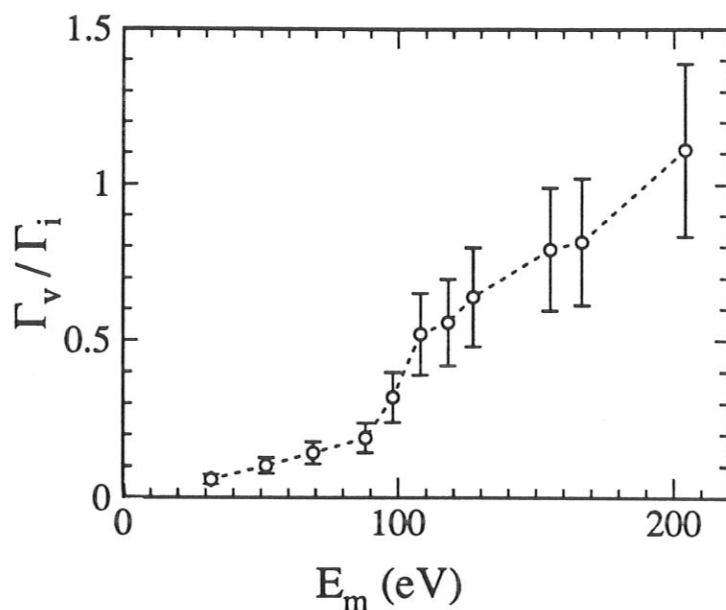


Abb. 46: Der ioneninduzierte Einbau von Kohlenstoffatomen in die Schicht als Funktion der Ionenenergie

den ioneninduzierten Einbau wird deutlich, wenn man den Quotienten $\frac{\Gamma_v}{\Gamma_i}$ über der Ionenenergie aufträgt (Abb. 46). So sind für den Einbau eines Kohlenstoffatoms in die Schicht für niedrige Ionenenergien bis zu 17 Ionen erforderlich, für hohe Ionenenergien dagegen nur noch ein bis zwei. Eine höhere Ionenenergie führt dabei zu einem effektiveren Einbau von Adsorbatmolekülen in die Schicht. Der ioneninduzierte Einbau der Adsorbatmoleküle ist unter diesen Abscheidebedingungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Energiebereich oberhalb von 100 eV. Unter Vernachlässigung der Ätzreaktionen ergibt sich dann aus der Bilanzgleichung (Glg. 48), daß der Haftkoeffizient und der Fluß an Methylradikalen die Aufwachsrate bestimmen. Die Aufwachsrate wird also durch den Bedeckungsgrad der Oberfläche Θ_{CH_3} begrenzt und steigt aus diesem Grund für noch höhere Ionenenergien nicht mehr weiter an.

In dieser Betrachtung sind bis jetzt andere Reaktionen, die ebenfalls zu einer Änderung des Bedeckungsgrades und der Aufwachsrate führen können, vernachlässigt worden. Dazu zählen insbesondere die Änderung der Mobilität der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche und die möglicherweise mit den strukturellen Umwandlungen im Volumen einhergehenden Veränderungen der Oberflächenstruktur. Dabei ist mit einer Zunahme der graphitischen Komponente im Volumen auch mit einem Anstieg der Konzentration an π -Bindungen an der Oberfläche zu rechnen. Dies kann aufgrund der leichteren Polarisierbarkeit dieser Bindungen

zu einer Änderung des Haftkoeffizienten und der Desorptionsenergie der Radikale und damit des Bedeckungsgrads führen. Inwieweit diese Prozesse jedoch eine Rolle spielen und die Energieabhängigkeit der Aufwachsrate beeinflussen ist aufgrund der fehlenden Informationen über die Oberflächenstruktur der C:H-Schichten nicht abzuschätzen. Der beobachtete starke Rückgang der Aufwachsrate, wenn der Abstand d_{RS} sehr klein wird, ist außerdem ein Hinweis, daß auch elektroneninduzierte Prozesse die Aufwachsrate möglicherweise beeinflussen.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß das Schichtwachstum über den Einbau von Radikalen aus einer Adsorbatschicht und die Implantation von Ionen verläuft, kehren wir zurück zu der Frage, welche Reaktionen oder Einflußgrößen die Ätzreaktion fördern. Ein Abbau der Schicht wird z.B. beobachtet, wenn für kleine Ionenenergien die Substrattemperatur zu stark ansteigt. Die Ätzreaktion an der Oberfläche wird durch die hohen Konzentrationen an atomarem Wasserstoff in der ECR-Entladung besonders gefördert. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß jedes auf die Oberfläche auftreffende Ion in seine atomaren Bestandteile zerlegt wird und damit die Konzentration an atomarem Wasserstoff direkt an der Oberfläche zusätzlich ansteigt.

Entsprechend der Bilanzgleichung (Glg. 45) wird der Ätzprozeß durch einen kleinen Bedeckungsgrad Θ_{CH_3} gefördert, bei einem großen Θ_{CH_3} ist dagegen der ioneninduzierte Einbau der Radikale in die Schicht bevorzugt. Damit wird durch alle Einflußgrößen, die einen hohen Bedeckungsgrad fördern, der Ätzprozeß unterdrückt und die Aufwachsrate erhöht. Zu diesen Einflußgrößen gehört der Radikalenfluß ebenso wie die Aufenthaltszeit τ der Moleküle an der Oberfläche, der Haftkoeffizient und damit auch die Substrattemperatur sowie die Oberflächenstruktur. Bei $\Theta_{CH_3}=1$ ist eine Sättigung erreicht; die Aufwachsrate wird dann unabhängig von diesen Parametern. Ein zunehmender Radikalenfluß mit steigendem Druck und abnehmendem d_{RS} führt also über den größeren Bedeckungsgrad zu einer steigenden Aufwachsrate. Wie leicht dieses Gleichgewicht jedoch in Richtung auf den Ätzprozeß verschoben werden kann, ist am einsetzenden Rückätzen bei etwas erhöhter Substrattemperatur und niedrigen Ionenenergien erkennbar. Dabei führt die zunehmende Temperatur zu einem kleineren τ und fördert so das chemische Ätzen.

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei der Zugabe von Wasserstoff zum Methan und damit bei einer Veränderung der Gaszusammensetzung und der relativen Flüsse an kohlenstofftragenden Radikalen und atomarem Wasserstoff zum Substrat. Mit einem abnehmenden Anteil an Methan und damit an kohlenstofftragenden Radikalen nimmt der Bedeckungsgrad

ab. Dies führt zusammen mit der zunehmenden Konzentration an atomarem Wasserstoff zu einer Reduktion der Aufwachsrate entsprechend Glg. 48. Unterschreitet Γ_{CH_3} einen bestimmten Grenzwert, dann wird der Teilchenfluß zum Festkörper $\Gamma_V < 0$ und es kann keine Schicht mehr aufwachsen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Aufwachsrate entscheidend durch die Prozesse in der Adsorbatschicht bestimmt wird. Es kann jedoch nicht abgeschätzt werden, welchen Anteil die Radikale oder Ionen an den letztendlich deponierten Kohlenstoffatomen haben.

Um diese qualitative Interpretation durch ein quantitatives Modell zur Beschreibung der Aufwachsrate zu ersetzen, wäre eine genaue Kenntnis der einzelnen Teilchenflüsse ebenso wie der Wirkungsquerschnitte erforderlich. Zur Zeit überwiegt jedoch die Anzahl der unbekannt Parameter bei weitem die der bekannten Größen, weshalb auch eine numerische Anpassung an die experimentellen Daten nicht sinnvoll ist. Das hier entwickelte qualitative Modell bietet jedoch Ansatzpunkte für weitergehende Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, welchen entscheidenden Einfluß die Ionenenergie auf die Aufwachsrate hat und daß auch in ECR-Plasmen die Radikale zur eigentlichen Massendeposition entscheidend beitragen.

3.6.2 Struktur und Stöchiometrie

Als Resultat der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Experimente läßt sich zusammenfassen, daß die Ionenenergie den weitreichendsten Einfluß auf die Struktur hat. In geringerem Maße ist es auch möglich, durch die Beimischung von Wasserstoff zum Prozeßgas die Struktur zu verändern. Bei der Variation des Neutralgasdrucks und des Abstands von der Resonanzzone sind dagegen keine strukturellen Veränderungen beobachtbar. Im folgenden Abschnitt werden insbesondere die Veränderung der Wasserstoffkonzentration und des Anteils der beiden Kohlenstoffhybride, und damit der Struktur, mit der Ionenenergie diskutiert und Ansätze zur Erklärung dieser Abhängigkeit entwickelt.

Die bisherigen Untersuchungen zum Einfluß der Ionenenergie ergeben zum Teil widersprüchliche Aussagen zur Änderung der Zusammensetzung mit der Energie. In den meisten aus der Literatur bekannten Experimenten sind die Ionenenergien nicht direkt gemessen worden, sondern es wird das Randschichtpotential (self bias potential) als Maß für die Ionenenergie angegeben. Die meisten Experimente im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Einfluß der Ionenenergie sind bis jetzt in rf-Reaktoren durchgeführt worden. In asymme-

trischen Reaktoren baut sich vor der kleineren Elektrode ein Randschichtpotential von bis zu mehreren hundert Volt auf, in dem die Ionen auf das Substrat beschleunigt werden. Die Ionenenergie wird durch den Druck (p) und dieses Randschichtpotential (V_B) kontrolliert, das hauptsächlich durch die Leistungsdichte und die relativen Elektrodenflächen bestimmt wird [Ca89]. Bubenzer [Bu83] gibt als Anhaltspunkt für die Ionenenergie E_i in einer Entladung mit Benzol als Prozeßgas an, daß $E_i \propto V_B p^{-\frac{1}{2}}$. Dies kann als Anhaltspunkt zum Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Experimenten verwendet werden. Ein weiteres Problem beim Vergleich mit Literaturdaten stellt die große Bandbreite an verwendeten Prozeßgasen dar, die von Methan, Acetylen und Benzol bis zu verschiedenen Gasgemischen reicht. Besonders für den Energiebereich unter 150 eV ist bekannt, daß die Struktur des Prozeßgasmoleküls, insbesondere wenn es sich um so stabile Moleküle wie Benzol handelt, zum Teil erhalten bleibt [Ug89]. Die Matrix aus den oberen Lagen der wachsenden Schicht und der Adsorbatschicht hat dann eine im wesentlichen durch diese Bruchstücke bestimmte Zusammensetzung, wenn die auftreffenden Ionen nicht völlig in ihre atomaren Bestandteile aufgespalten werden.

Im Vergleich zu ECR-Plasmen zeichnen sich dc- und rf-Experimente durch insgesamt geringere Ionenflüsse und eine höhere maximale Ionenenergie aus. Dabei kann die mittlere Ionenenergie durch die Stoßverbreiterung der Verteilung erheblich geringer sein als die maximale Energie. Die Energieverteilung der Ionen kann über die eingekoppelte Leistung [Ca86] oder den Druck wie z.B. bei Kaplan et al. [Ka85] gesteuert werden. Die Verteilungen sind jedoch deutlich breiter als in ECR-Entladungen, wie einzelne Messungen zeigen, die allerdings nicht in Verbindung mit Beschichtungsexperimenten durchgeführt wurden [Co72, Wi91]. Nur bei Ehrhardt [Ehr91], der eine induktiv gekoppelte rf-Entladung verwendet, sind die Ionenenergieverteilungen auch in Verbindung mit den Beschichtungsexperimenten gemessen worden. Dabei betragen die mittleren Energien zwischen 30 und 170 eV mit Halbwertsbreiten von 40 bis 80 eV. Die Ergebnisse des dc-ECR-Experiments sind wegen der geringen Halbwertsbreite der Ionenenergieverteilung (IEV) besonders gut geeignet für einen Vergleich mit Modellrechnungen, bei denen von monoenergetischen Ionenstrahlen ausgegangen wird.

In Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen wird für das dc-ECR-Experiment ein abnehmender Wasserstoffgehalt der Schichten mit zunehmender Ionenenergie beobachtet. Diese Ergebnisse können direkt mit der Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts von der Ionenenergie verglichen werden, wie Möller [Mo91a] sie aus dem kinetischen Modell erhält. Die Simulation, deren Resultate in Abb. 47 dargestellt sind, ergibt ebenfalls

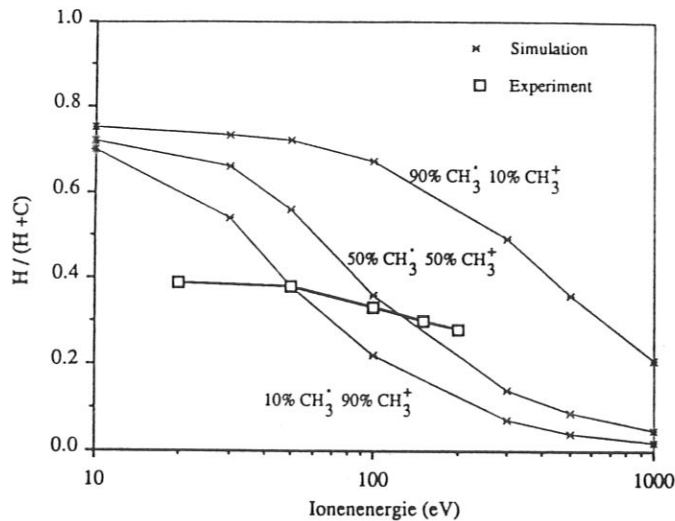


Abb. 47: Vergleich der Resultate aus dem kinetischen Modell (*) mit den experimentellen Ergebnissen (□) aus dem dc-ECR-Experiment. Die theoretischen Daten sind für unterschiedliche relative Radikalen- und Ionenflüsse $\text{CH}_3\cdot$ und CH_3^+ , die jeweils an den Kurven angegeben sind, gerechnet worden.

eine Reduktion des Wasserstoffgehalts mit zunehmender Ionenenergie, wobei die Steilheit der Kurve von den relativen Radikalen- und Ionenflüssen abhängig ist. Ein höherer Anteil an Radikalen führt dabei zu einem insgesamt höheren Wasserstoffgehalt und flacheren Kurvenverlauf.

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt, daß zwar qualitativ die Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts von der Ionenenergie richtig wiedergegeben wird, aber die absolute Änderung deutlich geringer ist, als es das Modell vorhersagt. Dies läßt darauf schließen, daß die ioneninduzierte Reemission des Wasserstoffs zwar eine wichtige Rolle spielt, aber nicht der einzige Mechanismus ist, der den Wasserstoffgehalt einer Schicht bestimmt. So findet man für kleine Ionenenergien (<20 eV), bei denen die Verlagerungsausbeuten für den Wasserstoff gering sind, dennoch einen mit 40% relativ geringen Wasserstoffgehalt. Durch die Polymerisation der Radikale und Ionen an der Oberfläche wird bereits ein Teil des Wasserstoffs freigesetzt. Die Polymerisation kann ebenso wie die erneute Reaktion von ioneninduziert freigesetztem Wasserstoff mit dem Festkörper zu dem deutlich flacheren Kurvenverlauf führen.

Die Reduktion des Wasserstoffgehalts mit steigender Ionenenergie geht einher mit einer Zunahme der Dichte und des Brechungsindex. Dies entspricht einem zunehmenden Vernetzungsgrad des Kohlenstoffgerüsts. Die Terminierung offener Bindungen durch Wasserstoffatome führt zu einer Reduktion des Vernetzungsgrades und der Entstehung von Hohlräumen, in die die Wasserstoffatome und Methyl- oder Methylenreste hineinragen. Deshalb führt ein überwiegend aus sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff bestehendes Gerüst nicht unbedingt zu einer hohen Dichte, vergleichbar dem Diamant.

Ebenso wie die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Ionenenergie und Wasserstoffgehalt der Schichten sind die meisten Experimente zum Einfluß der Ionenenergie auf das sp^3/sp^2 -Verhältnis in rf- oder dc-Reaktoren durchgeführt worden [Zo89, Ehr87, Wi91, Tam91, Var90, Ka85]. Eine Ausnahme bilden dabei Nagai et al. [Na84], deren Untersuchungen in einem ECR-Reaktor durchgeführt wurden. Die experimentelle Anordnung besteht dabei aus einem positiv vorgespannten Mikrowellenresonator, der gegenüber dem geerdeten Substrat und der Präparationskammer elektrisch isoliert ist. Die Ionen werden aus dem Resonator auf das Substrat hin beschleunigt. Untersucht wird dabei die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Potentialdifferenz zwischen Resonator und Substrat. Wie für die meisten Experimente, sind auch hier die Ionenenergieverteilungen nicht bestimmt worden. Trotzdem bietet diese Untersuchung eine gute Möglichkeit, die qualitative Abhängigkeit der Schichteigenschaften für dc-ECR-Experimente zu vergleichen.

Bezogen auf die Veränderung der relativen Anteile der Kohlenstoffhybride beobachten Tamor et al. [Tam91] (rf-Entladung, Methan), Erhardt et al. [Ehr91] (rf-Entladung, Acetylen), Kaplan et al. [Ka85] (rf- und dc-Entladung, Methan) und Nagai et al. [Nag89] (dc-ECR, Methan) eine Zunahme des sp^2 -Anteils mit der Ionenenergie, während Wild [Wi87] (rf-Entladung, Benzol) und Zou et al. [Zo89] (rf-Entladung, Methan) eine Reduktion des sp^2 -Anteils sehen. Die Beobachtung von Wild ist dabei wahrscheinlich auf die, bei geringen Ionenenergien nicht vollständige Zerlegung des Benzolmoleküls zurückzuführen. Zou et al. [Zo89] berichten von einer Zunahme des sp^2 -Anteils erst für Randschichtpotentiale größer als 500 V. Die Ursache für diese qualitativ andere Abhängigkeit des sp^3/sp^2 -Verhältnisses ist nicht bekannt. Die Ergebnisse des dc-ECR-Experiments sind damit qualitativ in Übereinstimmung mit einem Großteil der Literaturdaten. Die Abnahme des sp^3 -Gehalts ist aber im Gegensatz dazu nicht kontinuierlich, sondern findet in einem energetisch relativ schmalen Bereich zwischen 90 und 120 eV statt.

Die präferentielle Verlagerung und die darauf basierenden Simulationsrechnungen sagen ein mit zunehmender Ionenenergie wachsenden sp^3 -Anteil in der Schicht voraus. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Liegen die relativen Konzentrationen der beiden Kohlenstoffhybride durchaus im Bereich der experimentellen Werte, so wird die Abhängigkeit von der Ionenenergie in diesem Modell falsch beschrieben. Die aufgrund der präferentiellen Verlagerung von sp^2 -C-Atomen vorhergesagte Anreicherung an sp^3 -C-Atomen mit wachsender Ionenenergie wird im Experiment nicht beobachtet. Im Gegenteil,

die graphitische Phase entsteht bevorzugt bei höheren Energien.

Diese erhebliche Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen und denen der Simulation zeigt, daß ausschließlich mit der präferentiellen Verlagerung die strukturellen Veränderungen unter Ionenbeschuß nicht beschreibbar sind. Aufgrund der Abhängigkeit der Struktur von der Ionenenergie muß man jedoch nach wie vor davon ausgehen, daß die Verlagerung der Atome innerhalb des Netzwerks bei der Festlegung der Struktur eine wichtige Rolle spielt. Ein bisher nicht gelöstes Problem bei der Simulation stellt, wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt, die Unsicherheit bezüglich der tatsächlichen Verlagerungsenergien der Kohlenstoffatome in den unterschiedlichen Bindungsumgebungen dar.

In Verbindung mit dem in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Modell der zufälligen kovalenten Netzwerke (RCM) erhebt sich die Frage, ob nicht das Netzwerk, als Reaktion auf die durch ioneninduzierten Bindungsbrüche verursachten zunehmenden Verzerrungen der Bindungswinkel und -längen, in eine energetisch besonders günstige Struktur relaxiert. Um einen Überblick über die strukturelle Vielfalt der mit den unterschiedlichsten Methoden hergestellten C:H-Schichten zu gewinnen, wurden diese in ein Phasendiagramm des ternären $H - C(sp^2) - C(sp^3)$ Systems eingetragen [Mo92]. Es wurden dabei zahlreiche, sowohl der Literatur entnommene Daten, als auch Ergebnisse der hier beschriebenen Untersuchungen eingetragen. Das jeweils verwendete Herstellungsverfahren und die Analysemethoden für den Wasserstoffgehalt und das sp^3/sp^2 -Verhältnis sind in der Legende angegeben (Abb. 48 [Mo92]). Außerdem sind in dem Phasendiagramm auch die Grenzlinien der maximalen Stabilität eingetragen, die durch das Modell der völlig gespannten Netzwerke (RCM) vorgegeben sind (Kapitel 3.1.2). Die obere Linie ergibt sich aus Glg. (40), die untere aus Glg. (39).

In dem Phasendiagramm sind deutlich zwei Gruppen zu unterscheiden (bei gleicher Steigung und vergleichbarer Streuung der Datenpunkte um die jeweilige Mittellinie), die gegeneinander parallel zur Achse des binären Systems sp^3/sp^2 verschoben sind. Diese Aufteilung kann nicht aufgrund der Wahl des Prozeßgases oder den unterschiedlichen Herstellungsverfahren erklärt werden. Es finden sich mit ähnlichen Methoden hergestellte Schichten in beiden Bereichen. Für die Gruppe mit höherem sp^3 -Anteil (oben) ist dieser mit IR-Spektroskopie bestimmt worden, für die untere Gruppe dagegen (mit geringerem sp^3 -Anteil) wurden die Anteile der Kohlenstoffhybride mittels NMR bestimmt. Eine Ausnahme bildet wiederum eine von Koidl et al. [Koi89] bei geringem Randschichtpotential aus einem Benzol-Plasma abgeschiedene Schicht. Sie hat einen sehr hohen Anteil an sp^2 -Kohlenstoff, nachgewiesen mit

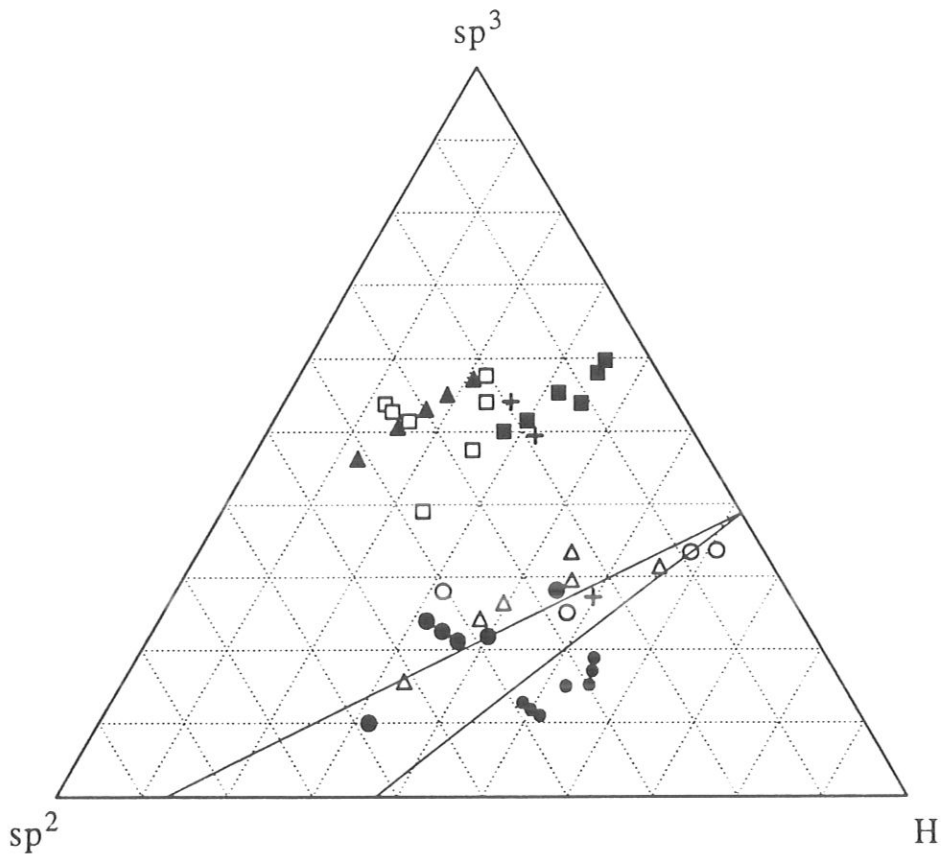


Abb. 48: Phasendiagramm des ternären Systems $C(sp^3) - C(sp^2) - H$. In der Legende sind zusätzlich die jeweils verwendeten Analysemethoden zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts und der relativen Konzentrationen der Kohlenstoffhybride angegeben. Es bedeutet dabei: CO: Pyrolyse, IBA: Hochenergieionenstrahlanalyse, NMR: Kernspinresonanz und IR: Infrarotspektroskopie.

- : Kaplan et al. [Ka85], Co, NMR
- : Ehrhardt et al. [Ehr91], Co, NMR
- : Zou et al. [Zo89], IBA, IR
- : Lu et al. [Lu91], Co, NMR
- : vorliegende Arbeit, IBA, IR
- +: Koidl et al. [Koi89], IBA, IR
- △: Tamor et al. [Tam91], NMR, NMR
- ▲: Jiang et al. [Ji90], IBA, IR

IR-Spektroskopie, und findet sich in der unteren Gruppe wieder. Aufgrund des hohen Anteil an sp^2 -C-Atomen, die keinen Wasserstoff tragen, wird nach Tamor et al. [Tam91] mit der IR-Spektroskopie der Anteil an sp^2 gebundenem Kohlenstoff um etwa 20–30% unterschätzt. Der Anteil an nicht hydriertem sp^3 -Kohlenstoff ist dagegen sehr viel geringer. Die Daten des oberen Bereichs im Diagramm sollten demnach zu kleineren sp^3/sp^2 -Verhältnissen hin korrigiert werden.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration, der Hochenergieionenstrahlanalyse (IBA) und der Pyrolyse (CO), ergibt nach Angus et al. [An84] keine Hinweise auf eine vergleichbare systematische Abweichung der Ergebnisse.

Nach der Korrektur des sp^3/sp^2 -Verhältnisses ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen der sich aus dem RCM-Modell ergebenden, stabilen Struktur und den experimentellen Ergebnissen. Der durch die C:H-Schichten abgedeckte Bereich des Phasendiagramms ist — bedenkt man die Vielfalt der verwendeten Herstellungsmethoden und Prozeßgase — verglichen mit der Gesamtfläche des Diagramms nicht sehr groß. Mit dem für die Herstellung von C:H-Schichten typischen energetischen Ionenbeschuß ist nur dieser Bereich des Phasendiagramms zugänglich. Die C:H-Schichten, harte und polymerartige Schichten zusammengefaßt, stellen eine eigene Stoffklasse innerhalb des Phasendiagramms dar. Die Mischbarkeit der beiden reinen Phasen Diamant und Graphit ist jedoch auch für diese amorphen Festkörper nicht perfekt. Mit einem zunehmenden Anteil an graphitischen Kohlenstoffatomen setzt die Segregation der Phasen ein [Ro87]. Die relativ geringe Variationsbreite bezüglich der Stöchiometrie und damit auch der Struktur weist auf eine Relaxation der Struktur in eine energetisch günstige Konfiguration, annähernd gegeben durch das RCM, hin.

Bezogen auf die durch das RCM vorgegebene Linie maximaler Stabilität der Struktur liegen die meisten Punkte zu einem größeren Anteil an sp^3 -Kohlenstoffatomen hin verschoben. Diese Abweichung entsteht durch das Vorhandensein von Methyl- und Methylengruppen, die die mittlere Anzahl von Restriktionen der sp^3 koordinierten Kohlenstoffatome reduziert. Diese ist innerhalb des RCM jedoch nicht berücksichtigt. Das verspannte Gitter kann damit eine größere Konzentration an sp^3 -Kohlenstoff tolerieren.

Das vorher dargestellte Phasendiagramm unterstützt die Überlegung, daß die Struktur durch die Relaxation des Gitters in eine annähernd durch das RCM vorgegebene Konfiguration bestimmt wird. Die mit zunehmender Ionenenergie wachsende Anzahl von Fehlstellen im

Gitter führt zu einer zunehmenden Verzerrung der Bindungswinkel und -längen. Wird das Gitter überspannt, dann setzt die Relaxation ein. Wegen der tetraedrischen und damit dreidimensionalen Verknüpfung und höheren Anzahl an Restriktionen ist die sp^3 -Hybridisierung in einem stark gespannten Gitter energetisch ungünstig. Der gleichzeitig mit zunehmender Ionenenergie abnehmende Wasserstoffgehalt verringert die Möglichkeit des Abbaus der Spannungen durch Absättigung von offenen Bindungen an sp^3 -hybridisierten Atomen und unterstützt damit die Graphitisierung. Ehrhardt et al. [Ehr91] haben mit Hilfe der ESR-Spektroskopie gezeigt, daß mit der Ionenenergie tatsächlich die Konzentration an nicht abgesättigten, freien Bindungen und damit ungepaarten Spins zunimmt. Gleichzeitig beobachten sie ein Anwachsen der Größe der graphitischen Cluster bis auf 5 bis 6 konjugierte Benzolringe.

Die Relaxation des Gitters führt zu der im dc-ECR-Experiment beobachteten Zunahme der graphitischen Komponente. Die Änderung der Struktur in einem energetisch relativ schmalen Bereich unterstützt die Annahme, daß nicht ein einzelner Prozeß, sondern sowohl die zunehmende Verlagerungsausbeute der Kohlenstoffatome als auch der abnehmende Wasserstoffgehalt zum Überschreiten der kritischen Grenze bezogen auf die Gitterverzerrungen führen.

Welcher der beiden Prozesse die treibende Kraft für die strukturelle Relaxation darstellt, kann anhand dieses Experiments nicht geklärt werden. Experimente zum Verhalten der C:H-Schichten unter erhöhter Temperatur [Koi86, Na84] zeigen, daß der Verlust von Wasserstoff aufgrund thermischer Effusion ebenfalls zur Graphitisierung der Schichten führt. Dies läßt aber wegen der unterschiedlichen chemischen Reaktionen bei erhöhter Temperatur keine eindeutigen Rückschlüsse auf die ioneninduzierten Mechanismen zu.

Eine verbesserte Beschreibung der ioneninduzierten Prozesse beim Schichtwachstum im Rahmen eines Simulationsprogramms ist nach diesen Ergebnissen wohl nur im Rahmen einer dynamischen Simulation, in die die Relaxation des gesamten Netzwerkes eingebracht werden kann, zu erwarten

Außer durch die Energie der auf die wachsende Schicht auftreffenden Ionen kann die Struktur und Stöchiometrie über die Zusammensetzung des Prozeßgases beeinflusst werden, wenn auch in geringerem Ausmaß als über die Ionenenergie. Untersucht wurde die Änderung der Schichteigenschaften für Methan-Wasserstoff-Gemische mit unterschiedlichen Anteilen der beiden Gase. Im Gegensatz zum dc-ECR-Experiment mit variabler Ionenenergie kann

hier jedoch nicht mehr von einer konstanten Zusammensetzung des Plasmas ausgegangen werden. Die relativen Anteile der einzelnen Radikale verändern sich und die Zusammensetzung der Schichten kann über chemische Reaktionen an der Oberfläche beeinflusst werden. Die Unkenntnis der Zusammensetzung des Plasmas erschwert allerdings die Interpretation der Ergebnisse erheblich.

Obwohl die Abscheidungen mit konstanter Ionenenergie durchgeführt wurden, kann eine mit dem Wasserstoffpartialdruck möglicherweise ansteigende Protonenkonzentration aufgrund des geringeren Energieübertrags an die Kohlenstoffatome des Gitters die gesamte Verlagerungsausbeute verringern. In diesem Fall würde man allerdings eher eine kontinuierliche Änderung der Schichteigenschaften erwarten. Ebenso kann die Hydrogenierung der Doppelbindungen an der Oberfläche und damit ein Umwandlung von sp^2 in sp^3 -Kohlenstoff zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Matrix und Zunahme des sp^3 -Anteils führen. Diese Oberflächenreaktion spielt nach Frenklach [Fr91] eine wichtige Rolle in der PECVD-Diamantsynthese, bei der Prozeßgasgemische mit sehr hohen Wasserstoffanteilen verwendet werden. Lu et al. [Lu91] berichten im Gegensatz zu diesen Ergebnissen von einer Zunahme des sp^2 -Anteils und dem Anwachsen der graphitischen Cluster bei Zugabe von H_2 zum Methan.

Eine Zunahme der graphitischen, nicht hydrogenierten und damit für die IR-Spektroskopie unsichtbaren Kohlenstoffatome sollte sich allerdings auch in einer Zunahme des Brechungsindex widerspiegeln. Der Brechungsindex nimmt jedoch mit zunehmendem H_2 -Anteil am Prozeßgas ab, was nach Beobachtungen von Bubenzer et al. und Robertson [Bu83, Ro87] mit einer Reduktion der Anzahl und Größe der graphitischen Cluster bei gleichzeitigem Anwachsen der optischen Bandlücke einhergeht. Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme, daß die Hydrogenierung von Doppelbindungen an der Oberfläche durch atomaren oder molekularen Wasserstoff die Konzentration an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff erhöht. Auch die verringerte Dichte spricht für einen Anstieg der Konzentration von Methyl- und Methylengruppen im Gitter. Die Veränderung des Wasserstoffgehalts ist wohl der Lösung von molekularem und damit nicht chemisch gebundenem Wasserstoff im Gitter zuzuschreiben.

Die Zugabe von H_2 zum Prozeßgas Methan beeinflusst also die an der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen. Besonders interessant ist dabei, daß eine weitere Erhöhung des H_2 -Anteils am Prozeßgas die Struktur der Schichten nicht weiter beeinflusst. Auf die Schichtzusammensetzung hat bereits ein geringer Anteil von H_2 einen Einfluß. Eine weitere

Zugabe führt nur noch zu einer Verringerung der Aufwachsrate, d.h. zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zur Ätzreaktion.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt zwei Themenbereiche: Erstens, die Untersuchung der Ionenenergieverteilung am Substrat in einem ECR-Reaktor mittels eines Parallelplatten-Gegenfeldanalysators, und zweitens die Herstellung von C:H-Schichten mit kontrollierter Ionenenergie. Dabei dient die Messung der Ionenenergieverteilung (IEV) sowohl der Untersuchung der die IEV bestimmenden Einflußgrößen, als auch zur Entwicklung eines für die Schichtabscheidung mit kontrollierter Ionenenergie geeigneten Experiments. Die Kombination dieser beiden Experimente ermöglichte dann die Weiterentwicklung von Modellen zum Schichtwachstum und zum Einfluß der Ionenenergie auf die Schichtstruktur.

Die Untersuchungen zur IEV umfassen Experimente zum Einfluß der folgenden Parameter auf die Energieverteilung:

- Druck (0.015...0.17 Pa)
- Gasart (Argon, Methan und Methan/Wasserstoff-Gemische)
- Magnetfeldgeometrie
- Einkopplung der Mikrowelle
- dc-Vorspannung der Probe.

Die mittleren Ionenenergien, ohne zusätzliche dc-Vorspannung, bewegen sich zwischen 10 und 60 eV. Mit der höchsten verwendeten Vorspannung von -200 V konnten Ionenenergien von bis zu 205 eV erreicht werden. Die Halbwertsbreiten der Verteilungen liegen in der Regel zwischen 3 und 8 eV und erreichen in wenigen Fällen 12 eV. Die Verteilungen sind symmetrisch und zeigen keine Verbreiterung auf der Niederenergieseite, woraus folgt, daß die Randschicht weitestgehend stoßfrei ist. Als maximaler Ionenfluß zum Substrat werden $3.5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$ erreicht. Daraus kann man einen Ionisierungsgrad von ungefähr 0.1% in der Ebene des Substrats bzw. Analysators abschätzen.

Die mittlere Ionenenergie wird im wesentlichen bestimmt durch den Druck und, sofern dieser kleiner ist als etwa 0.15 Pa, durch die Magnetfeldkonfiguration und die Gaszusammensetzung. Die Änderung der Ionenenergie mit der Gaszusammensetzung ist in Übereinstimmung mit dem Modell von Tonks und Langmuir. Mit zunehmendem Druck geht die

Direktionalität des Plasmastrahls verloren und damit ist die Ionenenergie nur noch durch das Randschichtpotential und nicht mehr durch die Magnetfeldkonfiguration und die sich daraus ergebende ambipolare Beschleunigung im Plasma bestimmt.

Die Halbwertsbreite der IEV wird durch die Steilheit des Potentialgefälles in der primären Ionisationszone und die Ausdehnung derselben bestimmt. Sie steigt deshalb für einen abnehmenden Druck und zunehmende ambipolare Beschleunigung an. Aufgrund der zahlreichen Prozesse, die einen Einfluß auf den Ionenstrom haben, konnte keine befriedigende Beschreibung der Änderung des Ionenstroms mit den untersuchten Parametern gefunden werden.

Ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Verfahren der Einkopplung der Mikrowelle (Hohlleiter und Lisitano-Spule) zeigt, daß die mittleren Ionenenergien in Argon und Methan durch die unterschiedlichen Geometrien des elektrischen Wechselfeldes nur wenig beeinflußt werden. Die Unterschiede in der Halbwertsbreite und im Ionenstrom sind dagegen wesentlich größer.

Die Messungen der IEV als Funktion der radialen Position zeigen, daß für Drücke unterhalb von 0.1 Pa die Feldverteilung der sich ausbildenden Mikrowellenmode in der Resonanzzone auf die Ionendichteverteilung in der Substratebene abgebildet wird. Es entstehen stark strukturierte Profile, die mit zunehmendem Druck in kegelförmige Profile übergehen.

Die Ionenenergie kann mit einer dc-Vorspannung eingestellt werden, sofern durch die Geometrie des Reaktors und Magnetfelds gewährleistet ist, daß die geerdete Gefäßwand das Plasmapotential kontrolliert. Aufgrund der Möglichkeit mit der dc-Vorspannung die Ionenenergie zu kontrollieren, ohne die Plasmaparameter stark zu verändern, ist dieses Experiment besonders geeignet zur Untersuchung des Einflusses der Ionenenergie auf das Schichtwachstum. Die schmalen Energieverteilungen ermöglichen den direkten Vergleich der Ergebnisse der Abscheidungsexperimente mit den Modellen und Simulationsrechnungen zum Einfluß der Ionenenergie auf die Schichtstruktur, die aus der Literatur bekannt sind.

Die Experimente zur Schichtabscheidung umfassen einerseits Abscheidungen mit variabler Ionenenergie (dc-Vorspannung) und andererseits mit konstanter Ionenenergie unter Veränderung des Prozeßgasdrucks, des Abstands Substrat-Resonanzzone (d_{RS}) und der Gaszusammensetzung (H_2/CH_4). Zur Charakterisierung der Schichten wurden folgende Größen bestimmt: das sp^3/sp^2 -Verhältnis (IR-Spektroskopie), der Wasserstoffgehalt (Hochenergieionenstrahlanalyse (ERD,PES)), die Schichtdicke (Profilometer) und der Brechungsindex (UV-VIS-Spektroskopie). Daraus wurden die Dichte und die Aufwachsrate berechnet.

Mit zunehmender Energie der auf die wachsende Schicht auftreffenden Ionen wird eine

kontinuierliche Abnahme des Wasserstoffgehalts sowie ein Anstieg des Brechungsindex und der Dichte beobachtet. Dagegen steigen sowohl der sp^2 -Kohlenstoffanteil als auch die Aufwachsrate im Energiebereich zwischen 80 und 120 eV stark an, sind aber ansonsten weitgehend konstant. Der Prozeßgasdruck und der Abstand d_{RS} haben keinen Einfluß auf die Schichteigenschaften. Allerdings nimmt mit steigendem Druck und abnehmendem Abstand d_{RS} die Aufwachsrate zu. Eine Beimischung von H_2 zum Methan führt zu einer Reduktion des sp^2 -Anteils und der Dichte und zu einem Anstieg des Brechungsindex. Die Aufwachsrate sinkt mit zunehmendem H_2 -Anteil.

Die Veränderung der Aufwachsrate ist mit einer Bilanzgleichung für den Kohlenstoff gut beschreibbar. Das Wachstum der Schicht erfolgt sowohl über die Implantation von Ionen als auch den ioneninduzierten Einbau physisorbierter Radikale. Die direkte Chemisorption aus der Gasphase ist von geringerer Bedeutung. Der Wirkungsquerschnitt des ioneninduzierten Einbaus steigt mit der Ionenenergie stark an. Außerdem spielt auch der Ätzprozeß mit H^0 eine wichtige Rolle und kann unter bestimmten Bedingungen zum Abbau der deponierten Schicht führen. Er wird durch einen geringen Bedeckungsgrad der Oberfläche gefördert. Eine quantitative Auswertung der Bilanzgleichung ist aufgrund der Unkenntnis der jeweiligen Radikalenflüsse zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht möglich.

Die Änderung des Wasserstoffgehalts mit der Ionenenergie ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem Modell der ioneninduzierten Reemission. Die Energieabhängigkeit des sp^3/sp^2 -Verhältnisses wird jedoch mit dem Modell der präferentiellen Verlagerung falsch beschrieben. Werden mit abnehmendem Wasserstoffgehalt und zunehmender Verzerrung der Bindungswinkel und -längen, hervorgerufen durch die ioneninduzierten Prozesse, die Spannungen innerhalb des Netzwerkes zu groß, dann relaxiert das Gitter in eine energetisch günstigere Struktur. In dieser ist die sp^2 -Koordination bevorzugt und sie ist näherungsweise gegeben durch das Modell der zufälligen kovalenten Netzwerke.

A Magnetfeldkonfigurationen

Auf den folgenden Seiten ist der Verlauf der Feldlinien im ECR-Reaktor für unterschiedliche Spulenströme I_A und I_B dargestellt. Ebenfalls angegeben sind die Feldstärken auf der Mittelachse des Reaktors als Funktion des Abstands z (axiales Profil). Der Nullpunkt der z -Achse liegt am unteren Gefäßrand. Das Substrat ist somit bei 11.4 cm positioniert und das Aluminiumoxidfenster bei $z=32$ cm. Zusätzlich ist in den Feldliniendarstellungen und den axialen Profilen der Bereich in dem die Feldstärke zwischen 850 und 900 G beträgt hervorgehoben, um die Lage der Resonanzzone bzw. die ungefähre Lage der Absorptionszone zu kennzeichnen. Zur Berechnung der Feldstärke und des magnetischen Flusses (Feldlinien) der koaxialen, zylindersymmetrischen Spulen wurde das Programm KOSCR (W. Möller, W. Pöhlchen, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching (1989)) verwendet.

Es sind die für folgende Spulenströme berechneten Magnetfeldkonfigurationen abgebildet:

1. $I_A=350$ A, $I_B=0$ A (Abb. 49, Abb. 54),
2. $I_A=350$ A, $I_B=-140$ A (Abb. 50, Abb. 55),
3. $I_A=350$ A, $I_B=+140$ A (Abb. 51, Abb. 55),
4. $I_A=250$ A, $I_B=0$ A (Abb. 52, Abb. 54),
5. $I_A=450$ A, $I_B=0$ A (Abb. 53, Abb. 54),
6. $I_A=410$ A, $I_B=0$ A (Lisitano-Spule) (Abb. 56, Abb. 57).

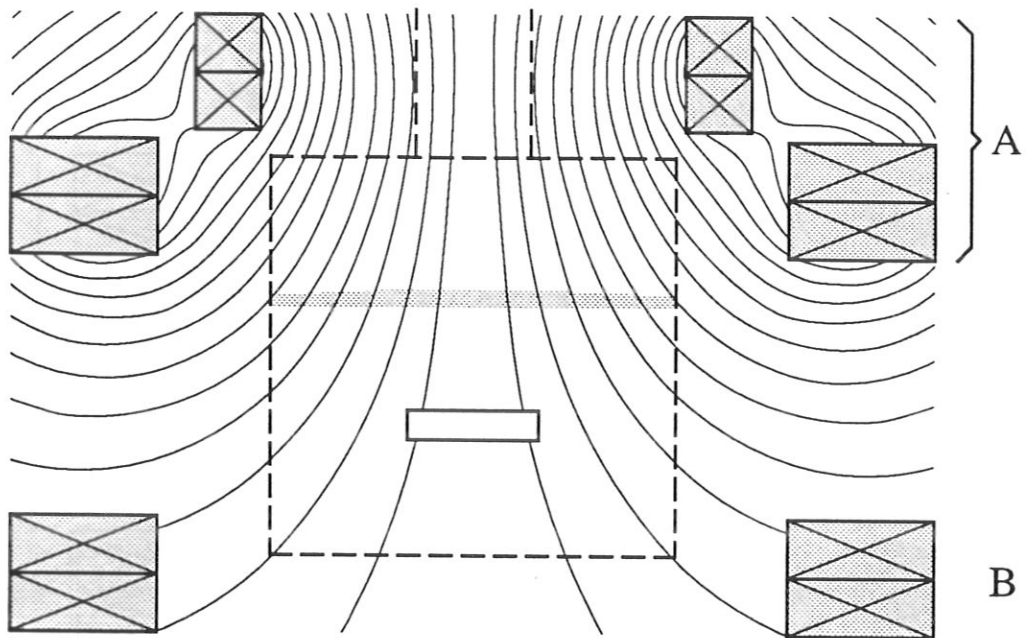


Abb. 49: Spulenströme: $I_A=350\text{ A}$, $I_B=0\text{ A}$, Magnetfeldverhältnis: $R_c=1.6$

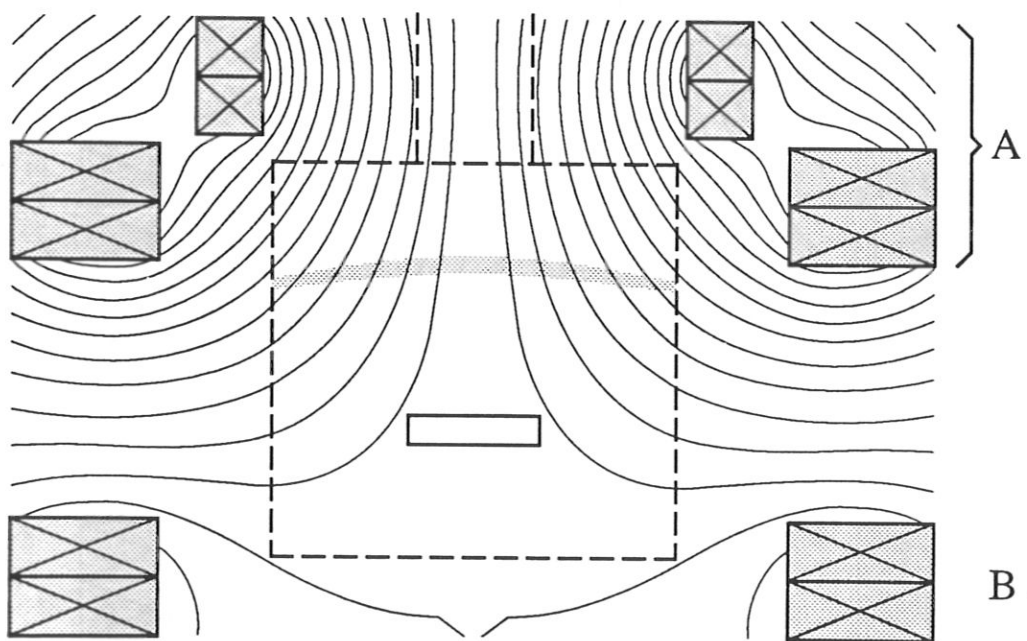


Abb. 50: Spulenströme: $I_A=350\text{ A}$, $I_B=-140\text{ A}$, Magnetfeldverhältnis: $R_c=2.7$

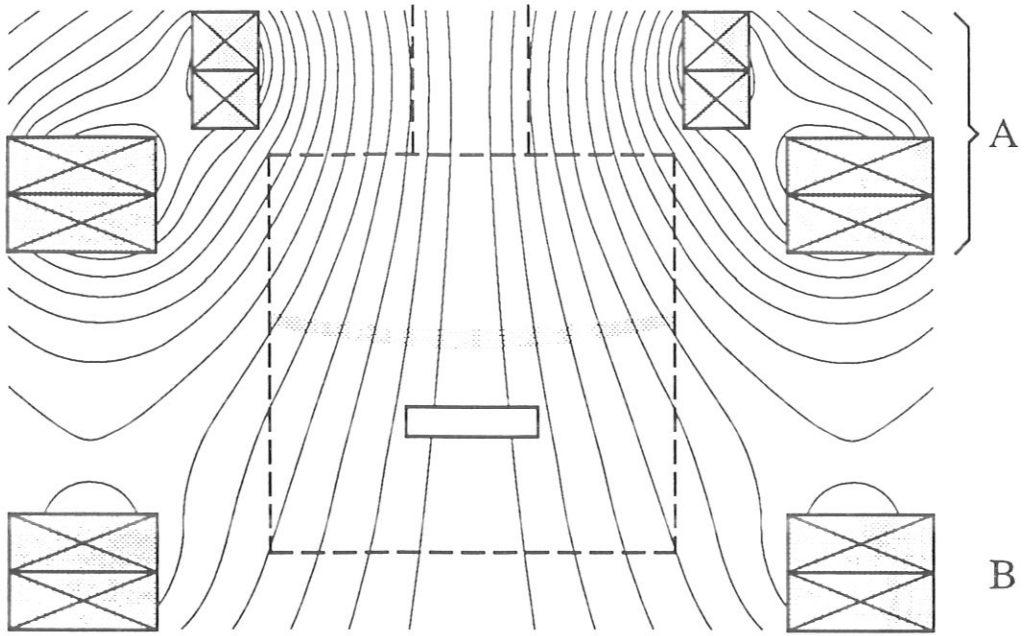


Abb. 51: Spulenströme: $I_A=350\text{ A}$, $I_B=+140\text{ A}$, Magnetfeldverhältnis: $R_c=1.1$

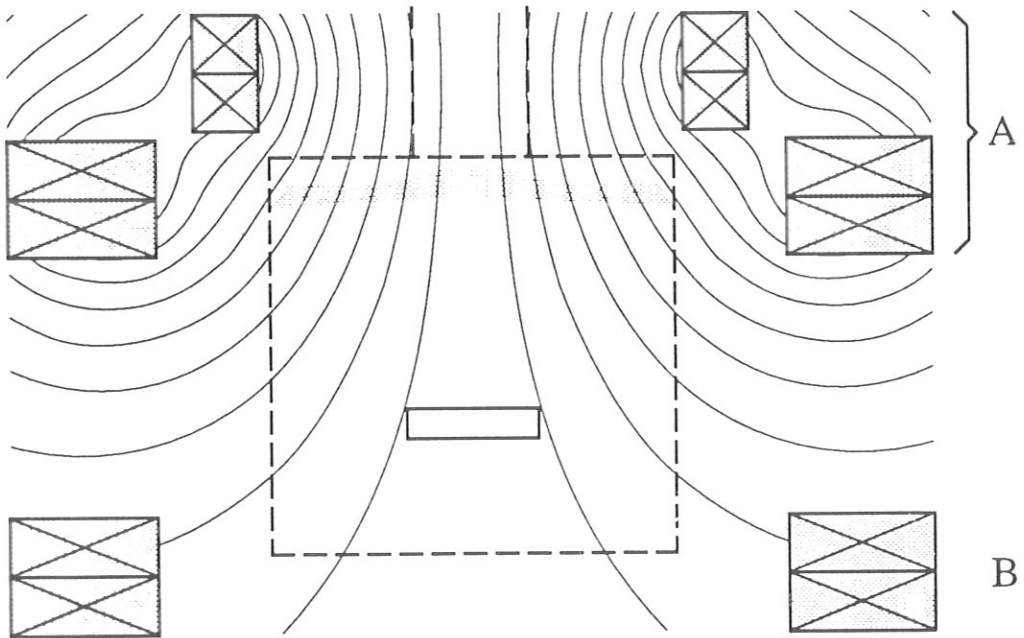


Abb. 52: Spulenströme: $I_A=250\text{ A}$, $I_B=0\text{ A}$, Magnetfeldverhältnis: $R_c=2.3$

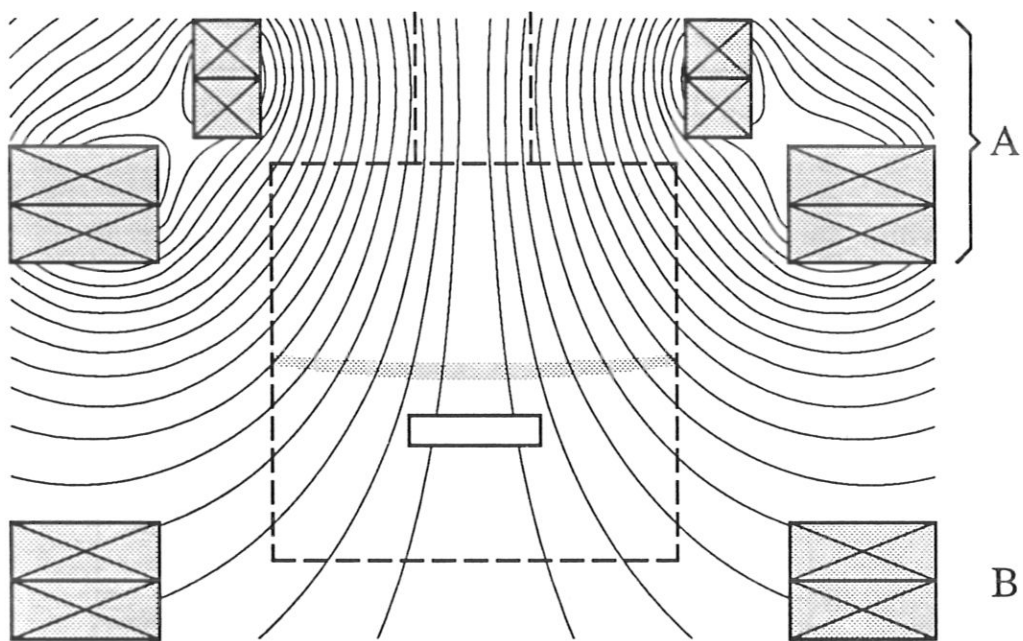


Abb. 53: Spulenströme: $I_A=450$ A, $I_B=0$ A, Magnetfeldverhältnis: $R_c=1.2$

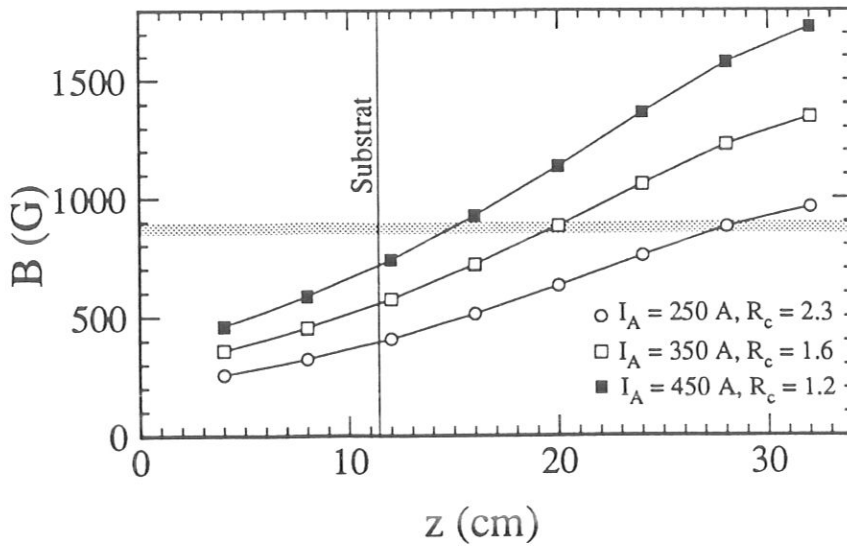


Abb. 54: Vergleich der Magnetfeldstärken auf der z -Achse für unterschiedliche Spulenströme I_A mit $I_B = 0$ A

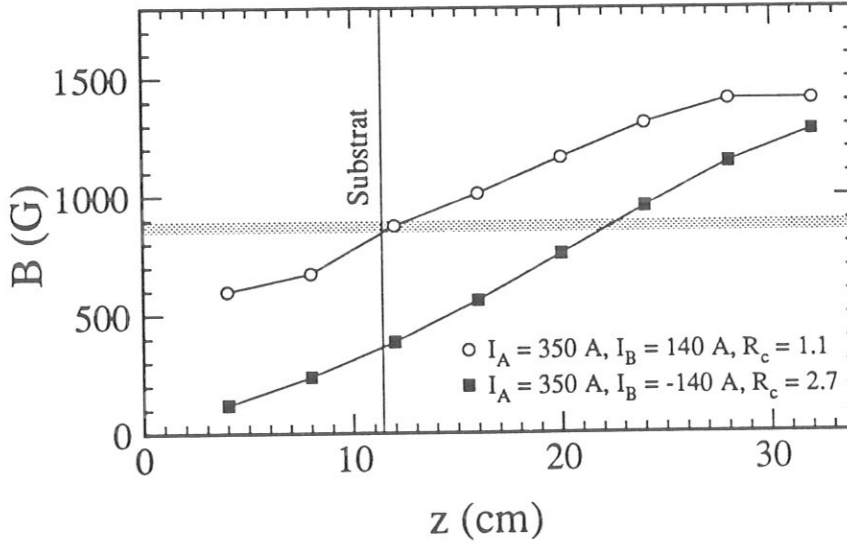


Abb. 55: Vergleich der Magnetfeldstärken auf der z -Achse für unterschiedliche Spulenströme I_B mit $I_A = 350$ A

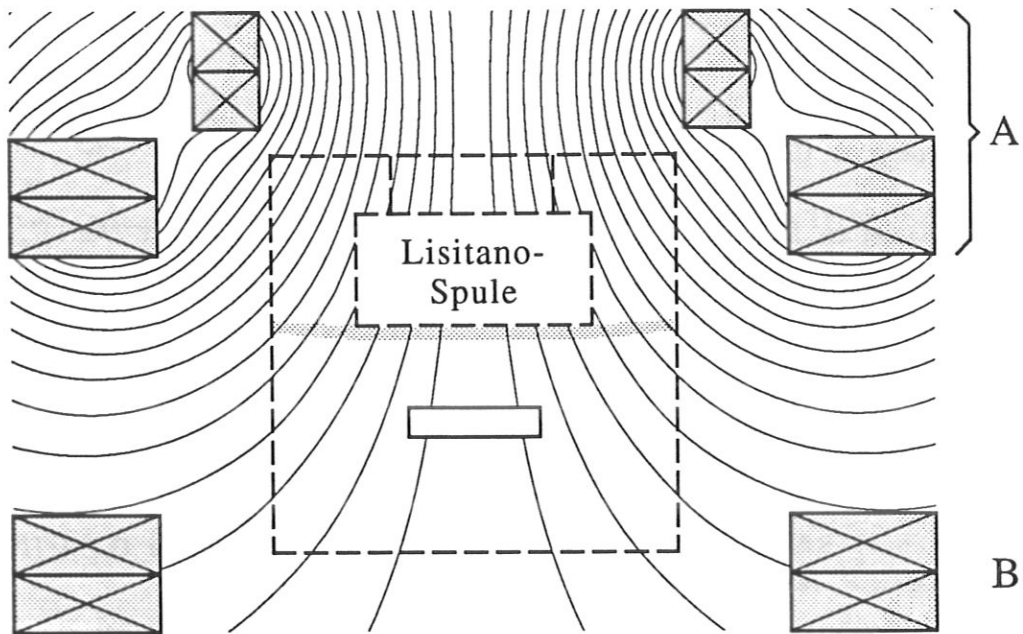


Abb. 56: Magnetfeldkonfiguration für die Experimente, die mit der Lisitano-Spule durchgeführt wurden. Spulenströme: $I_A=350$ A, $I_B=+140$ A, Magnetfeldverhältnis: $R_c=1.1$

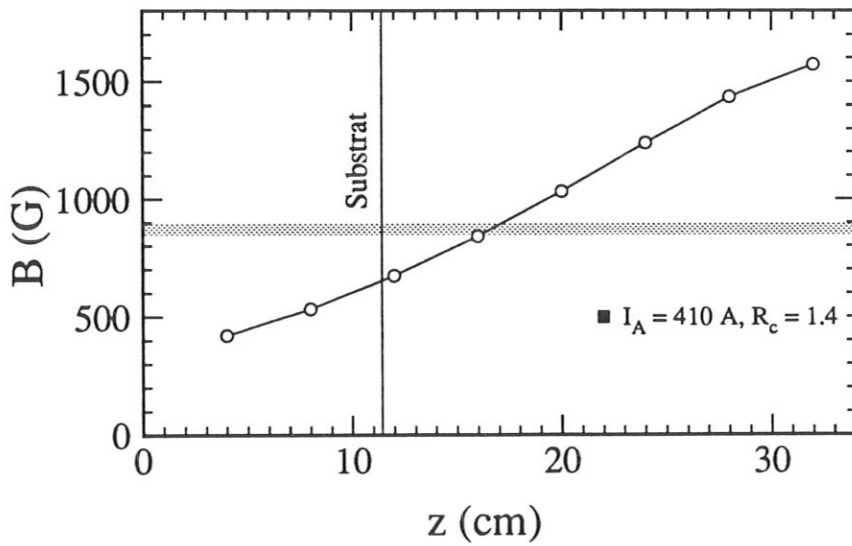


Abb. 57: Magnetfeldstärke auf der z-Achse für die Konfiguration mit der Lisitano-Spule mit $I_A=410$ A, $I_B=0$ A, $R_c=1.4$

Literatur

- [Ad66] B. Adamczyk, A.J.H. Boerboom, B.L. Schram, J. Kistemaker, *J. Chem. Phys.* **44**, 4640 (1966)
- [Ai71] S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971)
- [And81] H.H. Andersen, H.L. Bay in: "Sputtering by Particle Bombardement (Vol.1)", Hrsg. R. Behrisch, Springer Verlag, New York (1981)
- [An84] J.C. Angus, J.E. Stultz, P.J. Shiller, J.R. MacDonald, M.J. Mirtich, S. Domitz, *Thin Solid Films* **118**, 311 (1984)
- [An86] J.C. Angus, *Thin Solid Films* **142**, 145 (1986)
- [An88] J.C. Angus, F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1778 (1988)
- [Ar83] L.A. Artsimowitsch, R.S. Sagdejew: "Plasmaphysik für Physiker", Teubner Verlag, Stuttgart, 1983
- [As89] J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 883 (1989)
- [At86] P.W. Atkins: "Physical Chemistry", 3rd Edition, Oxford University Press (1986)
- [Be91] K. Behringer, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **33**, 997 (1991)
- [Bee84] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M.R. Anderson, *Phys. Rev. B* **30**, 870 (1984)
- [Bi56] R.J. Bickerton, A. von Engel, *Proc. Phys. Soc. London B* **69**, 468 (1956)
- [Boh49] D. Bohm in: "Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields", Hrsg. A. Guthrie, R.K. Wakerling, National Nuclear Energies Series, Manhattan Project Technical Section, Div.1 Vol.5, McGrawHill Book Company Inc., (1949)
- [Bo88] D. Boutard, W. Möller, B.M.U. Scherzer, *Phys. Rev. B* **38**, 2988 (1988)
- [Bo91a] D. Boutard, W. Möller, *Surf. and Coat. Technol.* **45**, 353 (1991)
- [Bo91b] D. Boutard, persönliche Mitteilung, (1991)

- [Br66] S.C. Brown: "Introduction to Electrical Discharges in Gases", John Wiley & Sons, Inc., New York (1966)
- [Bu83] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, J. Appl. Phys. **54**, 4590 (1983)
- [Bur80] E.A. Burgermeister, C.A.J. Ammerlaan, G. Davies, J. Phys. C **13**, L691 (1980)
- [Ca86] Y. Catherine, P. Couderc, Thin Solid Films **28**, 1281 (1989)
- [Ca89] Y. Catherine, Materials Science Forum, Vols. **52&53** (1989), Trans Tech Publications, Switzerland
- [Ca91] Y. Catherine in: "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings" Hrsg. R.E. Clausing, L.L. Horton J.C. Angus and P.Koidl, NATO-ASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum Press, New York, 1991
- [Cau91] J.B.O. Caughman II, W.M. Holber, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 3113 (1991)
- [Cha83] H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, A. Gallagher, J. Chem. Phys. **81**, 1770 (1983)
- [Ch74] F.F. Chen: "Introduction to Plasma Physics", Plenum Press, New York 1974
- [Ch80] B.Chapman: "Glow Discharge Processes", J. Wiley and Sons, Wiley Interscience Publications, New York (1980)
- [Cho84] Chodura in " Physics of Plasma Wall Interactions in Controlled Fusion", NATO-ASI, Hrsg. D. Post, R. Behrisch, Val-Morin (Kanada), (1984)
- [Co72] J.W. Coburn, E. Kay, J. Appl. Phys. **43**, 4965 (1972)
- [Cr82] S. Craig, G.L. Harding, Thin Solid Films **97**, 345 (1982)
- [De88] H. Deutsch, H. Kersten, S. Klagge, A. Rutscher, Contrib. Plasma Phys. **28**, 149 (1988)
- [Di82] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Appl. Phys. Lett. **42**, 636 (1982)
- [Di83] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun. **48**, 105 (1983)
- [Do80] G.H. Döhler, R. Dandolo, H. Bilz, J. Non-Crys. Sol. **42**, 87 (1980)
- [Eck85] W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys. A **38**, 123 (1985)

- [Eck91] W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer Series in Material Science, Springer Verlag, Berlin (1991)
- [Eh91] U. Ehlemann, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum (1990)
- [Ehr87] H. Ehrhardt, W.D. Langer: Collisional Processes of Hydrocarbons in Hydrogen Plasmas", Princeton Plasma Physics Laboratory, PPPL-2477, Princeton University, Princeton, N.J. (1987)
- [Ehr91] H. Ehrhardt, R. Kleber, A. Krüger, W. Dworschak, I. Mühling, F. Engelke, H. Metz, K. Jung, Proc. of the Int. Conf. Diamond 91, Nizza (1991)
- [En83] A. von Engel: "Electric Plasmas: Their Nature and Uses", Taylor and Francis Ltd, London and New York (1983)
- [Fi83] J. Fink, T. Mueller-Heinzerling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl, G. Crecelius, Solid State Comm. **47**, 687 (1983)
- [Fo89] J. Forster, W. Holber, J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 899 (1989)
- [Fr56] G. Francis in: "Handbuch der Physik", Hrsg. S. Flügge, Band 22, Gasentladungen 2, (1956)
- [Fr91] M. Frenklach, H. Wang Phys. Rev. B **43**, 1520 (1991)
- [Ge90] M. Geisler, J. Kieser, E. Räuchle, R. Wilhelm, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 908 (1990)
- [Gor90] S.M. Gorbalkin, L.A. Berry, J.B. Roberto, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 2893 (1990)
- [Gr87] A. Grill, B.S. Meyerson, V.V. Patel, J.A. Reimer, A. Petrich, J. Appl. Phys. **61**, 2874 (1987)
- [Gre70] T.S. Green, Plasma Phys. **12**, 877 (1970)
- [Ha86] "Handbook of Chemistry and Physics", 66th Edition, 1985-1986, Hrsg. R.C. Weast, CRC Press Inc., Boca Raton, Fla.
- [He84] H. He, M.F. Thorpe, Phys. Rev. Lett. **54**, 2107 (1984)
- [Ho90] W.M. Holber, J. Forster, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 3720 (1990)

- [Hop90a] J. Hopwood, R. Wagner, D.K. Reinhard, J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2904 (1990)
- [Hop90b] J. Hopwood, D.K. Reinhard, J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 3103 (1990)
- [Hu90a] M.A. Hussein, G.A. Emmert, *Phys. Fluids B* **2**, 218 (1990)
- [Hu90b] M.A. Hussein, G.A. Emmert, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2913 (1990)
- [Ii91] S. Iizuka, N. Sato, *J. Appl. Phys.* **70**, 4165 (1991)
- [Ja89] W. Jacob, D. Boutard, V. Dose, A. Koch, W. Möller, W. Renz, R. Wilhelm, Proc. of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnochiuso, Italy, Sept.4-8 (1989)
- [Jar86] R.H. Jarman, G.J. Ray, R.W. Standley, G.W. Zajac, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1065 (1986)
- [Ji90] X. Jiang, K. Reichelt, B. Stritzker, *J. Appl. Phys.* **68**, 1018 (1990)
- [Ka85] S. Kaplan, F. Jansen, M. Machonkin, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 750 (1985)
- [Ke92] A. von Keudell, persönliche Mitteilung (1992)
- [Kel81] B.T. Kelly: *Physics of Graphite*, Applied Science, London (1981)
- [Ker90] H. Kersten, G.M.W. Kroesen, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 38 (1990)
- [Kl90] J.E. Klemberg-Sapieha, O.M. Küttel, L. Martinu, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films* **193/194**, 965 (1990)
- [Kle90] R. Kleber, W. Dworschak, J. Gerber, A. Fuchs, T. Pütz, J. Scherer, K. Jung, H. Ehrhardt, *Vacuum* **41**, 1378 (1990)
- [Kli89a] L.E. Kline, W.D. Partlow, W.E. Bies, *J. Appl. Phys.* **65**, 70 (1989)
- [Kli89b] L.E. Kline, M.J. Kushner, *Crit. Rev. Sol. State and Mater. Sci.* **16**, 1 (1989)
- [Kn90] F.K. Kneubühl: *"Repetitorium der Physik"*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1990)
- [Ko89] A. Koch, W. Renz, D. Boutard, V. Dose, W. Jacob, W. Möller, J. Perchermeier, R. Wilhelm, Proc. of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Pugnochiuso, Italy, Sept.4-8 (1989)

- [Koi86] P.Koidl in: "Plasma Deposited Thin Films", Hrsg. J. Mort, F. Jansen, CRC Press Inc., Boca Raton, Fla. (1986)
- [Koi89] P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, Materials Science Forum, Vols. **52&53** (1989), Trans Tech Publications, Switzerland (1989)
- [Kol88] U. Kolac, M. Donath, K. Ertl, H. Liebl, V. Dose, Rev. Sci. Instrum. **59**, 1933 (1988)
- [Kr73] N.A. Krall, A.W. Trivelpiece: "Principles of Plasma Physics", McGraw-Hill Inc., (1973)
- [Ku90] O.M. Küttel, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, M.R. Wertheimer, Thin Solid Films **193/194**, 155 (1990)
- [La91] S. Langlorz, Diplomarbeit Fachhochschule Regensburg (1991)
- [La50] B. Lax, W.P. Allis, S.C. Brown, J. Appl. Phys. **21**, 1297 (1950)
- [Li90] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, Phys. Rev. B **41**, 10468 (1990)
- [Lis70] G. Lisitano, M. Fontanesi, E. Sindoni, Appl. Phys. Lett. **16**, 122 (1970)
- [Lis73] G. Lisitano, S. Corti, M. Berglauer, A. Capitanio, A. van Heumen, A. Reiter, E. Rossetti, IPP-Report III/8, Garching (1973)
- [Lu91] H.Y. Lu, M.A. Petrich in: "Low Energy Ion Beam an Plasma Modification of Materials", Hrsg. J.H.E. Harper, K. Miyake, J.R. McNeil, S.M. Gorbalkin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **223**, 327 (1991)
- [Mat87] M. Matsuoka, K. Ono, Appl. Phys. Lett. **50**, 1864 (1987)
- [Mat88] M. Matsuoka, K. Ono, J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 25 (1988)
- [Mi91] S. Miyake, W. Chen, Mat. Sci. and Eng. **A139**, 294 (1991)
- [Mo88] W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack, Comp. Phys. Comm. **51**, 355 (1988)
- [Mo91a] W. Möller in: "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings", Hrsg. R.E. Clausing, L.L. Horton J.C. Angus and P.Koidl, NATO-ASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum Press, New York (1991)
- [Mo91b] W.Möller, Appl. Phys. Lett. **59**(19), 2391 (1991)

- [Mo91c] W. Möller in: "Proc. of the Int. Summer School on Plasma Chemistry", Technische Universität München (1991), Hrsg. S. Vepřek, M.G.J. Vepřek-Heijman
- [Mo92] W. Möller, persönliche Mitteilung (1992)
- [Na84] M.P. Nadler, T.M. Donovan, A.K. Green, *Thin Solid Films* **116**, 241 (1984)
- [Nag89] I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, M. Yoshikawa, N. Nagai, *J. Appl. Phys.* **67**, 2890 (1989)
- [Ny83] A.R. Nyaiesh, W.B. Nowak, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 308 (1983)
- [O'He91] M.E. O'Hern, C.J. McHargue in: "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings", Hrsg. R.E. Clausing, L.L. Horton J.C. Angus and P.Koidl, NATO-ASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum Press, New York (1991)
- [On86] T. Ono, M. Oda, C. Takahashi, S. Matsuo, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 696 (1996)
- [Pe85] J.B. Pethica, P. Koidl, J. Gobrecht, C. Schüler, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 2391 (1985)
- [Ph79] J.C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1151 (1979)
- [Po89] F.S. Pool, Y.H. Shing, *J. Appl. Phys.* **68**, 62 (1989)
- [Pop89] O.A. Popov, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 894 (1989)
- [Pop90] O.A. Popov, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2909 (1990)
- [Pr72] S.M.L. Prokopenko, J.G. Laframboise, J.M. Goodings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 2152 (1972)
- [Pr74] S.M.L. Prokopenko, J.G. Laframboise, J.M. Goodings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 355 (1974)
- [Ra87] M. Ramsteiner, J. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1355 (1987)
- [Re81] J.A. Reimer, R.W. Vaughan, J.C. Knights, R.A. Lujan, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 53 (1981)
- [Ro87] J. Robertson, E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **35**(6), 2946 (1987)

- [Ro91a] J. Robertson in: "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings", Hrsg. R.E. Clausing, L.L. Horton J.C. Angus and P.Koidl, NATO-ASI Series B: Physics, Vol. 266, Plenum Press, New York (1991)
- [Ro91b] J. Robertson, wird veröffentlicht in: Surface Coatings Technol.
- [Ros91] S.M. Rossnagel, K. Schatz, S.J. Whitehair, R.C. Guarnieri, D.N. Ruzic, J.J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 702 (1991)
- [Sa91a] S. Samukawa, S. Mori, M. Sasaki, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 85 (1991)
- [Sa91b] S. Samukawa, T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1330 (1991)
- [Sch89] Produktinformation Makor Paul Schröder Co. Spezialglastechnik (GmbH), Ellerau
- [Schm55] H. Schmellenmeier, Z. Phys. Chem. **205**, 349 (1955/56)
- [Sh89] K. Shirai, T. Iizuka, S. Gonda, Jpn. J. of Appl. Phys. **28**, 897 (1989)
- [Sh90] K. Shirai, S. Gonda, J. Appl. Phys. **68**, 4258 (1990)
- [Simion] Programm SIMION, D.A. Dahl, J.E. Delmore, verfügbar über das Idaho National Engineering Laboratory
- [Sm83] F.W. Smith, J. Appl. Phys. **55**(3), 764 (1983)
- [St84] P.C. Stangeby in "Physics of Plasma Wall Interactions in Controlled Fusion", NATO-ASI, Hrsg. D. Post, R. Behrisch, Val-Morin (Kanada), (1984)
- [Ste83] R.L. Stenzel, E. Gekelman, N. Wild, J.M. Urrutia, D. Whelan, Rev. Sci. Instrum. **54**, 1302 (1983)
- [Sti62] T.H. Stix: "The Theory of Plasma Waves", McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1962)
- [Su84] Y. Suetsugu, Y. Kawai, Jpn. J. of Appl. Phys. **23**,1001 (1984)
- [Ta84] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 1727 (1984)
- [Ta85] K. Tachibana, T Okuyama, H. Harima, Y. Urano, Proc. of the ISPC-Eindhoven, July 1985, Paper number A-2-9, 588 (1985)

- [Tam90] M.A. Tamor, C.H. Wu, J. Appl. Phys. **67**, 1007 (1990)
- [Tam91] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, Appl. Phys. Lett. **58**, 592 (1990)
- [Tau66] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi **15**, 627 (1966)
- [Taw90] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, H. Tanaka, Y. Nakamura: "Collision Data Involving Hydro-Carbon Molecules", Research Report, NIFS-DATA Series, NIFS-DATA-6, Nagoya, Japan (1990)
- [Th83] M.F. Thorpe, J. Non-Cryst. Sol. **57**, 355 (1983)
- [To88] Y. Tobinaga, N. Hayashi, H. Araki, S. Nakayama, J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 272 (1988)
- [Ton29] L. Tonks, I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 876 (1929)
- [Toy89] H. Toyoda, H. Kojima, H. Sugai, Appl. Phys. Lett. **54**, 1507 (1989)
- [Ts90] C.C. Tsai, L.A. Berry, S.M. Gorbalkin, H.H. Haselton, J.B. Roberto, W.L. Stirling, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 2900 (1990)
- [Ug89] D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen, M. Wittmer, Appl. Phys. A **48**, 549 (1989)
- [Va75] M.J. Vasile, G. Smolinsky, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **18**, 179 (1975)
- [Var90] W. Varhue, P. Pastel, L. Mater. Res. **5**, 2441 (1990)
- [Van90] G.J. Vanden-top, M. Kawasaki, R.M. Nix, I.G. Brown, M. Salmeron, G.A. Somorjai, Phys. Rev. B **41**, 3200 (1990)
- [Ve91] S. Vepřek in: "Proc. of the Int. Summer School on Plasma Chemistry", Technische Universität München (1991), Hrsg. S. Vepřek, M.G.J. Vepřek-Heijman
- [Wa81] N. Wada, S.A. Solin, Physica B, **105**, 353 (1981)
- [Wi87] C. Wild, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1987)
- [Wi86] C. Wild, J. Wagner, P. Koidl, J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 2227 (1986)
- [Wil90] R. Wilhelm in Ferienkurs Plasmaphysik", Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Sept. 1990

- [Wi91] C. Wild in: "Diamond and Diamond-Like Films and Coatings" Hrsg. R.E. Clausing, L.L. Horton J.C. Angus and P.Koidl, NATO-ASI Series B:Physics, Vol.266, Plenum , New York, 1991
- [Wit89] M. Wittmer, D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen, Appl. Phys. A **48**, 559 (1989)
- [We91] M. Weiler, R. Kleber, K. Jung, H. Ehrhardt, Proc. of the Int. Conf. Diamond 91, Nizza (1991)
- [Ya90] Y. Yamashita, K. Katayose, H. Toyoda, H. Sugai, J. Appl. Phys. **68**, 3735 (1990)
- [Zo89] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Dischler, J. Appl. Phys. **65**, 3914 (1989)
- [Yo88] A. Yonescu, Y. Takeuchi, A. Komori, Y. Kawai, Jpn. J. of Appl. Phys. **27**, L1746 (1988)

Danksagung

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

Herrn Prof. Dr. Dose danke ich für die Aufnahme in der Abteilung Oberflächenphysik und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, ebenso wie für seine Unterstützung bei meiner Bewerbung um ein Postdoc-Stipendium.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. W. Möller für die Aufnahme in der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie und die sehr vielseitige und interessante Themenstellung dieser Arbeit. Seine zahlreichen Ideen und Anregungen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit und zur Entwicklung der hier vorgestellten Modelle beigetragen.

Herrn Prof. Dr. R. Wilhelm danke ich für die Einführung in die Geheimnisse der Plasmaphysik und seine Diskussionsbereitschaft, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. W. Jacob möchte ich besonders danken. Am Anfang dieser Arbeit ermöglichte mir seine Hilfe bei physikalischen und experimentellen Problemen den schnellen Zugang zu den besonderen Fragestellungen der Plasmatechnologie. Bei der Fertigstellung der Arbeit trugen dann seine Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht des Manuskripts wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Frau Dr. D. Boutard und M. Langhoff gebührt Dank für die Durchführung der Hochenergieionenstrahlanalysen. Bei Herrn Prof. Dr. S. Vepřek und seiner Arbeitsgruppe (TU München) bedanke ich mich für die Möglichkeit, ihr FTIR-Spektrometer zu benutzen. Herrn J. Perchermeier danke ich für das Aufnehmen der UV-VIS-Spektren.

Herrn G. Kerkloh danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei allen experimentellen Problemen. Sein Ideenreichtum half dabei, die Probleme des Laboralltags zu bewältigen. Herrn P. Weghorn danke ich für die Hilfe bei der Herstellung der Analysatoren und des Probenhalters. Die Hilfe von Herrn Dr. B. Senftinger bei der Entwicklung des zweiten Analysators wird dankbar anerkannt.

Bei den Herren C. Linsmeier und M. Langhoff möchte ich mich herzlich für die kritische Durchsicht des Manuskripts auf der Suche nach Tipp- und Kommafehlern bedanken.

M. Engelhard und D. Boutard, sowie allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie möchte ich für die gute Atmosphäre bei der täglichen Arbeit im Labor, beim Umzug und bei den Festen danken.

Allen anderen, die durch ihre Hilfsbereitschaft und die zahlreichen kleinen und großen Ratschläge zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

Für die Unterstützung bei der Anfertigung der Zeichnungen danke ich Frau Treske.

Insbesondere möchte ich an dieser Stelle auch meiner Mutter für die vielfältige Hilfe während meines Studiums danken.