

Tobias Grotjahn

**PECVD Prozessüberwachung –
Wiederholbare Nutzung technischer
Plasmen**

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM

Fraunhofer IWM Forschungsberichte
Band 6

PECVD Prozessüberwachung –
Wiederholbare Nutzung technischer
Plasmen

Tobias Grotjahn

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM
Wöhlerstraße 11
79108 Freiburg
Telefon 0761 5142-0
info@iwm.fraunhofer.de
www.iwm.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN (Print): 978-3-8396-0904-0

D 90

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2015

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2015

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

PECVD Prozessüberwachung Wiederholbare Nutzung technischer Plasmen

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Tobias Grotjahn
aus
Bayreuth

Tag der mündlichen Prüfung:

01.04.2015

Hauptreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Jürgen Seifert

Korreferent:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ivo Rangelow

Kurzfassung

Zur Abscheidung amorpher Kohlenwasserstoffschichten hat sich unter anderem die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung etabliert. Die Entladungsbedingungen bzw. die Wechselwirkungen der Plasmabestandteile sowie der Depositionsprozess sind äußerst komplex und deswegen noch nicht bis ins Detail geklärt. Optimierungen der Schichteigenschaften und Prozessübertragungen erfolgen infolgedessen meist mittels ressourcenintensiven und empirischen Methoden, da die Zusammenhänge zwischen intrinsischen Plasmaparametern und extrinsischen Schichteigenschaften meist unbekannt sind. Eine umfangreiche Analyse des Plasmas bietet einen Ansatz, diese Probleme zu mindern und ein verbessertes Verständnis für die ablaufenden Vorgänge zu entwickeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Prozessüberwachungssystem für eine Beschichtungsanlage entwickelt. Diese Arbeiten beinhalten die Erweiterung der elektrischen Messtechnik im Anpassnetzwerk und die Etablierung der plasmadiagnostischen Analyseverfahren der optischen Emissionsspektroskopie und der *nonlinear extended electron dynamics* zur quantitativen Bestimmung von Plasmaparametern. Aus den Messwerten der Plasmaemission wurden mittels des Corona Modells und der Analyse des Emissionsbandenverlaufs eines Stickstoffmoleküls die Elektronentemperatur, die Elektronendichte, die Gastemperatur sowie die Dichten von atomarem Wasserstoff, Silizium und des CH Moleküls berechnet.

Mit Hilfe der zusätzlichen Sensorik bzw. des Überwachungssystems wurde das Steuerungsverfahren des Beschichtungsprozesses modifiziert und die Prozesswiederholbarkeit wie auch die Stabilität des Prozesses verbessert. Außerdem erfolgte eine Analyse der Homogenität innerhalb der Beschichtungskammer sowie deren Auswirkungen auf die Schicht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Wachstumsrate und die Schichteigenschaften unterschiedlich stark variieren. Die dafür jeweiligen dominanten Effekte wurden identifiziert. Aus der abschließenden Untersuchung des Einflusses der Prozessstellgrößen auf die Prozessbedingungen und die Schicht, wurde ein Vorhersagemodell für die sich einstellenden Schichteigenschaften und die dafür notwendigen Plasmaparameter abgeleitet. Außerdem wurden die Abhängigkeiten der Plasmaparameter untereinander diskutiert und evaluiert, welche Plasmaparameter grundsätzlichen Einfluss auf bestimmte Schichteigenschaften haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1. Einleitung	1
2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	3
2.1. Grundlagen der PECVD	3
2.2. Wechselwirkungen und Kenngrößen eines Niederdruckplasmas	4
2.3. PECVD Prozesssteuerung	7
2.4. Elektrische Prozessüberwachung	8
2.5. Plasmadiagnostische Prozessüberwachung	9
2.5.1. Analyse des Verschiebungsstroms	11
2.5.2. Optische Emissionsspektroskopie	13
2.5.2.1. Gastemperatur	13
2.5.2.2. Corona-Modell	14
2.5.2.3. Elektronentemperatur und Teilchendichte	16
2.5.2.4. Erweitertes Corona-Modell	18
2.6. Schichtdeposition	20
3. Adaption der Auswertemodelle auf ein Argon TMS Plasma	23
3.1. Charakteristisches Emissionsspektrum	23
3.2. Gastemperatur	24
3.3. Elektronentemperatur	26
3.4. Teilchendichten	27
3.5. Elektronendichte	30
4. Prozessmonitor	31
4.1. PECVD Beschichtungsanlage	31
4.2. Prozessüberwachung	32
4.2.1. Elektrische Sensoren	32
4.2.2. Hercules	33
4.2.3. Optische Emissionsspektroskopie	33
4.3. Prozessmonitor	35
5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse	37
5.1. Veränderte Prozesssteuerung	37
5.2. Plasmaparameterbestimmung	38
5.2.1. Versuchsdurchführung	38
5.2.2. Partialdruckmessung	39
5.2.3. Messung der Spektrallinienintensitäten	40

5.3.	Axialer Einfluss auf die Prozessbedingungen	40
5.3.1.	Versuchsdurchführung	40
5.3.2.	Plasmaparameter	41
5.3.3.	Schichteigenschaften	43
5.4.	Untersuchungen zur Prozesswiederholbarkeit	44
5.5.	Plasma-Schicht-Wechselwirkung	45
5.6.	Variation der Prozesssteuerungsparameter	46
5.6.1.	Statistische Versuchsplanung und Regressionsanalyse	46
5.6.2.	Versuchsdurchführung	47
5.6.3.	Messergebnisse und Ergebnisse der Regressionsanalyse	48
6.	Diskussion	49
6.1.	Plasmaparameterbestimmung	49
6.1.1.	Prekursorichten	49
6.1.2.	Elektronentemperatur und Teilchendichten	51
6.1.3.	Fazit	52
6.2.	Prozesswiederholbarkeit	53
6.2.1.	Vergleich des axialen Monitorings	53
6.2.2.	Fazit	54
6.3.	Axiale Inhomogenitäten	55
6.3.1.	Gesamtstrom durch das Plasma	56
6.3.2.	Korrelationen der Plasmaparameter	58
6.3.3.	Elektrodenspannung	59
6.3.4.	Schichteigenschaften	60
6.3.5.	Fazit	61
6.4.	Variation der Prozesssteuerungsparameter	62
6.4.1.	Auswirkungen auf das Plasma	64
6.4.1.1.	Elektrodenstromstärke	64
6.4.1.2.	Einfluss der Gasflussraten	68
6.4.2.	Schichteigenschaften	72
6.4.3.	Identifikationen von Abhängigkeiten	75
6.4.3.1.	Korrelationen zwischen dem Plasma und der Schicht	76
6.4.3.2.	Abhängigkeiten im Plasma	79
6.4.4.	Datenbank zur Schichtentwicklung	79
6.4.5.	Betrieb des Prozessmonitors	81
6.4.6.	Fazit	84
7.	Zusammenfassung	87
A.	Schichtcharakterisierung	I
B.	Beschichtungsanlage	III
C.	Optische Emissionsspektroskopie	V
D.	Kammerhomogenität	IX
E.	Prozesssteuerungsparameter	XI

F. Mathematica Skripte	XVII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XXVII
Abbildungsverzeichnis	XXX
Tabellenverzeichnis	XXXI
Literaturverzeichnis	XXXIX
Danksagung	XLI

1. Einleitung

Seitdem Beschichtungsverfahren zur Oberflächenveredelung von Werkstücken bzw. zur Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen existieren, liegt ein besonderes Interesse auf der Gewährleistung der Schichtqualität. Folglich hat eine gleichbleibende Güte der Schichten, unabhängig von Charge und Bauteilgeometrie, enorme Bedeutung. Je nach eingesetzter Verfahrenstechnik ist diese Umsetzung einfach realisierbar oder nur bedingt und unter erheblichem Aufwand möglich. Zur Herstellung von Dünnschichtsystemen auf komplex geformten und temperaturempfindlichen Substraten eignet sich die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*; PECVD) [Rob02]. Mit diesem Verfahren werden Schichtsysteme für unterschiedlichste Anwendungen hergestellt, unter anderem für den Bereich der Elektronik [Gog01], zu optischen und dekorativen Zwecken [Hee08], zum Korrosionsschutz [Mir12] und zur Verschleiß- und Reibungsminderung [Gri97b] [Don98] [Hof13].

Wegen der Komplexität der in Beschichtungsplasmen ablaufenden Wechselwirkungen und dem darauf basierenden Depositionsprozess existieren, trotz des umfangreichen Einsatzes des PECVD Verfahrens, noch immer Probleme bei der Prozesswiederholbarkeit, bei der Schichtentwicklung, der Prozessskalierung und der Übertragung eines Schichtsystems auf ein Bauteil mit veränderter Geometrie. Der Hauptgrund dafür liegt in der Steuerung und der Kontrolle des Prozesses begründet. Häufig werden dazu lediglich die extern regelbaren Parameter, wie Generatorausgangsleistung und Gasflussraten, in Verbindung mit dem Prozessdruck eingesetzt. Dies gewährleistet jedoch weder einen konstanten Leistungsübertrag in die Beschichtungskammer bzw. das Plasma, noch werden dadurch die Parameter erfasst, die entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildende Schicht haben. Deswegen erfolgt eine Optimierung der Schichteigenschaften sowie eine Übertragung einer Schicht meist durch zeitaufwendige empirische Verfahren [GV07].

Zur Lösung dieses Problems ist ein verbessertes Verständnis der ablaufenden Wechselwirkungsprozesse innerhalb der Beschichtungskammer notwendig. Die Grundlage dafür bildet die Analyse der Abhängigkeiten zwischen den externen Steuerungsgrößen, den Strom- und Spannungswerten im Anpassnetzwerk, dem Plasma und den entstehenden Schichteigenschaften. Von entscheidender Bedeutung sind die sogenannten Plasmaparameter. Diese umfassen die Dichten der Teilchen, deren Energien, deren Wechselwirkungsprozesse untereinander sowie weitere das Plasma charakterisierende Größen. All diese Parameter beeinflussen direkt oder indirekt den Wachstumsprozess und wirken sich somit auf die entstehenden Schichteigenschaften aus. Zu deren Erfassung existieren unterschiedliche Methoden; optische [Don89] und massenspektrometrische Verfahren [Vas89], elektrische Sonden [Lan24][Lie05] und Verfahren, die die Resonanzeffekte des Plasmas ausnutzen [Kli97]. Jede dieser Methoden erfasst nur bestimmte Parameter, weshalb eine

1. Einleitung

Kombination mehrerer Verfahren notwendig ist, um eine umfassende Analyse des Plasmas zu gewährleisten. Der Einsatz in Beschichtungsplasmen stellt außerdem spezielle Anforderungen an die Messtechnik. Zum einen sollten diese nicht invasiv sein und zum anderen dürfen die Messwerte nicht durch mögliche Kontaminationen der Sensoren beeinflusst werden. Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit das Analyseverfahren der *nonlinear extended electron dynamics* (NEED) des Hercules Systems [Pla12] und die optische Emissionsspektroskopie [McW65] eingesetzt. Das NEED Verfahren findet vorwiegend Verwendung in industriellen Fertigungsprozessen zur Analyse der Prozessstabilität [Gab14]. Die optische Emissionsspektroskopie hingegen wird für Grundlagenuntersuchungen in Inertgasplasmen wie auch bei der Analyse von Beschichtungsplasmen eingesetzt. Die Untersuchungen an Inertgasplasmen dienen der Analyse der Auswirkungen der Prozessstellgrößen auf das Plasma und der (Weiter-) Entwicklung der Auswertemodelle zur Bestimmung der Plasmaparameter [Cro01][Don04]. In Beschichtungsplasmen wird meist ebenfalls die Auswirkung der Prozessstellgrößen auf die Plasmaparameter analysiert. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Untersuchung der Korrelationen zwischen Plasma und den Schichteigenschaften [San00][Zam03][Cor04][Ike05][SG07].

Auf diesen Arbeiten und Erkenntnissen basiert die Motivation für die vorliegende Arbeit; die Entwicklung und Etablierung eines Prozessmonitors an einer kapazitiv gekoppelten PECVD Beschichtungsanlage zur einheitlichen, zeitaufgelösten Erfassung von prozessrelevanten Parametern unter Beschichtungsbedingungen. Zusätzlich werden die Korrelationen zwischen elektrischen Parametern, Plasmaparametern und Schichteigenschaften analysiert. Um eine umfassende Analyse des Prozesses zu realisieren, wird die Beschichtungsanlage nicht nur um Plasmadiagnosesysteme erweitert, sondern auch um elektrische Sensoren im Anpassnetzwerk. Die Entwicklung dieses Überwachungssystems erfolgt an Hand eines auf Tetramethylsilan (TMS; $\text{SiC}_4\text{H}_{12}$) basierenden Plasmas, mit dem siliziumdotierte, amorphe Kohlenwasserstoffschichten (engl. *diamond-like carbon*; DLC) abgeschieden werden. Die für die Umsetzung notwendigen Arbeiten umfassen neben der Etablierung und dem Zusammenführen der Plasmadiagnosesysteme und der elektrischen Sensoren (Kapitel 4) auch die Auswahl und Anpassung der Auswertemodelle der optischen Emissionsspektroskopie an die vorliegenden Randbedingungen (Kapitel 3). Darauf aufbauend werden aus der Plasmaemission die Temperatur der Elektronen, deren Dichte und die Teilchendichten der im untersuchten Spektralbereich emittierenden Spezies quantitativ bestimmt (Abschnitt 6.1). Zur Steigerung der Prozesswiederholbarkeit wird das Steuerungsverfahren modifiziert. Dieses basiert bisher auf der Generatorausgangsleistung und garantiert deswegen keine konstante Leistungsübertragung in die Beschichtungskammer. Die Verifizierung des neuen Ansatzes erfolgt mittels plasmadiagnostischer Untersuchungen (Abschnitt 6.2). Ferner wird eine Analyse der Entladungshomogenität in der Beschichtungskammer durchgeführt. Daraus werden erste Zusammenhänge zwischen prozessrelevanten Parametern und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften getroffen (Abschnitt 6.3). Abschließend werden die Auswirkungen der externen Regelgrößen auf das Plasma und die Schicht experimentell untersucht und die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter untereinander analysiert, um das Verständnis für deren Wechselwirkungen zu erweitern (Abschnitt 6.4). Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für ein Vorhersagemodell bezüglich der Veränderung der Schichteigenschaften, welches das zeitlich intensive, empirische Verfahren zur Schichtanpassung vereinfachen soll.

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

2.1 Grundlagen der PECVD

Zur Herstellung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten haben sich verschiedene Abscheidemethoden etabliert [Rob02]. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, welche es ermöglicht, selbst komplexe Strukturen bei geringen Substrattemperaturen zu beschichten. Die Leistungseinspeisung ist induktiv durch Wechselfeldspannung oder kapazitiv mittels gepulster Gleichspannung wie auch durch Wechselfeldspannung realisierbar. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Erzeugung des Plasmas kapazitiv über die Substratelektrode durch eine Hochfrequenzspannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz. Die auf Masse liegende Kesselwand dient dabei als Gegenelektrode. Das externe elektrische Feld regt die in der Beschichtungskammer befindlichen Elektronen zu Schwingungen an. Durch elastische Kollisionen nehmen diese sukzessiv mehr Energie auf und ionisieren weitere Atome und Moleküle, was zu einer Kettenreaktion bestehend aus Ionisierung, Anregung und weiteren Wechselwirkungen führt. Bei einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz beeinflusst das elektrische Feld in Folge der Massenträgheit lediglich die Elektronen, nicht jedoch die Ionen, weshalb die Elektronen über eine höhere kinetische Energie als die Ionen verfügen. Die Verschiebung der Elektronen aus ihrer Gleichgewichtsposition erzeugt starke elektrische Rückstellkräfte, die kollektive, elektrostatische Schwingungen der Ladungsträger zur Folge haben. Die Frequenz der harmonischen Schwingung mit der die Ladungsträger schwingen, wird als Plasmafrequenz der Elektronen bzw. der Ionen

$$\omega_{P_{e,ion}}^2 = \frac{e^2 n_x}{\epsilon_0 m_x} \quad (2.1)$$

bezeichnet und hängt von deren Teilchendichte n sowie deren Masse m ab. Die Plasmafrequenz gibt an, ab welcher Frequenz ein Teilchen dieser nicht mehr folgen kann.

Durch die höhere thermische Energie und somit deren höherer Beweglichkeit treffen zunächst mehr Elektronen als Ionen auf die Elektroden, wodurch das Plasma ein positives Potential V_{Plasma} annimmt [Fra04] und sich auf einer isolierten Elektrode das negative *floating* Potential V_{float} ausbildet. Das negative Potential stößt die Elektronen von den Elektroden ab, wodurch die elektronenverarmte Plasmarandschicht bzw. der Dunkelraum entsteht. Diese bewirkt, dass im zeitlichen Mittel die gleiche Anzahl an positiven und negativen Ladungsträgern auf die Elektrode treffen [Lie05]. Die Ausdehnung wie auch der

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Potentialabfall V an den beiden Elektroden ist abhängig vom Verhältnis deren Flächen A :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \quad (2.2)$$

Für den Fall einer kapazitiv entkoppelten Substratelektrode und einer geerdeten Gegenelektrode ist der Spannungsverlauf zwischen den Elektroden in Abbildung 2.1 skizziert. Basierend auf dem Flächenverhältnis der Elektroden bildet sich auf der Substratelektrode das Vorspannungspotential (engl. *bias*) V_{bias} aus, da Gleichströme nicht über einen Kondensator abfließen können. Der Spannungsabfall zwischen Plasma und Elektrode beschleunigt die Ionen im Dunkelraum und hat somit maßgeblichen Anteil am Schichtwachstumsprozess und an der Schichtstruktur.

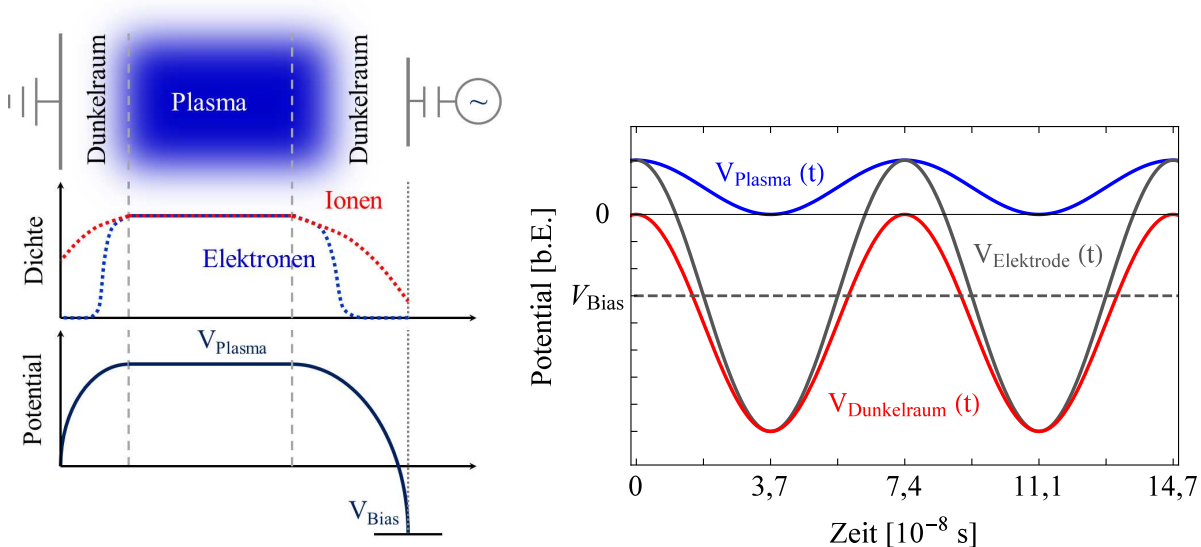


Abb. 2.1.: Links: Schematischer Verlauf der Elektronen- und Ionendichteverteilung und des Potentials einer kapazitiv gekoppelten, asymmetrischen Entladung. Die Substratelektrode ist kapazitiv mit einer Hochfrequenz beaufschlagt, die Gegenelektrode geerdet. Rechts: Potentialverläufe einer solchen Entladung über der Anregungsfrequenz.

2.2 Wechselwirkungen und Kenngrößen eines Niederdruckplasmas

Die externe Hochfrequenzspannung regt die Elektronen zu Schwingungen an. Im zeitlichen Mittel nehmen die Elektronen durch diese jedoch keine Energie auf. Erst durch elastische Kollisionen mit Atomen, Molekülen und anderen Teilchen oder durch die Wechselwirkung mit der oszillierenden Plasmarandschicht (stochastische Heizung) und der daraus resultierenden Ablenkung von den vom elektrischen Feld induzierten Bewegungsrichtungen konservieren die Elektronen kinetische Energie [Sch08]. Weitere elastische Stöße übertragen die kinetische Energie zwischen den Elektronen. Ein elastischer Energieübertrag

auf Neutralteilchen oder Ionen ist auf Grund des Massenunterschieds vernachlässigbar. Die Elektronenenergie ist statistisch durch die Elektronenenergieverteilungsfunktion (engl. *electron energy distribution function*; EEDF) verteilt, deren Betrag mittels der Elektronentemperatur T_e definiert ist. Sie liegt bei kapazitiv gekoppelten Plasmen zwischen 1 eV bis 8 eV (1 eV \approx 11 600 K). Abbildung 2.2 zeigt für verschiedene Elektronentemperaturen den schematischen Verlauf einer maxwellschen EEDF f^{EEDF} , die für Niederdruckplasmen gültig ist [Fer84]. Ihre Funktion ist gegeben durch:

$$f^{EEDF} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{E_e^{1/2}}{T_e^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_e}{T_e}\right) \quad (2.3)$$

Dabei ist E_e die Elektronenenergie und π die Kreiszahl. Neutralteilchen erhöhen hingegen ihre kinetische Energie durch elastische Kollisionen mit im Dunkelraum beschleunigten Ionen. Die anschließend in den Plasmakörper diffundierenden Neutralteilchen übertragen die aufgenommene Energie auf andere Neutralteilchen, so dass sich im Mittel eine annähernd homogene Neutralteilchenenergie einstellt, die sogenannte Gastemperatur T_{Gas} . Die Gastemperatur hat entscheidenden Einfluss auf den Depositionsprozess, da sie gemeinsam mit dem Prozessdruck p und der Boltzmann-Konstante k_B die Neutralteilchendichte bestimmt:

$$n_N = \frac{p}{k_B T_{Gas}} \quad (2.4)$$

Bei einem Prozessdruck von nur einigen Pa liegt die Gastemperatur meist im Bereich von 350 K bis 500 K. Das thermische Ungleichgewicht zwischen Elektronen und Neutralteilchen ist typisch für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Niederdruckplasma.

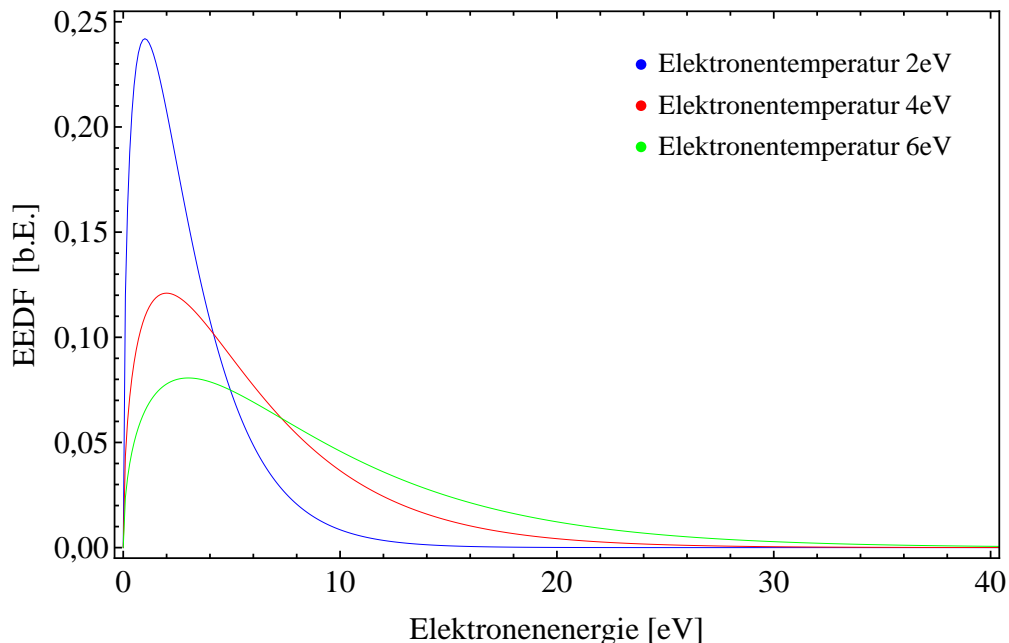


Abb. 2.2.: Verlauf der maxwellschen Elektronenenergieverteilungsfunktion für Elektronentemperaturen von 2, 4 bzw. 6 eV.

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Durch Energiezufuhr ist es möglich, Atome, Moleküle oder Ionen in einen energetisch angeregten Zustand zu versetzen. Aus diesem relaxieren die Teilchen im Allgemeinen unter Emission von teilchenspezifischer, elektromagnetischer Strahlung in einen niedrigeren energetischen Zustand. Dieser Mechanismus ist verantwortlich für das Leuchten des Plasmas. Die Photonenwellenlänge ist dabei umgekehrt proportional zu der Energiedifferenz der beiden Zustände. Die physikalischen Auswahlregeln definieren die erlaubten An- und Abregungsübergänge, die Lebensdauer der angeregten Zustände und dadurch die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge. In der Regel liegen die Lebensdauern der angeregten Zustände bei ca. 10^{-8} s, es existieren jedoch auch metastabile Zustände mit Lebensdauern größer 10^{-3} s. Teilchen, die in solchen metastabilen Zuständen vorliegen, geben ihre Energie durch elastische Kollisionen ab. Eine höhere Elektronenenergie ermöglicht zusätzlich zur Anregung ebenfalls die Ionisierung des Teilchens oder die Fragmentierung eines Moleküls. In Tabelle 2.1 sind die grundlegenden Mechanismen zusammengefasst.

Wechselwirkung	Ausgangszustand				Endzustand				
Anregung:	X	+	e^-	\rightarrow	X^*				
Fragmentierung:	XY	+	e^-	\rightarrow	X	+	Y	+	e^-
Ionisierung:	X	+	e^-	\rightarrow	X^+			+	$2e^-$
Ionisierende Fragmentierung:	XY	+	e^-	\rightarrow	X^+	+	Y	+	$2e^-$
Kumulative Ionisierung:	X^*	+	e^-	\rightarrow	X^+			+	$2e^-$
Spontante Relaxation:	X^*			\rightarrow	X	+	$h\nu$		
Induzierte Relaxation:	X^*	+	e^-	\rightarrow	X	+	$h\nu$	+	e^-

Tab. 2.1.: Zusammenfassung der wichtigsten im Niederdruckplasma ablaufenden Wechselwirkungs-, Anregungs- sowie Relaxationsprozesse zwischen Atomen und Molekülen (X bzw. Y), Elektronen e und Photonen $h\nu$. Angegeben sind die positiven bzw. negativen Ladungen der Teilchen. Der Asterisk symbolisiert einen energetisch angeregten Zustand.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Niederdruckplasmas ist dessen Fähigkeit, sich durch frei bewegliche Ladungsträger gegen externe Störfelder oder Punktladungseffekte abzuschirmen. Erreicht wird dies durch Ausbildung von „Ionenwolken der leichter beweglichen Ladungsträger um die trägeren Ionen“ [Fra04], das heißt durch die Ausbildung von Elektronenwolken um positive Ladungen bzw. mittels Elektronenabfluß um negative Punktladungen. Dieser Effekt gewährt zum einen die Quasineutralität des Plasmas und zum anderen wird die Reichweite des coulombschen Potentials reduziert. Der Abschirmradius, bei welchem das Coulomb Potential auf $1/e$ abgefallen ist, wird als Debye-Länge bezeichnet. Nur in diesem Bereich werden Ladungen im Plasma verschoben [Kor72]. Mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Boltzmann-Konstante k_B , der Elektronentemperatur und der Elektronendichte n_e ergibt sich diese zu:

$$\lambda_{Debye} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (2.5)$$

Die Distanz, die ein Teilchen im Plasma zwischen zwei Stößen zurücklegt, ist die mittlere freie Weglänge λ_{mfp} . Diese ist abhängig von der Plasmazusammensetzung, der Gesamteilchendichte n sowie von dem teilchenspezifischen Streuquerschnitt σ :

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (2.6)$$

2.3 PECVD Prozesssteuerung

Zur Steuerung von PECVD Prozessen wird neben den eingestellten Prekursorflussraten meist die Generatorausgangsleistung vorgegeben. Zusätzlich zu diesen Parametern wird in aller Regel der Prozessdruck in der Kammer überwacht. Die Überwachung dieser Parameter ist jedoch nicht immer ausreichend, um gleichbleibende Schichtergebnisse zu garantieren. Dies basiert auf der Impedanzanpassung des komplexen Plasmawiderstands an den reellen Ausgangswiderstand eines Hochfrequenz-Generators über ein Anpassungsnetzwerk. Alle industriell verwendeten Anpassungsnetzwerke erlauben keine eindeutige Lösung der Transformationsgleichungen. Dies bedeutet, es existieren beliebig viele Kombinationen von einer festen und zwei variablen Impedanzen im Netzwerk, die einen reellen Widerstand iterativ an den Generatorausgang transformieren. Dieser beträgt bei industriell verwendeten *solid state*-Generatoren nicht notwendigerweise $50\ \Omega$. Die verschiedenen Kombinationen der Abstimmelemente des Anpassungsnetzwerks erzwingen dadurch verschiedene Plasmaimpedanzen, die ihrerseits wieder zu verschiedenen Depositions- bzw. Ätzparametern führen.

Kontaktwiderstände im Anpassnetzwerk, dielektrische Verluste an Hochfrequenzdurchführungen sowie die notwendigen Isolierungen haben zur Folge, dass der Leistungsübertrag vom Generator in die Beschichtungskammer maximal 20 % beträgt. Dieser Anteil kann selbst bei der Beschichtung von baugleichen Substraten und der Verwendung der gleichen Prozessstellgrößen wegen veränderbaren Kontaktverlusten variieren. Eine Veränderung der Substratgeometrie bzw. eine Bauteil- oder Prozessskalierung führen darüber hinaus zu einer Veränderung der Kesselkapazität und des Leistungsübertrags. Diese Effekte entstehen auch beim Austausch des Anpassnetzwerks. Ebenso ein wiederholter Aus- und Einbau des selben Anpassnetzwerks kann einen veränderten Leistungstransfer verursachen [Ste99]. Unter Verwendung der gleichen Generatorleistung und Flussraten entstehen in diesen Fällen veränderte Plasmaeigenschaften mit abweichenden Teilchen- und Energieverteilungen, woraus veränderte Schichtstrukturen resultieren [Hor09].

Die Komplexität der Wechselwirkungsmechanismen bestimmter Plasmabestandteile ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Dieses Schema verdeutlicht, dass zum einen bestimmte Prozesssteuerungsgrößen verwendet werden können, um gezielt einzelne Plasmaparameter zu beeinflussen. Beispielsweise bestimmt unter anderem die Elektrodenspannung die Ionenbeschleunigung im Dunkelraum. Jedoch ist eine allumfassende Definition

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung



Abb. 2.3.: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsmöglichkeiten ausgewählter Plasmabestandteile untereinander, mit externen Regel- und Messgrößen und dem Substrat. Dieses Schema dient der Visualisierung der Komplexität der im Plasma ablaufenden Prozesse und zeigt nur einige mögliche Interaktionen und nicht alle das Plasma definierende bzw. für die entstehende Schichtstruktur verantwortlichen Parameter und Wechselwirkungsprozesse.

des Plasmazustands wegen der vielen Interaktionsmöglichkeiten der Bestandteile untereinander wie auch mit den Kammerwänden und Substraten sehr schwierig. Und zum anderen zeigt die Graphik, dass nur ein umfangreiches Analyseverfahren mit aufeinander abgestimmten Charakterisierungsmethoden zielführend ist, um prozessbedingte Probleme zu detektieren, die Prozesswiederholbarkeit zu steigern sowie für die Schichtqualität entscheidende Prozessparameter zu identifizieren.

2.4 Elektrische Prozessüberwachung

Basierend auf den im vorangegangenen Abschnitt genannten Gründen wird versucht, den Prozess mittels prozessspezifischen Parametern zu charakterisieren bzw. zu steuern. Hierzu hat sich unter anderem die *bias* etabliert, da diese Informationen über die ionische Leistung liefert, welche wiederum entscheidenden Einfluss auf die entstehende Schichtstruktur hat. Bei PECVD Prozessen handelt es sich jedoch um eine geometrieabhängige *self-bias*, deren definierte Einstellung nur bedingt möglich ist (siehe Abschnitt 2.1).

Die Messung der Hochfrequenzspannung und des -stroms im Anpassnetzwerk bietet eine weitere Möglichkeit den Prozess zu analysieren. Von besonderer Bedeutung ist deren Bestimmung nach dem Anpassnetzwerk, direkt vor der Substratelektrode, da dadurch nachfolgende Leistungsverluste vernachlässigbar sind und Parameter bestimmt werden, die in direkter Korrelation mit dem Plasma stehen. Eine nachträgliche Integration der Messsensoren ist wegen der Anlagenkonstruktion oft umständlich bzw. eine Integration des Sensors direkt vor der Elektrode nicht möglich. Nach dem Anpassnetzwerk detektierte

Hochfrequenzparameter ermöglichen verbesserte Aussagen über die Prozessbedingungen als die Generatorausgangsleistung, definieren allerdings weder den Leistungsübertrag in das Plasma noch wird eine Aussage über den Wirk- oder den Blindanteil des Stroms oder die Leistungsaufteilung zwischen ionischer und im Plasmakörper umgesetzter Leistung getroffen. Zu der Bestimmung der Hochfrequenzparameter werden sogenannte *VI-probes* eingesetzt [Dwi14], welche zusätzlich zur Spannung U und dem Strom I deren Phasenwinkel φ messen. Theoretisch ist es mit diesen Sensoren möglich, den Leistungsübertrag in die Kammer zu bestimmen ($P = U \cdot I \cdot \cos \varphi$). Da der Phasenwinkel aber im Bereich von 90° liegt, führen selbst kleine Messfehler von $0,01^\circ$ zu großen Abweichungen der bestimmten Leistung. Aus diesem Grund ist der Einsatz der Sonden nicht zur Messung der Spannungs- und Stromwerte zu empfehlen.

2.5 Plasmadiagnostische Prozessüberwachung

Eine vollständige Beschreibung des Plasmas ist unmöglich. Zum einen wegen der Vielzahl an möglichen Wechselwirkungen der im Plasma befindlichen Teilchen. Zum anderen, da die Bestimmung aller das Plasma beschreibenden Teilchen bzw. deren Energien und Dichten, sowie deren Wechselwirkungen nicht realisierbar ist. Deshalb sollten diejenigen Plasmaparameter untersucht werden, die einen großen Einfluss auf das Plasma bzw. die entstehende Schicht haben. Da dies jedoch nicht durch ein einziges Diagnoseverfahren umsetzbar ist, ist eine Kombination mehrerer notwendig. Die weitverbreitetsten Plasmaanalysemethoden werden im Folgenden dargelegt.

Eine häufig eingesetzte Analysemethode ist die der *Langmuir* Sonde. Dabei wird eine meist zylinder- oder kugelförmige Elektrode in das Plasma eingeführt und mit einer variablen Spannung beaufschlagt. Durch die Messung des Teilchenstroms auf die Sonde wird anschließend aus der Spannungs-Strom-Kennlinie unter anderem die Elektronentemperatur, die Elektronendichte sowie das *floating* Potential lokal bestimmt [Lan24][Fra04]. Eine solche Sonde hat jedoch mehrere Nachteile. Zum einen generiert sie lokale Plasmainhomogenitäten und zum anderen führt in Depositionsplasmen eine Schichtabscheidung auf der Sonde zu Messfehlern bzw. zu schwer interpretierbaren Messergebnissen [Don04]. Die aus der Kontamination entstehenden Nachteile können durch die Verwendung von beheizbaren oder Doppelsonden vermieden werden.

Die Massenspektrometrie ermöglicht die Identifikation der Plasmabestandteile sowie deren spezifischen Dichten. Durch differentielles Pumpen werden die Teilchen aus der Beschichtungskammer in das Spektrometer überführt, ionisiert und anschließend mit einem speziellen Analysator nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgeteilt [Vas89]. Die Auswertung der Messergebnisse ist im Falle von Reaktivgasen sehr kompliziert, da beliebig komplexe Moleküle entstehen können und das Separieren zwischen unterschiedlichen Teilchen und identischer Masse einen großen Aufwand erfordert. Zur lokalen Messung im Plasmakörper muss eine Absaugvorrichtung in diesen gebracht werden, woraus ebenfalls lokale Plasmazustandsveränderungen resultieren.

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Daneben existieren optische Analysemethoden wie das der optischen Emissionsspektroskopie (OES) [Don89][Her96] oder das der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [Cza99]. Deren Einsatz ermöglicht die Bestimmung von Dichten und Energien von Plasmabestandteilen. Allerdings ist der Umfang der detektierbaren Spezies wegen des untersuchten Spektralbereichs bzw. in Folge der verwendeten Anregungsenergie limitiert.

Um eine möglichst exakte Plasmazustandsanalyse zu garantieren, sollten die Bedingungen des Depositionsprozesses durch die verwendeten Analysetechniken nicht beeinflusst werden. Deswegen werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich nicht invasive Verfahren eingesetzt. Zum einen die optische Emissionsspektroskopie und zum anderen das Analy-

Parameter (<i>Messmethode</i>)	Deutung
Elektronentemperatur T_e (<i>Opt. Emissionsspek.</i>)	Definiert die Verteilung der Elektronenenergie mittels der Elektronenenergieverteilungsfunktion. Wirkt sich entscheidend auf die Art und die Wahrscheinlichkeit der inelastischen Wechselwirkungen aus. Ist deshalb verantwortlich für die Art der entstehenden Fragmente und die sich einstellende Elektronendichte.
Gastemperatur T_{Gas} (<i>Opt. Emissionsspek.</i>)	Entspricht der Energie der Neutralteilchen. Bestimmt zusammen mit dem Prozessdruck die Neutralteilchendichte.
Teilchendichte n_X (<i>Opt. Emissionsspek.</i>)	Konzentration einer Spezies. Hat Auswirkungen auf den Depositionsprozess und dadurch auf die entstehenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schicht.
Elektronendichte n_e (<i>Opt. Emissionsspek.</i>)	Beeinflusst die Wahrscheinlichkeit der elastischen und inelastischen Wechselwirkungen. Hat einen starken Einfluss auf die Energieaufnahme des Plasmakörpers und die sich einstellende Partikelverteilung. Des Weiteren bestimmt sie annähernd die Ionendichte im Plasma.
<i>plasma resistivity PlaRes</i> (<i>NEED</i>)	Verhält sich ähnlich wie der spezifische Widerstand des Plasmakörpers bzw. wie die elastische Kollisionsrate. Liefert Aussagen über die Prozessstabilität.
Resonanzfrequenz f_0 (<i>NEED</i>)	Verbindet die Trägheitswirkung der Beschichtungskammer und der Elektronen im Plasma. Liefert eine qualitative Auskunft über die im Plasmakörper umgesetzte Leistung. Je geringer die Differenz zwischen ihr und der Anregungsfrequenz ist, desto größer ist der Leistungsumsatz..

Tab. 2.2.: Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten Plasmamaparameter, deren Messmethode und deren Bedeutung für das Plasma bzw. den Beschichtungsprozess.

severfahren der *nonlinear extended electron dynamics*, welches aus dem Verlauf des Verschiebungsstroms zwischen Plasma und Kammerwand Plasmakörperparameter bestimmt. Die grundlegenden Prinzipien bzw. Möglichkeiten der beiden eingesetzten Verfahren werden in den kommenden Abschnitten eingehender erläutert, die dabei detektierten Plasmakörperparameter führt Tabelle 2.2 auf.

2.5.1 Analyse des Verschiebungsstroms

Wie in Kapitel 2.1 erläutert, besteht eine kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzentladung aus den Dunkelräumen und dem Plasmakörper. Eine solche Entladung kann durch ein Plasmaersatzschaltbild dargestellt werden (siehe Abbildung 2.4). Die elektronenverarmte Plasmarandschicht entspricht wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit demnach einer Kapazität, der Plasmakörper besteht aus einem ohmschen und einem induktiven Anteil. Die Induktivität symbolisiert die Trägheit der Elektronen, der ohmsche Anteil gibt die vom Plasma bzw. von den Elektronen aufgenommene Wirkleistung an. Diese beinhaltet sowohl die Energieaufnahme durch elastische Kollision mit anderen Teilchen wie auch die durch stochastische Erwärmung [Sch08], die aus Wechselwirkungen der Elektronen mit den Dunkelräumen resultiert.

Eine externe Anregung, wie zum Beispiel die mit einer Hochfrequenzspannung, regt das Plasma und den Dunkelraum zu Schwingungen an. Durch diese Schwingungen ist das Zeitfenster, in dem die Elektronen die Kammerwand bzw. das Substrat erreichen können, begrenzt. Trotzdem wird durchgehend ein elektrischer Strom auf der Kammerwand detektiert. Dieser resultiert aus dem Verschiebungsstrom, der durch die Änderung des elektrischen Flusses im Bereich des Dunkelraums entsteht (siehe Abbildung 2.5). Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Plasmarandschicht generieren des Weiteren Oberwellen der

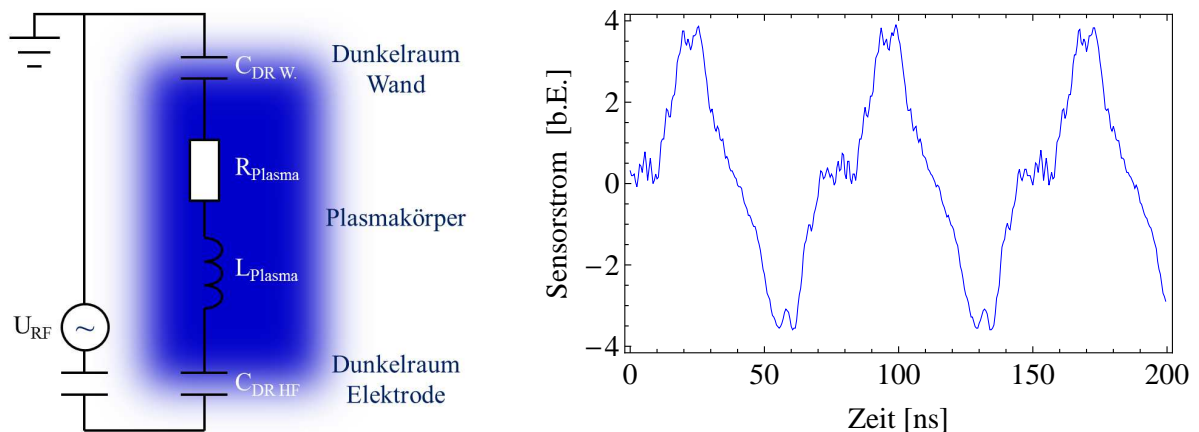


Abb. 2.4.: Links: Schematisches Plasmaersatzschaltbild eines kapazitiv gekoppelten Niederdruckplasmas [Cza06]. Die Dunkelräume entsprechen einer Kapazität, der Plasmakörper besteht aus einem ohmschen Wirk- und einem induktiven Blindanteil. Rechts: Beispiel des detektierten Stroms am Hercules Sensor. Das Grundsignal ist mit Oberwellen überlagert.

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

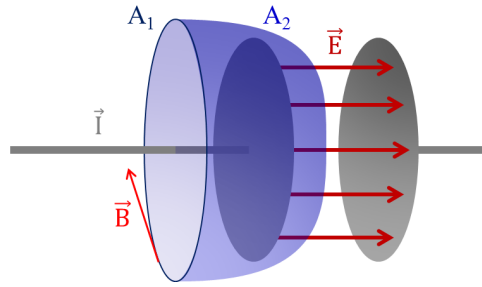


Abb. 2.5.: Veranschaulichung des Verschiebungsstroms im Dunkelraum an Hand eines mit Wechselspannung beaufschlagtem Kondensators. Die Einführung des Verschiebungsstroms hebt den Widerspruch auf, der bei der Anwendung des *Ampèreschen Gesetzes* auf den Leitungsstromfluss I durch die Fläche A_1 bzw. A_2 auftritt. Im ersten Fall wird ein Magnetfeld B induziert, im zweiten Fall nicht. Durch das sich ändernde elektrische Feld E zwischen den Kondensatorplatten wird der Verschiebungsstrom definiert. Er transportiert zwar keine Ladung, jedoch erzeugt er ebenfalls ein radiales Magnetfeld. Der Verschiebungsstrom tritt somit gleichberechtigt neben dem Leitungsstrom auf.

Anregungsfrequenz. Die daraus resultierenden Resonanzeffekte des Systems spiegeln sich im Verlauf des Verschiebungsstroms wider (siehe Abbildung 2.4 rechts). Dessen Messung erfolgt kapazitiv mit einem in die Kammerwand integrierten Sensor, wodurch diese Messtechnik einerseits nicht-invasiv und andererseits die Detektion des Verschiebungsstroms selbst unter Depositionsbedingungen und bei verunreinigter Sensoroberfläche möglich ist.

Diese beschriebenen Resonanzeffekte des Plasmas nutzen die Plasmadiagnostikmethoden der *self-excited electron resonance spectroscopy* (SEERS) bzw. der NEED aus, um Plasmaparameter zu errechnen. Je nach Kammergeometrie und Druckbereich findet entweder das SEERS oder das NEED Verfahren Verwendung. Der SEERS Algorithmus wertet Oberwellen bis zu einigen hundert MHz aus. Durch Analyse des Verschiebungsstromverlaufs wird die elastische Kollisionsrate der Elektronen ν_{eff} sowie die Elektronendichte bestimmt [Kli93][Kli96][Kli97][Kli98]. Die Kollisionsrate ist ein wichtiger Indikator für die Prozessstabilität und dessen Wiederholbarkeit. Sie detektiert zuverlässig prozess- wie auch kontaminationsbedingte Störungen. Das NEED Verfahren ist eine Erweiterung der SEERS Technik und wurde speziell für Ätz- und PECVD Verfahren entwickelt, da unter bestimmten Umständen die höherfrequenten Oberwellen zu stark gedämpft werden. Deswegen analysiert das NEED Verfahren die Beziehung zwischen der Anregungsfrequenz und den niedrigeren Oberwellen. Nachteilig wirkt sich dabei aus, dass sich die Elektronendichte und die elastische Kollisionsrate nicht mehr getrennt voneinander auflösen lassen. Stattdessen bestimmt die NEED Methode unter anderem den spezifischen Widerstand des Plasmakörpers, die normierte und einheitslose *plasma resistivity*

$$PlaRes = \frac{\nu_{eff} \cdot \omega_{Gen}}{\omega_{Pe} \cdot n_e^2}, \quad (2.7)$$

welche die Generatorfrequenz ω_{Gen} , die Elektronendichte wie auch die Kollisionsrate beinhaltet. Dieser Parameter wurde von der Entwicklungsfirma des NEED-Verfahrens, der Fa. Plasmetrex GmbH, definiert und verhält sich ähnlich zur elastischen Kollisionsrate.

Dadurch liefert die *plasma resistivity* ebenfalls eine Aussage über die Prozessstabilität [Pla12]. Zusätzlich bestimmt das NEED Verfahren den Parameter der Resonanzfrequenz

$$f_0 = (2\pi\sqrt{(L_{Pl.} + L_{Ka.})C_{DR}})^{-1}. \quad (2.8)$$

Diese beschreibt die Serienresonanz der Induktivität des Plasmakörpers $L_{Pl.}$, der Dunkelraumkapazitäten C_{DR} und der Induktivität der Beschichtungskammer $L_{Ka.}$ [Pla12]. Die Resonanzfrequenz gibt eine qualitative Auskunft über die im Plasmakörper umgesetzte Leistung. Je geringer die Differenz zwischen ihr und der Anregungsfrequenz ist, desto größer ist der Leistungsumsatz im Plasmakörper.

2.5.2 Optische Emissionsspektroskopie

Die Analyse der vom Plasma emittierten Strahlung ermöglicht neben der Identifikation von angeregten Teilchen auch die Detektion von Leckgasen und Kammerverunreinigungen. Durch mathematische Modelle ist des Weiteren die quantitative Bestimmung von Teilchendichten und Teilchenenergien möglich. Dafür ist es jedoch notwendig die Randbedingungen des Entladungszustands, das heißt Druckbereich, Anregungsart des Plasmas, ungefähre Teilchenenergien etc., zu kennen, da dementsprechend Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit eingesetzten Auswertemethoden zur Plasmaparameterbestimmung mittels der optischen Emissionsspektroskopie dargelegt.

2.5.2.1 Gastemperatur

Zur Gastemperaturbestimmung haben sich zwei Verfahren etabliert. Der erste Ansatz beruht auf der Spektrallinienverbreiterung durch den Dopplereffekt. Basierend auf der brownischen Molekularbewegung der Neutralteilchen im Plasmakörper verbreitern sich die Spektrallinien. Diese ist proportional zur kinetischen Energie der Teilchen. Neben der Dopplerverbreiterung wirken sich die natürliche Lebensdauer des angeregten Zustands, elektrische und magnetische Felder, der Prozessdruck und die verwendete Messapparatur auf die Spektrallinienbreite aus. Bei der Analyse von Spektrallinien mit kurzen natürlichen Lebensdauern (kleiner 10^{-6} s) sind die dominierenden Verbreiterungsmechanismen in Niederdruckplasmen der Dopplereffekt und die durch das gesamte Messsystem verursachten Verbreiterung [Gri97a]. Zur Gastemperaturbestimmung eignen sich mit dieser Methode am besten die Spektrallinien von atomarem Wasserstoff, da die Dopplerverbreiterung des Weiteren umgekehrt proportional von der Masse abhängt. Die vom Messsystem verursachte Verbreiterung kann mittels Kalibrationslampen, deren Spektrallinienbreite lediglich von der natürlichen Lebensdauer abhängen, bestimmt werden.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Gastemperatur ist die der Simulation des vibronischen Emissionsprofils zweiatomiger Moleküle (siehe Abbildung 2.6). Weit verbreitet ist hierzu die Analyse von molekularem Wasserstoff [Gan01] oder Stickstoff [Bil07]. Entsteht die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus des elektrischen Grundzustands durch Teilchenkollisionen [Fan06] und bleibt diese nach der Elektronenstoßanregung im angeregten

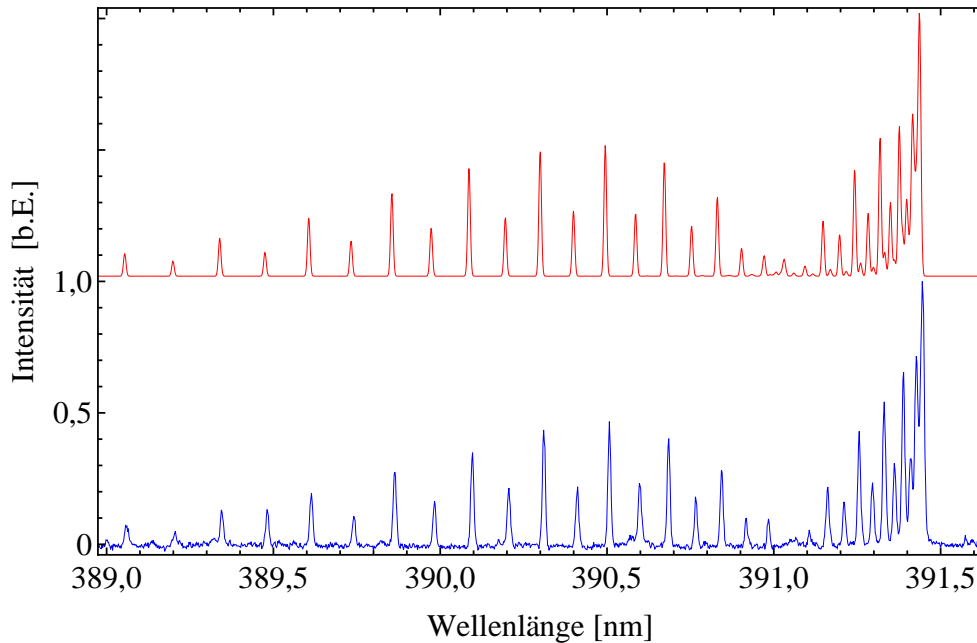


Abb. 2.6.: Experimentell bestimmtes (blau) Emissionsprofil des $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+ \nu = 0-2$ Übergangs sowie dessen Simulation (rot) bei einer Gastemperatur von 350 K.

Zustand erhalten (Franck-Condon-Prinzip), entspricht die Rotationstemperatur des angeregten Zustands der Gastemperatur [Fan98]. Der Verlauf der Emissionsbanden ist deshalb von dieser abhängig. Die beschriebenen Annahmen sind für Stickstoff näherungsweise erfüllt [Sob89]. Infolgedessen eignen sich zur Gastemperaturbestimmung bestimmte Emissionsprofile wie die des $N_2 C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g \nu = 0-2$ oder des $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+ \nu = 0-2$ Übergangs. Falls die Entladung Argon beinhaltet, ist es möglich, dass die bestimmte Gastemperatur aus dem N_2 Übergang nicht mehr mit der Rotationstemperatur übereinstimmt, da das $C^3\Pi_u$ Niveau des N_2 Moleküls ebenfalls aus metastabilen Zuständen des Argon angeregt werden kann [Fan04].

2.5.2.2 Corona-Modell

Die Wechselwirkungsmechanismen der Teilchen untereinander in Plasmen sind zu komplex, um diese exakt zu beschreiben. Unter der Verwendung von Annahmen ist eine Reduktion der Wechselwirkungseffekte auf die dominanten Prozesse möglich, um dadurch Plasma- bzw. Prozesseigenschaften zu deuten. In Niederdruckplasmen verfügen lediglich die Elektronen über genügend Energie, um mittels inelastischer Wechselwirkungen mit anderen Teilchen zu interagieren. Existieren des Weiteren im niederenergetischen Bereich eines Atoms oder Moleküls keine metastabilen Zustände, befinden sich die meisten der Teilchen im energetischen Grundzustand (GZ). Weitere Anregungsmechanismen durch Kaskaden, Dissoziation aus Molekülen, Rekombination oder Quenching sind im Allgemeinen zu vernachlässigen [McW65][Cro01][Bof04][Don04].

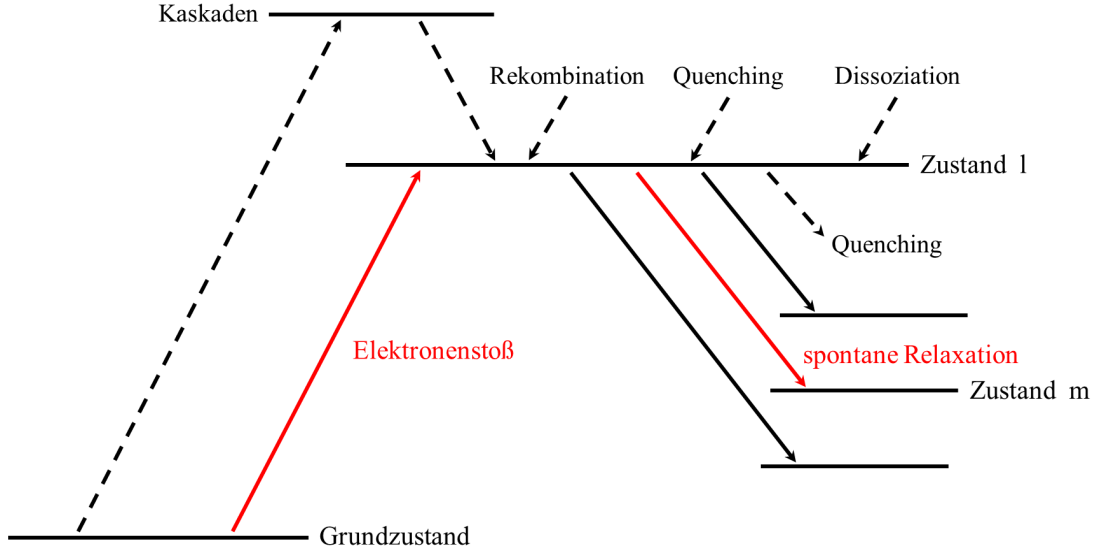


Abb. 2.7.: Darstellung der möglichen Anregungs- und Relaxationsübergänge eines angeregten elektrischen Zustands l . Bei dem Corona-Modell sind die dominanten Wechselwirkungsprozesse die Anregung durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand und die Abregung per spontaner Emission.

Verfügt der betrachtete angeregte Zustand über eine kurze Lebensdauer (kleiner 10^{-6} s), so ist der dominante Abregungsmechanismus die spontane Emission. Bei Elektronendichten kleiner 10^{13} cm^{-3} sind die Prozesse der induzierten Emission wie auch durch Rekombinationsprozesse vernachlässigbar. Dies sind die Annahmen des Corona-Modells, welche für Niedertemperaturplasmen gültig sind [McW65][Beh91]. Bei Beschränkung auf die dominanten Wechselwirkungsprozesse, Anregung per Elektronenstoß aus dem Grundzustand und Abregung per spontaner Emission (siehe Abbildung 2.7), ist die Bevölkerrungsrate eines angeregten Zustands gleich dessen Relaxationsrate. Die Bilanzgleichung für ein angeregtes Niveau l der Spezies X ergibt sich zu:

$$n_{GZ}^X \cdot n_e \cdot k_{GZ,l}^X = n_l^X \cdot \sum_i A_{l,i} \quad (2.9)$$

Diese beinhaltet die Teilchendichte der Spezies X im Grundzustand n_{GZ}^X bzw. im angeregten Zustand n_l^X , die Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission $A_{l,i}$ und den Ratenkoeffizienten für die Anregung durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand

$$k_{GZ,l}^X(T_e) = \int \sigma_{GZ,l}^X(E_e) \cdot f^{EEDF}(T_e) \cdot \sqrt{E_e} \cdot dE_e. \quad (2.10)$$

Dieser hängt über die EEDF und dem elektronenenergieabhängigen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{GZ,l}^X$, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit für diesen Anregungsprozess ist, mit der Elektronenenergie bzw. der Elektronentemperatur zusammen. Pro Zeiteinheit emittieren aus dem angeregten Zustand l

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

$$\dot{N}_{l,m} = n_l^X \cdot \frac{A_{l,m}}{\sum_i A_{l,i}} \quad (2.11)$$

Photonen auf Grund spontaner Relaxation in den Zustand m , mit der zur Energiedifferenz der beiden Niveaus umgekehrt proportionalen Wellenlänge λ . Die vom Spektrographen detektierte Intensität

$$I_{l,m}^X = n_{GZ}^X \cdot n_e \cdot \eta_{l,m}(\lambda) \cdot \eta^{max} \cdot V \cdot \frac{A_{l,m}}{\sum_i A_{l,i}} \cdot k_{GZ,l}^X(T_e) \quad (2.12)$$

ist dabei abhängig von der wellenlängenspezifischen Intensitätsabsorption des Gesamtsystems. Diese ist durch die spektrale Empfindlichkeit $\eta(\lambda)$, dessen Maximalwert η^{max} und dem untersuchtem Detektionsvolumen V gegeben. Zur Berechnung von Plasmaparametern mittels dieser Gleichung müssen der Ratenkoeffizient bzw. der Wirkungsquerschnitt für die Anregung des höheren elektrischen Niveaus sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten des betrachteten Übergangs bekannt sein. Je nach Spezies sind diese mehr oder weniger publiziert. Alternativ findet sich in der Literatur auch der Emissionswirkungsquerschnitt

$$Q_{l,m}^X(E_e) = \frac{A_{l,m}}{\sum_i A_{l,i}} \cdot \sigma_{GZ,l}^X(E_e) \quad (2.13)$$

oder der Emissionsratenkoeffizient

$$X_{l,m}^X(T_e) = \frac{A_{l,m}}{\sum_i A_{l,i}} \cdot k_{GZ,l}^X(T_e). \quad (2.14)$$

2.5.2.3 Elektronentemperatur und Teilchendichte

Aus Gleichung 2.12 ergibt sich direkt die Elektronentemperatur, sofern die Elektronendichte und eine Teilchendichte bekannt sind und ein absolut geeichter Spektrograph verwendet wird. Dies bedeutet, sowohl der Verlauf wie auch der Maximalwert der spektralen Empfindlichkeit sind bekannt. Mit der Elektronentemperatur ist anschließend die Teilchendichtebestimmung der anderen Plasmabestandteile möglich. Eine absolute Kalibrierung des Spektrometers ist jedoch kompliziert [Bib07]. Deswegen werden meist die Intensitäten zweier Spektrallinien verglichen, wodurch sich der Einfluss des Maximalwerts der spektralen Empfindlichkeit, des Detektionsvolumens und der Elektronendichte eliminiert und lediglich der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit bekannt sein muss. Unter Verwendung der Emissionsratenkoeffizienten ergibt sich somit:

$$\frac{I_{l,m}^X}{I_{l,m}^Y} = \frac{n_{GZ}^X}{n_{GZ}^Y} \cdot \frac{\eta_{l,m}^X(\lambda)}{\eta_{l,m}^Y(\lambda)} \cdot \frac{X_{l,m}^X}{X_{l,m}^Y} \quad (2.15)$$

Dieses Verfahren basiert auf dem von Coburn und Chen entwickelten Verfahren der *actinometry* [Cob80]. Mit einem gegebenen Teilchendichteverhältnis ist die Bestimmung der Elektronentemperatur durchführbar. Anschließend können die Teilchendichten der emittierenden Spezies bestimmt werden, sofern mindestens eine Teilchendichte bekannt ist.

Zur Verwendung von Gleichung 2.15 sind bestimmte Annahmen und Vorbetrachtungen notwendig. Die funktionale Abhängigkeit der Elektronenenergieverteilungsfunktion kann für Niederdruckplasmen durch eine maxwellsche Verteilung beschrieben werden und besitzt Gültigkeit für Ionisierungsgrade kleiner 10^{-4} [Fer84]. Außerdem ist eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der Ratenkoeffizienten von der Elektronentemperatur zwingend notwendig, um den aus Messungenauigkeiten resultierenden Fehler bei der Elektronentemperaturbestimmung möglichst gering zu halten. Eine starke Abhängigkeit entsteht entweder durch unterschiedliche Schwellenenergien für den Anregungsprozess oder durch stark abweichende Wirkungsquerschnittsverläufe [Fan06]. Neben dieser Anforderung muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass der Quotient der Teilchendichten bestimmbar ist. Hierzu sind mehrere Vorgehensweisen verbreitet.

Die Erste basiert auf dem Vergleich zweier Spektrallinien der gleichen Spezies. Meist werden hier die Spektrallinien eines Edelgases verwendet. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass sich das Teilchendichteverhältnis eliminiert. Jedoch sind in diesem Fall die Schwellenenergien und Verläufe der Wirkungsquerschnitte sehr ähnlich, woraus eine schwache Elektronentemperaturabhängigkeit resultiert und der bestimmte Wert der Elektronentemperatur große Fehler annehmen kann.

Außerdem ist es möglich, die Spektrallinien eines neutralen Teilchens mit dem seines Ions zu vergleichen. Unter der Annahme, dass der dominante Anregungsprozess des Ions die Anregung per Elektronenstoß aus dem Grundzustand des Neutralteilchens ist, eliminiert sich ebenfalls das Teilchendichteverhältnis [Bof04]. In diesem Fall liegen zwei stark voneinander abweichende Wirkungsquerschnitte vor.

Eine dritte Möglichkeit ist die Verwendung von Spektrallinien unterschiedlicher Spezies. Bei diesen liegen in der Regel unterschiedliche Schwellenenergien und Wirkungsquerschnittsverläufe vor, wodurch das Verhältnis der Ratenkoeffizienten eine starke Elektronentemperaturabhängigkeit aufweist. Jedoch muss in diesem Fall das Teilchendichteverhältnis der verwendeten Spezies möglichst exakt bekannt sein. Verglichen werden meist verschiedene Edelgase, da deren Teilchendichten vor und nach der Plasmazündung, auf Grund der niedrigen Ionisierungs- und Anregungsrate, annähernd identisch sind und somit eine Abschätzung aus den Prekursorflussraten und dem detektierten Prozessdruck möglich ist. Ist lediglich ein Edelgas in der Entladung enthalten, kann zu Diagnosezwecken eine Kleinmenge (1 % bis 5 % des Gesamtpekursorflusses) eines weiteren Edelgases zugegeben werden. Dies verändert den Plasmazustand nicht [Fan06]. Ein Spezialfall dieses Ansatzes ist das von Donnelly et. al entwickelte Verfahren der *trace rare gas optical*

2. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

emission spectroscopy, bei welchem der Entladung jeweils 1 % He, Ne, Ar, Kr und Xe beigemischt wird [Don04].

Im einfachsten Fall wird zum Abschätzen des Teilchendichteverhältnisses der Quotient der Edelgasflussraten gebildet. Dieser Ansatz ist unvollständig, da die Teilchen in Abhängigkeit ihrer Struktur und Masse unterschiedlich stark gepumpt werden. Diese Tatsache wird aber in den meisten Fällen nicht berücksichtigt.

Für die Berechnung einer Teilchendichte muss mindestens eine andere Teilchendichte bekannt sein. Aus bereits genannten Gründen eignet sich hierzu die Abschätzung der Dichte eines Edelgases. Die Gesamtneutralteilchendichte vor dem Zünden des Plasmas ist durch Gleichung 2.4, dem gemessenen Kammerdruck und der Gastemperatur bestimmbar. Ist diese nicht bekannt, kann näherungsweise ein Wert zwischen der Raumtemperatur und 400 K angenommen werden. Im einfachsten Fall wird anschließend aus dieser Dichte die Edelgasteilchendichte durch das Verhältnis der Prekursorflussraten berechnet. Unter Berücksichtigung der niedrigen Ionisierungs- und Anregungsrate in Niederdruckplasmen entspricht diese annähernd der Teilchendichte während des Prozesses.

Zur Überprüfung des Einflusses der Dissoziationsanregung auf die bestimmte Teilchendichte wird der Anregungszweig von Gleichung 2.9 um einen dissoziativen Term erweitert:

$$n_{GZ}^X \cdot n_e \cdot k_{GZ,l}^X + n_{GZ}^{Mol} \cdot n_e \cdot k_{diss}^{Mol} = n_l^X \cdot \sum_i A_{l,i} \quad (2.16)$$

Hier bezeichnet n_{GZ}^{Mol} die Grundzustandsdichte des Ausgangsmoleküls und k_{diss}^{Mol} den Ratenkoeffizienten für die Dissoziationsanregung. Der Ansatz der *actinometry* zur Überprüfung des Dissoziationseinflusses auf die Teilchendichte der Spezies Y wird zu:

$$\frac{I_{l,m}^X}{I_{l,m}^Y} = \frac{n_{GZ}^X}{n_{GZ}^Y} \cdot \frac{\eta_{l,m}^X(\lambda)}{\eta_{l,m}^Y(\lambda)} \cdot \frac{X_{l,m}^X}{X_{l,m}^Y} - \frac{n_{GZ}^{Mol}}{n_{GZ}^Y} \cdot \frac{k_{diss}^{Mol}}{k_{GZ,l}^Y} \quad (2.17)$$

2.5.2.4 Erweitertes Corona-Modell

Beim Vergleich zweier Spektrallinienintensitäten wird der Auswerteformalismus unabhängig von der Elektronendichte. Zhu *et al.* entwickelten ein Verfahren, welches es ermöglicht, diese trotzdem zu berechnen [Zhu10]. Das sogenannte Verfahren des *extended corona model* beruht auf dem Vergleich zweier Argon-Spektrallinien, die aus höherliegenden energetischen Niveaus emittieren. Angesichts der relativ geringen Übergangswahrscheinlichkeiten für die spontane Emission aus den Argon $3p_x$, $4p_x$ und $5p_x$ Niveaus muss der Abregungskanal der Ratengleichung 2.9 um den Term der induzierten Emission durch Elektronenstoß erweitert werden:

$$n_{GZ}^{Ar} \cdot n_e \cdot k_{GZ,l}^{Ar} = n_l^{Ar} \cdot \sum_i A_{l,i} + n_e \cdot n_l^{Ar} \cdot k_{induz,l,m}^{Ar} \quad (2.18)$$

Dieser beinhaltet den Ratenkoeffizienten der induzierten Emission $k_{induz,l,m}^X$. Die Schwellenenergie für die induzierte Emission ist sehr gering, weshalb vor allem Elektronen mit geringer Energie für diese Übergänge verantwortlich sind, wodurch der Ratenkoeffizient der induzierten Emission nur schwach elektronenenergieabhängig ist. Deshalb kann der Parameter der *characteristic electron density* $n_{eC} \equiv A/k_{induz,l,m}^X$ definiert werden [Zhu07a][Zhu07b], der für kapazitiv gekoppelte Plasmen mit Prozessdrücken unter 10 Pa konstant und dessen Bestimmung für Argon Niveaus mittels *Langmuir* Sonden möglich ist [Zhu08][Zhu09]. Beim Vergleich einer aus dem Ar 3p₁ Niveau emittierten Spektrallinie mit einer aus dem Ar 5p₅ Niveau ergibt sich für das Intensitätenverhältnis:

$$\frac{I_{3p_1,m}^{Ar}}{I_{5p_5,m}^{Ar}} = \frac{(1 + n_e/n_{eC,5p_5})}{(1 + n_e/n_{eC,3p_1})} \cdot \frac{k_{GZ,3p_1}^{Ar}}{k_{GZ,5p_5}^{Ar}} \quad (2.19)$$

Die aus dieser Gleichung resultierende Abhängigkeit der Elektronendichte von dem Verhältnis der Spektrallinienintensitäten ist in Abbildung 2.8 dargestellt; unter der Verwendung der Wirkungsquerschnitte zur Elektronenstoßanregung von Weber *et al.* [Web03] und Boffard *et al.* [Bof04]. Die mittels diesem Verfahren bestimmten Elektronendichten zeigen gute Übereinstimmungen mit *Langmuir* Sonden Messungen [Zhu08].

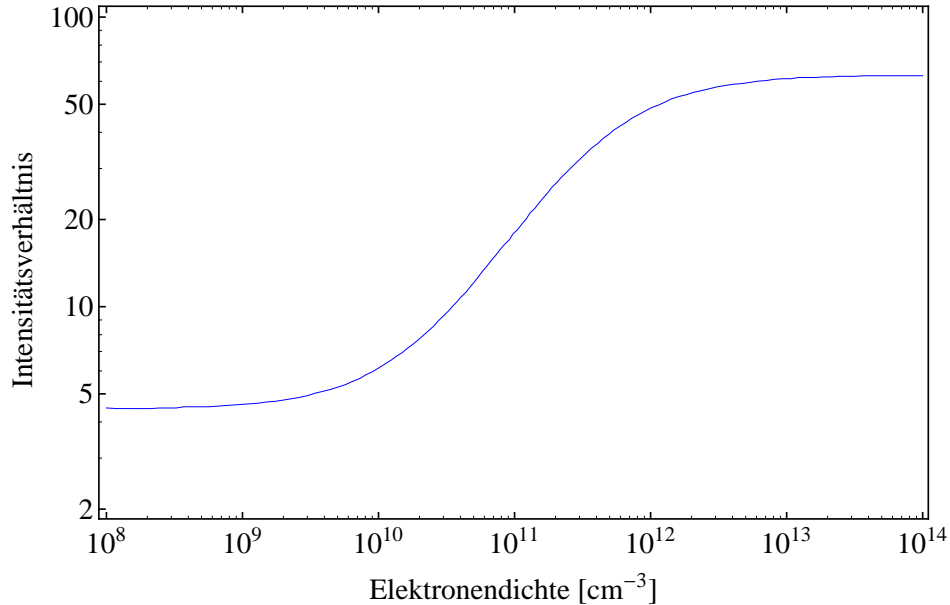


Abb. 2.8.: Zusammenhang zwischen der Elektronendichte mit dem Intensitätenverhältnis von einer aus einem Ar 3p_x und einer aus einem Ar 5p_x Niveau emittierenden Spektrallinie zur Bestimmung der Elektronendichte mit dem *extended corona model* [Zhu10].

2.6 Schichtdeposition

Der Schichtwachstumsprozess von PECVD Prozessen ist auf Grund der Vielzahl der Plasmapbestandteilen komplex und bisher nur in seiner grundlegenden Form geklärt. Robertson gibt einen Überblick über die dominanten Prozesse [Rob02] (siehe Abbildung 2.9).

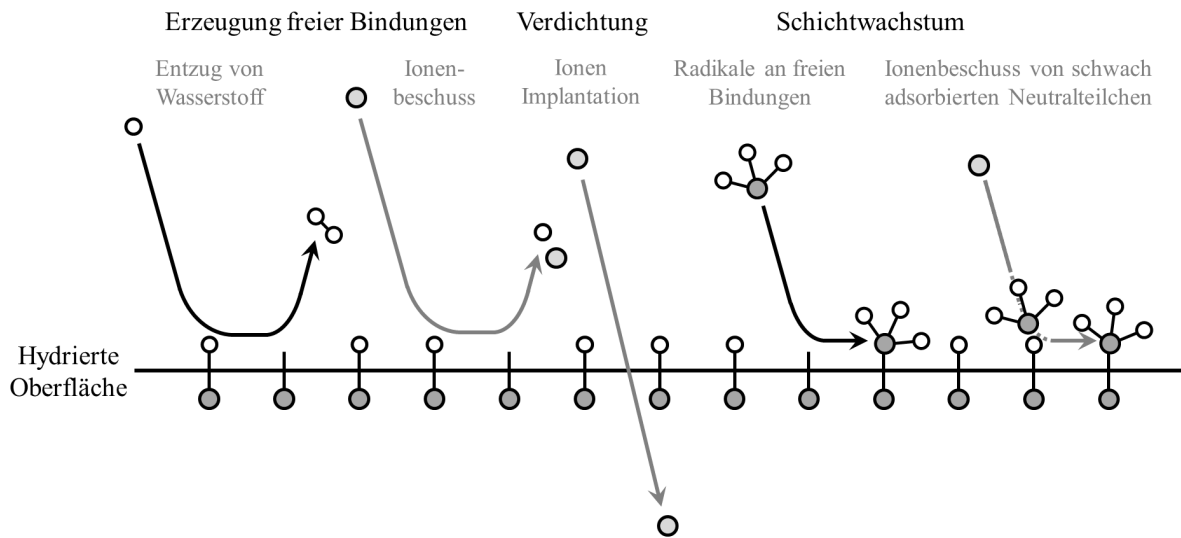


Abb. 2.9.: Schematische Darstellung der dominanten Wechselwirkungsprozesse der im Plasma befindlichen Teilchen zum DLC Schichtwachstum mittels PECVD [Rob02].

Der Anteil eines Neutralteilchens an dem Schichtwachstum ist abhängig von dessen Wahrscheinlichkeit für eine chemische Adsorption an der DLC Oberfläche, die mit chemisch passiven C-H-Bindungen gesättigt ist. Zweifach radikale Teilchen des Prekursor-gases wie auch ungesättigte Spezies können direkt mittels C-H- oder C-C-Bindungen in die Schichtstruktur integriert werden. Einfache Radikale benötigen hingegen eine freie Bindung an der Oberfläche der Schicht. Diese entstehen durch Aufbrechen einer der oberflächennahen C-H-Bindungen entweder durch Ionenbeschuss oder durch die Entziehung des Wasserstoffs durch ein Radikal oder ein Wasserstoffatom. Wasserstoff wirkt dabei um ein Vielfaches effektiver als größere Moleküle [VK01]. Deswegen muss ein hoher Wasserstoffgehalt im Plasma das Schichtwachstum durch Ätzeffekte nicht zwingend verlangsamen [VK97][Kes98], sondern kann dieses entscheidend erhöhen, da mehr Radikale an der Oberfläche mit offenen C-Bindungen reagieren können. Eine weitere Möglichkeit für das Wachstum besteht im Einbau eines schwach adsorbierten Neutralteilchens in die Schichtstruktur durch Ionenbeschuss unter Umsetzung dessen kinetischer Energie. Die Wahrscheinlichkeit einer festen Anbindung von chemisch inaktiven Molekülen, deren Elektronenhüllen der C bzw. Si Atome durch Einfachbindungen abgeschlossen sind, liegt um ein Vielfaches niedriger als die der einfachen bzw. der mehrfachen Radikalen.

Der Ionenbeschuss hat aber nicht nur die Generierung freier Bindungen an der Schichtoberfläche zur Folge. In Folge der hohen kinetischen Energie ist eine Implantation der

Ionen möglich. Dies kann entweder direkt durch das einfallende Ion geschehen oder durch Kaskaden. Die Ionenimplantation bewirkt eine lokale Verdichtung der Schichtstruktur, wodurch lokal sp^3 -Bindungen entstehen. Durch Relaxationen in Richtung der Oberfläche wandeln sich einige der sp^3 -Bindungen in sp^2 -Bindungen um. Dabei entstehen in der Schicht Druckeigenstressungen.

Für die entstehende Schichtstruktur bzw. für den sp^3 Anteil der DLC Schichten, sind mehrere Effekte verantwortlich, wobei die Ionen und deren Energien hauptverantwortlich sind. Im Fall der Deposition von tetraedrisch amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) wurde festgestellt, dass selbst unter Verwendung von unterschiedlichen Prekursoren der höchste sp^3 Anteil bei einer Ionenenergie von ca. 100 eV pro Kohlenstoffatom entsteht [Fal93][Pol00][Xu97]. Im Fall von PECVD Prozessen ist die Strukturentstehung komplexer, da nicht nur kohlenstoffhaltige Ionen beteiligt sind. Der hohe Argon Gehalt im Plasma ist dafür verantwortlich, dass ein Großteil der auftreffenden Ionen auf diese Spezies entfällt.

3. Adaption der Auswertemodelle auf ein Argon TMS Plasma

Um mit den in Abschnitt 2.5.2 dargelegten Modellen Plasmaparameter berechnen zu können ist es notwendig, diese dem vorliegenden Fall anzupassen. Dies umfasst neben der Festlegung des Verfahrens auch die umfangreiche Literaturrecherche bezüglich belastbarer Übergangswahrscheinlichkeiten, Wirkungsquerschnitten bzw. Ratenkoeffizienten. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die verwendeten Wirkungsquerschnitte bzw. Ratenkoeffizienten die gleichen Anregungs- und Übergangsarten einschließen. Beispielsweise beinhalten experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitte oft auch die Kaskadenanregung. In dieser Arbeit werden zur Deposition von siliziumhaltigen DLC Schichten Argon und TMS als Prekursoren verwendet. Um in dieser Entladung Plasmaparameter zu bestimmen, wird zur Berechnung der Elektronentemperatur 10 % der Argonflussrate durch Neon substituiert und zusätzlich molekularer Stickstoff (5 % der Gesamtflussrate) für die Gastemperaturbestimmung beigemischt.

3.1 Charakteristisches Emissionsspektrum

Die verwendete Zusammensetzung der Prekursorgase führt zu einer Vielzahl an Spektrallinien und Emissionsbanden im analysierbaren Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm. In Abbildung 3.1 ist ein charakteristisches Spektrum der Entladung dargestellt. Dominiert wird das Spektrum von emissionsstarken Argon-Spektrallinien im oberen Wellenlängenbereich. Detektiert wird ebenfalls eine hohe Intensität der Neon $2p_1 \rightarrow 1s_2$ Spektrallinie. Im Wellenlängenbereich kleiner 400 nm werden mehrere Emissionsbanden von neutralen und einfach ionisierten Stickstoffmolekülen detektiert. Die detektierten Intensitäten sind jedoch auf Grund der geringeren Konzentration und der niedrigeren spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers weit geringer als die der Argon- und Neon-Spektrallinien. Des Weiteren sind im untersuchten Wellenlängenbereich Spektrallinien von atomarem Wasserstoff, Silizium und Kohlenstoff und eine Emissionsbande des CH Moleküls detektierbar. Weitere CH_x Fragmente, die möglicherweise Rückschlüsse auf das DLC Wachstum liefern könnten, werden mit dem eingesetzten Spektrometer nicht detektiert, da deren Emissionsbanden mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten bei Wellenlängen kleiner 200 nm emittieren. Tabelle 3.1 listet die detektierten Spektrallinien und Emissionsbanden auf. Die Schwellenenergien und Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Anhang C.1 aufgeführt. Für ein belastbares Signal-Rausch-Verhältnis wird die Belichtungszeit je-

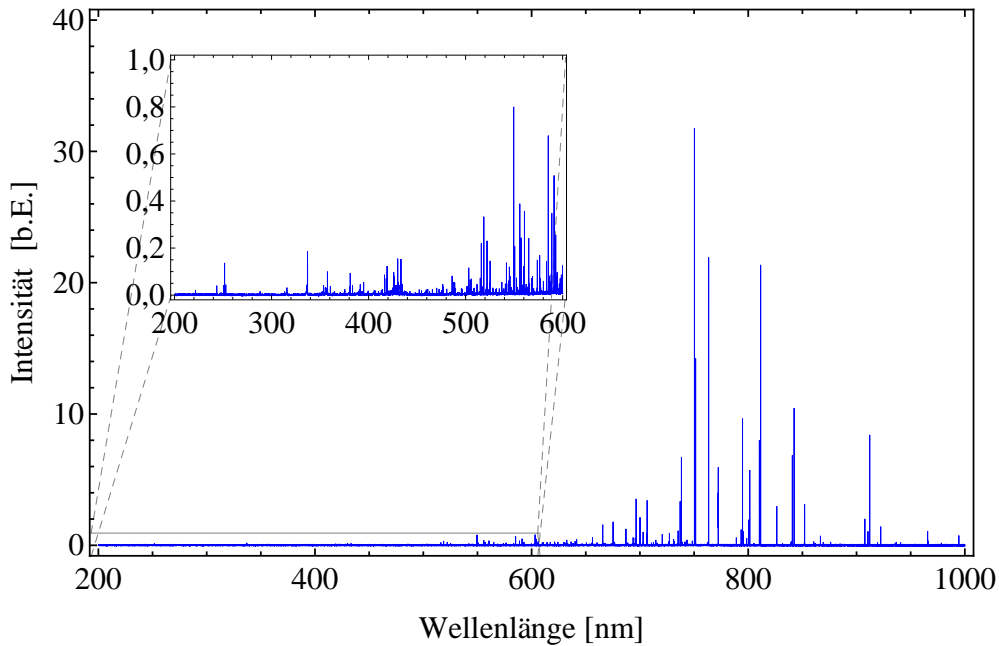


Abb. 3.1.: Charakteristisches Spektrum der eingesetzten Prekursoren (Argon, Neon, Tetramethylsilan und molekularer Stickstoff). Die emittierten Intensitäten von Argon übersteigen die der anderen Plasmabestandteile. Im vergrößerten Ausschnitt sind eine CH sowie mehrere Stickstoffbanden wie auch Silizium, Wasserstoff und Kohlenstoff Spektrallinien erkennbar.

der Spektrallinie bzw. Emissionsbande individuell angepasst. Die Intensitäten der Argon- und Neon-Spektrallinien werden mit einer Belichtungszeit von 1 s gemessen, die der Wasserstoffspektrallinien mit 10 s. Die anderen Fragmente benötigen Belichtungszeiten von bis zu 35 s. Zur Vergleichbarkeit der detektierten Intensitäten werden diese anschließend auf eine identische Belichtungszeit normiert.

3.2 Gastemperatur

In der vorliegenden Arbeit konnte keine wiederholbare bzw. belastbare Bestimmung der Gastemperatur mittels des Verfahrens der Dopplerverbreiterung erzielt werden. Problem war die exakte Bestimmung des Spektrallinienverbreiterungsanteils des verwendeten Spektrometers. Hierzu wurden Kalibrationslampen eingesetzt, deren abgestrahlte Spektrallinienbreiten laut Herstellerangaben lediglich von der natürlichen Lebensdauer der angeregten Zustände abhängt. Diese liegen theoretisch um mehrere Größenordnungen unter der Verbreiterung, welche vom Spektrographen oder durch den Dopplereffekt generiert werden, wodurch die detektierten Halbwertsbreiten der Spektrallinien der Kalibrationslampen dem Verbreiterungsanteil des Spektrographen entsprechen sollten. Bei der Auswertung zeigte sich jedoch, dass die detektierten Halbwertsbreiten der vom Plasma emittierten Spektrallinien teils geringer waren als die der Kalibrationslampen. Auch eine Verwendung von

Spezies	Wellenlänge [nm]	Übergang		
Ne ^a	585,249	2p ₁	→	1s ₂
Ar ^a	357,230	5p ₅	→	1s ₂
Ar ^a	425,936	3p ₁	→	1s ₂
Ar ^a	696,543	2p ₂	→	1s ₅
Ar ^a	750,387	2p ₁	→	1s ₂
Ar ^a	751,465	2p ₅	→	1s ₄
Ar ^a	794,818	2p ₄	→	1s ₃
Ar ^a	800,616	2p ₆	→	1s ₄
Ar ^a	811,531	2p ₉	→	1s ₅
Ar ^a	826,452	2p ₂	→	1s ₂
Ar ^a	842,465	2p ₈	→	1s ₄
Ar ^a	852,144	2p ₄	→	1s ₂
H ^b	434,047	5	→	2
H ^b	486,133	4	→	2
H ^b	656,279	3	→	2
C	247,856	3s ¹ P _{J=1} ⁰	→	2p ² ¹ S _{J=0}
Si	250,690	4s ³ P _{J=2} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=1}
Si	251,432	4s ³ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=0}
Si	251,611	4s ³ P _{J=2} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=2}
Si	251,920	4s ³ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=1}
Si	252,411	4s ³ P _{J=0} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=1}
Si	252,851	4s ³ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=2}
Si	288,158	4s ¹ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ¹ D _{J=2}
Si	390,552	4s ¹ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ¹ S _{J=0}
CH	431,420	A ² Δ _{ν=0}	→	X ² Π _{ν=0}
N ₂	380,490	C ³ Π _u ν=0	→	B ³ Π _g ν=2
N ₂ ⁺	391,440	B ² Σ _u ⁺ ν=0	→	X ² Σ _u ⁺ ν=0

^a Nomenklatur: Paschen.

^b Nomenklatur: Hauptquantenzahl.

Tab. 3.1.: Übersicht über die detektierten Spektrallinien und Emissionsbanden unter Angabe der Übergänge sowie deren Zentralwellenlänge. Deren Schwellenenergien, Übergangswahrscheinlichkeiten und Quellenangaben sind in Anhang C.1 zu finden.

Lampen unterschiedlicher Hersteller konnte dieses Problem nicht beheben. Ein weiterer Grund weshalb diese Methode nicht weiter verfolgt wurde liegt darin begründet, dass selbst kleine Messfehler zu großen Abweichungen des ermittelten Temperaturwerts führen. Deshalb wurde die Gastemperatur durch die Simulation des Emissionsbandenverlaufs bestimmt. Hierfür wurde eine Kleinmenge Stickstoff (5% der Gesamtflussrate) der Entladung zugefügt und wegen des in der Entladung befindlichen Argons die Emissionsbande des N₂⁺ B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ (ν = 0–2) Übergang verwendet¹.

¹Die benötigten simulierten Emissionsprofile wurden, in Abhängigkeit der Messapparaturverbreiterung, seitens der AG Experimentelle Plasmaphysik der Universität Augsburg zur Verfügung gestellt.

3.3 Elektronentemperatur

Die Elektronentemperatur wird durch Gleichung 2.15 und unter Abgleich der Neon Spektrallinie bei 585,249 nm mit den in Tabelle 3.1 aufgelisteten Argon Spektrallinien bestimmt. Die übergangsspezifischen, elektronentemperaturabhängigen Emissionsratenkoeffizienten werden mit den Übergangswahrscheinlichkeiten aus Tabelle C.1, unter Annahme einer maxwellischen EEDF, mittels Gleichung 2.10 und 2.14 bestimmt. Chilton *et al.* publizierte die erforderlichen Wirkungsquerschnitte für die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand in die $2p_x$ -Niveaus des Argon [Chi98] wie auch des Neon [Chi00] Atoms. Für alle Übergänge sind sowohl der Wirkungsquerschnitt für die direkte Anregung wie auch für die Anregung über Kaskaden angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Gesamtwirkungsquerschnitt (engl. *apparent cross section*) verwendet. Dieser bezieht beide Anregungsarten mit ein, da für die Anregung bestimmter $2p_x$ Niveaus ein erheblicher Anteil auf die Kaskadenanregung entfällt. Für das $2p_1$ - und das $2p_5$ -Niveau ist der Anteil der Kaskadenanregung vom Gesamtwirkungsquerschnitt wegen der Auswahlregeln für elektronische Übergänge sehr gering. Der Verlauf der Emissionsratenkoeffizienten der untersuchten Übergänge ist in Abbildung 3.2 dargestellt, die dafür verwendeten Wirkungsquerschnittsverläufe in Anhang C.2.

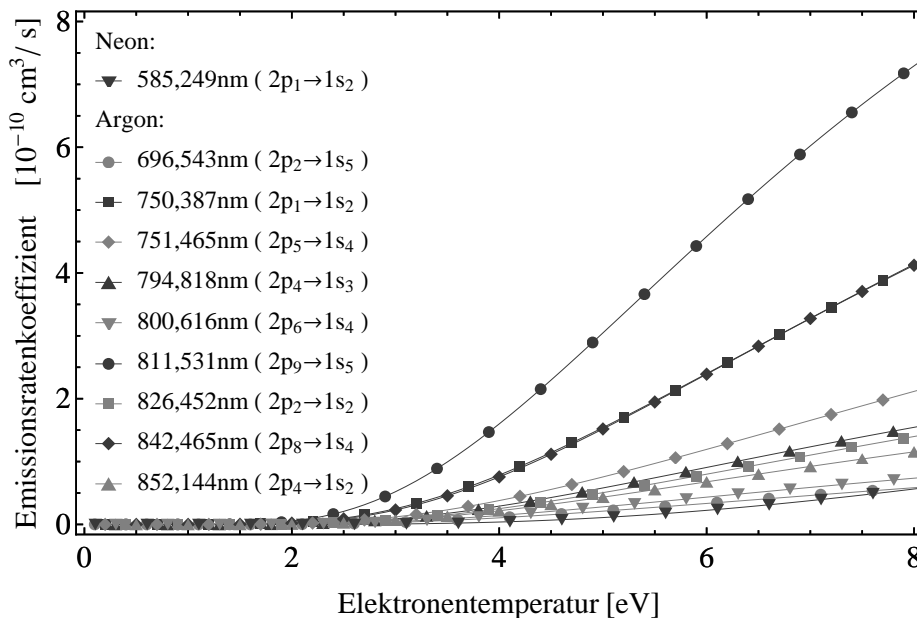


Abb. 3.2.: Emissionsratenkoeffizienten in Abhängigkeit der Elektronentemperatur der zur Elektronentemperaturbestimmung verwendeten Argon Übergänge und des Neon $2p_1 \rightarrow 1p_2$ Übergangs auf Basis der Wirkungsquerschnitte von Chilton *et al.* [Chi98][Chi00] (siehe Anhang C.2).

3.4 Teilchendichten

Mit der Elektronentemperatur ist im Anschluss die Dichtenbestimmung von Wasserstoff, Silizium und des CH Moleküls möglich. Hierzu werden die Intensitäten dieser Spektrallinien bzw. der Emissionsbanden einzeln mit allen Argon und Neon Linien aus Tabelle 3.1 verglichen. Im Vergleich zu Edelgasen existieren jedoch weniger belastbare Publikationen über die benötigten Übergangswahrscheinlichkeiten und Wirkungsquerschnitte bzw. Ratenkoeffizienten.

Wasserstoff:

Behringer *et al.* veröffentlichten die Emissionsratenkoeffizienten für die drei stärksten Emissionslinien der Balmer-Serie [Beh00]. Des Weiteren wurde der Ratenkoeffizient für die Anregung des Wasserstoffzustands $n=4$ durch Dissoziation aus TMS publiziert [Kur96], welcher dem angeregten energetischen Niveau der H_β -Linie entspricht. Der daraus ermittelte Emissionsratenkoeffizient wird zusammen mit denen für die direkte Anregung aus dem Wasserstoff-Grundzustand in Abbildung 3.3 gezeigt.

Silizium:

Für atomares Silizium existieren je nach Spinausrichtung der Elektronen Singulett und Triplett Zustände. Das Triplett Niveau $3p^2 \ ^3P_{J=x}$ entspricht dabei dem energetischen Grundzustand. Im Singulett System existieren des Weiteren die zwei metastabilen Zustände $3p^2 \ ^1D_{J=2}$ und $3p^2 \ ^1S_{J=0}$ (Abbildung 3.4 links). Detektiert werden zwei Spektrallinien

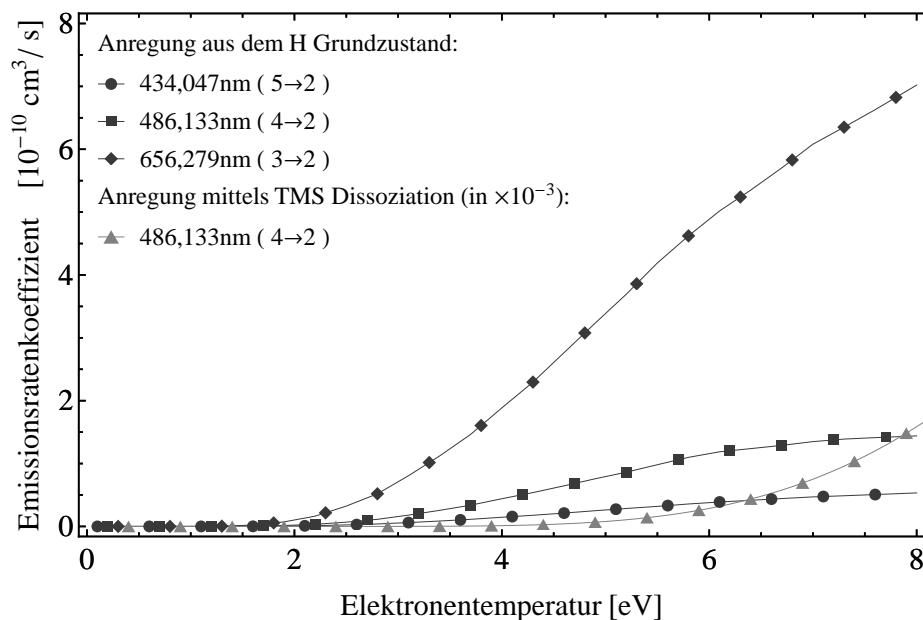


Abb. 3.3.: Emissionsratenkoeffizienten von Wasserstoff in Abhängigkeit der Elektronentemperatur. Dargestellt ist der Verlauf für die Anregung aus dem Wasserstoff Grundzustand [Beh00] und mittels Dissoziationsanregung aus TMS für den H_β -Übergang, basierend auf dem Ratenkoeffizienten nach Kurunzi *et al.* [Kur96].

3. Adaption der Auswertemodelle auf ein Argon TMS Plasma

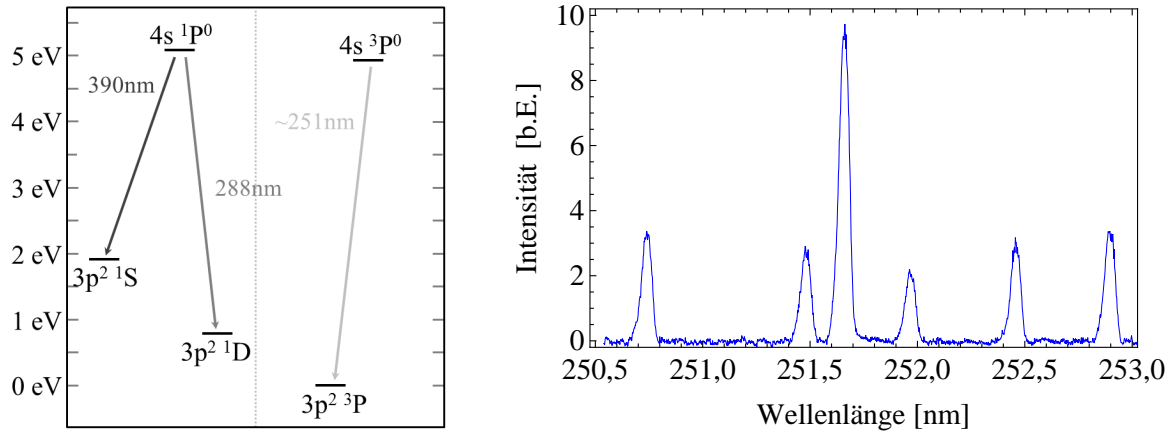


Abb. 3.4.: Links: Auszug aus dem Energietherschema von atomarem Silizium [Wed01]. Abgebildet sind die unteren Niveaus des Singulett- und des Triplett-Zustands sowie die in dieser Arbeit ausgewerteten Spektrallinien. Rechts: Emissionsspektrum der sechs Silizium Spektrallinien des $4s\ ^3P^0 \rightarrow 3p^2\ ^3P$ Übergangs.

des Singulett Systems bei 288,158 nm und 390,552 nm, wobei in der vorliegenden Arbeit bei Letzterer, selbst bei Belichtungszeiten von 60 s, die detektierte Intensität nicht für ein verwertbares Signal-Rausch-Verhältnis ausreicht. Zusätzlich werden sechs Linien des Triplett Übergangs $4s\ ^3P^0 \rightarrow 3p^2\ ^3P$ detektiert (Abbildung 3.4 rechts). In Abbildung 3.5 sind die Ratenkoeffizienten für die Anregungen aus dem Grundzustand in den $4s\ ^3P^0$ Zustand wie auch aus den metastabilen Zuständen in den $4s\ ^1P^0_{J=1}$ Zustand dargestellt, die von

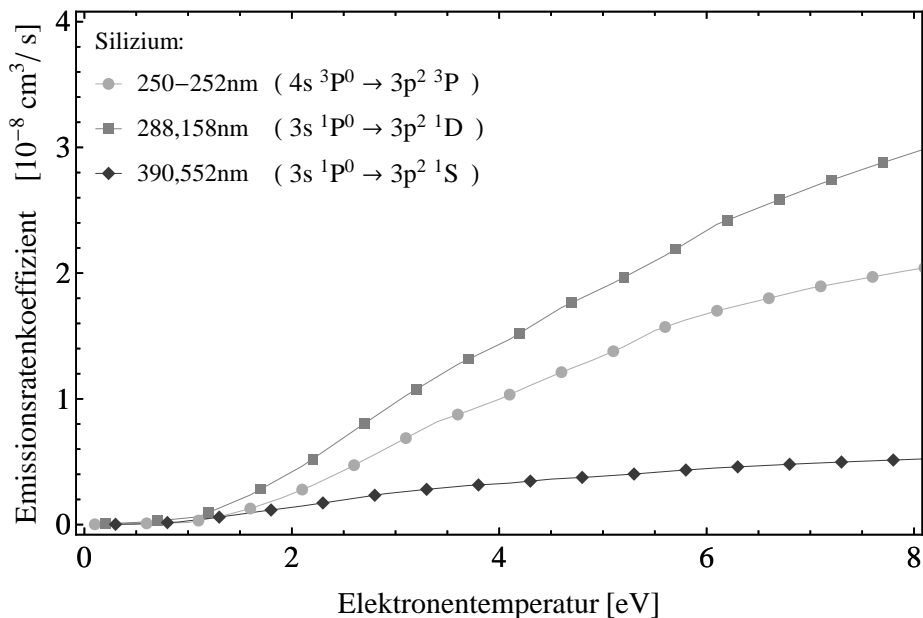


Abb. 3.5.: Emissionsratenkoeffizienten in Abhängigkeit der Elektronentemperatur für die detektierten Silizium Spektrallinien [Fan98].

Fantz publiziert wurden [Fan98]. Es liegen keine veröffentlichten Wirkungsquerschnitte oder Ratenkoeffizienten für die Anregung aus dem energetischen Grundzustand in das $4s\ ^1P^0_{J=1}$ Niveau wie auch aus den metastabilen Zuständen in die $4s\ ^3P^0$ Zustände vor. Da für den Triplett Übergang nur der gesamte Ratenkoeffizient und nicht für jeden einzelnen Übergang angegeben ist, werden die sechs Linien nicht separat, sondern in Form einer einzigen Emissionsbande ausgewertet. Unter Verwendung dieses Übergangs wird auch die Silizium Teilchendichte abgeschätzt. Da keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie viele Silizium Atome in den metastabilen Singulett-Zuständen vorliegen, werden auch die beiden Spektrallinien der Singulett-Übergänge nicht zu weiteren Auswertungszwecken herangezogen. Die bestimmte Silizium Teilchendichte ist deshalb aller Voraussicht nach zu gering. Für ein Monosilan-Plasma wurde abgeschätzt, dass 20 % der Silizium Atome im $3p^2\ ^1D_{J=2}$ und 5 % im $3p^2\ ^1S_{J=0}$ Zustand vorliegen [Fan98].

Kohlenwasserstoff:

Die Emissionsbande des $CH\ A^2\Delta_{\nu=0} \rightarrow X^2\Pi_{\nu=0}$ Übergangs erstreckt sich über mehrere Nanometer. Diese wird sowohl von der N_2^+ Emissionsbande ($B^2\Sigma_u^+ \nu=0 \rightarrow X^2\Sigma_u^+ \nu=1$), wie auch von der Argon $3p_8 \rightarrow 1s_4$ Spektrallinie überlagert. Deshalb wird, wie in Abbildung 3.6 gezeigt, lediglich die Fläche Emissionsbande im Wellenlängenbereich zwischen 427,900 nm bis 431,700 nm ausgewertet und die Intensität der CH Bande im Bereich der Argon-Spektrallinie als konstant angenommen. Die mittels des publizierten Emissionsratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand [Sch95] bestimm-

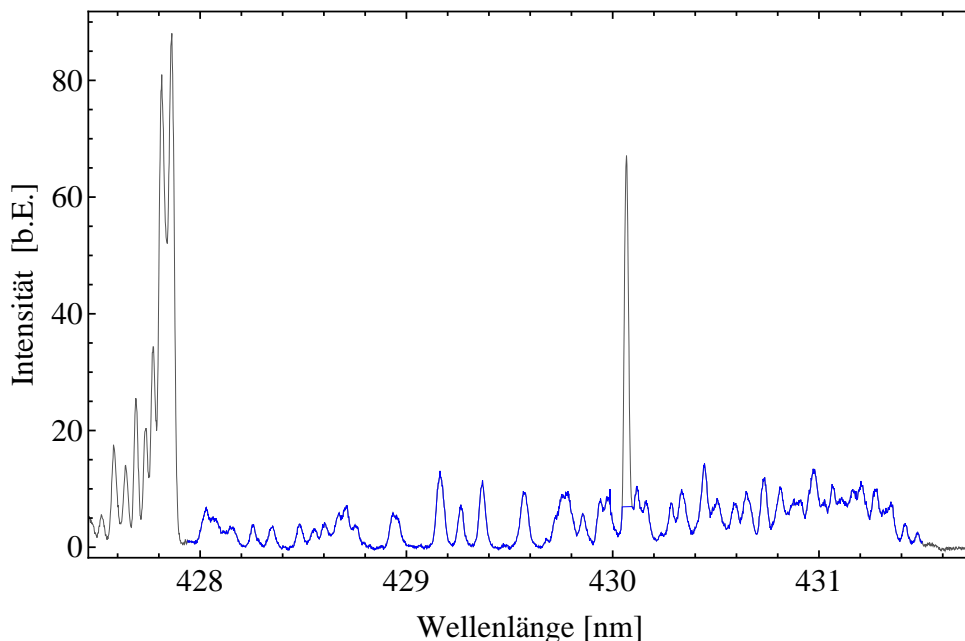


Abb. 3.6.: Detektiertes Emissionsspektrum der des $CH\ A^2\Delta_{\nu=0} \rightarrow X^2\Pi_{\nu=0}$ Übergangs. Diese wird von der Argon $3p_8 \rightarrow 1s_4$ Spektrallinie und bei einer Wellenlänge kleiner 427,900 nm von einer N_2^+ Bande überlagert. Deswegen wird zur Teilchendichtebestimmung lediglich die Fläche unter der blauen Kurve verwendet (427,900 nm bis 431,700 nm), bei welcher im Bereich der Argon Linie ein konstanter Intensitätswert angenommen wird.

3. Adaption der Auswertemodelle auf ein Argon TMS Plasma

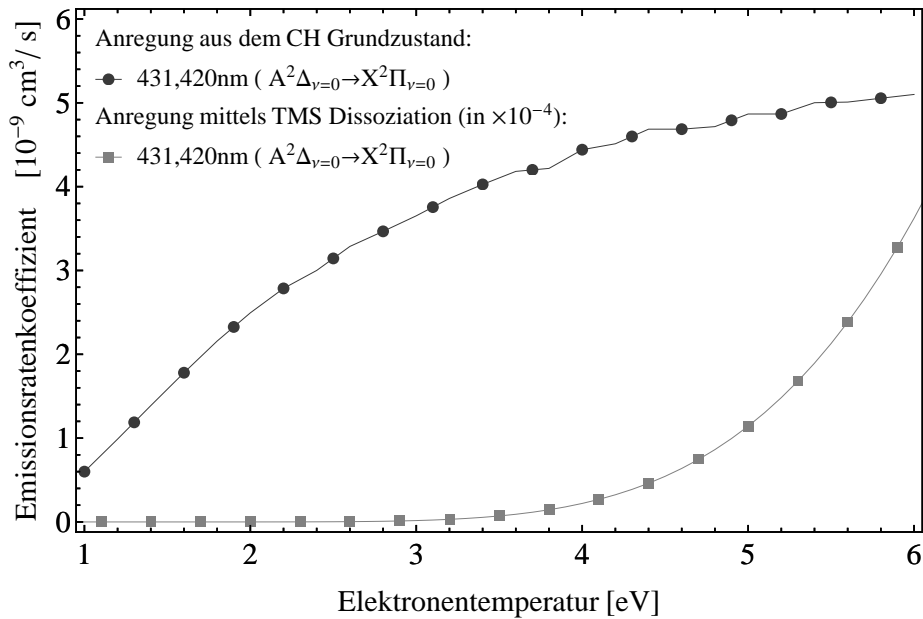


Abb. 3.7.: Emissionsratenkoeffizienten in Abhängigkeit der Elektronentemperatur der CH Emissionsbande. Dargestellt ist der Verlauf für die Anregung aus dem CH Grundzustand [Sch95] und mittels Dissoziationsanregung aus TMS, ausgehend vom publizierten Wirkungsquerschnitt [Kur96].

te CH Teilchendichte ist aus diesem Grund wahrscheinlich geringer als die tatsächliche Dichte, da eine zu kleine Fläche ausgewertet wird. Zur Überprüfung des Anteils der dissoziativen Anregung aus TMS wird der von Kurunczi veröffentlichte Wirkungsquerschnitt verwendet [Kur96]. Die Verläufe der Emissionsratenkoeffizienten für die direkte Anregung aus dem CH Grundzustand, als auch für die dissoziative Anregung aus TMS sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

3.5 Elektronendichte

Zur Bestimmung der Elektronendichte werden in der vorliegenden Arbeit die Ar 357,230 nm ($5p_5 \rightarrow 1s_2$) und die Ar 425,936 nm ($3p_1 \rightarrow 1s_2$) Spektrallinien eingesetzt. Durch Vergleich der Intensitäten der beiden Spektrallinien ergibt sich aus Gleichung 2.19 bzw. dem Kurvenverlauf aus Abbildung 2.8 die Elektronendichte.

4. Prozessmonitor

4.1 PECVD Beschichtungsanlage

Für die experimentellen Arbeiten wird eine PECVD Beschichtungsanlage des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik IWM verwendet. Abbildung 4.1 zeigt deren schematischen Aufbau. Neben der Beschichtungskammer verfügt die Anlage über eine entladungsfreie Vorkammer, zur Homogenisierung der Prekursorpartikel in der Beschichtungskammer bzw. zur Minimierung der durch die Pumpen erzeugten lokalen Partikelströme. Die Leistungseinspeisung erfolgt kapazitiv über eine stabförmige Stahlelektrode, mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Länge von 1100 mm. In die Elektrode sind vier Halterungen für runde Flachproben (Durchmesser von 18 mm, Höhe von 2 mm) eingelassen. Die Abmessungen dieser Vertiefungen entsprechen den im Rahmen dieser Arbeit beschichteten

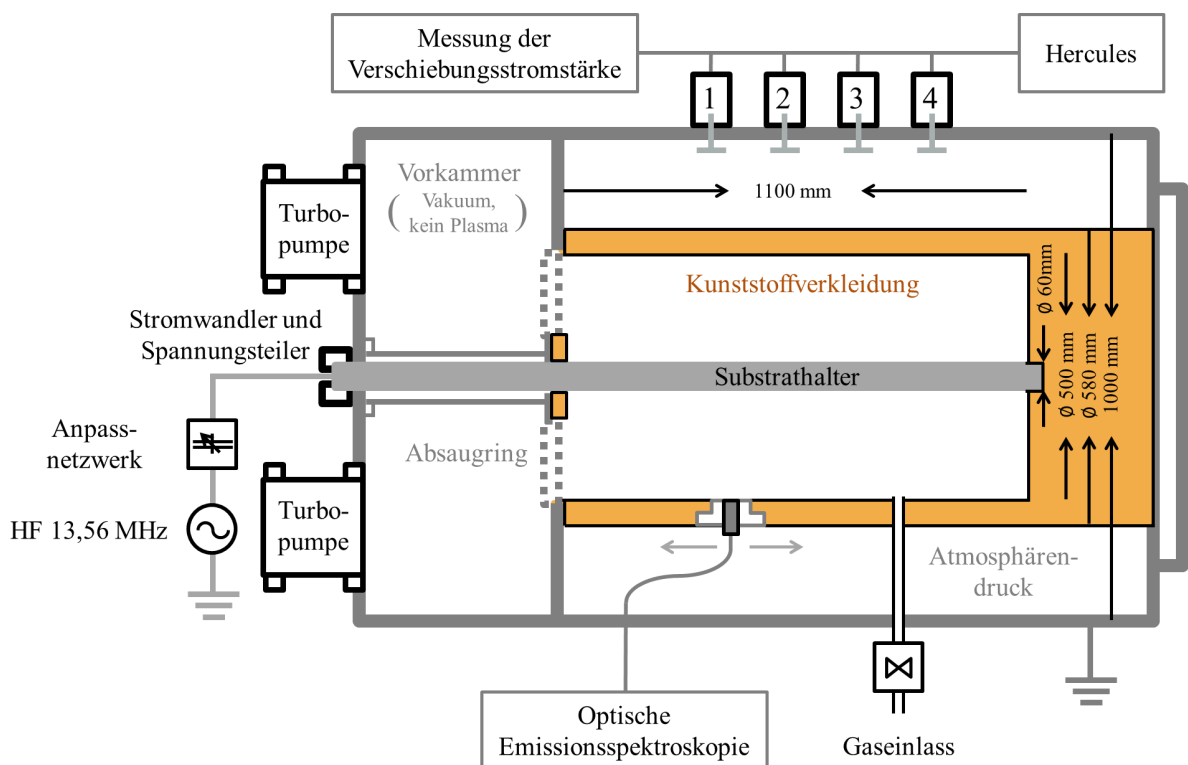


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus der eingesetzten PECVD Anlagentechnik, der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten elektrischen Sensorik sowie den Plasmadiagnostikgeräten der optischen Emissionsspektroskopie und des Hercules Systems.

zylinderförmigen Lagerringen (gehärteter Stahl; 100Cr6), die vor den Beschichtungsprozessen jeweils auf einen Rauheitsmittenwert von $0,01\ \mu\text{m}$ poliert werden. Der erste Substrathalter ist vom Absaugring 315 mm entfernt, der Abstand zwischen den Halterungen beträgt jeweils 157,5 mm. Dies bietet die Möglichkeit, die Schichten in Abhängigkeit der axialen Position zu untersuchen. Der Plasmaentladungsraum wird durch einen zylindrischen Kunststoffkessel, mit einem Innendurchmesser von 500 mm und einer Wandstärke von 40 mm, begrenzt. Als geerdete Gegenelektrode dient das rechteckige Kammergehäuse, deren Seitenplatten 1000 mm voneinander entfernt sind. Die Prekursorflussregelung erfolgt mittels kalibrierter Massenflussregler (engl. *mass-flow-controller*; MFC). Die Anpassung des Generatorausgangswiderstands an die Impedanz des Entladungssystems erfolgt durch ein klassisches π -Anpassnetzwerk (engl. *matchbox*) mit zwei Kondensatoren variabler Kapazität [Fra04]. Die Spezifikationen der eingesetzten Hardware sind in Anhang B näher erläutert.

4.2 Prozessüberwachung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Beschichtungsanlage um elektrische und plasmaphysikalische Messtechnik erweitert, um möglichst viele Informationen über die vorliegenden Prozessbedingungen zu erfassen und anschließend eine Beurteilung der Prozesse zu ermöglichen.

4.2.1 Elektrische Sensoren

Bei PECVD Prozessen wird oft die *bias* zur Prozesskontrolle verwendet, da diese in Verbindung mit der umgesetzten Ionenleistung steht. In dieser Arbeit wird sie jedoch nicht eingesetzt, da zum einen deren Messung an der eingesetzten Beschichtungsanlage wegen der Isolierung durch den Kunststoffkessel nicht möglich ist und da sie zum anderen auf Grund der Geometrieabhängigkeit bei PECVD Prozessen für eine spätere Prozessoptimierung und -steuerung ungeeignet scheint (siehe Abschnitt 2.3).

Deshalb wird die Beschichtungskammer mit selbst konstruierten und kalibrierten Sensoren zur Erfassung von elektrischen Prozesskenngrößen erweitert. Ein Stromwandler, der auf den Messbereich von $0,40\ \text{A}$ bis $9,00\ \text{A}$ (Effektivstrom) kalibriert ist, und ein kompensierter Spannungsteiler, zur Ermittlung der Spitzenspannung, werden in die Zuleitung am Ende des Anpassnetzwerks bzw. direkt am Eingang der Beschichtungskammer integriert. Der Stromwandler liefert keine Auskunft über den Wirk- bzw. den Blindanteil des Stroms. Da zwischen den Sensoren und der Elektrode in der Beschichtungskammer keine nennenswerten Verluste auftreten, eignen sich die Werte der untersuchten elektrischen Parameter, um Zusammenhänge zwischen den elektrischen Kenngrößen des Systems und den Plasmaparametern zu analysieren.

Der zwischen Plasma und Kammerwand fluktuierende Verschiebungsstrom wird mittels kapazitiv messenden Sensoren detektiert. Deren Aufbau ist in Anhang B dargestellt. Zur axialen Auflösung des Verschiebungsstroms sind vier runde Sensoren, mit einem Durchmesser von 50 mm, parallel zur Substratelektrode in die äußere Kammerwand, auf Höhe der Substrathalterungen, integriert. Durch Auswertung der Signalverläufe wird der jeweilige Effektivstrom zur Kammerwand durch Bestimmung des Spannungsabfalls über einen $50\ \Omega$ Widerstand bestimmt.

4.2.2 Hercules

Das Verschiebungsstromsignal wird mittels des in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen NEED Algorithmus ausgewertet, um physikalische Erkenntnisse über den Plasmazustand zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wird ein Hercules PMX verwendet, das standardmäßig über das SEERS Auswerteverfahren verfügt. Um eine Auswertung mittels NEED zu ermöglichen, wird das Hercules System um die für das NEED Verfahren notwendige HercN Software erweitert. Dadurch werden die prozessspezifischen Plasmaparameter der Resonanzfrequenz, der *plasma resistivity* und die Verschiebungsstromstärke an den eingesetzten Sensoren bestimmt.

4.2.3 Optische Emissionsspektroskopie

Zur Untersuchung der Plasmaemission eines definierten Volumens wurde eine spezielle Kollimatoroptik (Plasus PL-25-12-00SS-SLIM-IV) verwendet. Das Ende des Glasfaserkabels befindet sich im Brennpunkt einer Bündellinse, wodurch ein annähernd zylindrisches Volumen von einem Durchmesser von 10 mm analysiert wird. Die Kollimatoroptik verfügt über einen Beschichtungsschutz. Dieser besteht aus einer direkt vor der Bündellinse befindlichen Quarzscheibe und einem Kapillarbündel. Der Innendurchmesser der Kapillaren beträgt ca. 1 mm, wodurch ein Zünden des Plasmas direkt vor der Quarzlinse bzw. deren Kontamination verhindert und somit das Messsignal über die Prozessdauer nicht verfälscht wird. Die Kollimatoroptik kann an sechs Positionen parallel zur Substratelektrode am inneren Kunststoffkessel angebracht werden. Der erste Flansch ist 205 mm vom Absaugring entfernt, der Abstand zwischen den weiteren Positionen beträgt jeweils 140 mm. Die detektierte Plasmaemission wird mittels eines Quarzfaserbündels (54 Fasern mit je 100 μm Durchmesser) zum Spektrographen übertragen. Der eingesetzte Spektrograph (Princeton Instruments Arc SP2758) nach Czerny-Turner-Konfiguration mit einer Brennweite von 750 mm verfügt über einen drehbaren Gitterturm mit unterschiedlichen Gittern zur wellenlängenselektiven Dispersion (siehe Tabelle 4.1). Zur Messung des optischen Signals wird eine CCD Kamera mit 256×1024 Pixeln (PIXIS 256E) verwendet. Die Ermittlung der spektralen Empfindlichkeit des Gesamtsystems, bestehend aus Faser, Spektrograph und CCD, erfolgt mittels einer Kalibrationslampe (Ocean Optics DH-2000) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm. Diese verfügt über eine Halogen- (Emissionswellenlängenbereich 300 nm bis 1100 nm) und eine Deuterium-Lichtquelle (Emissi-

	Strichanzahl [Striche/mm]	Blaze- Wellenlänge [nm]	Wellenlängen- bereich [nm]	Pixel- abstand [µm]	Gittertyp
1	1800	500	200-1050	12-14	geritzt
2	3600	holographisch	190-400	6-7	geritzt

Tab. 4.1.: Eigenschaften der eingesetzten Gitter des Spektrographen zur wellenlängenselektiven Dispersion. Das holographische Gitter ist optimiert für den Einsatz im nahen UV-Bereich. Das erste Gitter wird verwendet, um die zur Bestimmung der Elektronentemperatur und der Teilchendichten benötigten Spektrallinien und Emissionsbanden zu detektieren. Das zweite Gitter dient der Analyse des Verlaufs der Stickstoffemissionsbanden, da es die Bandenstruktur detaillierter auflöst.

onswellenlängenbereich 200 nm bis 400 nm) mit definierter wellenlängenabhängiger, abgestrahlter Leistung. Die bestimmten relativen spektralen Empfindlichkeitsverläufe der beiden eingesetzten Gitter sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Diese sind zur Bestimmung der Elektronentemperatur und der Teilchendichten ausreichend.

Wegen der hohen spektralen Auflösung des eingesetzten Spektrographen wird eine einzelne Spektrallinie lediglich durch vier bis fünf Messpunkte charakterisiert. Eine belastbare Angabe des Spektrallinienverlaufs ist dadurch nicht möglich. Zur Gewährleistung eines exakten Verlaufs wird jede Spektrallinie und Emissionsbande mehrmals mit einem Versatz von 2 µm gemessen, wodurch der Verlauf durch das Vier- bis Fünffache an Messpunkten

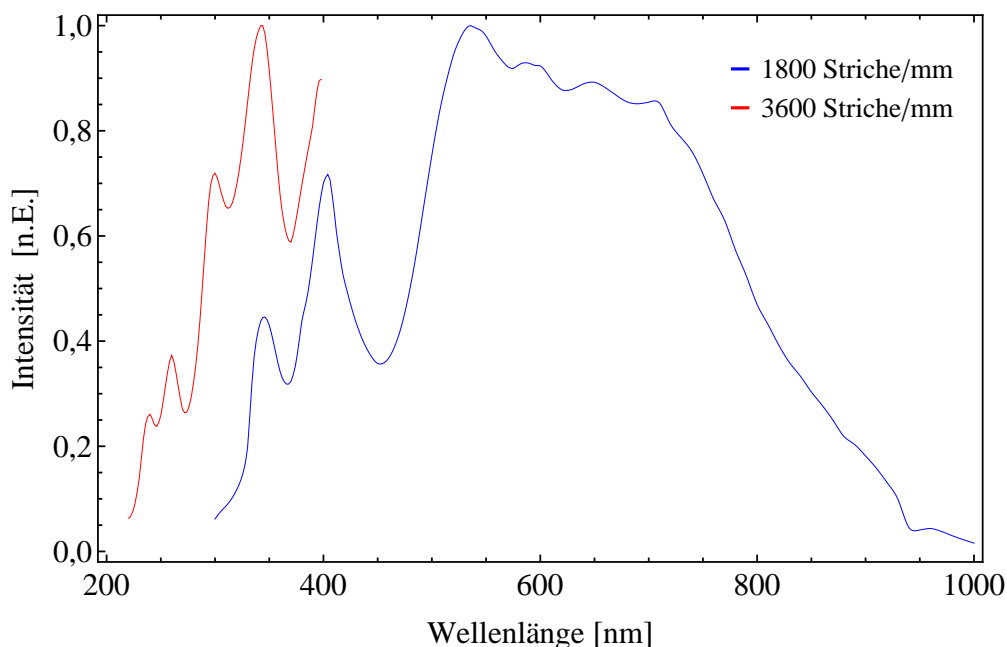


Abb. 4.2.: Spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers bei Verwendung des Gitters mit 1800 Strichen/mm bzw. 3600 Strichen/mm. Der Maximalwert des Empfindlichkeitsverlaufs wurde jeweils auf Eins normiert.

exakter definiert ist (siehe Anhang C.3 Abbildung C.4). Der Nachteil dieser Methode ist die Erhöhung der Gesamtbelichtungszeit und ein komplizierteres zeitlich aufgelöstes Monitoring.

4.3 Prozessmonitor

Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Etablierung eines Prozessmonitors zur zeitaufgelösten Erfassung der elektrischen Prozessparameter, der mittels des NEED Verfahrens bestimmten und auf der Plasmaemission basierenden Parameter. Das System misst, visualisiert und speichert diese Größen. Basierend auf diesen Messdaten ist eine statistische Auswertung der Prozesse möglich. Dadurch wird zum einen die Produktqualität überwacht und zum anderen der Vergleich der Prozesse, auch unter variierenden Randbedingungen, nach einem standardisiertem Verfahren ermöglicht; beispielsweise bei der Variation der Prozesssteuerungsparameter, der Skalierung des Bauteils oder der Veränderung des Beladungszustands der Anlage.

Die Umsetzung des Überwachungssystems erfolgte mittels *National Instruments LabVIEW*². Abbildung 4.3 zeigt die Benutzeroberfläche. Schematisch dargestellt ist zum einen

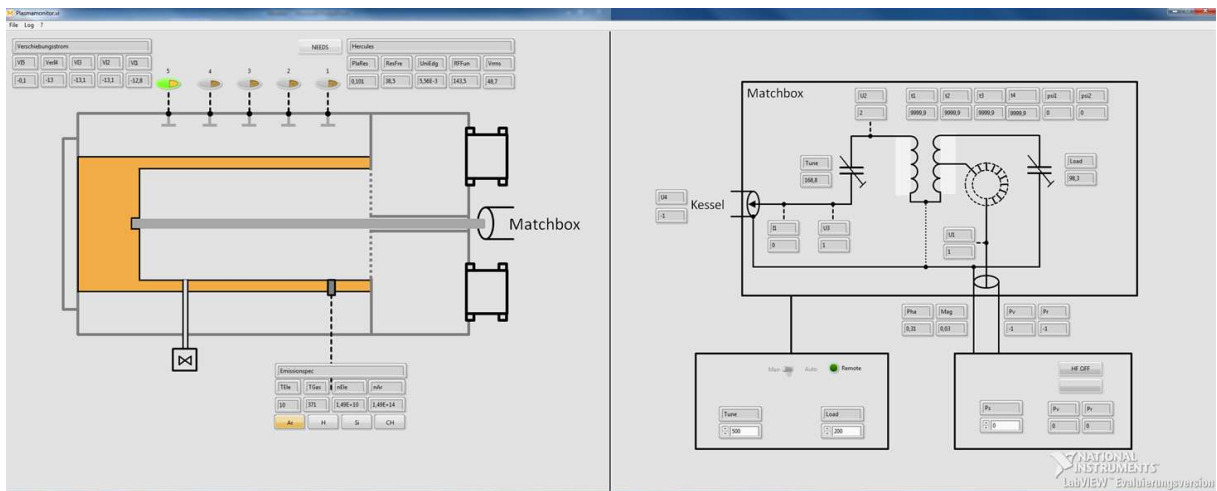


Abb. 4.3.: Benutzeroberfläche des Prozessüberwachungssystems. Links: Schematische Darstellung der Beschichtungskammer, den gemessenen Plasmaparametern und der Verschiebungsstromstärke. Die untersuchten Teilchendichten werden durch Betätigen des jeweiligen Schalters angezeigt. Des Weiteren ist ein Wechsel zwischen der Verwendung der NEED und der SEERS Messtechnik möglich. Rechts: Darstellung des Anpassnetzwerks mit den erfassten elektrischen Kenngrößen und den Sensoren zur Bestimmung der Menge des Kühlwassers sowie dessen Temperatur. Im unteren Teil sind die beiden Bedienpanels für die Einstellung der Kondensatoren (links) und der Generatorleistung (rechts) angeordnet.

²Die Programmierung der Benutzeroberfläche und des Datenloggers wurde von der Fa. *Messfabrik GmbH* umgesetzt.

4. Prozessmonitor

die Beschichtungskammer mit den erfassten Plasmaparametern und den Verschiebungsstromstärken und zum anderen das Anpassnetzwerk mit den erfassten Strom- und Spannungsmesswerten an den unterschiedlichen Positionen. Des Weiteren werden die Kühlwassertemperaturen sowie deren Durchflussraten zur Abschätzung der Leistungsverluste im Anpassnetzwerk erfasst. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war diese Messtechnik noch nicht integriert. Zusätzlich wurde eine externe Prozesssteuerung der Generatorausgangsleistung und der Kondensatorkapazitäten umgesetzt.

Die Erfassung und Steuerung der Kennwerte des Anpassnetzwerks erfolgt durch ein BUS-System basierend auf Spectra DCON Modulen. Die Kommunikation mit dem Hercules erfolgt mittels der proprietär vorgesehenen Schnittstelle ModBus TCP. Je nach Beschichtungskammer ist die Analyse und Erfassung der NEED oder der SEERS Parameter möglich. Das optische Emissionsspektrometer misst die Emissionsintensitäten der Spektrallinien. Basierend auf den Literaturdaten aus Abschnitt 2.5 wurde ein automatisiertes Auswerteverfahren mittels *Wolfram Mathematica* programmiert, das parallel zur Spektrallinienmessung die Plasmaparameter berechnet. Das Auswerteprinzip umfasst das Zusammenführen mehrerer Spektrallinien, die Bestimmung der Spektrallinienflächen und letztendlich die Berechnung der Plasmaparameter in einer sich zeitlich wiederholenden Abfolge. Das zugehörige Skript befindet sich in Anhang F.2.



Abb. 4.4.: Betrieb des Prozessmonitors an der Beschichtungsanlage.

5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Basierend auf den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Problemen bei der Impedanzanpassung und den variablen Leistungsverlusten im Anpassungsnetzwerk wird im Rahmen dieser Arbeit ein verändertes Prozesssteuerungsverfahren untersucht. Statt der Vorgabe der Generatorausgangsleistung in Verbindung mit einer automatischen, iterativen Impedanzanpassung wird der Elektrodenstrom am Übergang zwischen Anpassnetzwerk und Beschichtungskammer zur Prozesssteuerung vorgegeben. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens folgt in Abschnitt 5.1. An Hand eines auf TMS basierenden Plasmas zur Deposition von siliziumhaltigen DLC Schichten wird der Mehrwert dieses Prozesssteuerungsverfahrens in Verbindung mit der Demonstration der Funktionalität des Prozessmonitors dargestellt. Die experimentellen Arbeiten in Abschnitt 5.2 bilden die Grundlage zur möglichst effektiven und exakten Bestimmung der auf der optischen Emissionsspektroskopie basierenden Plasmaparameter. Zum einen werden Untersuchungen bezüglich des differentiellen Pumpverhaltens der verwendeten Prekursoren durchgeführt, um deren Teilchendichte in Abhängigkeit der verwendeten Flussraten vor Prozessbeginn abzuschätzen. Zum anderen werden alle detektierbaren Spektrallinien gemessen und deren Intensitäten wie auch die daraus resultierenden Plasmaparameter miteinander verglichen. Dabei ist das Ziel die Festlegung der Abtastrate sowie die Auswahl der zu messenden Spektrallinien. Mit den dargestellten Messergebnissen aus Abschnitt 5.3 wird die Homogenität des Plasmas in der Beschichtungskammer und dessen Zusammenhang mit den entstehenden Schichteigenschaften untersucht und bewertet. Die Versuche bezüglich der Prozesswiederholbarkeit aus Abschnitt 5.4 ermöglichen die Beurteilung der Verwendung des Elektrodenstroms zu Prozesssteuerungszwecken. Zuletzt erfolgt in Abschnitt 5.6 die Bewertung des Einflusses der Prozesssteuerungsgrößen auf das Plasma. Eine detaillierte Analyse der Wechselwirkungen zwischen Prozessstellparametern, Plasmaparametern und Schichteigenschaften soll das Prozessverständnis verbessern und anschließend die Optimierung der Schichteigenschaften, der Prozesswiederholbarkeit sowie der Prozessübertragbarkeit vereinfachen.

5.1 Veränderte Prozesssteuerung

Statt der Vorgabe einer festen Generatorausgangsleistung unter Verwendung einer minimalen reflektierten Leistung wird als Prozesssteuerungsparameter der Elektrodenstrom vorgegeben. Die Generatorleistung fungiert dabei lediglich als Skalierungsparameter des

5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Elektrodenstroms. Zunächst wird unter Verwendung einer geringen Generatorleistung die reflektierte Leistung auf ein Minimum gesenkt und anschließend wird durch Veränderung der Generatorleistung der Elektrodenstrom auf den Sollwert skaliert. Dabei ist der absolute Wert der Generatorleistung ebenso unerheblich, wie der der reflektierten Leistung. Letztgenannter sollte aber nicht zu hoch sein, da dadurch der Generator beschädigt werden kann. In der Praxis war der Wert im Bereich von 0 W bis 20 W. Es wurde mehr Wert darauf gelegt, die Kondensatorkapazitäten möglichst wenig zu variieren. Der Elektrodenstrom wurde als Ersatzsteuerungsparameter für die Generatorausgangsleistung gewählt, da dessen Einstellung einerseits sehr definiert möglich ist und da er andererseits in direkter Korrelation mit dem Plasma steht sowie den geladenen Teilchenstrom auf die Elektrode definiert.

Die weiteren Prozesssteuerungsparameter sind die Prekursorflussraten. Diese werden in den Experimenten nach folgendem Schema eingestellt: Für Argon, Neon und TMS wird eine Gesamtgasflussrate angegeben. Durch Angabe des TMS Anteils an diesem Gesamtfluss ist dessen Wert festgelegt. Der verbleibende Anteil verteilt sich im Verhältnis 9 : 1 zwischen Argon und Neon. Zusätzlich wird zu Diagnosezwecken N₂ zugegeben. Dessen Flussrate beträgt immer 5 % der Gesamtflussrate.

5.2 Plasmaparameterbestimmung

5.2.1 Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Elektronentemperatur und der Teilchendichten mittels des erweiterten Ansatzes der *actinometry* müssen die Prekursorichten in der Beschichtungskammer vor dem Zünden des Plasmas bekannt sein. Wie in Abschnitt 2.5.2.3 erläutert, ist eine Bestimmung dieser Dichten aus den Gasflussraten und mittels einer abgeschätzten Gesamtneutralteilchendichte durch Gleichung 2.4 unzureichend. Deshalb wird der Druckverlauf bei variabler Gasflussrate für jeden der vier Prekursoren untersucht. Dazu werden für jeden Prekursor und je nach verwendetem MFC unterschiedliche Gasflussrampen gefahren und der sich einstellende Druck gemessen. Die Gasflussraten von Argon und TMS werden zwischen 20 und 200 sccm variiert. Da Neon und Stickstoff nur als Diagnosegase dienen, werden MFC mit einem geringen Maximalfluss verwendet und der Neon Gasfluss zwischen 14 und 100 sccm geändert; der von N₂ zwischen 8 und 60 sccm.

Zur Skizzierung der Methode der Plasmaparameterbestimmung, zur Überprüfung des Dissoziationseinflusses und der Einflüsse der getroffenen Annahmen werden die Spektrallinienintensitäten bei unveränderten Prozessbedingungen am dritten Flansch, in 485 mm Entfernung zum Absaugring, untersucht. Die Gesamtflussrate beträgt dabei 240,0 sccm; der TMS Anteil 40 %. Somit ergibt sich im Rahmen dieser Untersuchungen für TMS eine Gasflussrate von 96,0 sccm, für Argon 129,6 sccm, für Neon 14,4 sccm und für N₂ 12,0 sccm. Der effektive Elektrodenstrom beträgt $(6,4 \pm 0,1)$ A; bei einer Generatorausgangsleistung

von (470 ± 10) W und Kondensatorkapazitäten von (184 ± 1) pF des *tune*-Kondensators bzw. (383 ± 2) pF des *load*-Kondensators.

5.2.2 Partialdruckmessung

In Abbildung 5.1 sind die gemessenen Drücke bei variabler Flussrate für die vier Prekursoren dargestellt. Basierend auf den gemessenen Drücken sowie unter Einbezug der Mess- und Regelgenauigkeiten werden Anpassfunktionen erstellt, welche dem Druckanstieg bei Erhöhung der Flussrate des jeweiligen Prekursors entsprechen. Der Messfehler des Baratron liegt bei 0,1 % des messbaren Maximaldrucks, im vorliegenden Fall bei 0,1 Pa. Die MFC regeln die Gasflussrate oberhalb von 10 % des Maximalflusses auf 1 % genau. Für Argon steigt der gemessene Druck im untersuchten Gasflussratenbereich von 0,1 auf 1,5 Pa an, bei TMS von 0,2 auf 2,1 Pa. Für Neon wird ein Druckanstieg von 0,1 auf 0,5 Pa, für N₂ im geringeren Gasflussratenbereich von 0,1 auf 0,4 Pa gemessen. Auf Grund der Messgenauigkeit der Druckmessröhre (Baratron) von 0,1 Pa werden kleine Druckanstiege im variierten Gasflussratenbereich nicht exakt detektiert.

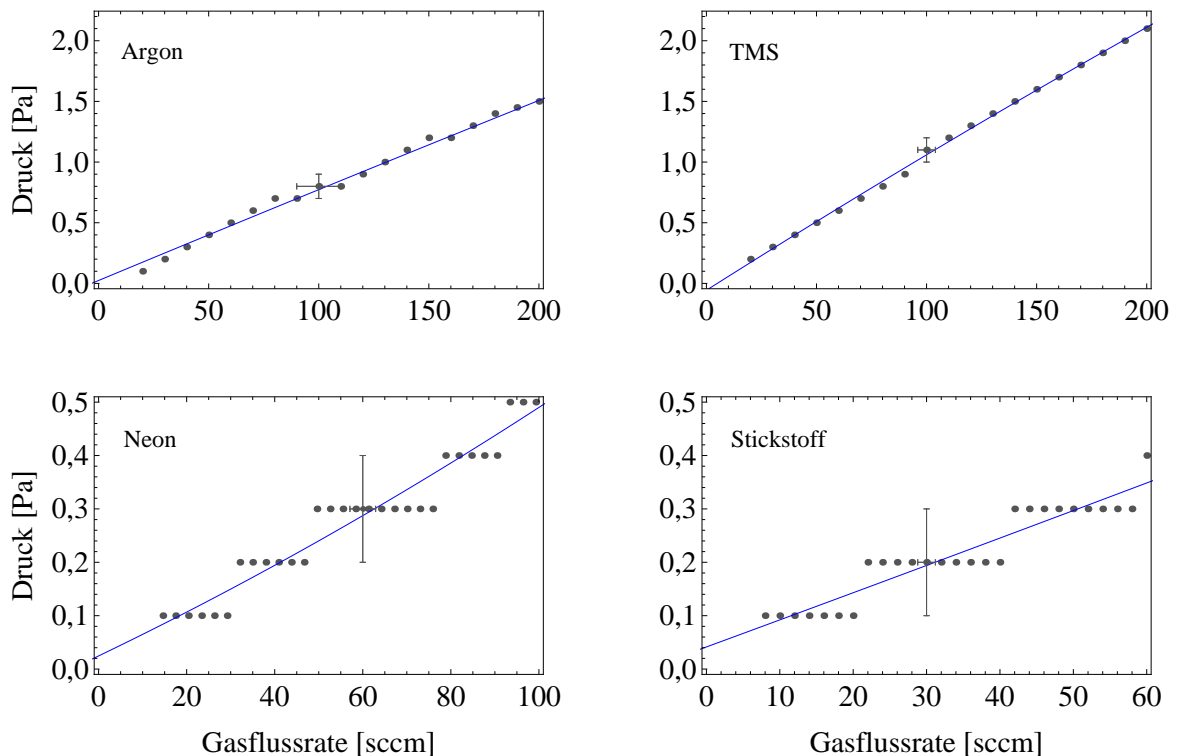


Abb. 5.1.: Gemessene Drücke der einzelnen Prekursoren unter Variation der Prekursorflussraten im Regelbereich des jeweiligen MFC. Zur Bestimmung des Prozessdrucks bei veränderten Gasflussraten wird für jeden Prekursor eine Anpassfunktion unter Berücksichtigung der Messfehler bestimmt.

5.2.3 Messung der Spektrallinienintensitäten

Unter den vorgegebenen Bedingungen stellt sich ein Prozessdruck von $(1,9 \pm 0,1)$ Pa ein, die Spitzenspannung an der Elektrode beträgt (640 ± 32) V. Tabelle 5.1 listet die auf eine Belichtungszeit von 1 s normierten und um die spektrale Empfindlichkeit korrigierten Spektrallinienintensitäten zur Berechnung der Elektronentemperatur und der Teilchendichten mittels der Gleichung 2.15 auf. Bei den gelisteten Intensitäten handelt es sich nicht um die Maximalintensitäten der Spektrallinien, sondern um die Spektrallinienflächen. Der Fehler der ermittelten Intensitäten beträgt ca. 5 %. Zusätzlich wird das Emissionsprofil des $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+ \nu = 0-2$ Übergangs zur Bestimmung der Gastemperatur gemessen.

Spezies	Wellenlänge [nm]	Intensität [n E]	Spezies	Wellenlänge [nm]	Intensität [n E]
Ar	696,543	$2,15 \times 10^5$	Ar	852,144	$6,64 \times 10^5$
Ar	750,387	$2,25 \times 10^6$	Ne	585,249	$1,65 \times 10^4$
Ar	751,465	$1,04 \times 10^6$	H $_{\gamma}$	434,047	$3,21 \times 10^3$
Ar	794,818	$8,05 \times 10^5$	H $_{\beta}$	486,133	$9,55 \times 10^3$
Ar	800,616	$2,89 \times 10^5$	H $_{\alpha}$	656,279	$4,94 \times 10^4$
Ar	811,531	$3,20 \times 10^6$	Si	250-252	$1,00 \times 10^5$
Ar	826,452	$5,90 \times 10^5$	CH	431,420	$1,30 \times 10^5$
Ar	842,465	$2,07 \times 10^6$			

Tab. 5.1.: Intensitäten der zur Elektronentemperatur und Teilchendichtebestimmung eingesetzten Spektrallinien. Die angegebenen Intensitäten sind zu Vergleichszwecken auf eine Belichtungszeit von 1 s normiert und um die relative spektrale Empfindlichkeit korrigiert.

5.3 Axialer Einfluss auf die Prozessbedingungen

5.3.1 Versuchsdurchführung

Ziel eines Beschichtungsprozesses ist eine homogene Beschichtung aller Substrate mit gleichbleibenden Schichteigenschaften, unabhängig von deren Substratposition und dem Beladungszustand der Anlage. Unter Verwendung des Prozessmonitors wird die axiale Homogenität des Entladungszustands und der Schichten analysiert. Dies geschieht unter den in Abschnitt 5.2.1 skizzierten Prozessbedingungen. Die Absolutwerte der bestimmten Parameter sowie der Schichteigenschaften sind in Anhang D.1 tabellarisch dargestellt.

5.3.2 Plasmaparameter

Die Entladung verändert sich über die Elektrodenlänge. Dieses Verhalten weisen fast alle der bestimmten Plasmaparameter auf. Abbildung 5.2 zeigt die mittels NEED ermittelte *plasma resistivity* wie auch die Resonanzfrequenz. Dargestellt ist neben den Messwerten jeweils die Anpassfunktion, welche das Verhalten des Parameters im Elektrodenbereich von 190 mm bis 910 mm abbildet. Für die beiden Positionsbereiche kleiner 190 mm respektive größer 910 mm ist auf Grund von Wechselwirkungseffekten des Plasmas mit dem Absaugring bzw. der Kammerwand keine belastbare Angabe des Verlaufs möglich. In diesen Bereichen sind Inhomogenitäten bzw. starke Abweichungen des Plasmas sehr wahrscheinlich und deswegen ungeeignet für die Beschichtung.

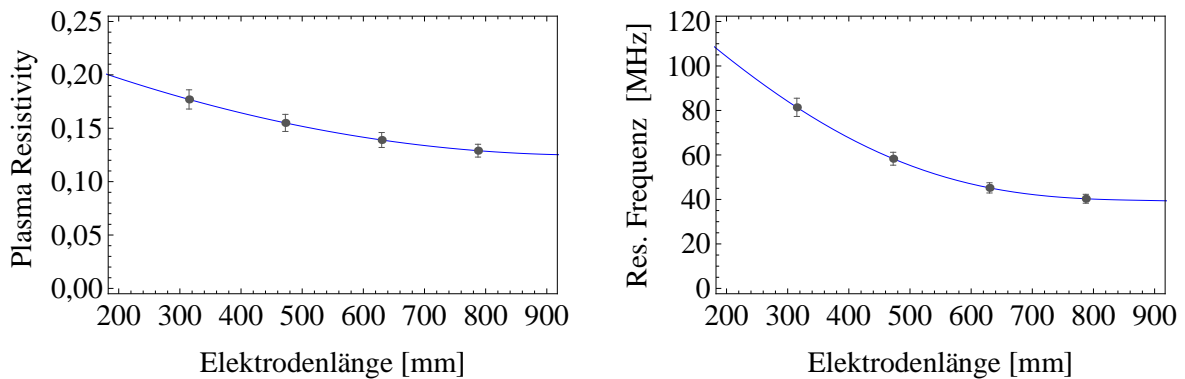


Abb. 5.2.: Axiale Veränderung der *plasma resistivity* und der Resonanzfrequenz. Die Abnahme der *plasma resistivity* impliziert eine Abnahme des Plasmawiderstands, die Abnahme der Resonanzfrequenz eine Zunahme der umgesetzten Leistung im Plasmakörper.

Die mittels der NEED Analyse bestimmten Plasmaparameter variieren über die Elektrodenposition. Die *plasma resistivity* verringert sich im Bereich der vier Sensoren von $0,177 \pm 0,009$ auf $0,129 \pm 0,006$, damit einhergehend nimmt der ohmsche Widerstand des Plasmakörpers ab. Die Abnahme ist im vorderen Bereich der Beschichtungskammer stärker ausgeprägt und wird in der hinteren Hälfte der Kammer geringer. Des Weiteren ist eine starke Abnahme der Resonanzfrequenz zu beobachten, von $(81,4 \pm 4,1)$ MHz auf $(40,3 \pm 2,0)$ MHz. Auch hier ist die Veränderung im vorderen Kammerabschnitt stärker ausgebildet, im hinteren Bereich verläuft diese annähernd konstant. Die Abnahme der Differenz zwischen Resonanzfrequenz und der Anregungsfrequenz von 13,56 MHz stellt eine Zunahme des Leistungsumsatzes im Plasmakörper im hinteren Teil der Beschichtungskammer dar. Das Verhalten des von den Hercules Sensoren detektierten Elektronenverschiebungsstroms bzw. die über den 50Ω Widerstand des Analyzers gemessene Spannung wird durch deren Effektivwert in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Spannung und somit die Verschiebungsstromstärke nimmt vom Absaugring zum Kammerende hin zu. Die Effektivspannung steigt von $(91,4 \pm 4,6)$ mV am ersten Sensor auf $(100,3 \pm 5,0)$ mV am vierten Sensor an.

In Abbildung 5.3 ist ebenfalls der Verlauf der Elektronendichte abgebildet. Dieser bewegt sich im Bereich der Fehlergrenzen von ca. $0,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Der Absolutwert zeigt

5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

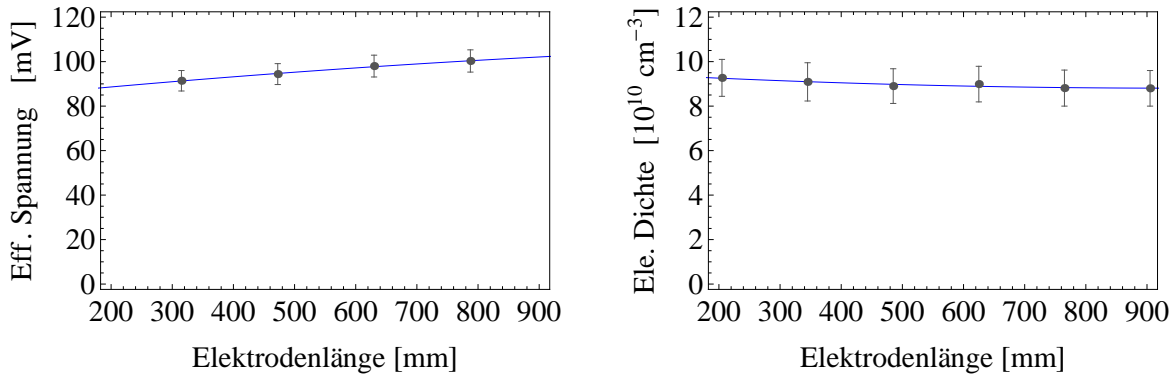


Abb. 5.3.: Veränderung der an den Sensoren des Hercules detektierten Effektivspannung bzw. des daraus resultierenden Verschiebungsstroms sowie der mittels des *extended corona models* bestimmten Elektronendichte. Die ausgehend vom Verschiebungsstrom detektierte Effektivspannung nimmt mit der Kammertiefe zu. Die Elektronendichte zeigt eine leicht abnehmende Tendenz, bleibt jedoch im Bereich der Fehlergrenzen, weswegen dieses Verhalten nicht eindeutig belastbar ist.

eine leichte Abnahme und sinkt von $9,27 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ auf $8,80 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Die Elektronendichte bleibt somit im untersuchten Bereich in etwa konstant. Die Auswirkungen auf die Teilchenenergien zeigt Abbildung 5.4. Die Gastemperatur lässt ein recht ähnliches Verhalten wie die Elektronendichte erkennen, eine geringfügige Abnahme innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 30 \text{ K}$. Die Energie der Neutralteilchen nimmt zwischen den sechs Messpositionen stetig von 356 K auf 340 K ab. Im selben Bereich steigt die Elektronentemperatur von $(5,73 \pm 0,50) \text{ eV}$ um ca. 2 eV an.

Die bestimmten Werte der Teilchendichten von Wasserstoff, CH und Silizium nehmen zu Kammerende hin stark zu (siehe Abbildung 5.5). Die Dichte von Wasserstoff ver-

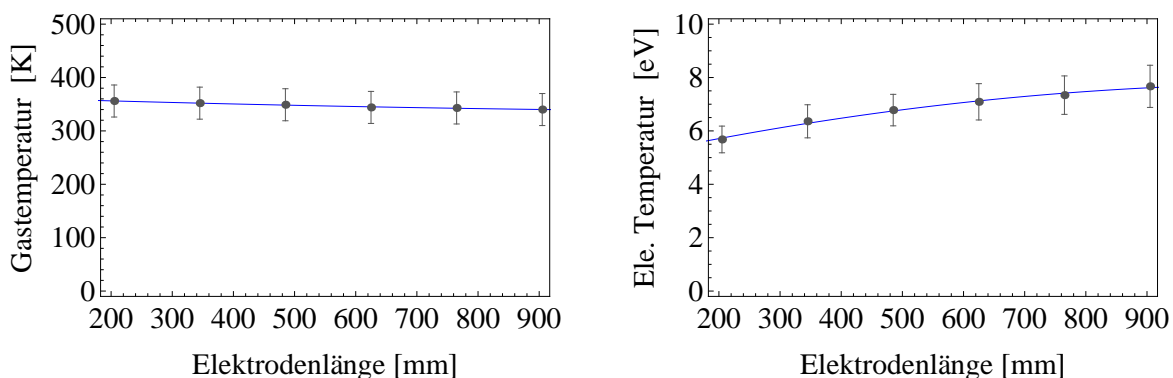


Abb. 5.4.: Darstellung des axialen Einflusses auf die Teilchenenergien im untersuchten Elektrodenabschnitt. Die Gastemperatur nimmt leicht ab. Diese Abnahme geschieht im Bereich der Fehlergrenzen. Die Elektronentemperatur weist hingegen im gleichen Bereich eine Zunahme um circa ein Drittel auf.

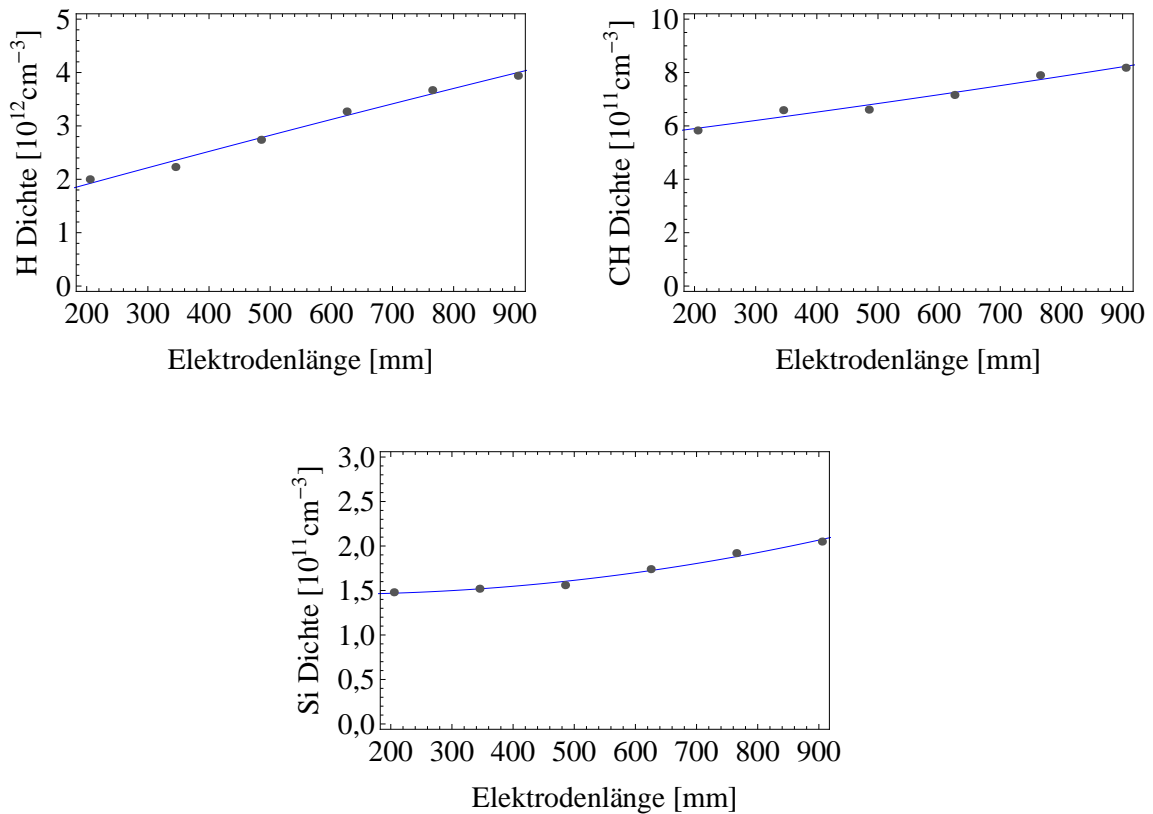


Abb. 5.5.: Die Teilchendichten von H, CH und Si nehmen zwischen den sechs Messpositionen stark zu. Für H ist eine annähernde Verdopplung zu beobachten, bei CH und Si beträgt die Zunahme ca. 40%.

doppelt sich annähernd zwischen den sechs Messpositionen von $2,00 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auf $3,94 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Die beiden anderen Teilchendichten steigen von $5,83 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ auf $8,18 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ für CH bzw. von $1,48 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ auf $2,05 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bei Silizium an. Die Zunahme erfolgt im Falle von Wasserstoff und CH linear, bei Silizium schwach exponentiell.

5.3.3 Schichteigenschaften

Die Auswirkung auf die Schichteigenschaften sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Schichtdicke bzw. die Schichtwachstumsrate nimmt zum Beschichtungskammerende hin stark zu. Der Anstieg ist in der ersten Hälfte stark ausgeprägt und schwächt sich im hinteren Teil ab. Das Schichtwachstum nimmt von $(2,83 \pm 0,14) \mu\text{m/h}$ auf $(3,76 \pm 0,19) \mu\text{m/h}$ zwischen den vier Substratpositionen zu. Die Schichthärte zeigt einen minimalen Anstieg von $(14,27 \pm 0,57) \text{ GPa}$ auf $(14,77 \pm 0,59) \text{ GPa}$. Für den E-Modul ist ebenfalls ein leichter Anstieg beobachtbar; von $(170,1 \pm 6,8) \text{ GPa}$ auf $(182,9 \pm 7,3) \text{ GPa}$. Hier liegt abermals eine Überlappung der Fehlergrenzen der Messwerte von der ersten und der letzten Messposition vor.

5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

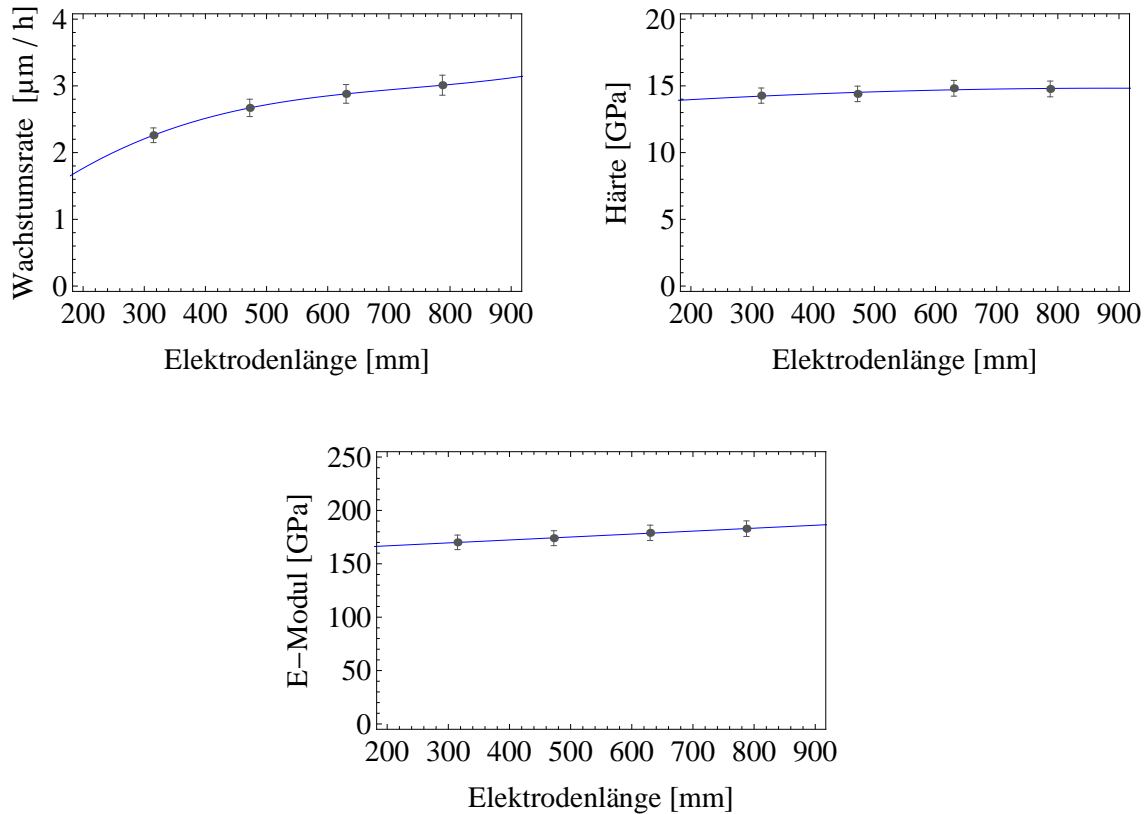


Abb. 5.6.: Axiale Veränderung der Schichteigenschaften. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt stark zu, wohingegen die Härte und das E-Modul lediglich leicht, im Bereich des Messfehlers, zunehmen.

5.4 Untersuchungen zur Prozesswiederholbarkeit

Um das verwendete Prozesssteuerungsverfahren hinsichtlich der Prozesswiederholbarkeit und dessen Belastbarkeit zu verifizieren, werden die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuche zur Analyse der Kammerhomogenität wiederholt. Zuvor erfolgt ein Aus- und Einbau des Anpassnetzwerks, um zu überprüfen, ob beim Einsatz des Elektrodenstroms als Prozesssteuerungsparameter die bei der Verwendung der Generatorausgangsleistung auftretenden Probleme [Ste99] ebenfalls existieren. Zusätzlich werden einzelne elektrische Bauelemente ersetzt, zahlreiche Kontakte zwischen den einzelnen Elementen erneuert und das Kühlwassersystem neu ausgelegt.

Die Prozessbedingungen entsprechen denen in Abschnitt 5.2.1 genannten. Der Elektrodenstrom von $(6,4 \pm 0,1)$ A ergibt sich bei einer Generatorausgangsleistung von (270 ± 10) W und mit den Kondensatorkapazitäten von (183 ± 1) pF bzw. (387 ± 2) pF des *tune*- bzw. des *load*-Kondensators. Die gemessene Elektrodenspannung beträgt (640 ± 32) V. Die bestimmten Plasmaparameter, die Verschiebungsstromstärke und die bestimmten Schichteigenschaften dieser Versuchsreihe sind ebenfalls in Anhang D.1 tabellarisch dargestellt.

5.5 Plasma-Schicht-Wechselwirkung

Um die während des Beschichtungsprozesses gemessenen Teilchendichten hinsichtlich der stattfindenden Molekülfragmentierung zu bewerten, wird bei gleichem Druck und gleicher Elektrodenspannung die Wechselwirkung eines kohlenwasserstoffdefizitären Plasmas mit einer zuvor auf der gesamten Substratelektrode abgeschiedenen DLC Schicht untersucht. Die Vorgabe der Elektrodenspannung und des Drucks erfolgt, um annähernd identische Ionenenergien und Kollisionswahrscheinlichkeiten zu realisieren. Der Beschichtungsprozess wird mit den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Prozesssteuerungsparametern durchgeführt. Der für die Wechselwirkungsuntersuchung benötigte Prozessdruck von $(2,0 \pm 0,1)$ Pa stellt sich bei einem Gesamtgasfluss von $(240,0 \pm 2,4)$ sccm ein, von welchem 90 % auf Argon und der Rest auf Neon entfallen. Die Spitzenspannung von (640 ± 32) V wird bei einem effektiven Elektrodenstrom von $(7,4 \pm 0,1)$ A erreicht. Die Kondensatorkapazitäten betragen (189 ± 1) pF (*tune*) bzw. (420 ± 2) pF (*load*).

Das Plasma wird mittels optischer Emissionsspektroskopie an der dritten Messposition analysiert. Es stellt sich eine Elektronentemperatur von $(3,71 \pm 0,34)$ eV sowie eine Gastemperatur von (351 ± 30) K ein, die Elektronendichte beträgt $(7,30 \pm 0,70) \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 5.7 sind die bestimmten Dichten von atomarem Wasserstoff und Silizium sowie des CH Moleküls dargestellt. Wasserstoff liegt dabei mit einer Konzentration von $2,10 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ vor. Die Dichte von Silizium liegt mit $1,29 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ leicht über der des CH Moleküls $9,63 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

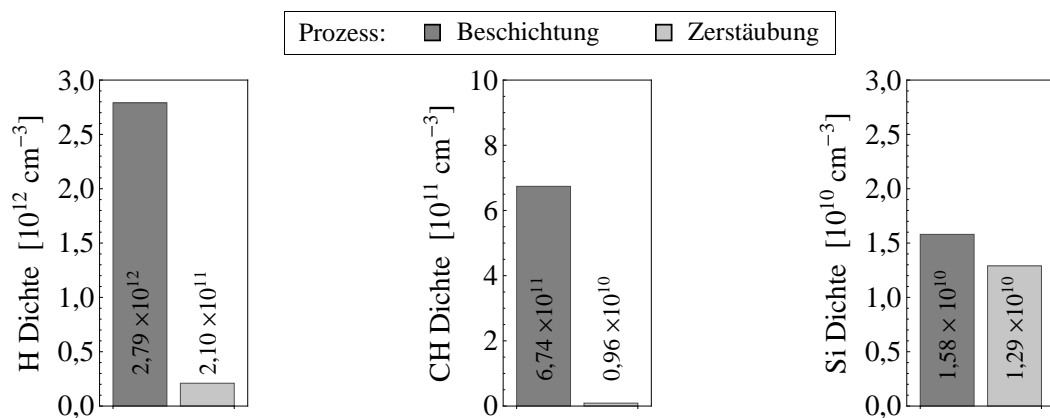


Abb. 5.7.: Bestimmte Teilchendichten der detektierbaren Partikel während des Zerstäubungsprozesses. Zum Vergleich sind ebenfalls deren Dichten während eines Beschichtungsprozesses unter den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Bedingungen angegeben.

5.6 Variation der Prozesssteuerungsparameter

Von Bedeutung sind die Auswirkungen der Prozesssteuerungsparameter auf das Plasma. Im Fokus stehen dabei die Wirkungen des neuen Steuerungsparameters der Elektrodenstromstärke. Außerdem wird untersucht, inwiefern sich das Plasma und die Schichteigenschaften bei einem verändertem Gesamtgasfluss und einem verändertem TMS Anteil verhalten. Basierend auf diesen Untersuchungen erfolgt eine Analyse bezüglich der Zusammenhänge zwischen dem Plasma und den Schichteigenschaften.

5.6.1 Statistische Versuchsplanung und Regressionsanalyse

Das Verfahren der statistischen Versuchsplanung (engl. *design of experiments*; DoE) ermöglicht die Reduzierung der Versuchsanzahl zur Ermittlung des Wirkzusammenhangs zwischen Einflussfaktoren und Zielgrößen. Dieser Ansatz spart, im Vergleich mit einem Vollfaktorversuchsplan, Aufwand und Kosten, bei vergleichsweise geringen Einbußen in der Ergebnisqualität. Durch die Auswahl eines geeigneten Versuchsplans in Kombination mit einer anschließenden statistischen Auswertung ist es möglich nichtlineare Zusammenhänge zu identifizieren [Sie10].

Zur Untersuchung von quadratischen Beschreibungsmodellen eignet sich besonders der Versuchsplan nach dem *central-composite-design* [Sch03], da die Anzahl der benötigten Versuche nur geringfügig mit der Faktorzahl zunimmt und gleichzeitig ein sehr hoher Erkenntniszuwachs generiert wird [Sie10]. Für drei Faktoren besteht der Versuchsplan aus einem Würfel und einem Stern (siehe Abbildung 5.8), wodurch jeder Faktor auf fünf Stufen untersucht wird. Sind die Würfelpunkte im Abstand ± 1 vom Zentrum entfernt, beträgt der Abstand α der Axial- bzw. Sternpunkte bei einem drehbaren Versuchsplan mit drei Faktoren:

$$\alpha = \sqrt{\sqrt{2^3}} = 1,68 \quad (5.1)$$

Dadurch hängt die Varianz der Vorhersage lediglich vom Abstand zum Zentralpunkt ab [Sie10].

Die Regressionsanalyse ermittelt die quantitativen Zusammenhänge zwischen den Faktoren und den Zielparametern. In der vorliegenden Arbeit werden zur Auswertung quadratische Modelle inklusive der Wechselwirkungen der Faktoren untereinander verwendet. Mit den Faktoren des Versuchsplans A , B und C sowie den Koeffizienten der linearen Terme β_x lautet die Regressionsgleichung:

$$\Gamma = \beta_0 + \beta_1 \cdot A + \beta_2 \cdot B + \beta_3 \cdot C + \beta_4 \cdot A^2 + \beta_5 \cdot B^2 + \beta_6 \cdot C^2 + \beta_7 \cdot AB + \beta_8 \cdot AC + \beta_9 \cdot BC \quad (5.2)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten erfolgt, indem die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen den bestimmten Daten und dem Modell minimiert wird. Eine mit der Bestimmung der Regressionsfunktion einhergehende Varianzanalyse (engl. *analysis of variance*; ANOVA) bestimmt zum einen welche Faktoren sich signifikant auf die Zielgrößen

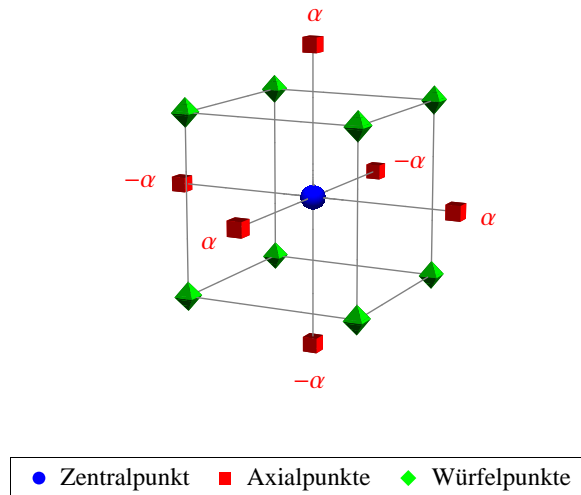


Abb. 5.8.: Graphische Übersicht des dreifaktoriellen *central-composite-design* zur statistischen Versuchsplanung. α bzw. $-\alpha$ entsprechen dabei dem Maximal- bzw. dem Minimalwert des jeweiligen Faktors.

auswirken und zum anderen ermittelt sie mehrere Wahrscheinlichkeitswerte zur Unterscheidung von realen und scheinbaren Effekten [Sie10]. Des Weiteren bewertet die ANOVA mittels verschiedener Faktoren die Güte des Beschreibungsmodells.

5.6.2 Versuchsdurchführung

Um eine belastbare Identifikation der Einflüsse der Prozesssteuerungsgrößen auf das Plasma und auf die Schichteigenschaften zu gewährleisten und zur Reduktion der dafür benötigten Versuchsanzahl wird der Versuchsplan mittels statistischer Versuchsplanung aufgesetzt. Die Variation der Steuerungsparameter erfolgt innerhalb des möglichen Regelbereichs des verwendeten Generators, des Anpassnetzwerks und der Gasflussregler. Die Festlegung der Versuchsparameter erfolgt durch ein *central-composite-design* mit sechsfacher Iteration des Zentralversuchs zur Analyse der Belastbarkeit. Die Werte der Faktoren an den Axialpunkten entsprechen dabei den verwendeten Maximal- bzw. Minimalwerte der Steuerungsparameter. Der effektive Elektrodenstrom wird zwischen $(4,4 \pm 0,1)$ A und $(8,4 \pm 0,1)$ A variiert. Der Variationsbereich der Gesamtgasflussrate von Argon, Neon und TMS liegt zwischen $(80,0 \pm 0,8)$ sccm und $(400,0 \pm 4,0)$ sccm, der TMS Anteil beträgt dabei 20 % bis 60 %. Tabelle 5.2 listet den Versuchsplan sowie die Prozessparameter auf. Die Versuchsreihenfolge wurde zufallsbedingt festgelegt, um ablaufbedingte Abhängigkeiten über den gesamten Parameterraum zu verteilen. Anschließend werden die Messergebnisse mittels einer Regressionsanalyse und einem quadratischen Modell inklusive Wechselwirkungen ausgewertet.

Die Analyse des Plasmas sowie der in dieser Versuchsreihe abgeschiedenen Schichten erfolgt an jeweils einer Sensorposition. Da die Messpositionen des optischen Emissionsspektrometers und der Sensoren des Hercules nicht übereinstimmen, werden die beiden

5. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Positionen gewählt, die die geringste Entfernung voneinander aufweisen. Die Plasmaemission wird am dritten Flansch untersucht, dieser befindet sich in einem Abstand von 485,0 mm vom Absaugring. Die Analyse mittels NEED sowie die Schichtanalytik erfolgt mittels der Sensoren bzw. der Substrate der zweiten Position, die jeweils einen Abstand von 472,5 mm aufweisen.

Schema			Gesamt- gasflussrate [sccm]	TMS Anteil [%]	Elektroden- strom [A]	
0	0	0	240,0	40,0	6,4	Zentrum
0	0	0	240,0	40,0	6,4	
0	0	0	240,0	40,0	6,4	
0	0	0	240,0	40,0	6,4	
0	0	0	240,0	40,0	6,4	
0	0	0	240,0	40,0	6,4	
- α	0	0	80,0	40,0	6,4	Axialpunkte
α	0	0	400,0	40,0	6,4	
0	- α	0	240,0	20,0	6,4	
0	α	0	240,0	60,0	6,4	
0	0	- α	240,0	40,0	4,4	
0	0	α	240,0	40,0	8,4	
-1	-1	-1	144,8	28,1	5,2	Würfelpunkte
+1	-1	-1	335,2	28,1	5,2	
-1	+1	-1	144,8	51,9	5,2	
+1	+1	-1	335,2	51,9	5,2	
-1	-1	+1	144,8	28,1	7,6	
+1	-1	+1	335,2	28,1	7,6	
-1	+1	+1	144,8	51,9	7,6	
+1	+1	+1	335,2	51,9	7,6	

Tab. 5.2.: Tabellarische Übersicht des eingesetzten Versuchsplans basierend auf dem *central-composite-design*.

5.6.3 Messergebnisse und Ergebnisse der Regressionsanalyse

Die bei der Versuchsreihe ermittelten Werte der Plasmaparameter und der Schichteigenschaften sind in Anhang E.1 in tabellarischer Form gelistet. Auf eine graphische Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet. Diese erfolgt im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse in Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2. Die mittels der Regressionsanalyse ermittelten Abhängigkeitsfunktionen zeigt Tabelle E.1 in Anhang E.2. Die Varianzanalyse weist dabei nach, dass die ermittelten Funktionen signifikant sind und somit aus wahren Effekten resultieren.

6. Diskussion

6.1 Plasmaparameterbestimmung

6.1.1 Prekursordichten

Unter Verwendung der Prekursorflussraten und der durch Gleichung 2.4 bestimmten Gesamtneutralteilchendichte erfolgt die Berechnung der Prekursorteilchendichten vor Prozessbeginn. Für die in Abschnitt 5.2.1 beschriebene Gaszusammensetzung, einem Prozessdruck von $(1,9 \pm 0,1)$ Pa und einer Gastemperatur von (352 ± 30) K, beträgt die Gesamtteilchendichte $(4,12 \pm 0,38) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Im unkorrigierten Fall entspricht der Anteil der jeweiligen Prekursorflussrate an der Gesamtflussrate dem Anteil des Prekursors an der Gesamtteilchendichte. In der jeweils ersten Spalte in Abbildung 6.1 sind die für diesen Fall bestimmten Prekursorteilchendichten angegeben.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass sich die Pumprate der Teilchen auf Grund deren Partikelstruktur und -masse unterscheidet, werden Pumpratenkorrekturfaktoren k_f eingeführt. Aus diesen resultieren korrigierte Gasflussraten $f'_X = f_X/k_f$, die auf den an den Massenflussregler eingestellten Gasflussraten f_X basieren. Die Korrekturfaktoren beruhen auf den in Abschnitt 5.2.2 ermittelten Funktionen für die Druckveränderung unter Flussratenvariation. Ermittelt werden sie durch Aufsummierung der sich einstellenden Partialdrücke der vier Prekursoren bei identischen Gasflussraten und der Berechnung des Anteils des teilchenspezifischen Partialdrucks vom Gesamtdruck. Der Kehrwert entspricht dem jeweiligen Pumpratenkorrekturfaktor. Zur besseren Vergleichbarkeit wird der Korrekturfaktor von Argon auf Eins normiert. Die Korrekturfaktoren wie auch die Prekursorteilchendichten für diesen Fall zeigt ebenfalls Abbildung 6.1. Vorteil dieses Verfahrens ist der Einbezug des gesamten Anlagenaufbaus, wodurch die Kalibrierfaktoren anlagenspezifisch sind. Im Vergleich zum unkorrigierten Fall offenbart sich die schlechtere Pumprate von TMS gegenüber Argon. Die Verweildauer von TMS in der Beschichtungskammer ist somit länger, weshalb es sich in dieser bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands ansammelt. Die Pumprate von Neon und Stickstoff ist hingegen höher als diejenige von Argon. Basierend auf diesen Ergebnissen ändern sich die bestimmten Prekursordichten. Die TMS Dichte nimmt um 30,1 % zu, wohingegen die Argon Dichte um 9,2 %, die von Neon um 30,1 % und die von Stickstoff um 15,6 % abnimmt. Der Ansatz verbessert die bestimmten Absolutwerte im Vergleich zum unkorrigierten Fall, was sich zudem auf die Exaktheit der darauf aufbauenden Berechnungen auswirkt. Weiteres Verbesserungs-

6. Diskussion

tential bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren ist durch Einbezug der während der Beschichtungsprozesse unterschiedlichen Gasflussraten möglich.

Eine ähnliche Veränderung der Prekursordichten findet sich in der Literatur. Malyshev *et al.* entwickelten durch Kombination von theoretischen Betrachtungen und experimentellen Messergebnissen einen Ansatz zur Abschätzung der Pumpleistung unterschiedlicher Gase [Mal99]. Dabei zeigte sich, dass die Pumpratenkorrekturfaktoren umgekehrt proportional zur Wurzel der Teilchenmasse sind [Don04]. Diese Erkenntnis ist ebenfalls anlagenspezifisch. Zu Vergleichszwecken werden die Prekursorteilchendichten für den vorliegenden Fall mit diesem Korrekturansatz verglichen und die Ergebnisse in der dritten Spalte in Abbildung 6.1 aufgelistet. Hierbei zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der gerade skizzierten Korrekturmethode; ein Anstieg der TMS Dichte bei einer Abnahme der drei anderen Teilchendichten. Die Veränderungen sind stärker ausgeprägt, was auf den jeweils verwendeten experimentellen Aufbau zurückzuführen ist. Aus diesem Vergleich wird abgeleitet, dass eine ähnliche Tendenz zu erkennen ist und somit der in dieser Arbeit verwendete Ansatz eine erhebliche Verbesserung der abgeschätzten Teilchendichten darstellt. Aus diesem Grund werden in den folgenden Abschnitten immer um die Pumpleistungskorrekturfaktoren korrigierte Prekursorteilchendichten verwendet. Die angegebenen Fehler der Teilchendichten beziehen sich auf die Mess- und Regelgenauigkeit der verwendeten Hardware. Die Ungenauigkeit der zugrunde gelegten Annahmen bezüglich der Pumpleistung werden nicht miteinbezogen. Diese Vernachlässigung ist gerechtfertigt, da die Abweichung der Messwerte bei Wiederholungsmessungen sehr gering ist (siehe Abschnitt 6.2).

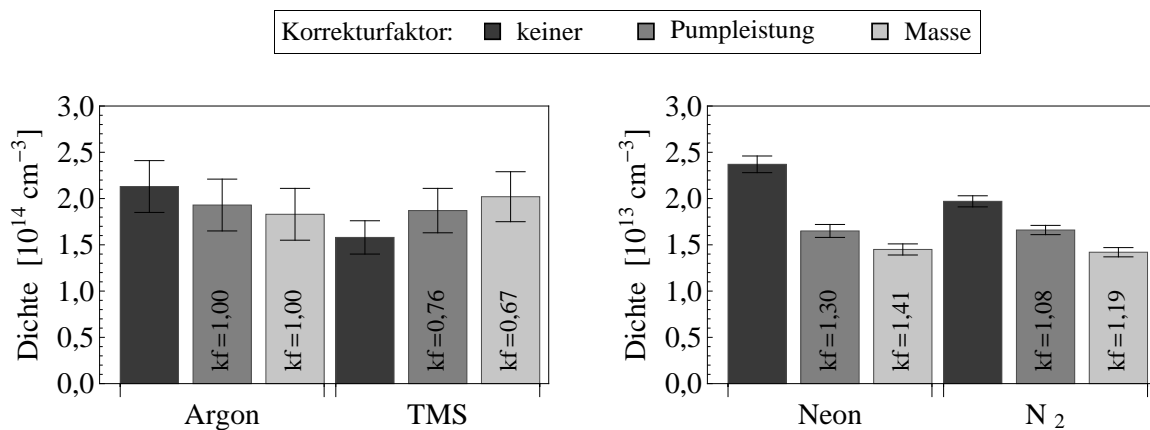


Abb. 6.1.: Bestimmte Prekursordichten aus dem Anteil der teilchenspezifischen Gasflussrate an der Gesamtflussrate ohne und mit experimentell bestimmter Pumpleistungskorrektur sowie im Vergleich mit der Korrektur durch die Teilchenmasse nach Malyshev *et al.* [Mal99]. Für die beiden Fälle der Pumpratenkorrektur sind des Weiteren die Korrekturfaktoren angegeben.

6.1.2 Elektronentemperatur und Teilchendichten

Die Berechnung der Elektronentemperatur basiert auf dem Vergleich der Intensität der Neon 585,249 nm Spektrallinie mit den Intensitäten der in Tabelle 5.1 aufgeführten Argon Spektrallinien. Die bestimmten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung, der Mittelwert ergibt sich zu $(6,78 \pm 0,59)$ eV. Ein Fehler bei der Druckmessung oder der Gastemperaturbestimmung hat keinen Einfluss auf die berechnete Elektronentemperatur, da sich das Teilchenverhältnis von Neon zu Argon in diesem Fall nicht ändert. Einzig die Messgenauigkeit aus den Spektrallinien und der Einfluss der teilchenspezifischen Pumpstraten beeinflussen die Elektronentemperatur. Die aus den Annahmen der Pumpstratenkorrektur und des Corona-Modells resultierenden Ungenauigkeiten werden bei der Angabe des Fehlers des Absolutwerts ebenfalls vernachlässigt. Zum Vergleich, ohne die Korrektur der Pumpleistung ergibt sich der bestimmte Wert der Elektronentemperatur zu $(5,66 \pm 0,49)$ eV.

Die Elektronentemperatur dient als Eingangsparameter zur Bestimmung der Teilchendichten von Wasserstoff, Silizium und CH. Dies geschieht durch Vergleich jeder Spektrallinien- bzw. Emissionsbandenintensität mit der Neon und mit den Argon Spektrallinienintensitäten und anschließender Mittelwertbildung.

Während die Teilchendichten der H_β - und der H_γ -Linie mit $2,65$ bzw. $2,62 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ sehr gut übereinstimmen, weist die aus der H_α -Linie resultierende Teilchendichte mit $2,95 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ eine Abweichung auf. Unter Einbezug aller drei Spektrallinien beträgt die mittlere Teilchendichte von Wasserstoff im Plasma $2,74 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Der Fehler der Absolutwerte ist wegen der umfangreichen Einflüsse und Annahmen sehr komplex, weshalb auf dessen Angabe verzichtet wird. Die Untersuchungen bezüglich der Wiederholbarkeit aus Abschnitt 6.2 zeigen abermals, dass dies für die Belastbarkeit der bestimmten Werte kein Problem darstellt. In vergleichbaren Arbeiten beträgt der abgeschätzte Fehler, der mit diesem Ansatz bestimmten Teilchendichten 15 % bis 20 %. Die Überprüfung des Anteils der dissoziativen Anregung aus TMS geschieht unter Verwendung der H_β -Linie und der vor dem Zünden des Plasmas bestimmten TMS Teilchendichte. Die tatsächliche TMS Teilchenanzahl ist unter Entladungsbedingungen in Folge von Fragmentierungsprozessen geringer, wodurch der berechnete Dissoziationsanteil real ebenfalls niedriger ist. Der Dissoziationsanteil beträgt im skizzierten Fall 2,8 %, mit Bezug auf alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist der Anteil immer kleiner als 4,5 %. Basierend auf diesen Erkenntnissen ist eine dissoziative Anregung aus TMS in den $n=4$ Zustand des Wasserstoffatoms annähernd zu vernachlässigen. Mit dem dargelegten Ansatz ist somit die Ermittlung der absoluten Wasserstoffteilchendichte realisierbar. Weitergehende Untersuchungen sollten den Grund für die Abweichungen bei den verschiedenen Spektrallinien berücksichtigen. Möglicherweise liegt diese in den Ratenkoeffizienten der Übergänge begründet. Denkbar ist eine erhöhte dissoziative Anregung in das $n=3$ Niveau.

Die Teilchendichte des CH Moleküls berechnet sich nach dem gleichen Prinzip. Der resultierende Mittelwert der Teilchendichte beträgt $6,61 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Dies bedeutet, dass nicht einmal aus jedem zweihundertsten eingelassenen TMS Molekül ein CH Molekül entsteht. Der Anteil der direkten Dissoziation aus TMS in den angeregten CH Zustand liegt bei

6. Diskussion

2,7%. Der Maximalwert von allen in dieser Arbeit durchgeführten Prozessen bei 4,2%, weshalb der Anteil der Dissoziation auch in diesem Fall zu vernachlässigen ist.

Die Intensität der Emissionsbande zwischen 250,5 nm bis 253,0 nm bestimmt die Silizium Dichte. Das skizzierte Auswerteverfahren ermittelt eine Dichte von $1,56 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Da die beiden metastabilen Zustände des Singulett Zustands zur Bestimmung der Dichte nicht miteinbezogen werden, ist der berechnete Wert zu hoch. Er reicht jedoch aus, um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Dichte zu ermitteln und um eine Veränderung der Teilchendichte unter veränderten Randbedingungen zu detektieren. Dies basiert auf der bereits erwähnten sehr guten Wiederholbarkeit.

6.1.3 Fazit

Die Plasmaparameterberechnung aus den optischen Messdaten basiert auf Pumpratenkorrekturfaktoren, die aus Gasflussraten-Druck-Kurven bestimmt wurden, wodurch die vor dem Zünden der Entladung ermittelten Prekursorichten wie auch die daraus berechneten Plasmaparameter exakter werden. Dieser Ansatz findet bei allen folgenden Untersuchungen Einsatz. Die aus den Vergleichen der Neon mit den Argon Spektrallinien ermittelten Elektronentemperaturen liefern sehr gute Übereinstimmungen, was die Genauigkeit des Verfahrens untermauert. Ferner ist die Bestimmung der Teilchendichten von Wasserstoff, Silizium und CH im Plasma mit dem erweiterten Ansatz der *actinometry* möglich. Der Dissoziationseinfluss aus TMS auf die untersuchten Spezies ist im Rahmen der folgenden Untersuchungen zu vernachlässigen.

Die Umsetzung eines zeitlich aufgelösten Überwachungsverfahrens benötigt eine Reduzierung der Anzahl der überwachten Spektrallinien. Basierend auf den guten Übereinstimmungen ist es ausreichend, zur Bestimmung der Elektronentemperatur lediglich die Intensität der Neon 585,249 nm mit denen der Argon 750,387 nm und 751,465 nm Spektrallinien zu vergleichen. Weitere Vorteile der Verwendung dieser drei Spektrallinien sind die gute Übereinstimmung der Temperaturwerte der beiden Linienpaare mit dem Mittelwert und dass alle drei Spektrallinien nur schwach abhängig von Kaskadenanregungen und somit unanfällig für Verfälschungen sind (siehe Abschnitt 3.3). Außerdem gehören die Spektrallinien zu den emissionsstärksten der jeweiligen Spezies.

Zur Untersuchung der Wasserstoffteilchendichte genügt die Überwachung der H_{β} Spektrallinie bei 486,133 nm, da die mittels dieser Spektrallinie bestimmte Dichte gut mit dem Mittelwert übereinstimmt. Des Weiteren bietet sich diese Spektrallinie an, da dies die einzige Linie ist, für die Literaturdaten zur Überprüfung des dissoziativen Einflusses aus TMS vorliegen. Zur Erhöhung der Berechnungsrate der Si oder CH Teilchendichte existieren zwei Möglichkeiten. Erstens durch Vergrößerung des Versatzes zwischen den Messungen pro Spektrallinie bzw. Emissionsbande, wodurch der Spektrallinienverlauf zwar ungenauer, die Anzahl der Messungen aber reduziert wird. Und zweitens durch den Einsatz eines Gitters oder eines Spektrographen mit einer schwächeren Auflösung. Dadurch steigen die Intensitäten an. Nachteilig wirkt sich allerdings eine verstärkte Verbreiterung

der Spektrallinien aus, wodurch Verschmierungseffekte entstehen und was wiederum die Auswertung der Intensitäten möglicherweise verkompliziert. In dieser Arbeit werden alle Spektrallinien und Emissionsbanden aufgenommen und ausgewertet, um eine möglichst genaue Zustandsanalyse des Gesamtsystems zu erhalten. Bei der Umsetzung der zeitlichen Auflösung des Prozessmonitors wurde die Anzahl der untersuchten Spektrallinien stark reduziert.

6.2 Prozesswiederholbarkeit

6.2.1 Vergleich des axialen Monitorings

In Folge des Aus- und Wiedereinbaus des Anpassnetzwerks und der dabei durchgeführten Modifikationen wird eine stark verringerte Generatorausgangsleistung benötigt, um an der Elektrode den Strom von 6,4 A einzustellen; 270 W statt 470 W (vergleiche Abschnitte 5.3 und 5.4). Die Kondensatorkapazitäten unterscheiden sich ebenfalls, die Spitzenspannung stimmt hingegen in beiden Fällen überein. Der Grund hierfür liegt zum einen bei den neu eingesetzten elektrischen Bauelementen, woraus verbesserte elektrische Kontakte sowie geringere thermische Verluste im Anpassnetzwerk resultieren. Zum anderen führt der Austausch der Kühlflüssigkeit zu veränderten Induktivitäten im Anpassnetzwerk. Kontaminationen im alten Kühlmittel erhöhten dessen elektrische Leitfähigkeit und somit die Leistungsverluste. Wegen der veränderten Induktivitäten weichen die Kondensatorkapazitäten bei den beiden Versuchsdurchführungen voneinander ab. Trotz der unterschiedlichen Randbedingungen des Anpassnetzwerks stellt sich bei der Vorgabe des Elektrodenstroms in beiden Fällen die gleiche Spitzenspannung ein. Hingegen würde eine Vorgabe der Generatorleistung zu stark erhöhten Strom- und Spannungswerten auf der Elektrode und zu veränderten Plasmaeigenschaften führen. Dieses Verhalten entspricht dem in Abschnitt 2.3 erläuterten Effekt bei der Verwendung verschiedener Anpassnetzwerke [Ste99].

Die Abweichung ausgewählter Plasmaparameter und Schichteigenschaften der beiden Versuchsreihen sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Unter Verwendung des Elektrodenstroms als Prozesssteuerungsparameter resultiert im vorliegenden Fall eine im Mittel für beide Versuchsreihen gleiche Flussdichte von geladenen Teilchen auf die Substratelektrode. Die Ionenenergie stimmt in Folge der gleichen Spitzenspannung ebenfalls überein. Folglich sind die Parameter, die die Schichtstruktur beeinflussen, annähernd identisch. Da die Strom- und Spannungswerte an der Elektrode, die Gasflussraten wie auch die geometrischen Randbedingungen der Beschichtungskammer unverändert bleiben, entstehen ebenfalls ähnliche Plasmaeigenschaften. Dies beinhaltet neben den entstehenden Teilchendichten auch deren Energien. Eine identische Teilchendichteverteilung im Plasma induziert letztendlich, dass bei beiden Versuchsreihen die gleichen Neutralteilchen- und Ionenflüsse auf die Substratelektrode treffen, woraus gleiche Schichteigenschaften entstehen.

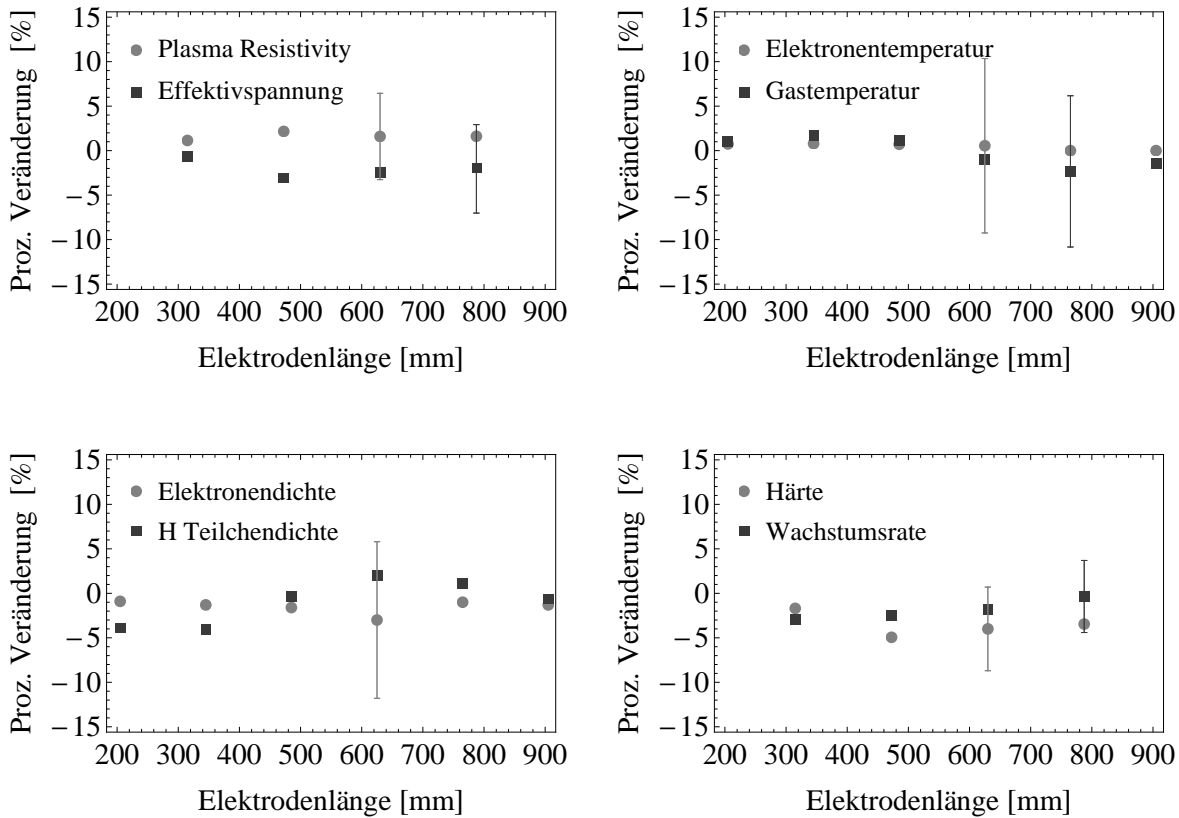


Abb. 6.2.: Abweichungen ausgewählter Plasmaparameter und der entstehenden Schichteigenschaften vor und nach dem Ersetzen elektrischer Bauelemente, der Neuauslegung des Kühlsystems bzw. des Aus- und Einbaus des Anpassnetzwerks. Die Parameter verändern sich um weniger als 5 %.

6.2.2 Fazit

Diese Resultate verdeutlichen erneut, dass eine auf der Generatorausgangsleistung beruhende Prozesssteuerung zu stark abweichenden Prozess- und Plasmabedingungen und somit Schichteigenschaften führen kann. Hingegen verändern sich die entstehenden Plasma- und Schichteigenschaften bei einer Vorgabe des Elektrodenstroms, selbst bei Modifikationen des Anpassnetzwerks, um weniger als 5 %. Somit leistet der neue Ansatz der Prozesssteuerung einen erheblichen Mehrwert für die Prozesssicherheit und stellt einen enormen Zugewinn für dessen Wiederholbarkeit bei der verwendeten Beschichtungsanlage dar.

Ferner kann aus diesen Ergebnissen abgeleitet werden, dass nicht nur die per NEED Technik bestimmten Plasmaparameter sehr gut zur Prozessüberwachung geeignet sind, sondern auch die aus der optischen Emissionsspektroskopie generierten. Die Absolutwerte der optisch ermittelten Parameter weisen bei Wiederholungsversuchen sehr geringe Abweichungen voneinander auf. Dies bestätigt die Belastbarkeit der zu deren Bestimmung verwendeten Berechnungsmodelle und die bei deren Verwendung getroffenen Annahmen und Vereinfachungen.

6.3 Axiale Inhomogenitäten

Die axial aufgelöste Analyse der Prozessbedingungen visualisiert eine starke Inhomogenität des Plasmas wie auch der abgeschiedenen Schichteigenschaften. Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen die relativen Veränderungen der Plasmaparameter, der Emissionsleistung des Plasmas sowie die Abweichung der Schichteigenschaften. Zu Vergleichszwecken wird der jeweilige Funktionswert in 190 mm Entfernung zum Absaugring, der in Abschnitt 5.3.2 bestimmten Anpassfunktionen, herangezogen. Die Effektivspannung der Hercules Sensoren und damit die Verschiebungsstromstärke steigt im gezeigten Bereich um ca. 15 % an. Im Gegensatz zur annähernd konstanten Gastemperatur (-5%) und Elektronendichte (-5%) steigt die Energie der Elektronen zum Kammerende hin stark an ($+34\%$). Während die Schichtdicke über den Elektrodenverlauf stark ansteigt ($+62\%$), weisen die Schichthärte und der E-Modul eine geringe Zunahme auf ($+11\%$ bzw. $+16\%$). Die starken Abnahmen der *plasma resistivity* (-41%) und der Resonanzfrequenz (-83%) visualisieren die Inhomogenität der Entladung, treffen jedoch keine quantitative Aussage über die Veränderung einer Eigenschaft des Plasmas. Die Dichten der detektierten Plasmabestandteile nehmen zum Kammerende hin stark zu. Während die Teilchendichten von Si und CH um ca. 40 % ansteigen, verdoppelt sich die Konzentration der leichten Wasserstoffteilchen ($+105\%$). Der Anstieg der Plasmaemission ist noch stärker ausgeprägt, was zum einen auf die Partikelzunahme, zum anderen aber auch auf veränderte Teilchenenergien zurückzuführen ist.

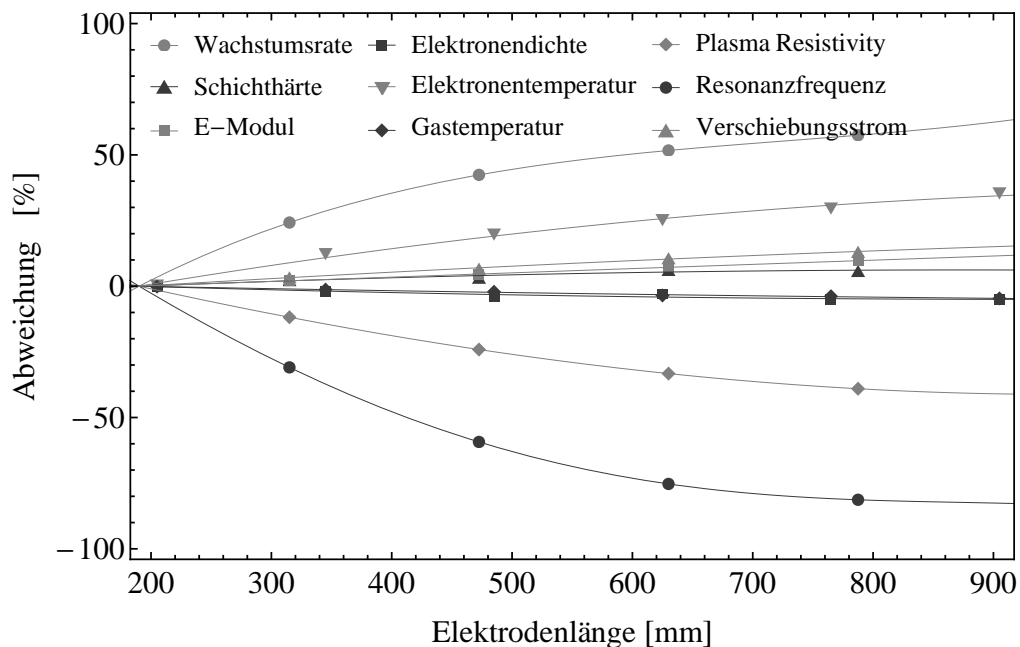


Abb. 6.3.: Prozentuale Veränderung ausgewählter Schichteigenschaften, Plasma- und HF-Parameter über die Elektrodenposition ausgehend von dem Wert der Anpassfunktion bei 190 mm. Dargestellt sind neben den Anpassfunktionen die Werte an den Messpositionen. Die Veränderungen sind je nach Parameter bzw. Eigenschaft unterschiedlich stark ausgeprägt.

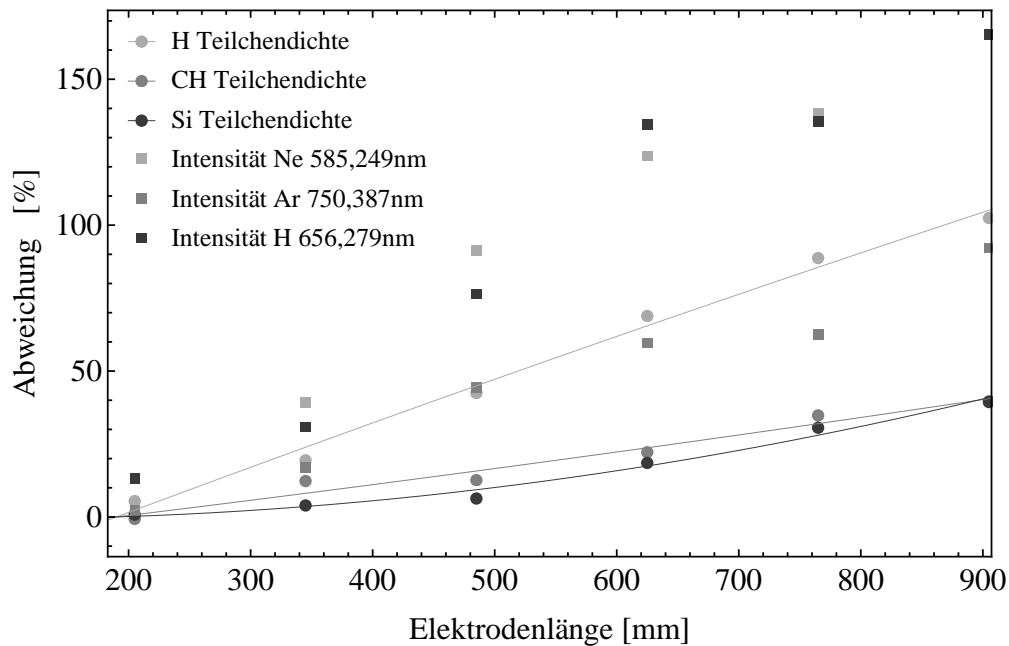


Abb. 6.4.: Relative axiale Veränderung der bestimmten Teilchendichten und ausgewählter Spektrallinienintensitäten. Dargestellt sind jeweils die Messwerte sowie, im Fall der Teilchendichten, deren Anpassfunktionen, die bei der Elektrodenlänge von 190 mm auf 100 % gesetzt sind.

Auf Grund der unterschiedlich stark ausgeprägten Veränderungen sind folgende Fragestellungen von Interesse:

- Was sind die Ursachen für die Plasmahomogenität?
- Wie kann der starke Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit bei annähernd gleichen Schichteigenschaften erklärt werden?
- Welche Effekte wirken sich auf welche Plasmaparameter aus?
- Existieren prozessrelevante Parameter?

6.3.1 Gesamtstrom durch das Plasma

Die Kombination aus dem Stromwandler am Kammereingang mit den Hercules Sensoren an der Kammerwand ermöglicht eine Untersuchung der Ladungsverschiebung in der Beschichtungskammer. Der Vergleich basiert auf dem 1. Kirchhoffschen Gesetz, das besagt, dass die Anzahl der in die Beschichtungskammer verschobenen Ladungsträger derjenigen Anzahl entspricht, die aus dieser herauskommt. Der Stromwandler an der Elektrode detektiert sowohl Wirk- wie auch Blindströme, die Hercules Sensoren den kapazitiven Blindanteil. Da der Blindstrom jedoch um einen Faktor 100 bis 1000 höher ist, ist die Analyse des Ladungsflusses zwecks eines vernachlässigbaren Wirkstroms durchführbar.

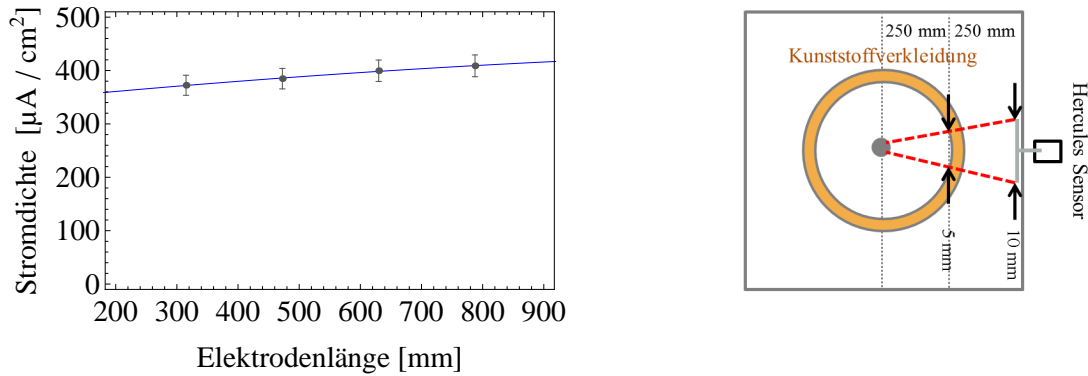


Abb. 6.5.: Links: Veränderung der Verschiebungsstromdichte an der Innenseite des zylindrischen Kunststoffkessels im Elektrodenbereich von 190 mm bis 910 mm. Rechts: Schnitt durch die Beschichtungskammer. Gezeigt sind die quadratische Kesselwand, der zylindrische Kunststoffkessel, ein Hercules Sensor und die zur Berechnung der Verschiebungsstromdichte notwendigen Flächenverhältnisse.

Der im Rahmen dieser Untersuchungen eingestellte Effektivwert des Elektrodenstroms beträgt $(6,4 \pm 0,1)$ A. Der gesamte Ladungsfluss nach der Beschichtungskammer folgt aus dem gemessenen Verschiebungsstrom an den Sensoren des Hercules. Den axiale Verlauf der vom Verschiebungsstrom an den Sensoren induzierten Effektivspannung zeigt Abbildung 5.3. Diese Messwerte bilden die Basis für die Berechnung der kapazitiven Verschiebungsstromdichte an der Innenseite des zylindrischen Kunststoffkessels in Richtung der Kesselwand (siehe Abbildung 6.5). Dies geschieht unter der Annahme einer homogenen radialen Feldverteilung und unter Berücksichtigung der Flächenverhältnisse. Die Integration über die Länge der Elektrode und den inneren Umfang des Kunststoffzylinders bestimmt den gesamten zurückfließenden Ladungsfluss zu $(5,9 \pm 0,6)$ A.

Mehrere Gründe sind für die geringfügige Abweichung zwischen dem berechneten auf der Kammerwand fließenden Strom und dem Elektrodenstrom verantwortlich. Neben dem

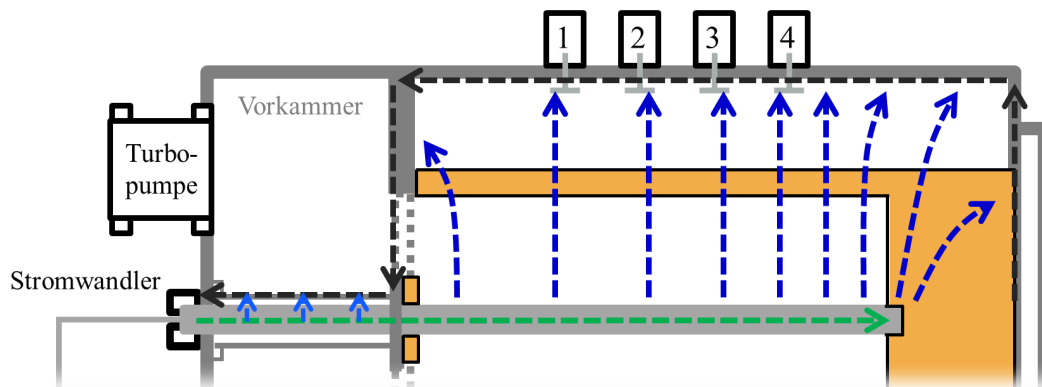


Abb. 6.6.: Schematische Darstellung des Stromverlaufs bzw. des Verschiebungsstroms auf der Substratelektrode (grün), durch das Plasma (blau) und auf der Kesselwand sowie des Rücklaufs (dunkelgrau) und der Verluste (hellblau).

vernachlässigten Wirkanteil ist zum einen der Einfluss der quadratischen Außenwand auf die radiale Homogenität der Stromdichte unbekannt. Allerdings ist die Abweichung auf der Höhe der Innenwand des Kunststoffkessels nicht stark ausgeprägt. Dies ist bei der Beschichtung von zylindrischen Bauteilen mit einem größeren Durchmesser zu erkennen, da sowohl die Schicht auf dem Bauteil wie auch die Belegung der Kesselinnenseite über die radiale Position nicht voneinander abweicht. Zum anderen bewirken der Absaugring sowie die Kesselrückseite, dass die elektrischen Feldlinien in deren Nähe nicht mehr radial verlaufen, sondern gebogen sind (siehe Abbildung 6.6), weshalb der in Abbildung 6.5 gezeigte axiale Verlauf der Verschiebungsstromdichte nahe des Absaugrings bzw. der Kammerrückseite nicht mehr exakt bestimmbar ist. Des Weiteren wird der Elektrodenstrom am Übergang vom Anpassnetzwerk zu der Vorkammer (Bereich zwischen Turbopumpen und Absaugring) gemessen. In der Durchführung bis zum Absaugring sind Verluste in Folge des rücklaufenden Hochfrequenzstroms zu erwarten. Dieser läuft in diesem Bereich nicht mehr auf der metallischen Außenwand in ca. 500 mm Entfernung, sondern wie in Abbildung 6.6 dargestellt, in koaxialer Anordnung, um ein Plasmazünden in der Vorkammer zu verhindern. Des Weiteren existieren Kontaktverluste bei Übergängen und an den Kanten. Sehr stark wirkt sich hier der Kontakt an der Kammeröffnung aus, der über Kontaktfedern realisiert ist.

6.3.2 Korrelationen der Plasmaparameter

Im Folgenden werden die Zusammenhänge der Plasmaparameter ausgehend von den Elektronenkennwerten phänomenologisch gedeutet. Die Dichte der Elektronen bleibt über das gesamte Plasmavolumen annähernd unverändert, wohingegen deren Energie zum Kammerende hin stark zunimmt. Basierend auf diesem Ergebnis muss die im Plasmakörper umgesetzte Leistung ebenfalls ansteigen, was wiederum die Wahrscheinlichkeit für inelastische Wechselwirkungen der Teilchen verändert. Gemeinsam mit der verstärkten Plasmaemission und dem Anstieg der H, CH und Si Dichten, der aus einer verstärkten Fragmentierung der Prekursoren resultieren kann, wird aus diesen Ergebnissen abgeleitet, dass im hinteren Kammerabschnitt nicht nur die Energieaufnahme des Plasmakörpers zunimmt, sondern auch die inelastischen Wechselwirkungen. Die Elektronendichte nimmt nicht im gleichen Maße zu. Dies bedeutet, dass entweder die Ionisierungsrate, trotz erhöhter Elektronentemperatur, nicht ansteigt oder dessen Steigerung kompensiert wird. Zum Beispiel durch eine gesteigerte Rekombination mit Ionen. Ein Grund für eine gleichbleibende Ionisierungsrate könnten die Wirkungsquerschnitte für diese Wechselwirkungen liefern. Beispielsweise ist es möglich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung abnimmt und die beiden niederenergetischen inelastischen Wechselwirkungen, die Anregung und die Fragmentierung, bevorzugt werden.

Verantwortlich für die Zunahme der Elektronentemperatur ist ein Anstieg der elastischen Kollisionsrate im Plasma. Dieser resultiert einerseits aus dem Teilchendichteanstieg im hinteren Kammerabschnitt und andererseits aus der Zunahme des Verschiebungsstroms. Der Verschiebungsstrom trifft zwar weder eine qualitative noch eine quantitative Aussage über die Veränderungen im Plasma, trotzdem kann aus einem Anstieg eine verstärkte

Flussdichte der Elektronen im Plasma und letztendlich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Kollisionen dieser Ladungsträger abgeleitet werden.

Dass der Anstieg der Teilchendichten von H, CH und Si, um bis zu 100 %, lediglich aus einer erhöhten Fragmentierung des TMS Prekursors resultiert, ist sehr unwahrscheinlich. Zusätzlich wirkt sich ebenfalls die Auslegung der Beschichtungskammer auf die sich einstellenden Partikeldichten aus. Die ursprüngliche Auslegung mit den Turbomolekularpumpen und der Vorkammer sowie dem im hinteren Kammerabschnitt befindlichen Gaseinlass dienen einer homogenen Verteilung der Teilchen. Die Messergebnisse zeigen eine deutliche Abweichung von dieser Annahme. Der Anstieg der Teilchendichte ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Erstens, auf die Position des Gaseinlasses. Das Gas durchströmt die Kammer nicht laminar, sondern es breitet sich ausgehend von der Einlassöffnung in der Kammer aus. Infolgedessen strömen einige Teilchen direkt in Richtung des Absaugrings, andere verteilen sich zuerst im hinteren Abschnitt der Kammer. Zusätzlich sind Verwirbelungen möglich. Der zweite Grund basiert auf einer teilchenspezifischen und mit zunehmendem Abstand vom Absaugring abnehmenden Pumpleistung, wodurch Teilchen im hinteren Kammerteil agglomerieren. Dies begründet des Weiteren den im Gegensatz zu den Si und CH Teilchen verstärkten Anstieg von atomarem Wasserstoff. Dieser wird wegen seiner geringen Größe im Allgemeinen schlechter als die meisten anderen Gase gepumpt. Die Teilchenagglomeration mit zunehmender Entfernung vom Absaugring hat wiederum eine erhöhte Kollisionsrate zur Folge, welche den Leistungsumsatz im Plasmakörper, die Elektronentemperatur sowie die Plasmaemission erhöht.

6.3.3 Elektrodenspannung

Zur Deutung des Verlaufs der Spannung auf der Elektrode, des Stromflusses durch das Plasma und des Leistungsumsatzes im Plasmakörper werden Simulationen aufgesetzt. Diese basieren auf den experimentellen Ergebnissen sowie auf den plasmaphysikalischen Erfahrungen der Fa. Plasmatrix GmbH³. Die Berechnungen sollen das grundlegende Verständnis bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Elektrode, Plasma und der Schicht verbessern, um die axialen Inhomogenitäten zu verstehen.

Der axiale Spannungsverlauf ergibt sich unter Verwendung der klassischen Leitungstheorie. Der Kammeraufbau wird dabei dem eines Koaxialkabels gleichgesetzt. Die Elektrode bildet die Seele des Kabels (Durchmesser von 60 mm). Als Außenleiter dient die Innenseite der Kunststoffverkleidung mit 250 mm Abstand vom Zentrum. Tatsächlich läuft der Strom auf dem metallischen Kessel zurück, in Folge der kapazitiven Kopplung ist diese Näherung allerdings zulässig. Das Plasma entspricht des Weiteren einem verlustbehafteten Dielektrikum. Ausgehend von den während des Prozesses ermittelten Parametern wie Elektronendichte ($8,90 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) und Prozessdruck (1,9 Pa) sowie der Anlagengeometrie erfolgt, unter Verwendung von prozesstypischen Parameterwerten (u.a. einer elastische Kollisionsrate von $5,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), die Berechnung der Dielektrizitäten des Plasmas,

³Die Simulationen wurden durchgeführt und zur Verfügung gestellt von Herrn Dr. Michael Klick, dem Geschäftsführer der Plasmatrix GmbH.

6. Diskussion

der Dunkelräume sowie die entsprechenden Parameter des Ersatzschaltbilds der angenäherten Koaxialleitung (Widerstand, Leitwert, Kapazität und Induktivität).

Die Berechnungen bestimmen die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der axialen Position. Im Elektrodenbereich von 190 mm bis 910 mm steigt diese um circa 8 % an. Die im Plasmakörper umgesetzte Leistung weist eine stärkere Veränderung auf; einen Anstieg um circa 17 %. Abbildung 6.7 zeigt die Verläufe der relativen Veränderung der beiden Parameter; ihre Absolutwerte Abbildung D.1 in Anhang D.2. Der Anstieg der Elektrodenspannung verdeutlicht eine erhöhte Energie der Ionen beim Auftreffen auf die Substratelektrode im hinteren Kammerteil. Zusätzlich kann aus den Berechnungen abgeleitet werden, dass der radiale Hochfrequenzstrom durch das Plasma ebenfalls zunimmt. Diese Behauptung stimmt mit den experimentellen Messergebnissen des Verschiebungsstroms überein. Die Simulation des Verhaltens der im Plasmakörper umgesetzten Leistung (siehe Abbildung 6.7 rechts) bestätigt des Weiteren die im vorangegangenen Abschnitt getroffenen Aussage bezüglich der Zunahme des Leistungsumsatzes mit der axialen Position.

In den Berechnungen wird das Plasma als homogen angenommen. Diese Annahme widerlegen die experimentellen Ergebnisse. Ein Einbeziehen der axialen Inhomogenität des Plasmas bei den Simulationen würde die Absolutwerte der simulativ untersuchten Parameter verändern, das prinzipielle Verhalten bliebe jedoch unbeeinflusst. Basierend auf diesen Erkenntnissen stützen die Berechnungen die aus den Experimenten abgeleiteten Aussagen und leisten somit einen entscheidenden Beitrag zum verbesserten Verständnis der Abhängigkeiten innerhalb der Beschichtungskammer.

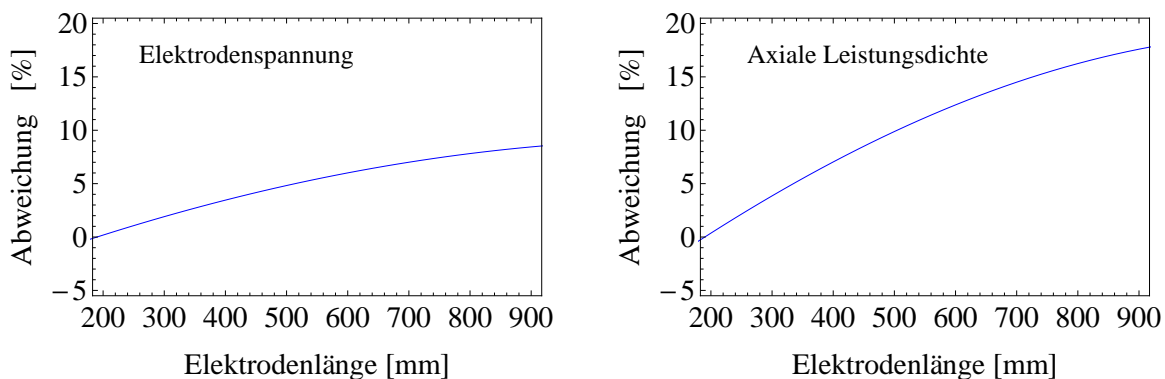


Abb. 6.7.: Simulation der axialen Veränderungen der Elektrodenspannung (links) und der umgesetzten Leistung im Plasmakörper (rechts). Angegeben ist jeweils die prozentuale Veränderung ausgehend von dem Absolutwert bei 190 mm (siehe Abbildung D.1).

6.3.4 Schichteigenschaften

Die Inhomogenität im Inneren der Beschichtungskammer basiert somit auf einer Kombination aus elektrischen und kammergeometrischen Effekten. Maßgeblichen Anteil an dem

Anstieg der Teilchendichten im hinteren Kammersegment hat die Auslegung der Beschichtungsanlage. Der Anstieg der Spannung auf der Elektrode sowie des Stromflusses durch die Kammer wirken sich in einem geringeren Maße aus.

Ausgehend vom Adsorptionsmodell für das Schichtwachstum erfolgt die Erklärung der stark ansteigenden Schichtwachstumsgeschwindigkeit bei sich nur leicht verändernden Schichteigenschaften. Ausschlaggebend für die Wachstumsgeschwindigkeit ist die erhöhte Anzahl an Partikeln, die an der Oberfläche adsorbieren. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für die Bindung eines Partikels an der Oberfläche an, selbst bei einer konstanten Ionenstromdichte. Durch den ansteigenden radialen Hochfrequenzstrom ist ebenfalls der Ionenstromfluss auf die Elektrode gesteigert, was die Wahrscheinlichkeit für eine Chemisorption zusätzlich erhöht. Diese Überlegungen berücksichtigen noch nicht die sich an das Substrat anlagernde Teilchenart. Wie die optische Emissionsspektroskopie zeigt, steigen die Dichten der kleinen Partikel wie H, Si und CH an. Ist der ausschlaggebende Prozess für diesen Effekt lediglich eine gesteigerte Fragmentierungsrate, würden im hinteren Kammerabschnitt bevorzugt kleine Partikel vorliegen. Unter Berücksichtigung des Depositionsmodells kann dies aber nicht den vorliegenden starken Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit erklären. Der ausschlaggebende Effekt für den Anstieg der Teilchen im hinteren Kammerteil muss deswegen der geometrisch basierte sein. Basierend auf den im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Effekten sammeln sich dort auch größere Partikel an, wodurch die Wachstumsrate stark ansteigt. Wie die Simulationen zeigen, nimmt die Ionenenergie nur im geringen Maße zu, weshalb nur eine geringe Strukturveränderung der Schicht zu erwarten ist. Dies belegt die experimentell ermittelte Zunahme der Härte und des E-Moduls.

6.3.5 Fazit

Das entwickelte Prozessüberwachungssystem ermöglicht die Detektion der Inhomogenität in der Beschichtungskammer und stellt damit eine enorme Verbesserung und Erweiterung für die Prozesskontrolle dar. Die detektierten Abweichungen werden auf zwei Gründe zurückgeführt, die den Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit bei annähernd gleichen Schichteigenschaften erklären:

1. Der **Spannungsanstieg auf der Substratelektrode** erhöht die Energie der im Dunkelraum beschleunigten Ionen. Dies wirkt sich direkt auf den Verdichtungsmechanismus und somit auf die Strukturveränderung der Schicht aus. Die berechnete Zunahme der Elektrodenspannung liegt dabei in der Größenordnung der Veränderung der Härte und des E-Moduls. Die höhere Ionenenergie fördert des Weiteren das Schichtwachstum durch die Generierung von freien Bindungen an der Schichtoberfläche.
2. Der dominierende Effekt für den Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit ist der auf der **Anlagengeometrie** basierende. Dieser resultiert zum einen aus der Anordnung des Gasein- und auslasses, wodurch sich beispielsweise die Strömung an Ober-

und Unterseite der Kammer auf gleicher axialer Position unterscheiden kann, und zum anderen aus der mit der Beschichtungskammertiefe abfallenden Pumpleistung. Dadurch stehen in diesem Bereich nicht nur mehr Teilchen zur Deposition bereit, sondern das Plasma wird entscheidend verändert. Aus einer erhöhten Kollisionsrate resultieren höhere Elektronenenergien, was die Fragmentierung und damit die Radikalenbildung verstärkt, wodurch der Wachstumsprozess abermals forciert wird.

Das Hercules System erfasst direkt die Inhomogenitäten innerhalb eines Prozesses, wodurch ein Maß für die axiale Abweichung festgelegt wird. Dabei liefert die Verschiebungsstromstärke an den einzelnen Sensoren eine Aussage über die Veränderung der Elektrodenspannung. Auf Grund der Veränderung der Plasmaeigenschaften entsprechen die relativen Abweichungen der beiden Werte nicht exakt einander.

Die Ergebnisse visualisieren erneut die Komplexität des Plasmas bzw. der Wechselwirkungen der Teilchen untereinander. Deshalb ist, basierend auf dieser Versuchsreihe, weder eine Angabe, welcher Effekt entscheidenden Einfluss auf die einzelnen Plasmaparameter hat, noch die Identifikation von prozessrelevanten Parametern möglich. Jedoch können die Gründe erläutert werden, warum das Schichtwachstum bei annähernd gleich bleibenden Schichteigenschaften starke Veränderungen aufweist.

Das Prozessüberwachungssystem detektiert in-situ Inhomogenitäten und bietet deshalb die ideale Grundlage für weitergehende Untersuchungen und die Möglichkeit die aufgezeigten axialen Schwankungen der Plasmakenngrößen zu reduzieren. Weiteres Verbesserungspotential liegt somit in der Homogenisierung der Anlage. Eine umfassende Eliminierung erscheint unwahrscheinlich, da je nach Substrat zusätzliche Geometrieeffekte eine Rolle spielen. Ein erster Schritt ist eine Optimierung des Gasflusses. Theoretisch müsste das Gas von allen Seiten und über die gesamte Kammertiefe eingelassen und beispielsweise direkt durch die Elektrode abgesaugt werden. Dadurch würde an allen Stellen ein einheitlicher Teilchenfluss von der Kunststoffkesselinnenseite in Richtung des Substrathalters realisiert. Da dies technisch nicht umsetzbar ist, sollte in einem ersten Versuch der Gasinlass an der Kammerrückseite äquivalent zum Absaugring installiert werden. Dadurch ist die Etablierung eines Gasflusses mit einer konstanten Geschwindigkeit in Richtung des Absaugrings umsetzbar. Anschließend könnten Arbeiten unternommen werden, um axial konstante Ionenenergien umzusetzen. Zum Beispiel durch eine Modifizierung der Elektrodengeometrie. Denkbar ist ein kegelförmiger Aufbau, um Einfluss auf die Stromspannungs-Charakteristik zu nehmen. Der Prozessmonitor ermöglicht dabei eine direkte Analyse der Ergebnisse bzw. der Homogenität.

6.4 Variation der Prozesssteuerungsparameter

Basierend auf der in Abschnitt 6.2 nachgewiesenen Verbesserung der Prozesswiederholbarkeit durch Verwendung des Elektrodenstroms als Prozesssteuerungsparameter ist dessen Einfluss auf die entstehenden Schichteigenschaften von entscheidendem Interesse. Neben

dem Einfluss des Elektrodenstroms sowie den Gasflussraten auf das Plasma werden im Folgenden die Korrelationen der Plasmaparameter untereinander wie auch mit den Schichteigenschaften untersucht (siehe Abbildung 6.8). Eine detaillierte Analyse soll diejenigen Parameter identifizieren, die sich für die Prozesskontrolle eignen. Im Idealfall zeigen diese Parameter streng monotone Abhängigkeiten von einer bestimmten Schichteigenschaft. Dadurch ist zum einen bereits während des Prozesses eine Abweichung von den anvisierten Schichteigenschaften detektierbar und zum anderen ist die Festlegung von Abbruchkriterien des Prozesses möglich. Außerdem könnten diese Erkenntnisse die Umsetzung einer Rückkopplung auf während des Prozesses auftretende Abweichungen ermöglichen, mit dem Ziel der Ausschussreduzierung. Diese Umsetzung ist als Fernziel zu betrachten und nicht Teil dieser Arbeit. Im Fokus dieses Abschnitts stehen folgende Fragestellungen:

- Welchen Einfluss hat die Elektrodenstromstärke auf die elektrischen Parameter und auf das Plasma?
- Wie verändert sich das Plasma bei Variation der Gasflussraten?
- Existieren Abhängigkeiten der Plasmaparameter untereinander?
- Welche Plasmaparameter eignen sich zur Prozesskontrolle?
- Existieren für Schichteigenschaften dominierende Plasmaparameter?

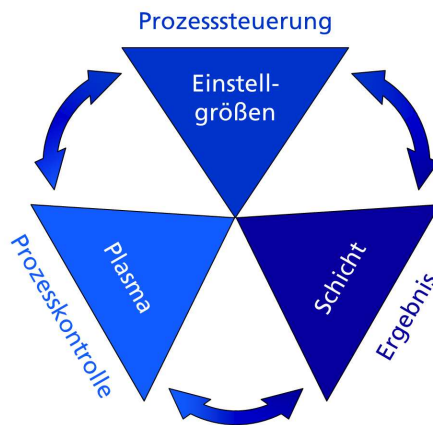


Abb. 6.8.: Mit Hilfe der Plasmaüberwachung ist nicht nur die Identifikation von Abhängigkeiten zwischen Prozesssteuerungsgrößen und den Schichteigenschaften, sondern auch mit dem Plasma möglich.

6.4.1 Auswirkungen auf das Plasma

6.4.1.1 Elektrodenstromstärke

Der folgende Abschnitt behandelt die Auswirkungen der Variation der Elektrodenstromstärke auf die Plasmaparameter bei einer vorgegebenen Gesamtgasflussrate von 240 sccm und einem TMS Anteil von 40 % unter Verwendung der Ergebnisse der Regressionsanalyse⁴. In Folge der leistungsgesteuerten Anpassung steigt die Spitzenspannung an der Elektrode um 75 % von circa (475 ± 24) V auf circa (830 ± 42) V bei der Erhöhung des Elektrodenstroms von 4,4 A auf 8,4 A (siehe Abbildung 6.9). Aus diesem Anstieg resultiert eine höhere Ionenenergie.

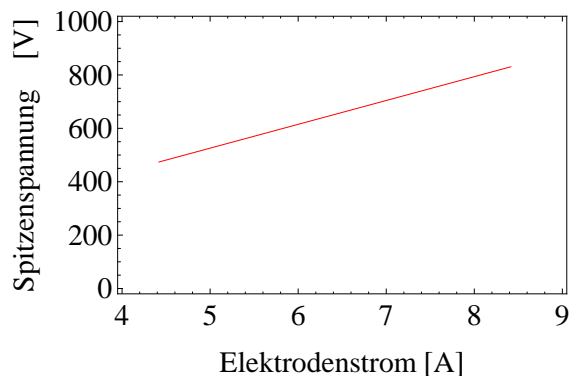


Abb. 6.9.: Anstieg der Spitzenspannung bei der Erhöhung des Elektrodenstroms.

Für die Entladungsbedingungen sowie die Aufrechterhaltung des Plasmas sind die Temperatur und die Dichte der Elektronen von entscheidender Bedeutung. Deren Veränderungen in Abhängigkeit des Elektrodenstroms sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Mit zunehmendem Elektrodenstrom ist ein erhöhter Leistungsumsatz im Plasmakörper zu erwarten. Die Verläufe der Elektronenkennwerte bestätigen dies. Die Temperatur steigt um etwa 13 % an; die Elektronendichte um circa 10 %. Der Dichteanstieg liegt knapp oberhalb der Messfehlergrenzen, jedoch ist die gleiche Tendenz auch bei anderen Gaszusammensetzungen zu beobachten (siehe Anhang E.1), woraus eine reelle Zunahme abgeleitet wird.

Die ermittelte Gastemperatur nimmt im Bereich der Messfehlergrenzen leicht ab (siehe Abbildung 6.11). Da der Prozessdruck annähernd unverändert bleibt (siehe Abbildung 6.11), unterliegen die zur Berechnung der Partikeldichten benötigten abgeschätzten Prekursorteilchendichten ebenfalls keiner nennenswerten Veränderung. Abbildung 6.12 zeigt unter anderem die daraus abgeschätzte TMS Dichte vor dem Zünden der Entladung.

⁴Die Abschnitte 6.4.1 und 6.4.2 beschreiben die Auswirkungen der Prozessstellgrößen auf das Plasma, die elektrischen Größen und die Schichteigenschaften. Zur vereinfachten Zuordnung der Funktionsgraphen wird jeder Prozessstellgröße eine Farbe zugeordnet. Ein roter Funktionsgraph entspricht demnach einer Variation des Elektrodenstroms, blau einer Veränderung der Gesamtgasflussrate und grün steht für einen veränderten TMS Anteil. Der durchgehende Graph der variierten Prozessstellgröße visualisiert die variierte Prozessstellgröße. Eine gestrichelte Linie verdeutlicht eine Erhöhung einer Prozessstellgröße, ein Punkt-Strich-Verlauf eine Verringerung. Eine Ausnahme bildet Abbildung 6.12.

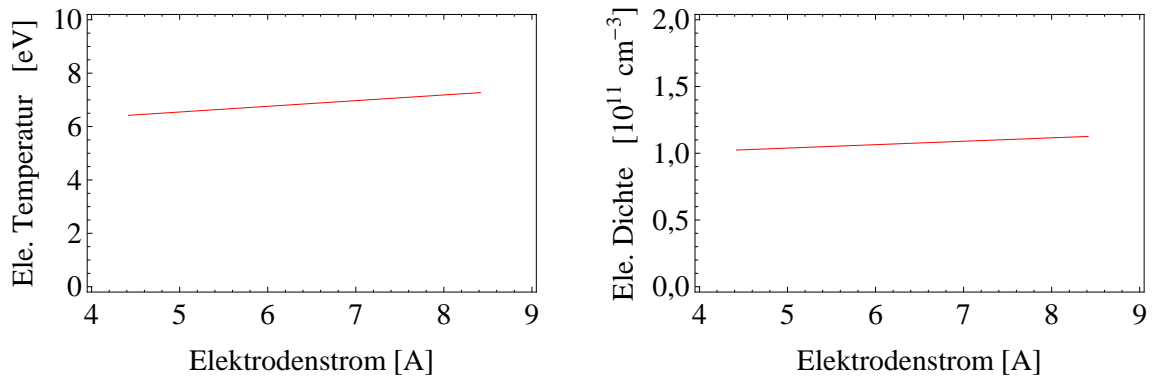


Abb. 6.10.: Veränderung der Elektronentemperatur und der Elektronendichte unter der Variation des Elektrodenstroms.

Des Weiteren zeigt Abbildung 6.12 die Veränderung der Dichten der mittels der optischen Emissionsspektroskopie detektierbaren Teilchen. Diese verfünff- bis versechsfachen sich mit der Zunahme des Elektrodenstroms. Die größte Dichte weist der atomare Wasserstoff mit circa $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auf. Die CH Dichte ist um eine bzw. eine halbe Größenordnung geringer. Atomares Silizium ist nur in sehr geringer Anzahl zu detektieren. Die bestimmte Dichte liegt im Bereich von $0,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Für den Anstieg der Teilchendichten sind hauptsächlich zwei Effekte verantwortlich. Zum einen fördert eine ansteigende Elektronenenergie sowie eine höhere Elektronendichte die Fragmentierung der TMS Moleküle. Zum anderen resultiert der Teilchendichtenanstieg aus einer erhöhten Ionenenergie. Hochenergetische Ionen sind nicht nur für die Erzeugung von freien Bindungen an der Oberfläche oder für die Strukturverdichtung verantwortlich, sie können ebenfalls Atome und Moleküle zurück in die Gasphase überführen. Dieser Effekt ist proportional zur Ionenenergie.

Basierend auf den Ergebnissen der Plasma-Schicht-Wechselwirkung aus Abschnitt 5.5 lässt sich eine Einschätzung abgeben, welcher der beiden Effekte in den verschiedenen Fällen do-

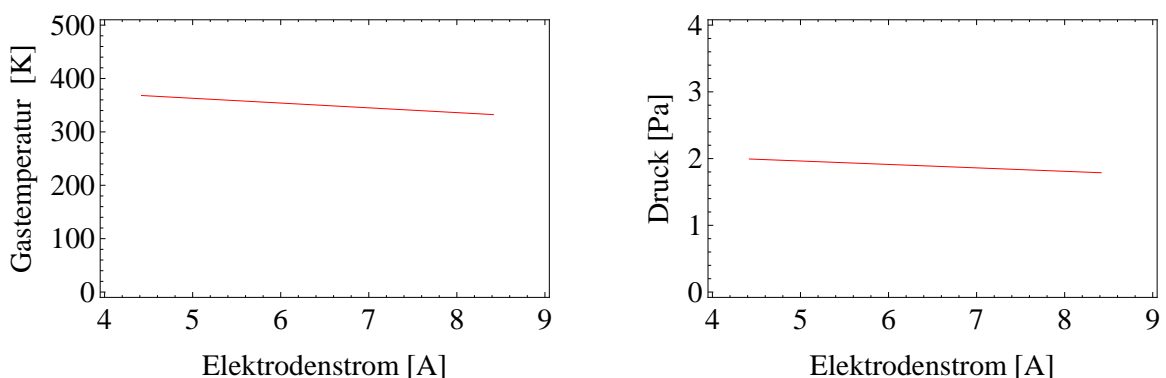


Abb. 6.11.: Veränderungen der Gastemperatur und des Prozessdrucks in Abhängigkeit des Elektrodenstroms.

6. Diskussion

miniert. Abbildung 5.7 zeigt im Vergleich die bestimmten Teilchendichten der drei Spezies bei der Beschichtung bzw. während des Schichtabtragprozesses. Im Fall von Wasserstoff liegt die bestimmte Dichte bei der Zerstäubung um mehr als eine, bei dem CH Molekül um fast zwei Größenordnungen unter der während des Beschichtungsprozesses errechneten. Hingegen sind beim Silizium die Dichten nicht nur in der gleichen Größenordnung, sondern annähernd identisch. Aus diesem Ergebnis kann jedoch nicht der prozentuale Silizium Anteil, der während des Beschichtungsprozesses durch Schichtabtrag entsteht, abgeleitet werden. Dies liegt darin begründet, da in den beiden Plasmen unterschiedliche Spezies für die Zerstäubung verantwortlich sind und noch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Plasma und Substrat existieren. Diese Versuche zeigen aber, dass die im Beschichtungsplasma detektierten H und CH Partikel primär aus TMS stammen und die Si Teilchen zum Großteil durch Schichtabtrag entstehen. Eine Totalfragmentierung des TMS Moleküls bis hin zu atomarem Silizium ist auf Grund der Vielzahl an benötigten inelastischen Wechselwirkungsprozessen somit sehr unwahrscheinlich. In Abbildung 6.12 ist zusätzlich zu den Absolutwerten der Teilchendichten das Verhältnis der H bzw. CH Dichte zur TMS Dichte dargestellt, unter Verwendung der TMS Dichte vor dem Zünden des Plasmas und unter Vernachlässigung der Sputterrate. Die Wahrscheinlichkeit für die Abspaltung eines CH Moleküls liegt dabei unter 1%, für atomaren Wasserstoff ist sie kleiner 3%. Aus dieser Abschätzung folgt, dass die Erhöhung des Elektrodenstroms die Fragmentierung von TMS hin zu kleineren Molekülen bzw. Atomen forciert. In Folge der geringen CH Dichte ist des Weiteren davon auszugehen, dass diese Partikel nicht entscheidend zum Schichtwachstum beitragen, was die Annahmen des Depositionsmodells

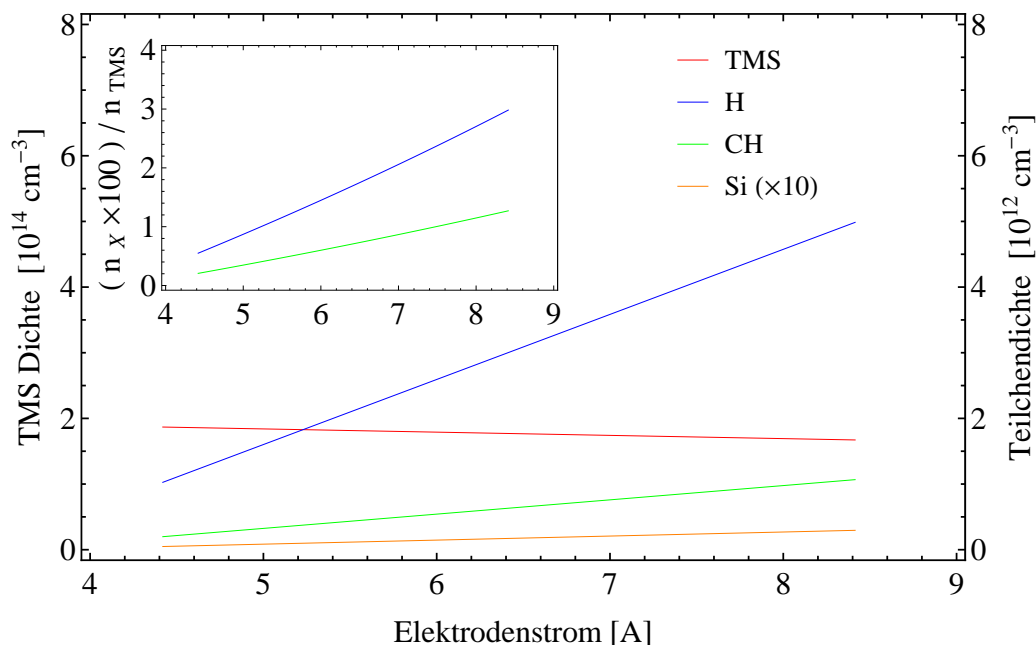


Abb. 6.12.: Einfluss des Elektrodenstroms auf die TMS Prekursor-dichte sowie auf die berechneten Teilchendichten von Wasserstoff, Silizium und CH. Unter Vernachlässigung des Zerstäubungsanteils ist das Verhältnis der H bzw. CH Teilchenanzahl zur Anzahl der TMS Moleküle abgeschätzt.

aus Abschnitt 2.6 bestätigen, wonach für das Schichtwachstum größere Kohlenstoff, Wasserstoff und Silizium enthaltende Moleküle bzw. Radikale verantwortlich sind. Allerdings ist wegen den vorliegenden Ergebnissen davon auszugehen, dass nicht nur die Bildungsrate der kleinen Partikel leicht ansteigt, sondern auch die Bildungsrate der komplexeren, für das Schichtwachstum relevanten größeren Partikel. Ein Nachweis dieser Theorie ist mit der verwendeten Messtechnik nicht möglich, da die Emissionsbanden dieser Partikel bzw. Radikalen im Ultraviolettbereich liegen, dessen Analyse mit dem verwendeten Spektrometer nicht möglich ist.

Zusammengefasst führt die Erhöhung des Elektrodenstroms zu einer gesteigerten Ionenenergie wie auch zu einem erhöhten Leistungsumsatz im Plasmakörper. Die ansteigende Elektronenenergie verstärkt die inelastischen Wechselwirkungen im Plasma, wodurch das Plasmaleuchten und die Elektronendichte ansteigt. Die erhöhte Anzahl der Elektronen verstärkt diese Wechselwirkungen zusätzlich. Außerdem werden die Prekursoren stärker fragmentiert, weshalb eine Zunahme der für das Schichtwachstum relevanten Radikale anzunehmen ist.

Der mittels der Hercules Sensoren detektierte Verschiebungsstrom steigt mit der Elektrodenstromstärke von $(1,41 \pm 0,07)$ mA auf $(2,40 \pm 0,12)$ mA annähernd linear an. Dessen Verlauf sowie der Verlauf der mittels der NEED Methode bestimmten Plasmaparameter

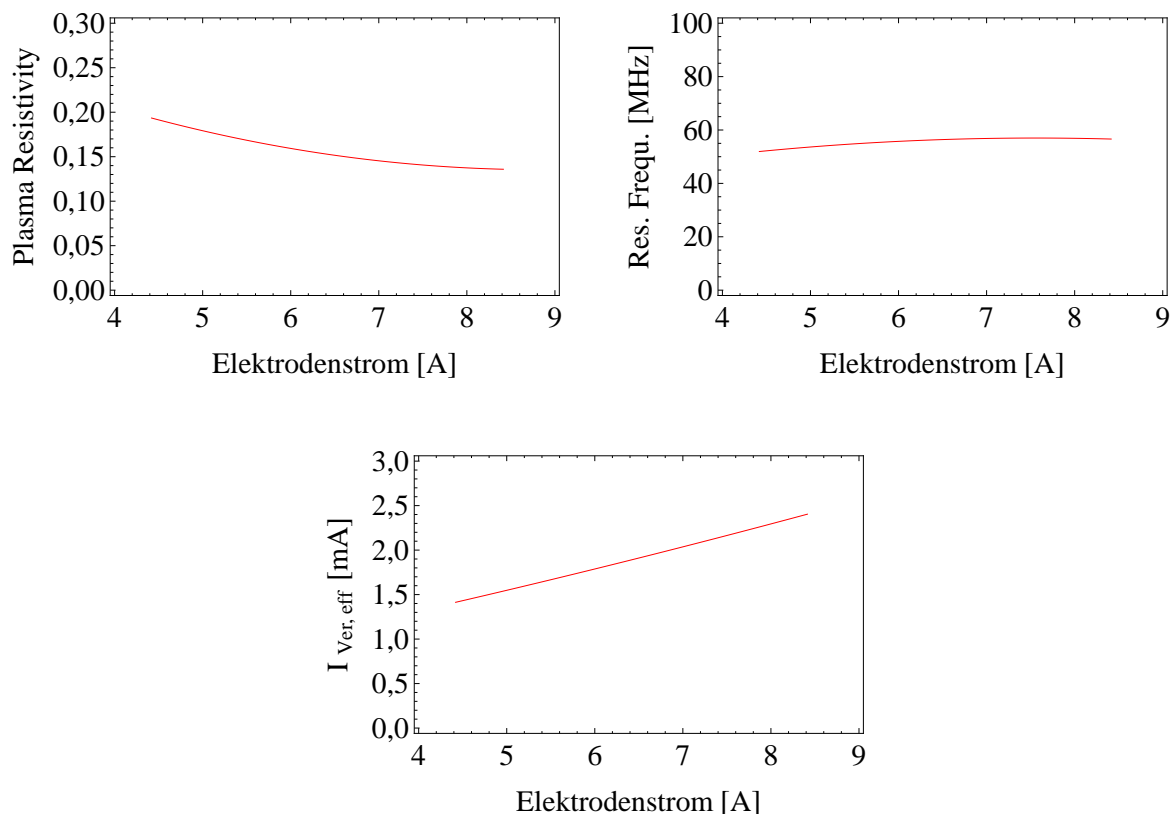


Abb. 6.13.: Veränderung der Verschiebungsstromstärke, der *plasma resistivity* und der Resonanzfrequenz unter Variation des Elektrodenstroms.

6. Diskussion

sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die *plasma resistivity* reagiert auf Grund der Abhängigkeit von der elastischen Kollisionsrate der Elektronen sehr sensitiv auf Veränderungen im Plasma und ist deshalb von besonderem Interesse für dessen Stabilität. Sie zeigt mit die stärkste Veränderung aller Parameter bei der Erhöhung des Elektrodenstroms; eine Abnahme um circa 30 % von $0,193 \pm 0,010$ auf $0,136 \pm 0,007$. Die Abnahme entspricht einer Zunahme der Leitfähigkeit des Plasmas. Grund hierfür kann die geringfügige Zunahme der Elektronendichte oder eine Abnahme der elastischen Kollisionsrate auf Grund von veränderten Teilchenenergien sein. Der zweite NEED Parameter, die Resonanzfrequenz, zeigt einen geringfügigen, im Bereich der Fehlergrenzen liegenden und somit zu vernachlässigenden Anstieg um circa 9%. Dieses Verhalten und der darauf basierende leicht geringere Leistungsumsatz im Plasmakörper stimmt nicht mit den Erkenntnissen der optische Emissionsspektroskopie überein. Details für diesen Widerspruch sind noch zu klären. Prinzipiell eignen sich die vom Hercules bestimmten Parameter sehr gut zur in-situ Analyse der Prozessstabilität.

6.4.1.2 Einfluss der Gasflussraten

Die Gesamtgasflussrate wie auch deren Zusammensetzung beeinflusst entscheidend das Plasma und somit die entstehenden Schichteigenschaften und dessen Wachstumsgeschwindigkeit. Dieser Abschnitt analysiert den Einfluss der Gesamtprekursorflussrate in Abhängigkeit des TMS Anteils bei einem festen Effektivwert des Elektrodenstroms von $(6,4 \pm 0,1)$ A.

Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf der gemessenen Spitzenspannung. Diese nimmt mit der Erhöhung der Gesamtgasflussrate um 15 % von (700 ± 35) V auf (600 ± 30) V ab, was eine geringere Ionenenergie zur Folge hat. Die Veränderung des TMS Anteils an der Prekursorzusammensetzung führt zu einer geringfügigen, aber nicht signifikanten Abnahme.

Wie schon bei der Elektrodenstromvariation hat die Veränderung der Gasflussraten keinen gravierenden Einfluss auf die sich einstellende Elektronentemperatur (siehe Abbildung

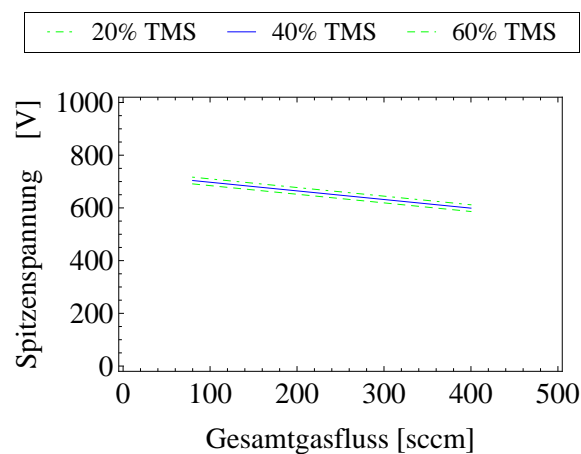


Abb. 6.14.: Einfluss der Gasflussraten auf die sich einstellende Spitzenspannung.

6.15 links). Die Veränderungen der Elektronentemperatur sind in diesen Fällen schwächer ausgeprägt, sie erfolgen knapp oberhalb der Fehlergrenzen. Eine Erhöhung der Gesamtgasflussrate führt zu einer Steigerung von circa 7 %, ein höherer TMS Anteil verringert sie um circa 9 %. Die Elektronendichte wird von der Gasflussrate sowie dessen Zusammensetzung beeinflusst (siehe Abbildung 6.15 rechts). Sie steigt mit zunehmender Gesamtgasflussrate an. Bei einer Gesamtgasflussrate von 80 sccm ist sie bei unterschiedlichen TMS Anteilen annähernd identisch und beträgt jeweils circa $0,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Mit steigendem Gesamtgasfluss verändert sich die Elektronendichte zusätzlich mit variierendem TMS Anteil. Eine Erhöhung des TMS Anteils von 20 % bis 60 % bei einer Gasflussrate von 240 sccm verdoppelt ungefähr die Anzahl der Elektronen im Plasma, bei 400 sccm ist dieser Effekt bereits 2,4-fach ausgeprägt.

Der Einfluss auf die Gastemperatur ist bei Veränderung der Prekursorflussraten noch schwächer ausgeprägt als bei Variation des Elektrodenstroms; eine Abnahme innerhalb der Fehlergrenzen um circa 2 % bzw. 6 %. Erwartungsgemäß steigt der Prozessdruck mit zunehmendem Gesamtgasfluss an. Ein gesteigerter TMS Anteil erhöht diesen nochmals geringfügig. Die abgeschätzte TMS Dichte steigt mit höherem Gesamtgasfluss und TMS Anteil an (siehe Anhang E.3).

Abbildung 6.16 zeigt den Einfluss der Gasflussraten auf die im Plasma detektierten Teilchendichten von Wasserstoff, des CH Moleküls und Silizium. Die Teilchendichten steigen mit zunehmendem Gesamtgasfluss wie auch mit höherem TMS Anteil an. Lediglich die Wasserstoffdichte weist bei Gesamtgasflüssen von weniger als 200 sccm ein abweichendes Verhalten auf. Die Dichte ist bei niedrigerem TMS Anteil höher. Auf Basis der Ergebnisse der Plasma-Schicht-Wechselwirkung wird das Verhältnis der Teilchendichten von H bzw. CH zur TMS Dichte abgeschätzt, unter Vernachlässigung der Sputterwirkung (siehe Abbildung 6.16 rechts). Mit steigender Gesamtgasflussrate wie auch mit erhöhtem TMS Anteil nimmt dieses ab. Dies liegt daran, dass bei geringeren Gesamtgasflüssen pro TMS Molekül mehr Energie zu dessen Fragmentierung zur Verfügung steht. Besonders stark wirkt sich dieser Effekt auf Wasserstoff aus, da dessen Abspaltung der energieärmste Fragmentie-

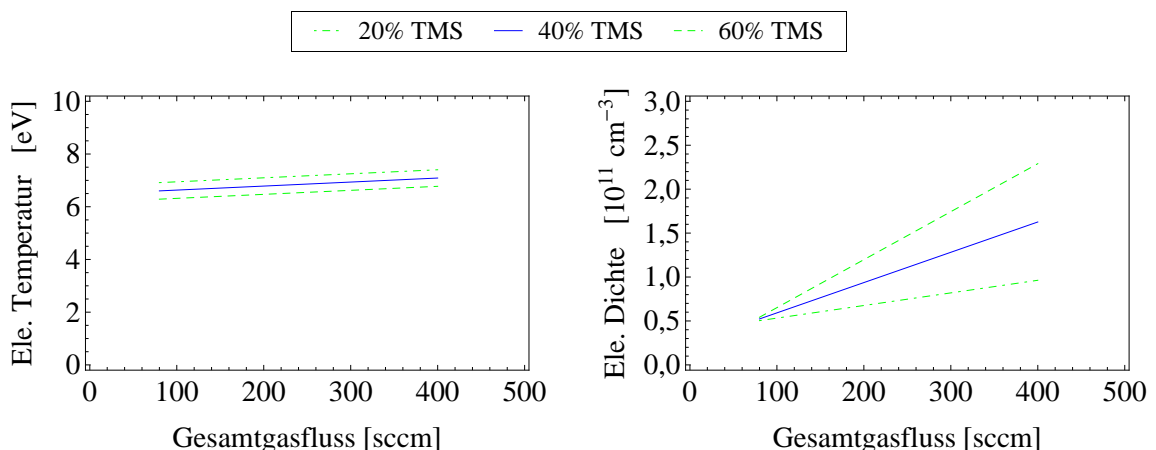


Abb. 6.15.: Zusammenhang zwischen den Gasflussraten und der Elektronentemperatur bzw. der Elektronendichte.

6. Diskussion

rungsprozess ist. Dies erklärt auch das Verhalten der detektierten Wasserstoffdichte bei niedrigen Gesamtgasflüssen.

Einige der Erkenntnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt sind auf diesen Fall übertragbar. Die Konzentrationen der einzelnen Partikel steigen bei größeren TMS Flussraten an, jedoch nimmt prozentual die Erzeugung kleiner Partikel ab. Dies bestätigt erneut

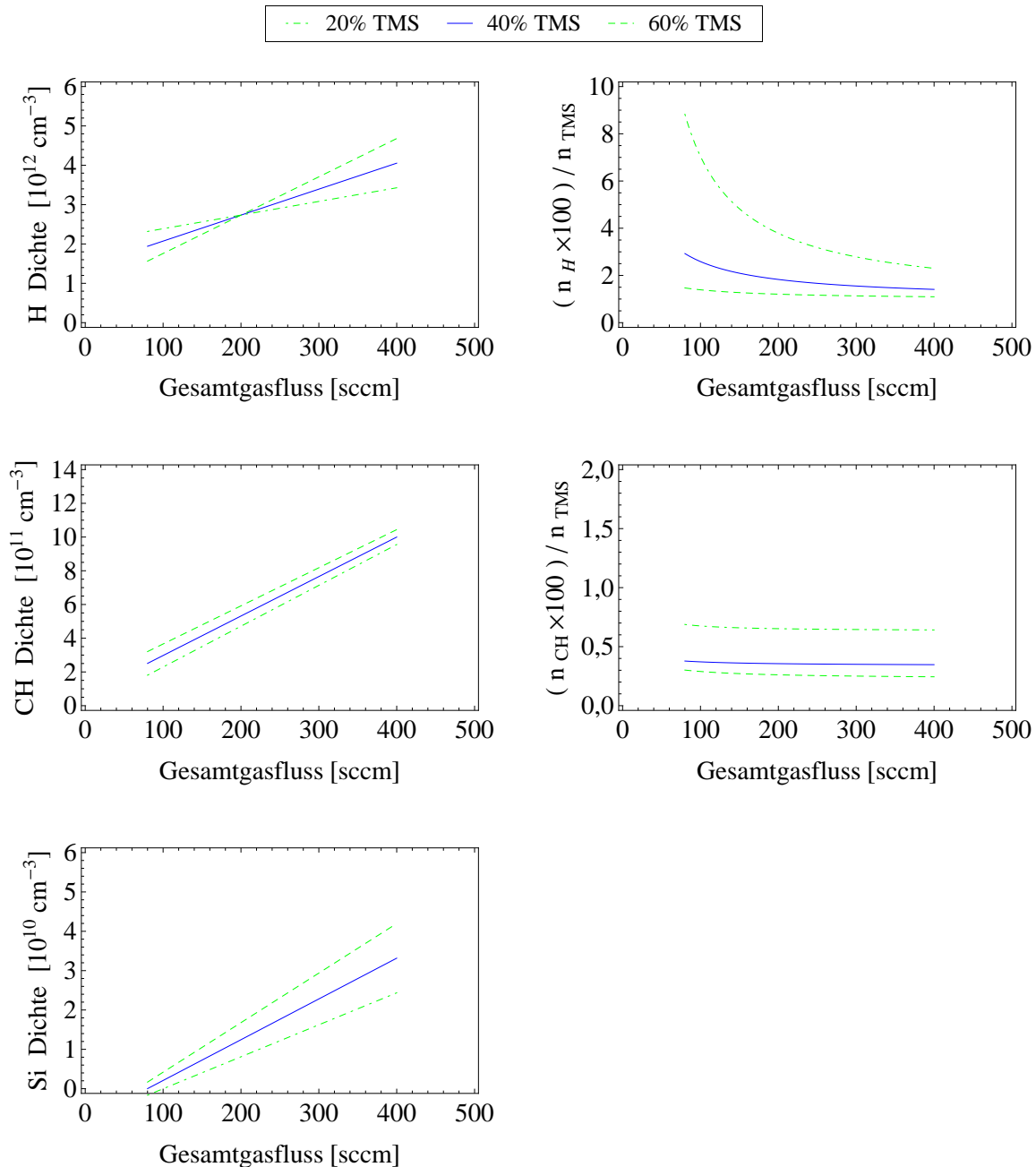


Abb. 6.16.: Die linke Spalte zeigt das Verhalten der in der Entladung vorherrschenden Dichte von Wasserstoff, Silizium und CH. In der rechten Spalte ist das Verhältnis der H bzw. CH Dichte zur TMS Dichte angegeben, unter der Annahme, dass alle Teilchen durch Fragmentierung erzeugt werden.

die im Depositionsmodell beschriebene Tatsache, dass das Schichtwachstum auf größere Moleküle zurückzuführen ist.

Darauf aufbauend ist davon auszugehen, dass durch eine beliebig generierte, erhöhte Partikelkonzentration im Plasma die Kollisionsrate zwischen Elektronen und den anderen im Plasma befindlichen Teilchen und somit die Wahrscheinlichkeit für deren inelastische Wechselwirkungen zunimmt. Dies erklärt den Anstieg der Elektronendichte, welcher dieses Verhalten abermals verstärkt. Diese Annahmen bestätigen auch die mit steigender Gesamtgasflussrate wie auch mit erhöhtem TMS Anteil zunehmende Partikeldichten sowie das verstärkte Plasmaleuchten. Da die Elektronentemperatur annähernd unbeeinflusst bleibt, ist davon auszugehen, dass durch die größere Gesamtpartikeldichte auch die Energieaufnahme und somit der Leistungsübertrag in den Plasmakörper zunimmt; trotz konstantem Elektrodenstrom bzw. nahezu gleichbleibender Leistungsbereitstellung.

Der Verschiebungsstrom bleibt unter Variation der Gasflussraten annähernd unverändert. Dessen Verlauf ist in Anhang E.3 in Abbildung E.3 dargestellt. Die *plasma resistivity* nimmt mit einer erhöhten Gesamtgasflussrate zu. Diese Zunahme ist mit höherer TMS Konzentration stärker ausgeprägt. Bei einem TMS Anteil von 40 % und einer Erhöhung der Gesamtgasflussrate von 80 sccm auf 400 sccm steigt die *plasma resistivity* von $0,133 \pm 0,007$ auf $0,178 \pm 0,009$, bei einer Steigerung des TMS Anteils von 20 % auf 60 % und einer konstanten Gasflussrate von 240 sccm von $0,128 \pm 0,006$ auf $0,164 \pm 0,008$ (siehe Abbildung 6.17 links). Das Verhalten der Resonanzfrequenz ist ebenfalls in Abbildung 6.17 abgebildet. Sie nimmt mit steigender Gesamtgasflussrate zuerst ab, je nach TMS Anteil steigt sie ab einem Gesamtfluss von 250 sccm bis 360 sccm wieder an. Ebenfalls verändert sich das Verhalten der Resonanzfrequenz bei Variation des TMS Anteils je nach Gesamtgasflussrate. Bei kleineren Gesamtgasflussraten nimmt sie mit steigendem TMS Anteil ab, bei Gasflussraten ab circa 380 sccm nimmt sie zu.

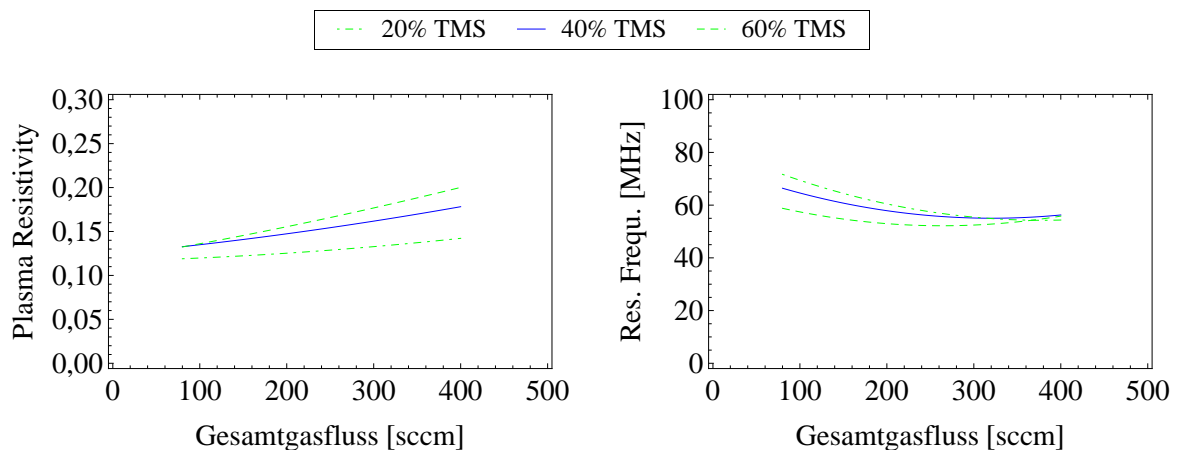


Abb. 6.17.: Einfluss der Prekursorflussraten auf die *plasma resistivity* und die Resonanzfrequenz.

Ebenso wie im vorangegangenen Abschnitt ist eine belastbare Aussage bezüglich des Verhaltens des Plasmas basierend auf den mittels der NEED Technik bestimmten Parameterschwierig bzw. widersprüchlich. Mit steigender Gesamtgasflussrate wie auch mit höherem

TMS Anteil nimmt die Elektronendichte stark zu, woraus eine Absenkung der *plasma resistivity* resultieren würde. Jedoch ist eine erhebliche Zunahme der Kollisionsrate auf Grund der steigenden Partikelanzahl im Plasma zu erwarten. Dieser Tatsache trägt der Anstieg der *plasma resistivity* Folge. Basierend auf den Ergebnissen der optischen Emissionsspektroskopie nimmt der Leistungsumsatz im Plasmakörper mit steigender Gesamtgasflussrate sowie mit höherer TMS Konzentration zu. Mit dieser Aussage stimmt das Verhalten der Resonanzfrequenz je nach TMS Anteil und Gesamtgasflussrate nur bedingt überein. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 6.4.3.1 nochmals eingegangen.

6.4.2 Schichteigenschaften

Neben den Auswirkungen der Prozesssteuerungsgrößen auf das Plasma ist die Veränderung der entstehenden Schichteigenschaften sowie deren Gründe von entscheidendem Interesse. Abbildung 6.18 zeigt die Wachstumsgeschwindigkeiten der Schichten in Abhängigkeit der eingestellten Prozesssteuerungsparameter, ausgehend von der Variation der Elektrodenstromstärke. Mit steigendem Elektrodenstrom steigt die Wachstumsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich an. Hierfür sind aller Voraussicht nach zwei Gründe verantwortlich. Zum einen die erhöhte Wasserstoffteilchendichte und die zunehmende Ionendichte. Beide Teilchenarten verstärken die Erzeugungsrate freier Bindungen an der Schichtoberfläche, was letztendlich die Absorptionswahrscheinlichkeit von Radikalen erhöht. Zum anderen fördert die verstärkte Fragmentierung der TMS Moleküle die Generierung von den für das Schichtwachstum verantwortlichen größeren Molekülen. Beide Gründe sind ebenso für den Anstieg der Wachstumsrate mit steigender Gasflussrate bzw. mit höherem TMS Anteil übertragbar. Im jeweiligen Variationsbereich ist die Zunahme der Elektronen- bzw. Ionendichte stärker ausgeprägt als bei der Variation des Elektrodenstroms. Hauptgrund für den Anstieg der Wachstumsrate ist in den beiden zuletzt genannten Fällen jedoch die stark erhöhte Dichte an Kohlenstoff bzw. Silizium enthaltenden und somit schichtbildungsrelevanten Partikeln, auf Grund der erhöhten Bereitstellung des Prekursors.

Die Eigenschaften der Schichten sind abhängig von deren Struktur sowie deren chemischen Zusammensetzung. Somit sind die Ionen, speziell deren Energie und Dichte im Dunkelraum, wie auch die Zusammensetzung der Depositionspartikel von entscheidender Bedeutung. Das Verhalten der Schichthärte und des E-Moduls sind in Abbildung 6.19 dargestellt. Deren Eigenschaften sind voneinander abhängig. Mit steigendem Elektrodenstrom steigen die Werte beider Schichtcharakteristika zunächst an. Hauptverantwortlich für diesen Anstieg ist die höhere Ionenenergie, was eine verstärkte Verdichtung durch Ionenimplantation zur Folge hat. Je nach eingesetzter Gaszusammensetzung weisen beide Verläufe im Variationsbereich ein Maximum auf bzw. ein solches ist bei weiterer Erhöhung des Elektrodenstroms zu erwarten. Der E-Modul der Schicht nimmt mit zunehmender Gesamtgasflussrate und mit größeren TMS Anteilen ab. Diese Abnahme ist bei geringeren Elektrodenströmen stärker ausgeprägt. Der Einfluss der Gasflussraten auf die entstehende Schichthärte ist relativ gering. Je nach Elektrodenstrom resultiert aus der Änderung der Gesamtgasflussrate bzw. deren Zusammensetzung eine geringfügige Zu- oder Abnahme.

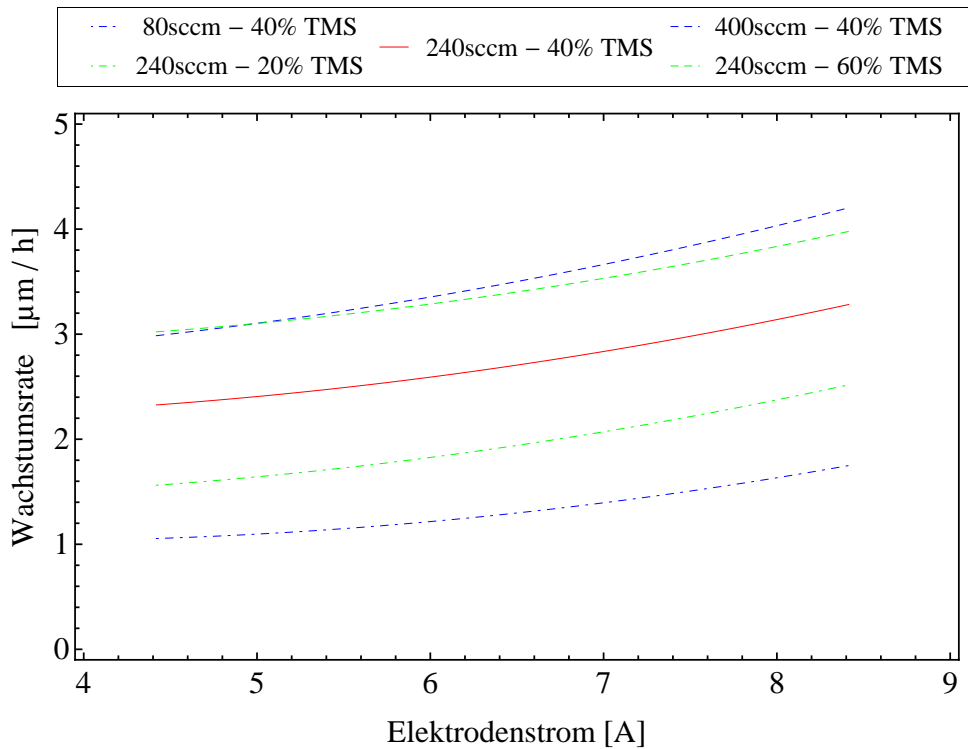


Abb. 6.18.: Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der drei Prozesssteuerungsparameter.

Dieser Effekt ist, genauso wie die Verschiebung des Maximalwertes der Härte und des E-Moduls je nach Gasflussraten, auf die Art der im Plasma entstehenden TMS Fragmente zurückzuführen, die letztendlich die chemische Zusammensetzung sowie die Struktur der Schicht beeinflussen.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass durch die Analyse der Auswirkungen der Prozessstellgrößen auf die Plasmaparameter und auf die Schichteigenschaften bereits eine phänomenologische Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Plasma und Schicht möglich ist.

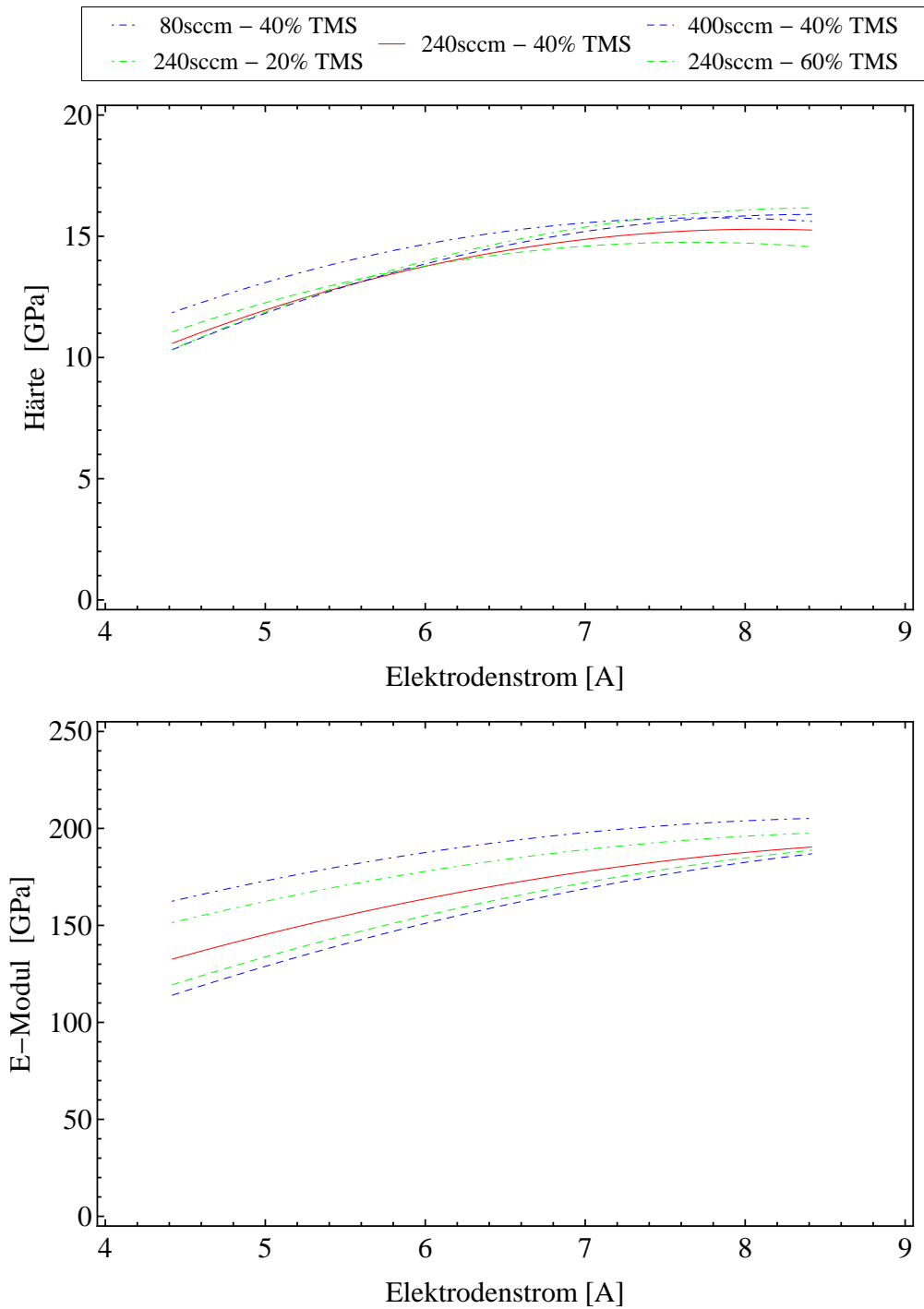


Abb. 6.19.: Verlauf der Härte und des E-Moduls bei Veränderung des Elektrodenstroms und Variation der Gesamtflussrate wie auch dessen TMS Anteils.

6.4.3 Identifikationen von Abhängigkeiten

Basierend auf der Analyse des Plasmas ist die Identifikation von Abhängigkeiten zwischen den detektierten Parametern mit den Schichteigenschaften wie auch der Plasmaparameter untereinander möglich. Solche Korrelationen sind von Interesse, um das Verständnis für die Wechselwirkungen des Plasmas mit der entstehenden Schicht zu verbessern sowie die für eine bestimmte Schichteigenschaft verantwortlichen Parameter zu identifizieren. Durch dieses Kenntnis können des Weiteren Prozessfehler frühzeitig entdeckt und eine gezielte Einstellung bzw. Optimierung der Schichteigenschaften realisiert werden. Außerdem ist eine auf Plasmaparametern basierende Anlagenskalierung, die vereinfachte Übertragung der Schichteigenschaften auf andere Bauteile oder die Nachregelung der Plasmakontrollparameter bei deren Abweichung vom Sollwert denkbar.

Die Untersuchung der Abhängigkeiten erfolgt durch gegenseitiges Auftragen der Parameter, unter Variation der Prozesssteuerungsparameter. Die Basis hierzu bilden die bestimmten Funktionen der Regressionsanalyse. Die eingesetzten Kombinationen der Prozesssteuerungsparameter entsprechen dabei denen der statistischen Versuchsplanung aus Abschnitt 5.6.2 und werden um die Extremwerte des untersuchten Parameterraums erweitert (siehe Abbildung 6.20).

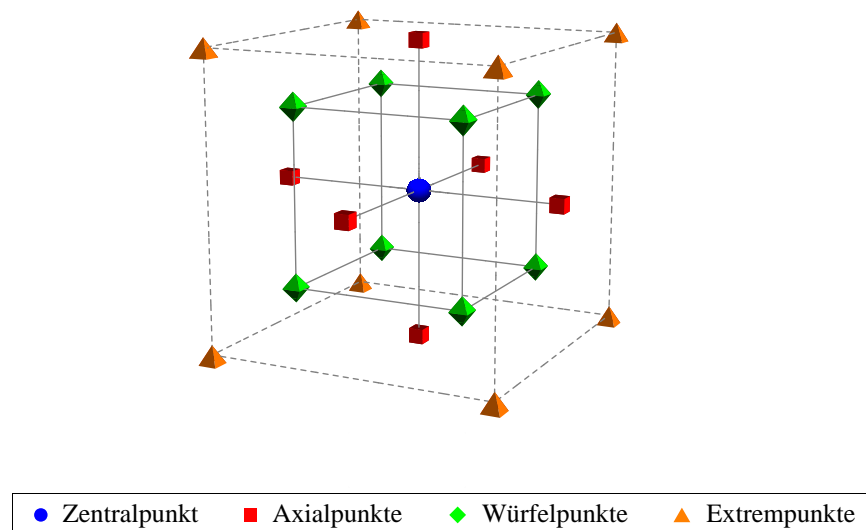


Abb. 6.20.: Darstellung der verwendeten Kombinationen der Prozesssteuerungsparameterwerte für die Analyse der Korrelationen der Plasmaparameter. Zur Auswertung werden exakt die bei der statistischen Versuchsplanung eingesetzten Werte der Steuerungsparameter verwendet (vergleiche Abbildung 5.8 und Tabelle 5.2). Ergänzt werden diese durch die Extremwerte des Parameterraums, welche dem Schema $\pm\alpha \pm \alpha \pm \alpha$ entsprechen. Die in dieser Graphik gezeigten Symbole entsprechen von Form und Farbe den in den folgenden Korrelationsgraphiken.

6.4.3.1 Korrelationen zwischen dem Plasma und der Schicht

Wie Abbildung 6.21 zeigt, existiert eine annähernde Entkopplung der Schichtwachstumsgeschwindigkeit von den untersuchten Schichteigenschaften. Das heißt, innerhalb des in der Abbildung markierten Bereichs können Schichten mit gleichen Eigenschaften bei unterschiedlichen Wachstumsraten realisiert werden.

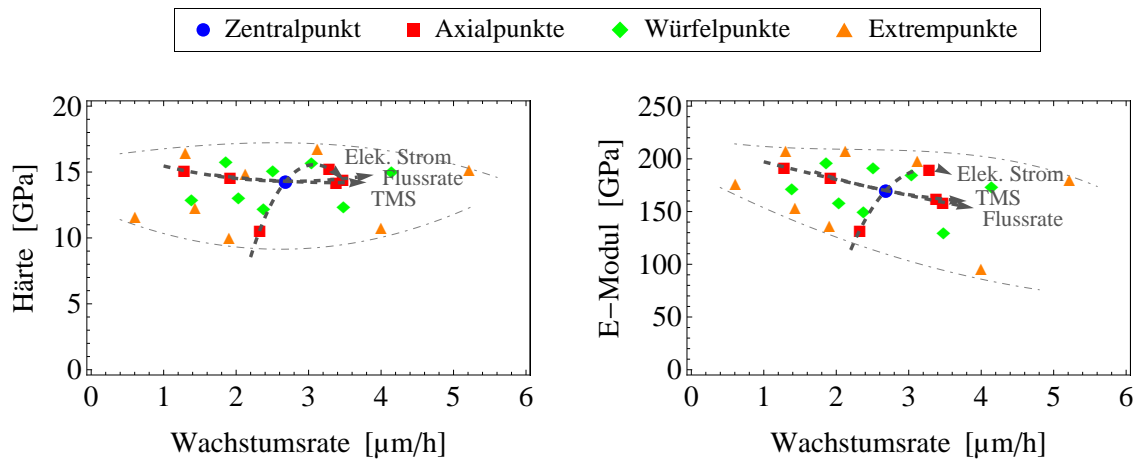


Abb. 6.21.: Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und den Schichteigenschaften⁵. Die Herstellung gleicher Schichteigenschaften ist bei unterschiedlichen Depositionsraten innerhalb des markierten Bereichs möglich.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigt sich, dass die Spitzenspannung entscheidenden Einfluss auf die entstehenden Schichteigenschaften hat. Die Härte wie auch der E-Modul nehmen mit steigendem Spannungswert zu (siehe Abbildung 6.22). Dies ist mit der erhöhten Ionenenergie und dem daraus veränderten Verdichtungsprozess erklärbar. Hingegen wirkt sich der Spannungsanstieg im geringeren Maße auf die Wachstumsrate aus, wodurch annähernd gleiche Abscheidegeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Spannungsgrößen realisiert werden können.

Die Wachstumsrate ist primär über den TMS Gasfluss veränderbar, wobei ersichtlich wird, dass im untersuchten Parameterraum der Edelgasanteil (Variation von 40 % bis 80 %) nicht von entscheidender Bedeutung ist, sondern lediglich die zur Verfügung gestellte TMS Dichte (Abbildung 6.23). Abbildung 6.23 visualisiert des Weiteren den Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der Abscheidegeschwindigkeit. Die Wachstumsrate erhöht sich mit steigender Elektronendichte. Dabei ist die Elektronendichte jedoch nicht die für das Schichtwachstum entscheidende Größe; dies sind, wie beschrieben, größere TMS Fragmente. Die Elektronendichte nimmt mit der TMS Flussrate und somit mit der Anzahl der zum Schichtwachstum zur Verfügung stehenden Partikel zu, weswegen sie im vorliegenden System ein Maß für die Wachstumsrate darstellt.

⁵Die in dieser und den folgenden Abbildungen gezeigten Symbole entsprechen denen aus Abbildung 6.20. Die Pfeile visualisieren, wie sich das Verhältnis der beiden Parameter unter Variation der Prozesssteuerungsgrößen verhält. Ihre Länge ist ein Indikator für die Stärke des Einflusses unter Variation vom negativen zum positiven Axialpunkt.

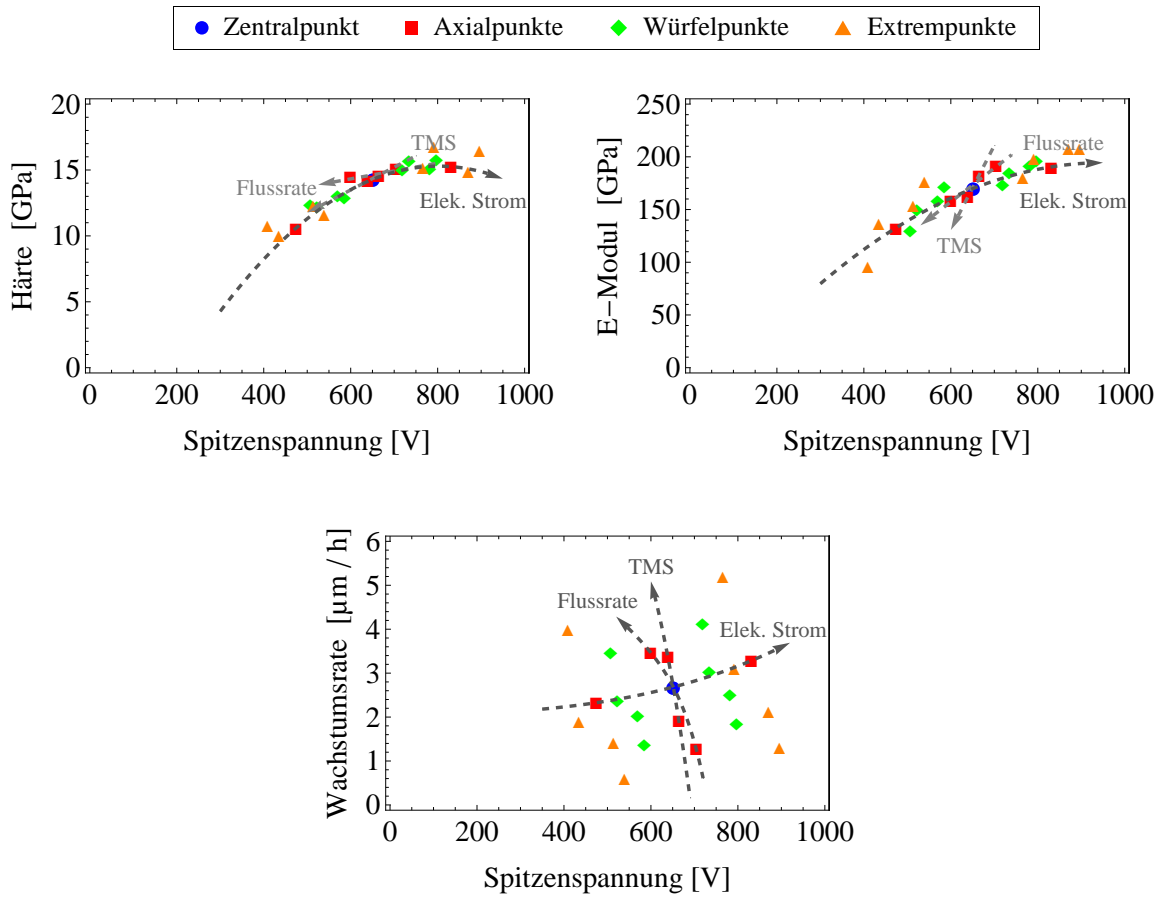


Abb. 6.22.: Abhängigkeiten der Spitzenspannung mit den entstehenden Schichteigenschaften sowie der Wachstumsgeschwindigkeit.

Die anderen Parameter zeigen teils komplexe, schwer definierbare Zusammenhänge, teils Abhängigkeiten, deren Verhalten je nach veränderter Prozesssteuerungsgröße beschrieben

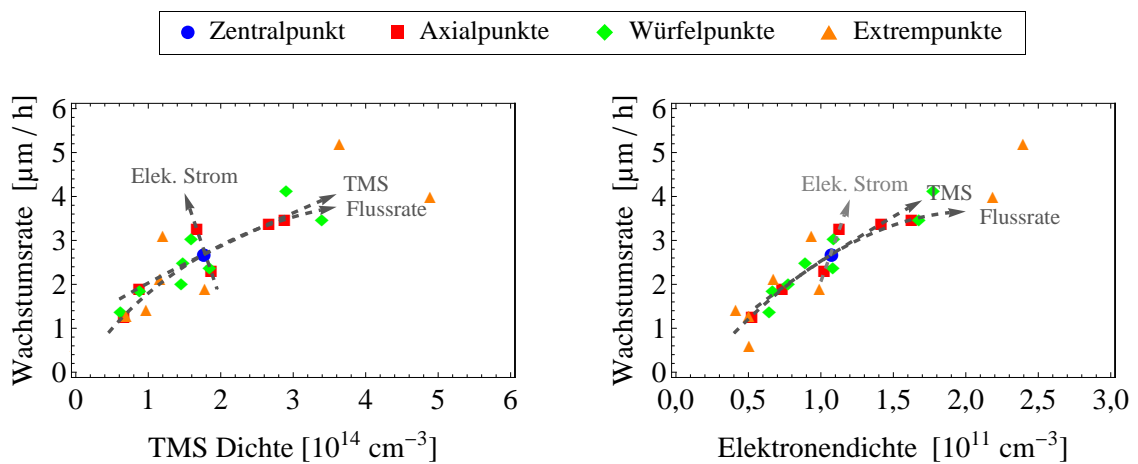


Abb. 6.23.: Abhängigkeit der Schichtwachstumsgeschwindigkeit von der Elektronendichte sowie der abgeschätzten TMS Dichte unter Verwendung festgelegter Prozessstellgrößen.

6. Diskussion

werden kann. Solche Parameter weisen zwar keine eindeutigen Beziehungen auf, jedoch sind sie auf Grund ihrer Sensitivität trotzdem sehr gut zur Kontrolle des Prozesses geeignet (siehe Abschnitt 6.4.5). Diese Parameter verändern sich stark bei der Variation der Prozesssteuerungsparameter oder bei Störungen. Exemplarisch wird dieses Verhalten an Hand der Elektronentemperatur gezeigt, deren Abhängigkeit mit der Wachstumsrate in Abbildung 6.24 dargestellt ist. Des Weiteren werden in dieser Arbeit Parameter detektiert, deren Veränderungen im untersuchten Variationsbereich schwach ausgeprägt sind, weshalb keine aussagekräftigen Korrelationen getroffen werden können, wie zum Beispiel bei der Gastemperatur.

Durch das entwickelte Überwachungssystem bzw. die Auswerteverfahren ist es möglich, die Abhängigkeiten zwischen allen Parametern zu untersuchen. Die Auswertungen bzw. die gezeigten Korrelationsplots veranschaulichen die Komplexität der Wechselwirkungen im Plasma sowie zwischen Plasma und der entstehenden Schicht. Eindeutig definierte Zusammenhänge liegen aus diesem Grund im untersuchten System fast nicht vor. Für andere Systeme (veränderte Prekursoren, Anlagengeometrie oder Substrate) wird dies aber nicht ausgeschlossen. Für den vorliegenden Fall wird des Weiteren festgehalten, dass die verwendete Messtechnik die für die Wachstumsrate entscheidenden Partikel nicht detektiert, jedoch mit der Elektrodenspannung und der Elektronendichte zwei Parameter identifiziert wurden, die deren Verhalten wiedergeben. Außerdem liefern die gemessenen Parameter Auskünfte über die Wiederholbarkeit sowie die Stabilität des Prozesses und treffen Aussagen auf die Zusammenhänge zwischen Plasmabedingungen und entstehender Schicht. Eine Vertiefung der bisher generierten Erkenntnisse ist möglich. Einerseits durch Verifizierungsmessungen bzgl. der Plasmazusammensetzung mit Massenspektroskopie und andererseits durch eine fundierte Charakterisierung der Schichtstruktur.

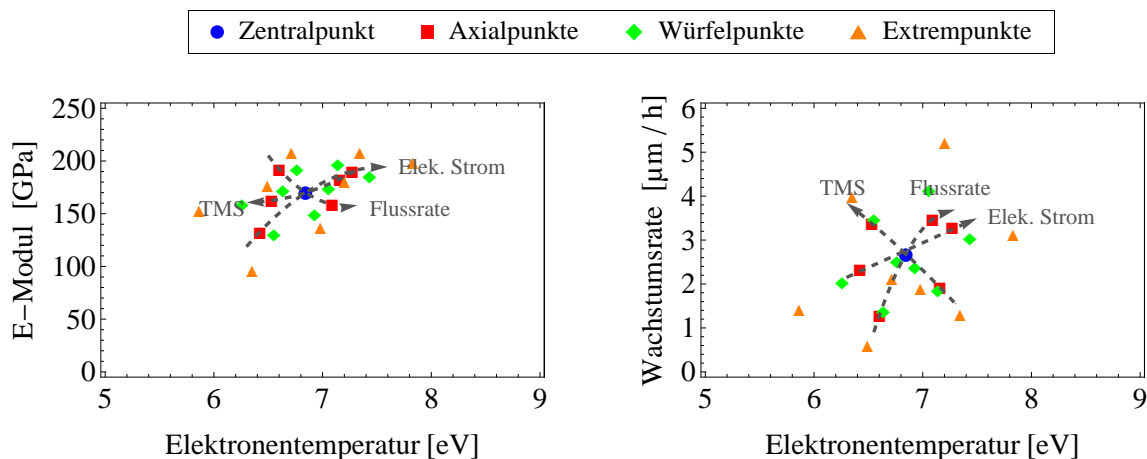


Abb. 6.24.: Abhängigkeit der Elektronentemperatur von der Wachstumsrate sowie des E-Moduls. Je nach verwendetem Prozessparametersatz ist der Wert der Elektronentemperatur klar definiert, wodurch sich die Elektronentemperatur ebenfalls gut zur Überwachung der Prozessstabilität eignet.

6.4.3.2 Abhängigkeiten im Plasma

Die Abhängigkeiten der Plasmaparameter untereinander sind unter anderem für die Anlagenskalierung, die Übertragung der Schichteigenschaften auf andere Bauteile oder für die Nachregelung der Plasmakontrollparameter von generellem Interesse. Da dies jedoch nicht Fokus dieser Arbeit ist, wird auf diese Abhängigkeiten lediglich rudimentär eingegangen. Im analysierten System werden keine eindeutigen Zusammenhänge identifiziert. Die Abhängigkeiten sind je nach Parametersatz unterschiedlich komplex ausgebildet, was die Umsetzung der eingangs beschriebenen Ziele beliebig verkompliziert. Abbildung 6.25 zeigt zwei Beispiele: Die Veränderung des Verhältnisses von Elektronentemperatur zur Elektronendichte ist je nach variiertem Steuerungsparameter, sehr gut beschreibbar. Das Verhältnis von Resonanzfrequenz zur Elektronendichte hingegen nicht.

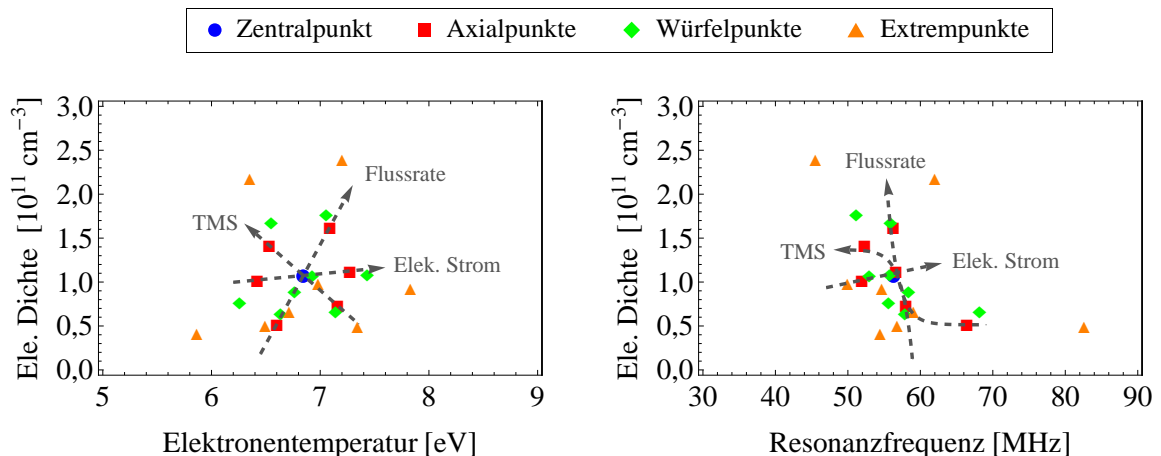


Abb. 6.25.: Abhängigkeit der Elektronentemperatur und der Resonanzfrequenz von der Elektronendichte. Das Verhältnis der beiden Elektronencharakteristika ändert sich unter Variation der externen Stellgrößen annähernd linear. Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz zu der Elektronendichte ist hingegen komplexer.

6.4.4 Datenbank zur Schichtentwicklung

Basierend auf den ermittelten Abhängigkeiten erfolgt das Aufsetzen einer Datenbank zur vereinfachten Entwicklung von Schichteigenschaften für das untersuchte System, die Benutzeroberfläche ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Diese prognostiziert vor dem Prozess den Einfluss der Werte der Prozesssteuerungsparameter auf die Schichteigenschaften. Dies ermöglicht die Identifikation von spezifischen Schichteigenschaftskombinationen, für die sonst aufwendige empirische Versuche notwendig sind. Durch Extrapolation wird auch über den untersuchten Bereich hinaus deren Verhalten angegeben. Jedoch sind die dabei ermittelten Werte je ungenauer, desto weiter man sich vom analysierten Parameterbereich entfernt. Zusätzlich legt diese Datenbank die benötigten Werte der Prozesssteuerungsparameter sowie die Sollwerte der Plasmaparameter und somit die Verifikationsgrößen für die Prozesskontrolle fest (rechte Spalte). Mittels des Schalters *Export* wird eine Datei mit

6. Diskussion

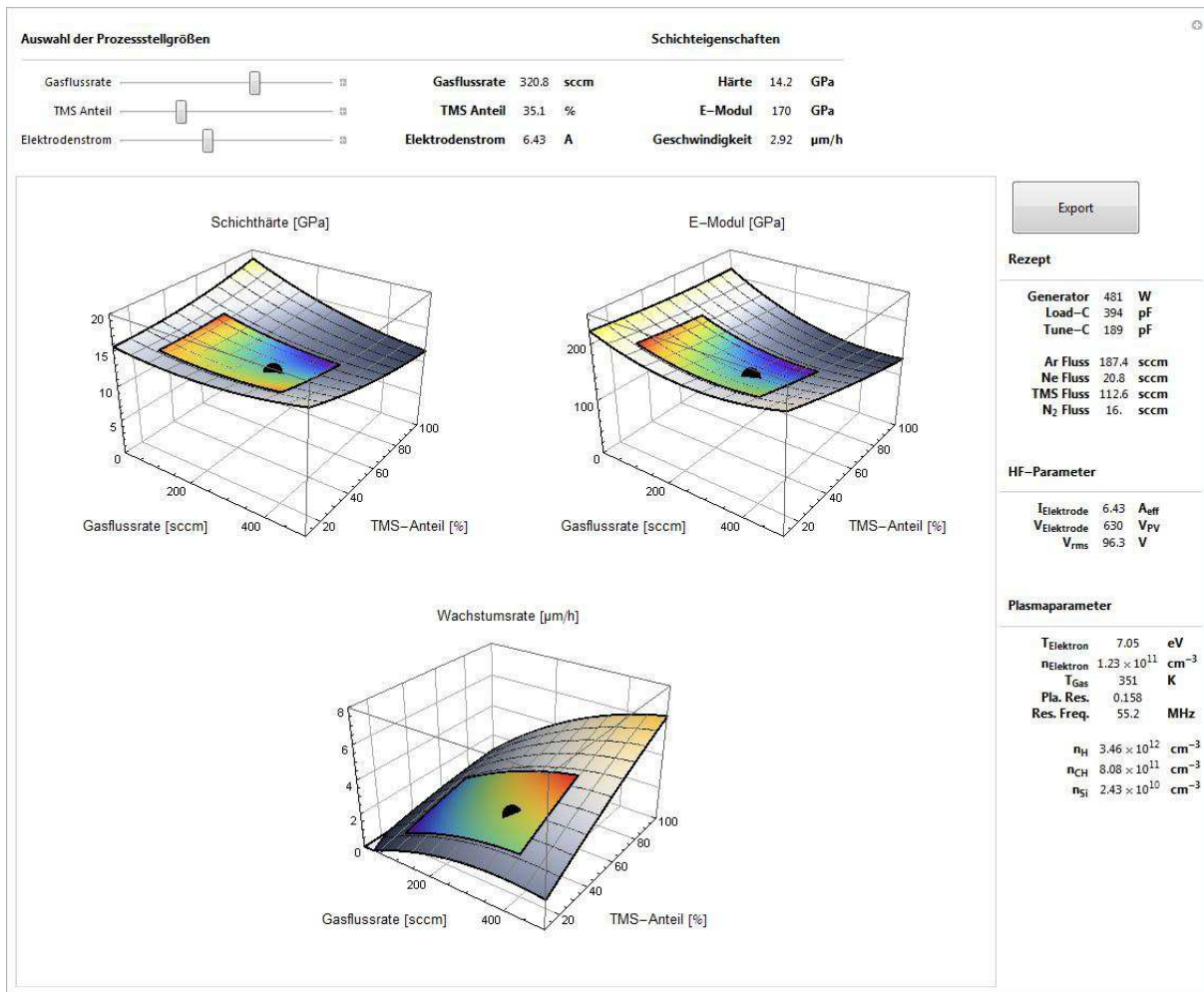


Abb. 6.26.: Benutzeroberfläche der Datenbank. Die Regler ermöglichen die Visualisierung der Auswirkung auf die Schichteigenschaften, auf das Plasma sowie auf die elektrischen Messwerte unter variierenden Prozesssteuerungsgrößen. Der Schalter *Export* generiert eine Datei deren Daten der in-situ Berechnung der auf der Plasmaemission basierenden Parameter dient.

den eingestellten Parametern generiert. Diese Datei wird unter anderem für die Berechnung der auf der optischen Emissionsspektroskopie basierenden Parameter benötigt.

Die Datenbank ist derzeit auf die untersuchte Prekursorzusammensetzung sowie den verwendeten Kammeraufbau limitiert. Geplant ist eine Erweiterung um weitere Variationsmöglichkeiten. Dies beinhaltet andere Prekursoren sowie variable Elektrodendurchmesser bzw. komplexere Bauteile. Gleichzeitig sollen weitere Versuchsergebnisse implementierbar sein. Diese zusätzlichen Arbeiten realisieren letztendlich den Vergleich unterschiedlicher Schichtsysteme.

6.4.5 Betrieb des Prozessmonitors

Obwohl nur wenige der im Rahmen dieser Arbeit detektierten Parameter eindeutige Abhängigkeiten zu den Schichteigenschaften bzw. zur Wachstumsrate aufweisen, sind auch weitere Parameter zur Prozesskontrolle sehr gut einsetzbar. Neben der Spitzenspannung und der Elektronendichte eignen sich unter anderem die Elektronentemperatur und die mittels des NEED Verfahrens bestimmten Parameter für die Prozessüberwachung. Dies beruht darauf, dass je nach verwendeter Kombination der Prozesssteuerungsparameter der Sollwert der Plasmaparameter zur Realisierung einer Wachstumsrate bzw. einer Schichteigenschaft definiert ist und sich bei Abweichungen die anvisierte Wachstumsrate bzw. die Schichteigenschaft verändert. Abbildung 6.24 zeigt dies exemplarisch für die Elektronentemperatur.

Basierend auf diesen Erkenntnissen eignen sich die Parameter nicht nur um Abhängigkeiten zu untersuchen, sondern auch zur zeitlichen Analyse des Prozesses und um Schwankungen oder Störungen zu erfassen. Die Prozessstabilität mittels des Anpassverfahrens des Elektrodenstroms (Abbildung 6.27) wie auch die Auswirkungen von externen Einflüssen (Abbildung 6.28) wird im Folgenden demonstriert. Dies erfolgt unter den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Prozessbedingungen. Vor der Beschichtung (Funktionsschicht) wird das Substrat mit einem reinen Edelgasplasma aus Argon und Neon gereinigt (Sputtern), die Flussrate der Edelgase entspricht dabei die der Gesamtflussrate während des Beschichtungsprozesses. Anschließend erfolgt die Anpassung aller Gasflussraten an die der Beschichtung (Gaswechsel). Die Simulation von Störeinflüssen wird durch Variation des Elektrodenstroms und der TMS Flussrate um $\pm 5\%$ bzw. $\pm 10\%$ umgesetzt. Auf diese Veränderungen reagieren die verschiedenen Diagnostikmethoden unterschiedlich schnell und stark, jedoch zuverlässig. Die Stärke der Veränderung hängt vom analysierten Parameter und von der Störgröße ab, was wiederholt verdeutlicht, dass für eine belastbare Prozessüberwachung mehrere Parameter notwendig sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen hängt von dem Messverfahren ab. Im gezeigten Fall arbeitet das Hercules mit einer Berechnungsrate von 1 Hz. Wegen der erforderlichen Belichtungszeiten ist diese bei der optischen Emissionsspektroskopie höher, weswegen nicht nur eine sorgfältige Auswahl der überwachten Parameter, sondern auch der zur Berechnung verwendeten Spektrallinien unverzichtbar ist. Deswegen erfolgt die Berechnung der Elektronentemperatur mittels der Neon 585,249 nm und den Argon 750,387 nm bzw. 751,465 nm Spektrallinien. Deren Belichtungszeiten betragen jeweils 1 s, wodurch die Berechnungsrate bei unter 1 min liegt. Zur Bestimmung der Elektronendichte werden die Argon 357,230 nm und 425,936 nm Spektrallinien mit einer Belichtungszeit von je 10 s verwendet, woraus eine Abtastrate von knapp unter 3 min resultiert. Im gezeigten Beispiel wird abwechselnd die Elektronentemperatur alleine und danach in Kombination mit der Elektronendichte bestimmt. Die Ermittlung der Teilchendichten wie auch der Gastemperatur erfordert höhere Belichtungszeiten von je 30 s pro Einzelmessung. Die Bestimmung eines einzigen Werts benötigt somit circa 3 min, weswegen diese Parameter bei einer zeitlichen Analyse nur mit Bedacht verwendet werden sollten, um die Abtastrate der anderen Parameter nicht unnötig zu verschlechtern.

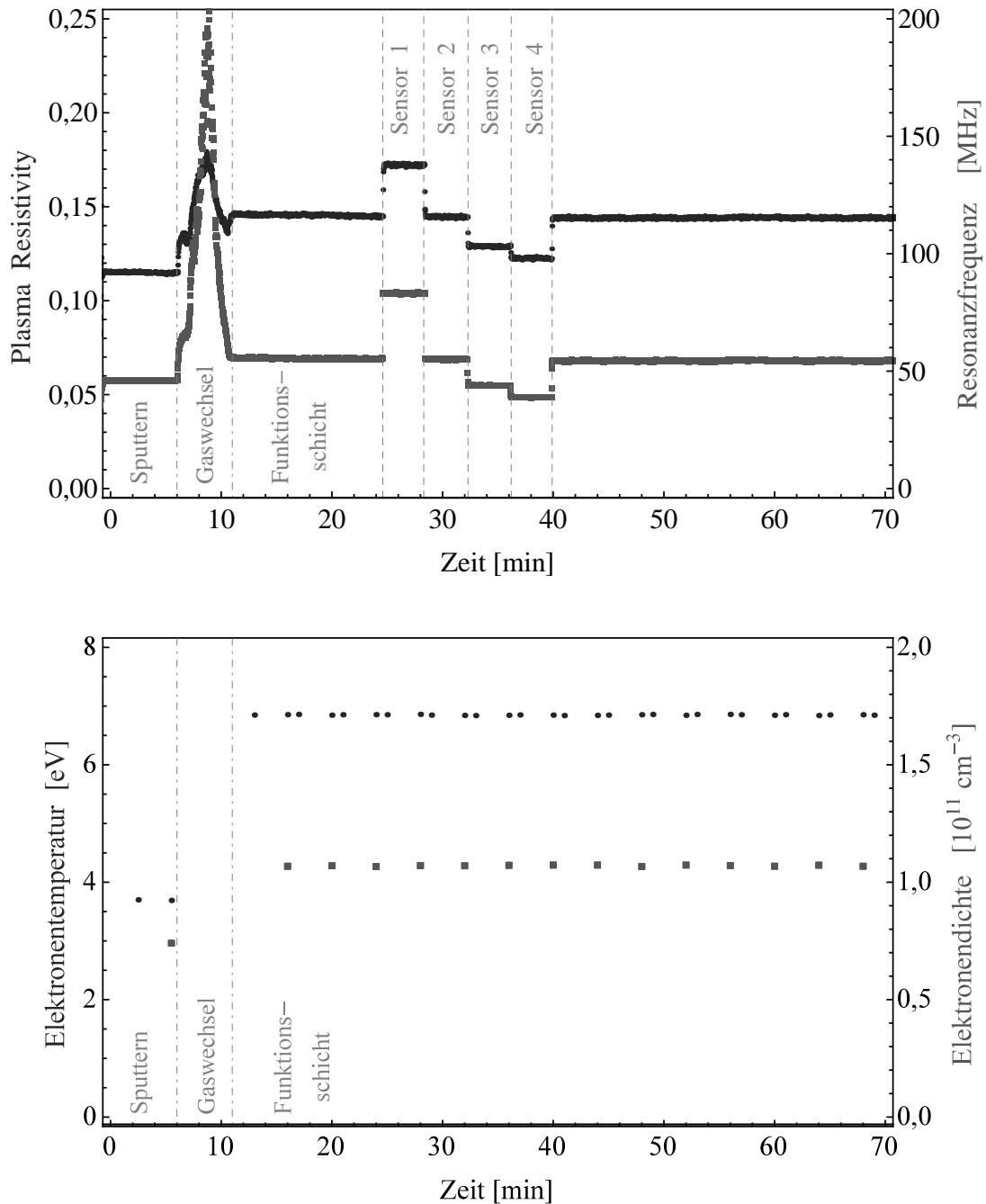


Abb. 6.27.: Zeitlich aufgelöste Analyse eines Beschichtungsprozesses. Die Beschichtung erfolgt unter den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Prozessbedingungen. Vor dem Beschichtungsprozess (Funktionsschicht) erfolgt eine Substratreinigung (Sputtern) mit anschließendem Anpassen der Gasflussraten (Gaswechsel). Überwacht werden die *plasma resistivity* (\bullet), die Resonanzfrequenz (\blacksquare) sowie die Temperatur (\bullet) und die Dichte (\blacksquare) der Elektronen. Die Abtastrate des Hercules beträgt 1 s. Innerhalb von 4 min wird die Elektronentemperatur zweimal, die Elektronendichte einmal erfasst. Die Untersuchung verdeutlicht die zeitliche Stabilität des Prozesses durch Verwendung des Elektrodenstroms. Zusätzlich ermöglicht die Prozessüberwachung die Analyse der Inhomogenität der Beschichtungskammer durch das Umschalten der vier Hercules Sensoren.

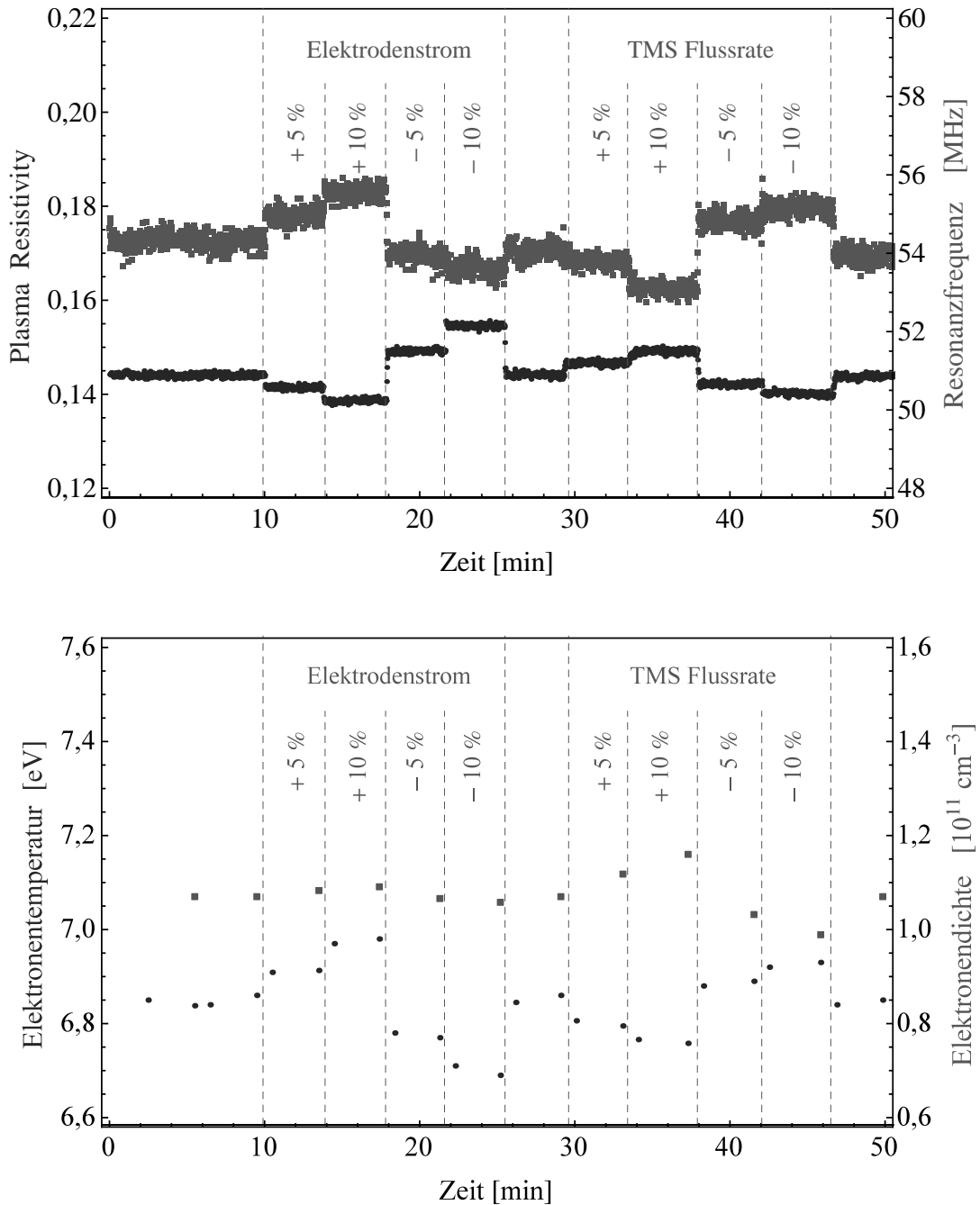


Abb. 6.28.: Zeitliche Überwachung der *plasma resistivity* (●), der Resonanzfrequenz (■), der Elektronentemperatur (●) und der Elektronendichte (■) sowie deren Verhalten auf externe Störungen, zur Visualisierung der Sensitivität des Systems bzw. der Plasmaparameter. Äußere Störeinflüsse werden durch Veränderungen der Prozessstellgrößen simuliert. Das Prozessüberwachungssystem detektiert selbst geringe Veränderung des Elektrodenstroms wie auch der TMS Flussrate um $\pm 5\%$ bzw. $\pm 10\%$.

Das Überwachungssystem realisiert letztendlich neben der gemeinsamen Erfassung der Einzelwerte der elektrischen und der plasmadiagnostischen Messtechnik auch die automatisierte zeitaufgelöste Analyse prozessrelevanter Plasmaparameter. Einen besonderen Fortschritt stellt dabei die direkte Berechnung der auf der optischen Emissionsspektroskopie basierenden Plasmakenngrößen dar. Weiteres Verbesserungspotential bietet die Abstrakte der optischen Emissionsspektroskopie, zum Beispiel durch ein Spektrometer bzw. ein Gitter mit einer schwächeren spektralen Auflösung. Dabei vergrößert sich die Halbwertsbreite der Spektrallinien, woraus Überlagerungen entstehen können, was wiederum die Messgenauigkeit verringert. Der Vorteil ist dabei eine höhere detektierte Intensität, was die benötigten Belichtungszeiten verringert. Diese Umsetzung ist für zukünftige Weiterentwicklungen geplant.

6.4.6 Fazit

Durch den Einsatz der statistischen Versuchsplanung ist der Einfluss der Prozessstellgrößen, insbesondere des neu etablierten Parameters der Elektrodenstromstärke, auf die weiteren elektrischen Parameter und das Plasma im gesamten Regelbereich der verwendeten technischen Ausstattung der Beschichtungsanlage prognostizierbar. Außerdem zeigen die Untersuchungen, dass die verwendete Anlage lediglich Schichten in einem bestimmten Eigenschaftsbereich herstellen kann. Die Vorhersagemodelle für die Schichteigenschaften werden umso ungenauer, je stärker die Prozessstellparameter vom Zentralpunkt des Versuchsplans abweichen. Auf diesen Modellen basiert die Datenbank zur einfacheren Schichtherstellung, die zusätzlich die für bestimmte Schichteigenschaften benötigten Werte der Plasmaparameter und somit die Werte der Prozesskontrollgrößen angibt.

Die Analyse des Plasmas und der elektrischen Kenngrößen ermöglicht die Deutung der Veränderungen der Wachstumsrate und der Schichteigenschaften unter der Variation der Prozesssteuerungsgrößen. Die Zunahme der Wachstumsrate erfolgt durch mehrere Möglichkeiten. Zum einen durch einen erhöhten Leistungsumsatz im Plasmakörper, der die Fragmentierung des TMS Prekursors forciert, wodurch die Bildung von wachstumsrelevanten Teilchen verstärkt wird. Dieser Effekt wird abermals gesteigert durch eine mit der erhöhten inelastischen Wechselwirkungsrate einhergehenden stärkeren Ionisierung, die die Elektronen sowie die Ionendichte erhöht und letztendlich die Oberflächenaktivierung verstärkt. Zum anderen verstärkt erwartungsgemäß eine erhöhte TMS Gasflussrate die Wachstumsgeschwindigkeit, obwohl bei einem konstanten Elektrodenstrom die Plasmachemie entscheidend beeinflusst wird. Die Fragmentierung der Prekursoren nimmt ab, die absolute Konzentration der Fragmente jedoch zu. Diese Veränderungen haben annähernd keine Auswirkungen auf die entstehende Schichthärte bzw. auf den E-Modul. Die beiden Schichtcharakteristika sind von der Wachstumsrate entkoppelt. Die Härte und der E-Modul zeigen lediglich unter Variation des Elektrodenstroms entscheidende Veränderungen. Hierfür ist der Anstieg der Spitzenspannung bei höherem Elektrodenstrom verantwortlich, wodurch die Ionenenergie ebenfalls ansteigt und der Verdichtungsprozess verändert wird. Die Anzahl der Ionen und somit der absolute Energieübertrag ist im untersuchten System nicht von Bedeutung.

Ferner klären die Untersuchungen den Ursprung der mittels der optischen Emissionsspektroskopie detektierten Teilchen. Die Versuche zeigen, dass die entstehenden CH Moleküle wie auch der atomare Wasserstoff vorwiegend durch Fragmentierung, die im Plasma vorliegenden Silizium Atome durch Zerstäubung der Schicht entstehen.

Durch die Analyse der Korrelationen wird festgestellt, dass keine eindeutigen Abhängigkeiten zwischen den untersuchten Plasmaparametern existieren. Die Untersuchungen ermöglichen aber die Angabe des Verhältnisses verschiedener Plasmaparameter zueinander, als Funktion der Prozesssteuerungsgrößen. Die Analyse der Sensitivität der Plasmagrößen bestimmt diejenigen Parameter, welche sich zur Prozesskontrolle eignen. Da die Parameter unterschiedlich stark auf verschiedene Störeinflüsse reagieren, ist eine Überwachungen mehrerer Größen von Nöten. Mit Bezug auf die Klärung der Einflüsse der Plasmaparameter auf die entstehende Schicht sind ergänzende plasmadiagnostische Untersuchungen sinnvoll. Zur Detektion von möglicherweise schichtwachstumsrelevanten Partikeln ist eine massenspektrometrische Analyse, im besten Falle energiedispersiv, ratsam. Gepaart mit einer umfassenden Schichtstrukturanalyse könnten die in dieser Arbeit ermittelten Zusammenhänge verifiziert bzw. detaillierter betrachtet werden.

7. Zusammenfassung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit sind die Probleme der verminderten Prozesswiederholbarkeit sowie die zeitaufwendigen, empirischen Methoden bei der Schichtentwicklung, der Prozessskalierung und der Übertragung eines Schichtsystems auf ein Bauteil mit veränderter Geometrie bei PECVD Verfahren zur Oberflächenveredelung. Diese Schwierigkeiten basieren auf dem verwendeten Prozesssteuerungsverfahren und auf den komplexen Wechselwirkungen der Plasmabestandteile.

An Hand der Abscheidung von Silizium dotierten, amorphen Kohlenwasserstoffschichten wird ein Ansatz verfolgt, um diese Probleme zu reduzieren. Dieser basiert auf der Etablierung eines Prozessmonitors für die eingesetzte Beschichtungsanlage, der über die gesamte Prozessdauer qualitativ gleichbleibende Messergebnisse liefert. Zusätzliche Spannungsteiler und Stromwandler wurden in das Anpassnetzwerk integriert, was unter anderem die Erfassung des Stroms und der Spitzenspannung direkt an der Elektrodendurchführung in die Beschichtungskammer ermöglicht. Die etablierte Plasmadiagnostik realisiert eine axial aufgelöste Analyse des Plasmas. Zur Ermittlung von Plasmaparametern aus den optischen Messdaten wurden verschiedene Modelle auf den vorliegenden Fall angepasst. In Kombination mit der Erstellung von automatisierten Auswerteprogrammen ist es nun möglich, auf der Plasmaemission basierende Parameter zeitlich aufgelöst zu berechnen. Das Überwachungssystem analysiert und speichert alle messbaren Parameter. Dies stellt einen enormen Zugewinn für die Prozesskontrolle und die anschließende Beurteilung dar, da erstmalig verschiedenste prozessrelevante Parameter standardisiert aufgenommen werden und für spätere statistische Auswertungen zur Verfügung stehen.

Durch den Abgleich des simulierten mit dem gemessenen Emissionsprofil von molekularem Stickstoff wurde die Gastemperatur bestimmt. Basierend auf dem Corona Modell wurden durch den Vergleich von Spektrallinienintensitäten eine Ermittlung der Elektronentemperatur sowie der Teilchendichten von Wasserstoff, Silizium und CH in der Entladung umgesetzt. Die bestimmten quantitativen Werte wurden durch die Einführung von Pumpratenkorrekturfaktoren korrigiert, was eine Verbesserung der Genauigkeit der Werte zur Folge hat. Zusätzlich erfolgte die Etablierung der Bestimmung der Elektronendichte unter Beschichtungsbedingungen durch das *extended corona model*. Diese Arbeiten befähigen das Überwachungssystem aus den Messwerten der optischen Emissionsspektroskopie Parameter nicht invasiv und quantitativ zu errechnen.

Aufbauend auf den installierten elektrischen Sensoren, erzielte die durchgeführte Modifikation des Prozesssteuerungsverfahrens immense Verbesserungen im Bereich der Prozesswiederholbarkeit und der Prozessstabilität. Statt der Generatorausgangsleistung wird jetzt der Elektrodenstrom eingesetzt. Die Plasmaanalytik stellte sicher, dass selbst der

7. Zusammenfassung

Aus- und Einbau des Anpassnetzwerks lediglich zu Abweichungen von kleiner 5 % bei Prozessbedingungen und Schichteigenschaften führt, bei stark veränderten Werten der Generatorausgangsleistung. Dieses Ergebnis stellt eine erhebliche Erleichterung bei der Prozessführung dar, da variable Leistungsverluste im Anpassnetzwerk infolgedessen von geringer Bedeutung sind.

Der Prozessmonitor detektiert die axiale Inhomogenität des Plasmas in der Beschichtungskammer, welche ohne dieses System erst mittels Schichtcharakterisierung erkennbar wäre. Die Härte und der E-Modul der Schicht bleiben über die Kammerlänge annähernd unverändert, während die Schichtwachstumsrate stark zunimmt. Außerdem liefert die Plasmadiagnostik des Prozessmonitors, in Verbindung mit Simulationen bezüglich der Veränderung der Spannung auf der Elektrode, die Erklärung für diese Diskrepanz. Die geringfügige Zunahme der Schichthärte ist durch die leicht ansteigende Spannung auf der Elektrode und der daraus resultierenden erhöhten Ionenenergie erklärbar. Der starke Anstieg der Wachstumsrate basiert auf der Anlagengeometrie. In Folge der Position des Gasein- und Gasauslasses steigen mit zunehmender Tiefe der Kammer die Teilchendichten an, was veränderte Entladungsbedingungen zur Folge hat. Zur Verminderung der Inhomogenität bzw. um über die gesamte Elektrodenlänge gleiche Schichteigenschaften umzusetzen, sind Umbauarbeiten an der Beschichtungskammer geplant. Erste Ansätze umfassen die Veränderung der Elektrodengeometrie sowie einen äquivalenten Aufbau des Gaseinlasses zum Absaugring an der gegenüberliegenden Seite.

Basierend auf der Untersuchung des Einflusses der Prozessstellgrößen auf die Prozessbedingungen und die Schicht erfolgte die Erstellung einer interaktiven Datenbank. Diese vereinfacht die Entwicklung von Schichten mit spezifischen Eigenschaften und gibt des Weiteren, neben der Vorhersage der Zielschichteigenschaften in Abhängigkeit der Prozessstellgrößen, die zu Überwachungszwecken benötigten Werte der Plasmaparameter an. Auf diesen Ergebnissen aufbauend erfolgte die Analyse von Korrelationen der Plasmaparameter mit den Schichteigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass wegen der Komplexität der Interaktionen der Plasmabestandteile nicht ein einzelner Plasmaparameter für eine bestimmte Schichteigenschaft verantwortlich ist, sondern eine Kombination aus mehreren Einflussfaktoren. Es wurde nachgewiesen, dass im analysierten Bereich sowohl die Gesamtgasflussrate wie auch dessen TMS Anteil kaum einen Einfluss auf die Schichthärte und nur bedingt auf den E-Modul haben. Hingegen wirkt sich die an der Elektrode detektierte Spitzenspannung direkt auf diese aus, da diese auf die Ionenenergie Einfluss nimmt. Die Spannung wird primär durch den Elektrodenstrom beeinflusst und steigt mit diesem linear an. Des Weiteren wird eine Abhängigkeit zwischen zunehmender Elektronendichte und ansteigender Wachstumsrate diagnostiziert. Die Elektronendichte ist aber nicht der für diesen Effekt entscheidende Parameter, sondern visualisiert diesen lediglich. Die untersuchten Abhängigkeiten der Plasmaparameter untereinander sind nicht eindeutig, jedoch kann deren Verhältnis mittels der Ergebnisse der durchgeführten Regressionsanalyse, in Abhängigkeit der Prozessstellgrößen, prognostiziert werden. Somit ist bekannt, wie sich Veränderungen der Prozessstellgrößen auf dieses Verhältnis auswirken. Diese Ergebnisse bilden darüber hinaus die Grundlage für eine vereinfachte Schicht- und Prozessübertragung sowie eine mögliche auf Plasmaparametern basierte Prozesssteuerung.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass der entwickelte Prozessmonitor ermöglicht, quantitativ belastbare Plasmaparameter und elektrische Kenngrößen des Anpassnetzwerks zu erfassen. Durch die Modifikation des Prozesssteuerungsverfahrens wurde nicht nur die Prozesswiederholbarkeit entscheidend optimiert, es bietet auch die Möglichkeit die Prozessskalierung und die Prozessübertragung zu vereinfachen. Das Überwachungssystem ermöglicht die Detektion von axialen Inhomogenitäten in der Beschichtungskammer und erfasst selbst zeitaufgelöst prozessspezifische Instabilitäten. Dadurch besteht die Möglichkeit, Zusammenhänge unter den Parametern sowie der Anlagenkonfiguration zu untersuchen. Somit stellt der Prozessmonitor ein Überwachungstool dar, welches ideal ist, um die zukünftigen Forschungsarbeiten zu unterstützen und ein besseres Verständnis für die Wechselwirkungen im Plasma zu generieren.

A. Schichtcharakterisierung

Die Bestimmung der Dicke der abgeschiedenen Schichten erfolgt mittels eines mechanischen Profilometers (Hommel Tester T-8000), der das Höhenprofil zwischen Schicht und einer während des Prozesses abgedeckten Stelle des Substrats bestimmt. Dazu wird eine Diamantnadel über die entstandene Kante geführt und deren vertikale Position aufgezeichnet. Exemplarisch ist ein solcher Verlauf in Abbildung A.1 dargestellt. Die abgedeckte Stelle, an der eine Schichtdeposition verhindert wird, entspricht dabei dem niedrigerem Verlauf. Der Höhenunterschied bestimmt die Schichtdicke.

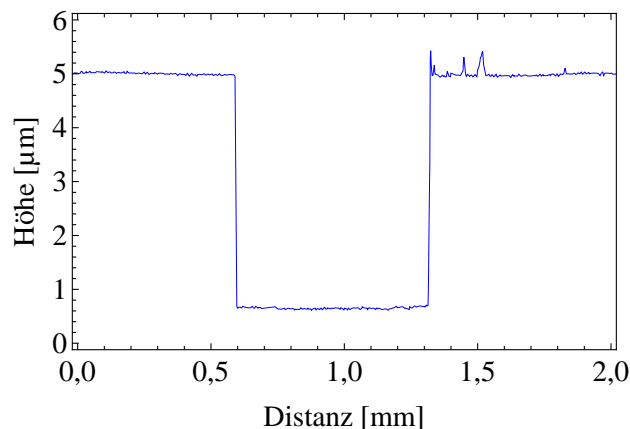


Abb. A.1.: Exemplarischer Höhenverlauf, welcher zur Schichtdickenbestimmung mittels des Profilometers gemessen wird. Die Differenz zwischen dem oberen und dem unteren Kurvenverlauf entspricht der Schichtdicke.

Die Indentationsmessungen werden mit einem Nanoindenter (Fisherscope H100C XYp) durchgeführt, der mit einer pyramidenförmigen Diamantspitze und einem Spitzenwinkel von 136° ausgestattet ist. Die Eindringtiefe beträgt bei allen Messungen 500 nm, wodurch belastbare Ergebnisse garantiert werden, da der Mittenrauheitswert der in dieser Arbeit deponierten Schichten nie 6 nm überschreitet. Pro Substrat werden 15 Messungen durchgeführt, die Belastungs- und Entlastungszeit beträgt je 30 s. Durch die Messung der Belastungskraft in Abhängigkeit der Eindringtiefe wird mittels der Oliver und Pharr Methode die Schichthärte sowie der E-Modul bestimmt [Oli92].

B. Beschichtungsanlage

Die Beschichtungsanlage wird mittels einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer DUO65), einem Rootsblower (Leybold RUVAV WSU 501) und zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer TC750 DN200) evakuiert. Der Prozessdruck wird mittels einer kapazitiven Druckmessröhre (Pfeiffer CMR 264) und eines *full-range*-Detektors (Pfeiffer PKR 261) gemessen. Die Hochfrequenzspannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz generiert ein Generator (Hüttinger PFG 5000 RF) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 5000 W. Das Anpassnetzwerk ist eine Eigenkonstruktion des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik und unterstützt Generatorausgangsleistungen von bis zu 1500 W.

Zur Analyse des Verschiebungsstroms werden keine kommerziell von der Plasmetrex GmbH vertriebenen Sensoren eingesetzt. Das Funktionsprinzip der verwendeten Sensoren ist jedoch mit diesen identisch. Abbildung B.1 zeigt den Aufbau der Elektronik der Sensoren.

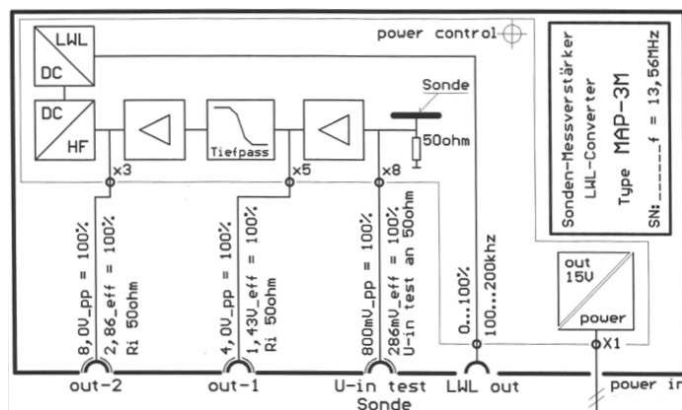


Abb. B.1.: Schematischer Aufbau der Elektronik der Hercules Sensoren⁶. Die Sensoren wurden um Operationsverstärker und Tiefpassfilter erweitert, um neben dem ungefilterten Signal unter anderem die Analyse der Hochfrequenz-Grundwelle zu ermöglichen. Mittels des Ausgangs *U-in test Sonde* wird das am Sensor detektierte Rohsignal durch ein Koaxialkabel zum Hercules übertragen. Der Ausgang *LWL out* dient der zusätzlichen Darstellung der Signalstärke auf einem Display an der Beschichtungskammer.

⁶Copyright: Dankward Boch, Buchweilerstr. 14, 79232 March-Holzhausen.

C. Optische Emissionsspektroskopie

C.1 Spektrallinien und Emissionsbanden

Spezies	Wellenlänge [nm]	Übergang		E_a [eV]	$A_{l,m}$ [1/s]	$\sum_i A_{l,i}$ [1/s]
Ne ^a	585,249	2p ₁	→	1s ₂	18.97	68.20
Ar ^a	357,230	5p ₅	→	1s ₂	15.30	
Ar ^a	425,936	3p ₁	→	1s ₂	14.74	
Ar ^a	696,543	2p ₂	→	1s ₅	13.33	6.39
Ar ^a	750,387	2p ₁	→	1s ₂	13.48	44.50
Ar ^a	751,465	2p ₅	→	1s ₄	13.27	40.20
Ar ^a	794,818	2p ₄	→	1s ₃	13.28	18.60
Ar ^a	800,616	2p ₆	→	1s ₄	13.17	4.90
Ar ^a	811,531	2p ₉	→	1s ₅	13.08	33.10
Ar ^a	826,452	2p ₂	→	1s ₂	13.33	15.30
Ar ^a	842,465	2p ₈	→	1s ₄	13.09	21.50
Ar ^a	852,144	2p ₄	→	1s ₂	13.28	13.90
H ^b	434,047	5	→	2	13.06	2.53
H ^b	486,133	4	→	2	12.75	8.42
H ^b	656,279	3	→	2	12.09	44.10
C	247,856	3s ¹ P _{J=1} ⁰	→	2p ² ¹ S _{J=0}	7.68	18.00
Si	250,690	4s ³ P _{J=2} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=1}	4.95	46.60
Si	251,432	4s ³ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ³ P _{J=0}	4.93	61.00
Si	251,611	4s ³ P _{J=2} ⁰	⇒	3P ² ³ P _{J=2}	4.95	121.00
Si	251,920	4s ³ P _{J=1} ⁰	⇒	3P ² ³ P _{J=1}	4.93	45.60
Si	252,411	4s ³ P _{J=0} ⁰	⇒	3P ² ³ P _{J=1}	4.92	181.00
Si	252,851	4s ³ P _{J=1} ⁰	⇒	3P ² ³ P _{J=2}	4.93	77.00
Si	288,158	4s ¹ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ¹ D _{J=2}	5.08	189.00
Si	390,552	4s ¹ P _{J=1} ⁰	→	3p ² ¹ S _{J=0}	5.08	11.80
CH	431,420	A ² Δ _{ν=0}	→	X ² Π _{ν=0}	2.90	
N ₂	380,490	C ³ Π _u ν=0	→	B ³ Π _g ν=2		
N ₂ ⁺	391,440	B ² Σ _u ⁺ ν=0	→	X ² Σ _u ⁺ ν=0		

^a Nomenklatur: Paschen.

^b Nomenklatur: Hauptquantenzahl.

Tab. C.1.: Auflistung der detektierten Spektrallinien und Emissionsbanden sowie deren Übergänge, Zentralwellenlängen, Schwellenenergien E_a [NIS13] und Übergangswahrscheinlichkeiten $A_{l,m}$ bzw. $\sum_i A_{l,i}$ [Fuh94].

C.2 Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten

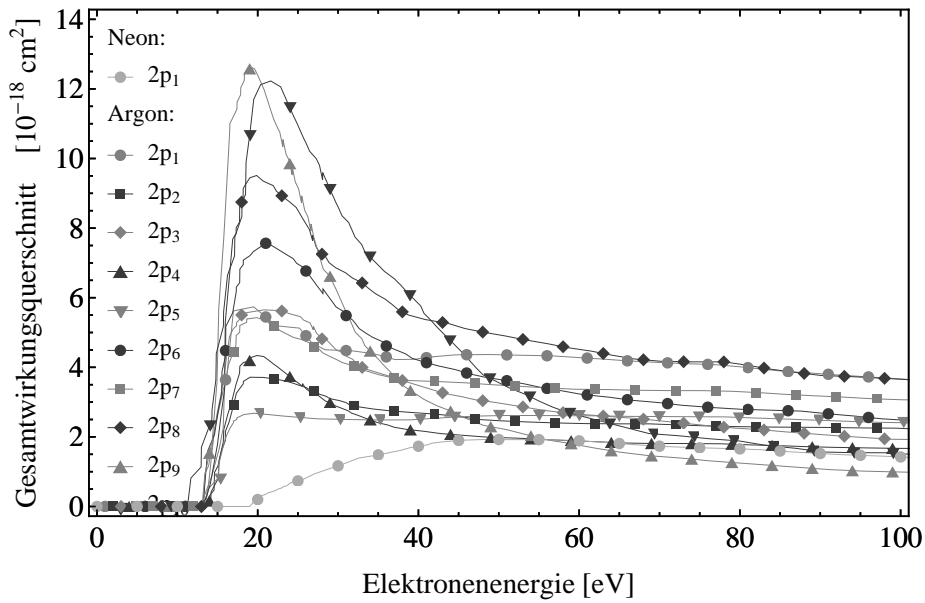


Abb. C.1.: Auszug aus dem Verlauf der Gesamtwirkungsquerschnitte für die Anregung durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand von Argon [Chi98] und Neon [Chi00].

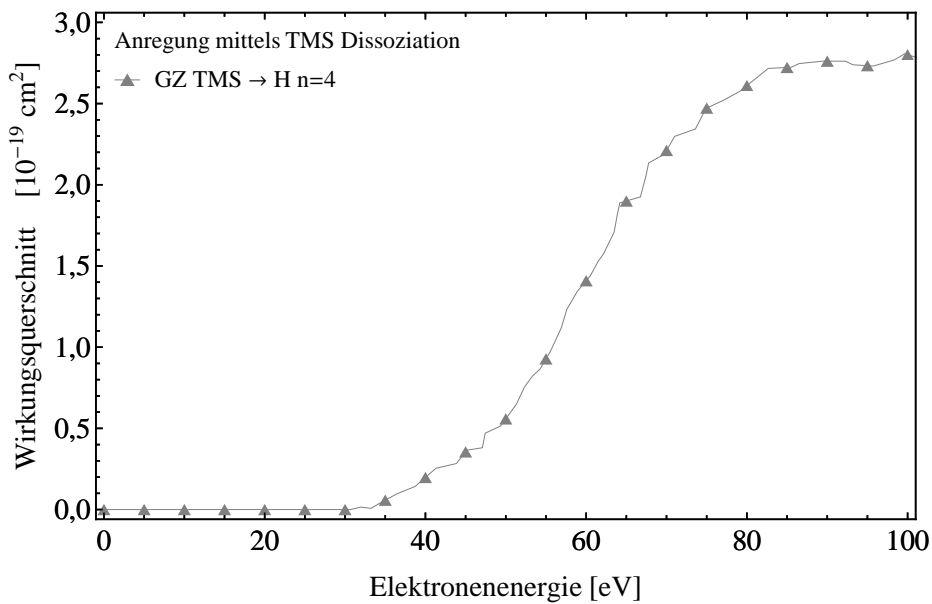


Abb. C.2.: Wirkungsquerschnitt für die Dissoziationsanregung aus TMS in den Wasserstoff n=4 Zustand [Kur96].

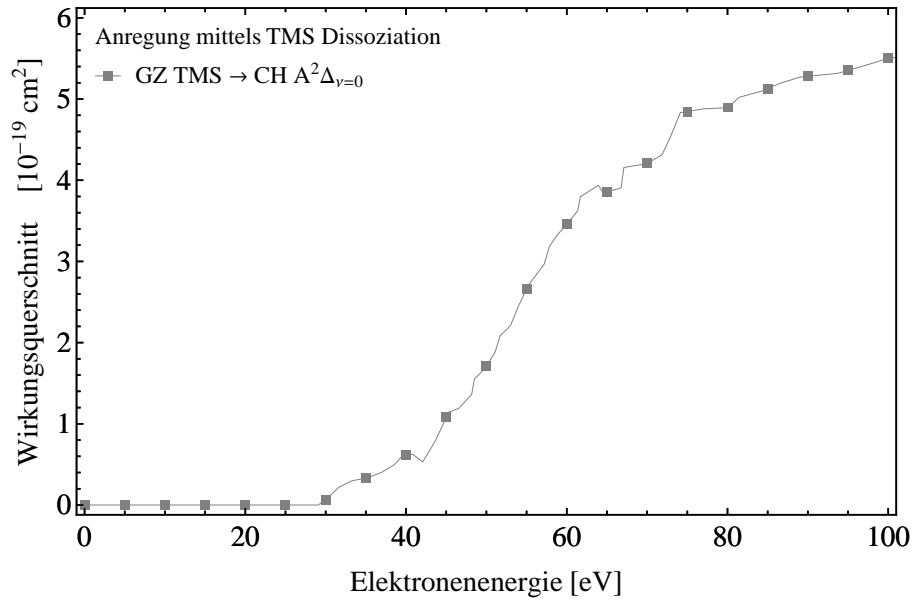


Abb. C.3.: Wirkungsquerschnitt für die Dissoziationsanregung aus TMS in den $\text{CH } A^2\Delta_{\nu=0}$ Zustand [Kur96].

C.3 Mehrfachmessung von Spektrallinien

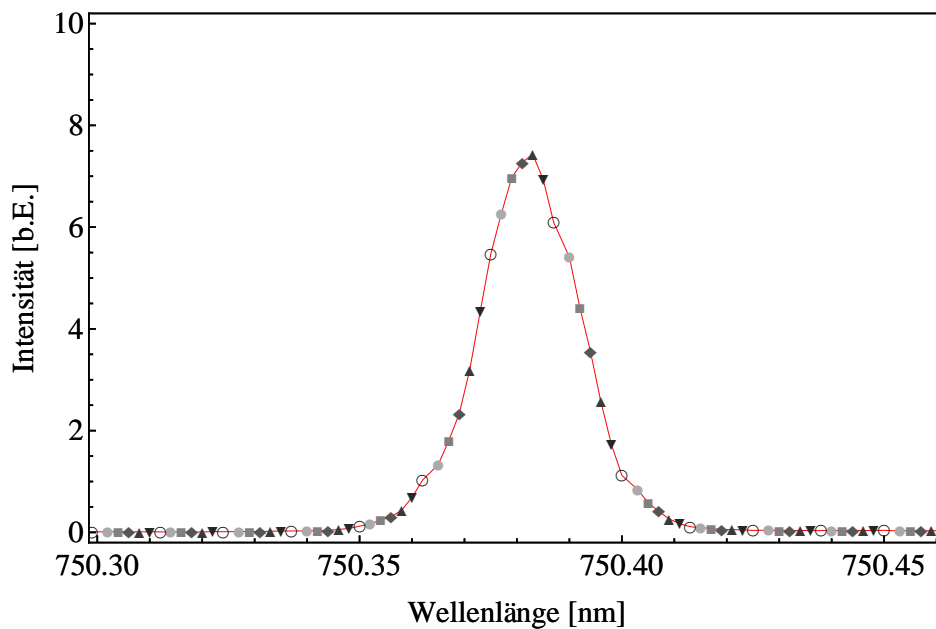


Abb. C.4.: Exemplarische Darstellung des Prinzips der Mehrfachmessung. Durch die wiederholte Messung des Spektrums mit einem geringen Versatz der Wellenlänge wird die Anzahl der Messpunkte der Spektrallinie erhöht und deren Verlauf genauer bestimmt.

D. Kammerhomogenität

D.1 Parameterwerte

Position [mm]	<i>plasma resistivity</i>	Resonanzfrequenz [MHz]	Hercules Sensor [mV]	Effektivstrom pro Fläche [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
315,0	$0,177 \pm 0,009$	$81,4 \pm 4,1$	$91,4 \pm 4,6$	$372,4 \pm 18,8$
472,5	$0,155 \pm 0,008$	$58,3 \pm 2,9$	$94,4 \pm 4,7$	$384,8 \pm 19,2$
630,0	$0,139 \pm 0,007$	$45,2 \pm 2,3$	$98,0 \pm 4,9$	$399,6 \pm 20,0$
787,5	$0,129 \pm 0,006$	$40,3 \pm 2,0$	$100,3 \pm 5,0$	$408,8 \pm 20,4$

Position [mm]	Gastemperatur [K]	Elektronentemperatur [eV]	Elektronendichte [10^{10} cm^{-3}]
205,0	356 ± 30	$5,73 \pm 0,50$	$9,27 \pm 0,83$
345,0	352 ± 30	$6,36 \pm 0,62$	$9,09 \pm 0,86$
485,0	349 ± 30	$6,78 \pm 0,59$	$8,90 \pm 0,78$
625,0	344 ± 30	$7,09 \pm 0,68$	$8,99 \pm 0,80$
765,0	343 ± 30	$7,34 \pm 0,72$	$8,81 \pm 0,81$
905,0	340 ± 30	$7,67 \pm 0,79$	$8,80 \pm 0,80$

Position [mm]	Dichte H [10^{12} cm^{-3}]	Dichte CH [10^{11} cm^{-3}]	Dichte Si [10^{11} cm^{-3}]
205,0	2,00	5,83	1,48
345,0	2,23	6,59	1,52
485,0	2,74	6,61	1,56
625,0	3,27	7,16	1,74
765,0	3,67	7,90	1,92
905,0	3,94	8,18	2,05

Position [mm]	Schichtdicke [μm]	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
315,0	$2,83 \pm 0,14$	$2,26 \pm 0,11$	$14,27 \pm 0,57$	$170,1 \pm 6,8$
472,5	$3,34 \pm 0,17$	$2,67 \pm 0,13$	$14,40 \pm 0,58$	$174,0 \pm 7,0$
630,0	$3,60 \pm 0,18$	$2,88 \pm 0,14$	$14,82 \pm 0,59$	$179,0 \pm 7,2$
787,5	$3,76 \pm 0,19$	$3,01 \pm 0,15$	$14,77 \pm 0,59$	$182,9 \pm 7,3$

Tab. D.1.: Axiale Veränderung der Messgrößen und der Schichteigenschaften.

D. Kammerhomogenität

Position [mm]	<i>plasma resistivity</i>	Resonanzfrequenz [MHz]	Hercules Sensor [mV]	Effektivstrom pro Fläche [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
315,0	$0,179 \pm 0,009$	$80,8 \pm 4,0$	$92,1 \pm 4,6$	$375,2 \pm 18,6$
472,5	$0,159 \pm 0,008$	$56,5 \pm 2,8$	$95,2 \pm 4,7$	$387,7 \pm 19,0$
630,0	$0,141 \pm 0,007$	$44,1 \pm 2,2$	$98,7 \pm 4,8$	$402,3 \pm 19,8$
787,5	$0,131 \pm 0,006$	$39,5 \pm 1,9$	$100,9 \pm 5,0$	$410,9 \pm 20,2$

Position [mm]	Elektronen-temperatur [eV]	Dichte H [10^{12} cm^{-3}]	Dichte CH [10^{11} cm^{-3}]	Dichte Si [10^{11} cm^{-3}]
205,0	$5,67 \pm 0,47$	2,08	6,06	1,47
345,0	$6,18 \pm 0,60$	2,36	6,69	1,61
485,0	$6,75 \pm 0,60$	2,88	7,16	1,71
625,0	$7,23 \pm 0,69$	3,34	7,73	1,90
765,0	$7,42 \pm 0,76$	3,89	8,12	2,11
905,0	$7,62 \pm 0,73$	4,10	8,67	2,19

Position [mm]	Schichtdicke [μm]	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{h}$]	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
315,0	$2,78 \pm 0,14$	$2,22 \pm 0,11$	$13,85 \pm 0,58$	$165,3 \pm 6,3$
472,5	$3,17 \pm 0,16$	$2,54 \pm 0,13$	$14,04 \pm 0,60$	$170,1 \pm 7,1$
630,0	$3,46 \pm 0,17$	$2,76 \pm 0,14$	$14,55 \pm 0,55$	$173,1 \pm 6,2$
787,5	$3,64 \pm 0,18$	$2,91 \pm 0,15$	$14,72 \pm 0,54$	$177,4 \pm 7,3$

Tab. D.2.: Axiale Veränderung der elektrischen, der Plasmaparameter und der Schichteigenschaften nach dem Aus- und Einbau des Anpassnetzwerks sowie dem Ersetzen diverser elektrische Bauelemente.

D.2 Simulationsergebnisse zur Kammerhomogenität

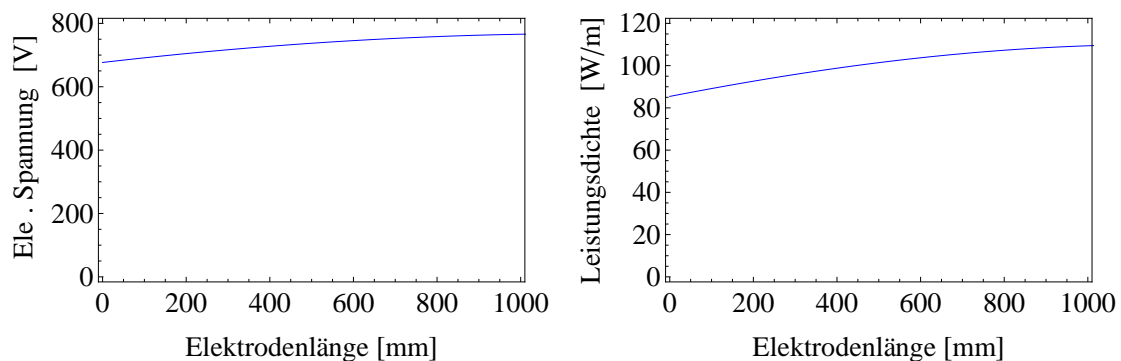


Abb. D.1.: Simulationsergebnisse bezüglich des Verhaltens der Spannung über die Elektrodenlänge (links) und der axial umgesetzten Leistung im Plasmakörper bei einer angenommenen Wirkleistung im Plasmakörper von 100 W (rechts).

E. Prozesssteuerungsparameter

E.1 Parameterwerte und Schichteigenschaften

In folgenden Tabellen sind die bestimmten Parameterwerte sowie Schichteigenschaften aufgelistet, die im Rahmen der Versuche zur Variation der Prozesssteuerungsparameter ermittelt wurden (siehe Abschnitt 5.6).

Schema	Druck [Pa]	Spitzen- spannung [V]	<i>plasma</i> <i>resistivity</i>	Resonanz- frequenz [MHz]	Hercules Sensor [mV]
0	0	1,9	0,153	56,4	94,6
0	0	1,8	0,152	56,6	94,4
0	0	1,9	0,153	56,3	94,8
0	0	1,9	0,152	56,1	94,9
0	0	2,0	0,154	56,4	94,4
0	0	1,9	0,151	55,6	93,5
$-\alpha$	0	0,6	0,145	69,4	87,8
α	0	3,3	0,176	55,5	98,6
0	$-\alpha$	1,8	0,133	58,3	92,3
0	α	2,2	0,169	54,1	97,4
0	0	1,9	0,205	54,0	70,1
0	0	2,0	0,134	56,8	119,9
-1	-1	1,2	0,134	55,3	76,1
+1	-1	2,6	0,171	53,8	80,3
-1	+1	1,2	0,154	54,2	79,0
+1	+1	2,8	0,208	54,3	85,7
-1	-1	1,2	0,124	68,1	104,8
+1	-1	2,2	0,138	55,6	111,2
-1	+1	1,2	0,131	56,0	107,5
+1	+1	2,2	0,159	52,1	114,0

E. Prozesssteuerungsparameter

Schema	Gas- temperatur [K]	Elektronen- temperatur [eV]	Elektronen- dichte [10^{11} cm^{-3}]	H Dichte [10^{12} cm^{-3}]	CH Dichte [10^{11} cm^{-3}]	Si Dichte [10^{10} cm^{-3}]		
0	0	0	345	6,78	1,08	2,87	6,46	1,60
0	0	0	344	6,94	1,09	2,69	5,22	1,32
0	0	0	338	6,63	1,05	2,90	6,60	1,58
0	0	0	342	6,75	1,10	2,92	7,12	1,74
0	0	0	357	6,80	1,08	2,98	6,92	1,77
0	0	0	346	6,69	1,07	2,91	6,94	1,73
$-\alpha$	0	0	347	6,55	0,57	1,81	2,66	0,27
α	0	0	354	6,89	1,61	4,18	11,1	4,00
0	$-\alpha$	0	378	7,29	0,74	2,89	6,59	0,95
0	α	0	341	6,60	1,42	3,11	5,83	2,20
0	0	$-\alpha$	379	6,10	1,00	1,21	2,34	0,51
0	0	α	341	7,28	1,10	5,61	11,6	3,00
-1	-1	-1	379	6,84	0,64	1,73	3,04	0,37
+1	-1	-1	351	7,03	1,09	2,17	5,25	1,23
-1	+1	-1	362	6,49	0,77	1,44	1,75	0,49
+1	+1	-1	347	6,72	1,69	2,28	3,67	1,24
-1	-1	+1	344	6,94	0,65	3,28	5,07	0,66
+1	-1	+1	341	7,68	1,10	4,43	11,0	2,88
-1	+1	+1	336	6,83	0,89	3,18	4,76	1,11
+1	+1	+1	336	7,07	1,78	5,35	10,6	4,45

Schema	Wachstums-		Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
	Schichtdicke [μm]	rate [$\mu\text{m}/\text{h}$]		
0	0	0	14,29	170,3
0	0	0	14,50	171,9
0	0	0	13,63	168,5
0	0	0	13,80	169,3
0	0	0	15,24	171,7
0	0	0	14,35	168,5
$-\alpha$	0	0	15,27	197,5
α	0	0	14,28	151,5
0	$-\alpha$	0	14,50	182,2
0	α	0	14,27	161,0
0	0	$-\alpha$	10,13	127,6
0	0	α	15,66	193,2
-1	-1	-1	13,39	172,0
+1	-1	-1	12,23	154,4
-1	+1	-1	12,83	158,3
+1	+1	-1	12,91	136,2
-1	-1	+1	15,28	192,7
+1	-1	+1	16,00	187,4
-1	+1	+1	15,14	188,9
+1	+1	+1	14,62	175,7

E.2 Abhängigkeitsfunktionen

Koeffizienten	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9
Druck [Pa]	0.244	0.007	0.005	-0.018						
Spitzenspannung [V]	367.0	-0.7	-1.3	63.1						
<i>plasma resistivity</i>	0.1599	0.0003	0.0031	-0.0104	0.0000	0.0000	-0.0001	0.0000	0.0000	0.0004
Resonanzfrequenz [MHz]	-0.87	-0.07	0.67	6.01	0.00	-0.01	-0.05	0.00	0.00	-0.06
Hercules Sensor [mV]	11.55	0.02	0.09	3.51	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.03
Gasttemperatur [K]	437.6	0.0	-0.6	-3.2						
Elektronentemperatur [eV]	5.743	0.002	-0.016	0.075						
Elektronendichte [10^{10} cm^{-3}]	0.726	0.000	-0.018	-0.011	0.000	0.000	0.001			
Dichte H [10^{12} cm^{-3}]	2.094	-0.014	-0.088	0.032	0.000	0.001	0.003			
Dichte CH [10^{11} cm^{-3}]	3.699	-0.029	-0.100	-0.253	0.000	0.003	0.008			
Dichte Si [10^{10} cm^{-3}]	6.338	-0.022	-0.109	-0.394	0.000	0.002	0.006			
Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{h}$]	0.026	0.006	0.020	-0.085	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Härte [GPa]	-6.588	-0.020	0.060	2.079	0.000	0.001	-0.005	0.000	0.000	-0.044
E-Modul [GPa]	118.57	-0.31	-1.67	10.79	0.00	0.01	0.05	0.00	0.01	-0.27

Tab. E.1.: Entsprechend der Regressionsgleichung 5.2 aus Abschnitt 5.6.1, die quadratische Modelle inklusive Wechselwirkungen berücksichtigt, listet die Tabelle die ermittelten Koeffizienten der linearen Terme in absoluten Einheiten auf. Der Faktor A der Gleichung entspricht dabei der Gesamtgasflussrate, B dem TMS Anteil und C dem Elektrodenstrom. Je nach untersuchtem Parameter wird zum Erreichen der besten Signifikanz die Gleichung der Regressionsfunktion vereinfacht.

E.3 Einfluss der Gasflussraten

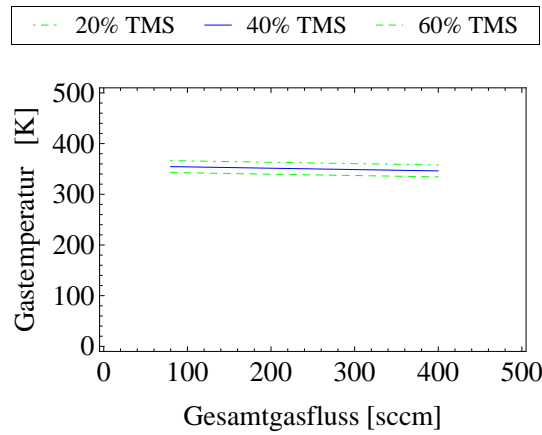


Abb. E.1.: Auswirkungen der Variation der Prekursorflussraten auf die Gastemperatur.

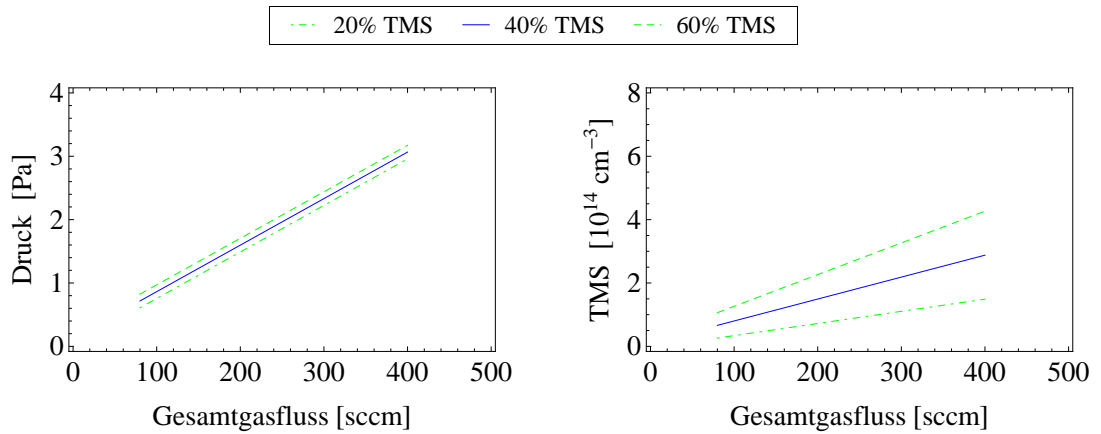


Abb. E.2.: Einfluss der Prekursorflussraten auf den Prozessdruck und die TMS Dichte.

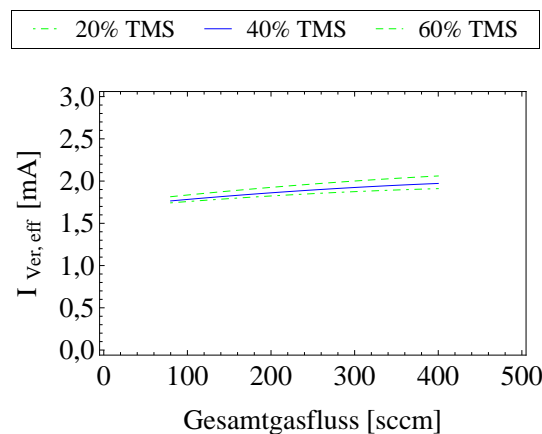


Abb. E.3.: Verschiebungsstroms unter Variation der Prekursorflussraten.

F. Mathematica Skripte

F.1 Spektrale Empfindlichkeit

Definitionen

```
(* Festlegung des Ursprungsorts der Notebook-Datei *)
SetDirectory[NotebookDirectory []];

(* Definition der Importbefehle *)
importHal1800[wavelength_]:=
  Import["Srel\\Halogen_3s\\"<>ToString[wavelength]<> "_1.txt", "Table"]
importDeu1800[wavelength_]:=
  Import["Srel\\Deuterium_5s\\"<>ToString[wavelength]<> "_1.txt", "Table"]
importDeu3600[wavelength_]:=
  Import["Srel\\Deuterium_5s_3600er\\"<>ToString[wavelength]<> "_1.txt", "Table"]

(* Festlegung der verwendeten Belichtungszeiten des Spektrometers *)
BelZeitHalogen=3(*Sekunden*);
BelZeitDeuterium=5(*Sekunden*);
BelZeitDeuterium3600er=5(*Sekunden*);
```

Import und Erstellung der Funktionsgraphen der Emissionsprofile der Kalibrationslampen

```
EmissionVIS=
  Interpolation[Import["Srel\\emissionprofile_lamp\\037990529_VIS_FIB.lmp", "Table"]];
EmissionUV=
  Interpolation[Import["Srel\\emissionprofile_lamp\\037990529_UV_FIB.lmp", "Table"]];
```

Import und Erstellung der Funktionsgraphen der Messdaten

```
(* Gitter mit 1800 Strichen / mm – Halogenlampe *)
RohdatenHal={Union[
  Table[importHal1800[wellenlaenge],{wellenlaenge,300000,595000,5000}],
  Table[importHal1800[wellenlaenge],{wellenlaenge,600000,990000,10000}],
  Table[importHal1800[wellenlaenge],{wellenlaenge,1000000,1050000,50000}]];
RohdatenHalLaenge=Length[RohdatenHal[[1,1]]];
IntensitaetHal={RohdatenHal[[1,#,51,1]],N[Sum[Table[RohdatenHal[[1,#,row,2]],
  {row,1,RohdatenHalLaenge}][[i]],{i,1,RohdatenHalLaenge}]/
  RohdatenHalLaenge]/BelZeitHalogen}&/@Range[Length[RohdatenHal[[1]]]];
FunktionHal=Interpolation[%];
Plot[FunktionHal[x],{x,300,1050},PlotStyle->{Green,Thick},
  AxesLabel->{"Wellenlaenge [nm]", "Intensitaet [b.E.]"}];

(* Gitter mit 1800 Strichen / mm – Deuteriumlampe *)
RohdatenDeu=
  {Table[importDeu1800[wellenlaenge],{wellenlaenge,220000,500000,5000}];
RohdatenDeuLaenge=Length[RohdatenDeu[[1,1]]];
IntensitaetDeu={RohdatenDeu[[1,#,51,1]],N[Sum[Table[RohdatenDeu[[1,#,row,2]],
  {row,1,RohdatenDeuLaenge}][[i]],{i,1,RohdatenDeuLaenge}]/
  RohdatenDeuLaenge]/BelZeitDeuterium}&/@Range[Length[RohdatenDeu[[1]]]]};
```

F. Mathematica Skripte

```
FunktionDeu=Interpolation[%];
Plot[FunktionDeu[x],{x,220,400},PlotStyle->{Blue,Thick},
  AxesLabel->{"Wellenlaenge [nm]","Intensitaet [b.E.]"}];

(* Gitter mit 3600 Strichen / mm *)
RohdatenDeu36=
  {Table[importDeu3600[wellenlaenge],{wellenlaenge,220000,400000,5000}]];
RohdatenDeu36Laenge=Length[RohdatenDeu36[[1,1]]];
IntensitaetDeu36={RohdatenDeu36[[1,#,51,1]],{Sum[Table[RohdatenDeu36[[1,#,row,2]],
  {row,1,RohdatenDeu36Laenge}][[i]],{i,1,RohdatenDeu36Laenge}
  /RohdatenDeu36Laenge]/BelZeitDeuterium3600er}&/@Range[Length[RohdatenDeu36[[1]]]];
FunktionDeu36=Interpolation[%];
Plot[FunktionDeu36[x],{x,220,400},PlotStyle->{Red,Thick},
  AxesLabel->{"Wellenlaenge [nm]","Intensitaet [b.E.]"}];
```

Bestimmung und Export der spektralen Empfindlichkeit

```
(* Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit *)
SrelVIS=Table[{data,FunktionHal[data]/EmissionVIS[data]},{data,305,1050,2}];
SrelUV=Table[{data,FunktionDeu[data]/EmissionUV[data]},{data,220,400,2}];
Srel18=Union[Table[SrelUV[[data]},{data,1,Length[SrelUV]}],Table[SrelVIS[[data]],
  {data,58(*Manuelle Anpassung je nach Kurvenverlauf*),Length[SrelVIS]}]];
SrelUV36=Table[{data,FunktionDeu36[data]/EmissionUV[data]},{data,220,400,2}];

(* Normierung des Maximalwerts auf Eins und Berechnung der finalen Daten *)
Interpolation[Table[{Srel18[[row,1]],Srel18[[row,2]]/Max[Srel18]},{row,1,Length[Srel18]}]];
Srel1800final=Table[{data,%[data]},{data,220,1050,2}];
Interpolation[Table[{SrelUV36[[row,1]],SrelUV36[[row,2]]/Max[Table[SrelUV36[[i,2]],
  {i,1,Length[SrelUV36]}]}]},{row,1,Length[SrelUV36]}]];
Srel3600final=Table[{data,%[data]},{data,220,400,2}];

(* Export der Daten *)
Export["Srel\\Srel1800.txt",Srel1800final,"Table"];
Export["Srel\\Srel3600.txt",Srel3600final,"Table"];
```

Plotdatei für Dissertationsschrift

```
(* Definition des Plotbefehls *)
SinglePlot[data_,plottype_,color_,xrange_,yrange_,xaxis_,yaxis_,legende_]:=
  plottype[data,PlotStyle->color,PlotRange->{{xrange[[1]]-0.01*(xrange[[2]]-xrange[[1]]),
  xrange[[2]]+0.01*(xrange[[2]]-xrange[[1])},{yrange[[1]]-0.02*(yrange[[2]]-yrange[[1]]),
  yrange[[2]]+0.02*(yrange[[2]]-yrange[[1])}},
  Frame->{True,True,True,True},FrameTicks->{Automatic,Automatic,Automatic,None},
  FrameStyle->{{Automatic,Thickness[0.002]},{Automatic,Thickness[0.002]},
  {Automatic,Thickness[0.002]},{Automatic,Thickness[0.002]}},FrameLabel->{xaxis,yaxis},
  LabelStyle->Directive[FontFamily->"Times",17],
  legende,ImageSize->{656.25,390},ImagePadding->{{110,66.25},{50,40}}];

(* Erstellung und Export der Graphik *)
Style[SinglePlot[{Srel1800final,Srel3600final},ListLinePlot,{{Blue},{Red}},
  {200,1000},{0,1},"Wellenlaenge [nm]","Intensitaet [n.E.]",
  Epilog->Inset[Grid[{
  {Graphics[{Blue,Thickness[0.2],Line[{{0,0},{2,0}}]},ImageSize->{10,10}},
  Text[Style["1800 Striche/mm",FontFamily->"Times",15]}],
  {Graphics[{Red,Thickness[0.2],Line[{{0,0},{2,0}}]},ImageSize->{10,10}},
  Text[Style["3600 Striche/mm",FontFamily->"Times",15]}]},
  Alignment->{{Center,Left},{Center,Center}},{{880,0.88}}],NumberPoint->,""],
Export["SrelGesamt.eps",%];
Export["SrelGesamt.jpg",%%];
```

F.2 Automatisierte Bestimmung der Plasmaparameter

Festlegung der Versuchsparameter

```
(* Festlegung des Ursprungsorts der Notebook-Datei *)
SetDirectory [NotebookDirectory []];

(* Eingabe der Flussraten von Argon und Neon in sccm *)
ArgonFluss=9;
NeonFluss=1;

(* Festlegung der verwendeten Belichtungszeiten des Spektrometers *)
ArgonET=1(*Sekunden*);
NeonET=10(*Sekunden*);
Ar357ET=30(*Sekunden*);
Ar425ET=30(*Sekunden*);
```

Definition der Auswertebefehle

```
(* Zusammenfuegen von drei Spektrallinien *)
unionLinien [line1_ ,line2_ ,line3_] := Union [
Table[{line1 [[zeile ,2]], line1 [[zeile ,3]]}, {zeile ,1 ,Length[line1]}],
Table[{line2 [[zeile ,2]], line2 [[zeile ,3]]}, {zeile ,1 ,Length[line2]}],
Table[{line3 [[zeile ,2]], line3 [[zeile ,3]]}, {zeile ,1 ,Length[line3]}]]

(* Berechnung des Verhaeltnisses der Emissionsratenkoeffizienten *)
ERCverhaeltnis [ERC1_ ,ERC2_] :=
Table[{ERC1 [[row ,1]] ,ERC2 [[row ,2]] / ERC1 [[row ,2]]}, {row ,1 ,Length[ERC1]}];
```

Import der Konstanten

(Pumpratenkorrektur, Übergangswahrscheinlichkeiten, spektrale Empfindlichkeit, Emissionsratenkoeffizienten etc.)

```
(* Pumpratenkorrekturkoeffizienten *)
Import["Pumpleistung\\Korrekturfaktoren.xls"];
ArgonKF=%[[1 ,2 ,1]];
NeonKF=%[[1 ,2 ,2]];

(* Berechnung des Argon zu Neon Verh\{a}ltnisses *)
ArNeVerhaeltnis=(ArgonFluss*ArgonKF)/(NeonFluss*NeonKF);

(* Spektrale Empfindlichkeit *)
Srel=Interpolation[Import["Srel\\Srel.txt" , "Table"] , InterpolationOrder ->1];

(* Import der Emissionsratenkoeffizienten (ERC) Datenbank: *)
ERCdata=<<"CS_RC_ERC\\data_database\\database_ERC.txt";

(* Information: Wo steht welcher Koeffizient *)
<<"CS_RC_ERC\\data_database\\database_ERCappendix.txt";

(* Auswahl der ERCs *)
Xne585=ERCdata[[1 ,1 ,1]];
Xar750=ERCdata[[1 ,2 ,3]];
Xar751=ERCdata[[1 ,2 ,4]];

(* Extended Corona Modell - Elektronendichte *)
ECMdata=Import["Elektronendichte\\extendedcorona.txt" , "Table"];
```

Definition des Programmablaufs

```
TASK=CreateScheduledTask[{
  (* Import und Zusammenf\{u}gen der Spektrallinien *)
  ar750aData=Import["Messdaten\\ar_750_a.txt", "Table"],
  ar750bData=Import["Messdaten\\ar_750_b.txt", "Table"],
  ar750cData=Import["Messdaten\\ar_750_c.txt", "Table"],
  ar750=Interpolation[unionLinien[ar750aData, ar750bData, ar750cData], InterpolationOrder ->1],
  ar751aData=Import["Messdaten\\ar_751_a.txt", "Table"],
  ar751bData=Import["Messdaten\\ar_751_b.txt", "Table"],
  ar751cData=Import["Messdaten\\ar_751_c.txt", "Table"],
  ar751=Interpolation[unionLinien[ar751aData, ar751bData, ar751cData], InterpolationOrder ->1],
  ne585aData=Import["Messdaten\\ne_585_a.txt", "Table"],
  ne585bData=Import["Messdaten\\ne_585_b.txt", "Table"],
  ne585cData=Import["Messdaten\\ne_585_c.txt", "Table"],
  ne585=Interpolation[unionLinien[ne585aData, ne585bData, ne585cData], InterpolationOrder ->1],
  ar357aData=Import["Messdaten\\ar_357_a.txt", "Table"],
  ar357bData=Import["Messdaten\\ar_357_b.txt", "Table"],
  ar357cData=Import["Messdaten\\ar_357_c.txt", "Table"],
  ar357=Interpolation[unionLinien[ar357aData, ar357bData, ar357cData], InterpolationOrder ->1],
  ar425aData=Import["Messdaten\\ar_425_a.txt", "Table"],
  ar425bData=Import["Messdaten\\ar_425_b.txt", "Table"],
  ar425cData=Import["Messdaten\\ar_425_c.txt", "Table"],
  ar425=Interpolation[unionLinien[ar425aData, ar425bData, ar425cData], InterpolationOrder ->1],
  (* Berechnung der Spektrallinienfl\{a}chen *)
  ar750intensity=Integrate[ar750[x], {x, 750.15, 750.55}],
  ar751intensity=Integrate[ar751[x], {x, 751.27, 752.67}],
  ne585intensity=Integrate[ne585[x], {x, 585.06, 585.46}],
  ar357intensity=Integrate[ar357[x], {x, 357.0, 357.4}],
  ar425intensity=Integrate[ar425[x], {x, 425.7, 426.9}],
  (* Elektronentemperaturberechnung *)
  Tele1=FindRoot[Interpolation[ERCverhaeltnis[Xar750, Xne585], InterpolationOrder ->1][x]==
  (ne585intensity/ar750intensity*ArNeVerhaeltnis), {x, 1, 10}][[1, 2]],
  Tele2=FindRoot[Interpolation[ERCverhaeltnis[Xar751, Xne585], InterpolationOrder ->1][x]==
  (ne585intensity/ar751intensity*ArNeVerhaeltnis), {x, 1, 10}][[1, 2]],
  Tele=Mean[{Tele1, Tele2}],
  (* Elektronendichteberechnung *)
  Nele=FindRoot[Interpolation[ECMdata, InterpolationOrder ->1][x]==
  (ar425intensity/ar357intensity), {x, 10^8, 10^14}][[1, 2]],
  (* Erneuern der Werte in der Monitordatei *)
  OESdata=Import["OES_Monitor\\OES_data.csv", "Table", FieldSeparators->";"],
  OESdata[[1, 2]]:=Tele, OESdata[[2, 2]]:=Nele,
  Export["OES_Monitor\\OES_data.csv", OESdata, "Table", FieldSeparators->";"],
  (* Ausgabe der Ergebnisse in einem externen Fenster *)
  Print[Plot[ar750[x], {x, 750.3, 750.5}, PlotRange->All, ImageSize->{300, 300}],
  MatrixForm[{{ar750intensity, ""}, {Tele1, Tele2}, {Tele, Nele}}]],
  {240(* Wiederholungsfrequenz in Sekunden *), 18(* Anzahl der Wiederholungen *)}];
```

Start und Ende des Programms

```
(* Start des Programms *)
StartScheduledTask[TASK];

(* Beendigung des Programms *)
StopScheduledTask[TASK];

(* Beendigung des Programms und Loeschen des Programmablaufs *)
RemoveScheduledTask[TASK];
```

F.3 Datenbank zur Schichtentwicklung

Definitionen

```
(* Festlegung des Ursprungsorts der Notebook-Datei *)
SetDirectory[NotebookDirectory []];

(* Import der Messdaten *)
data=Import["Auswertung\\Gesamtauswertung_actual.xlsx"][[1]];

(* Berechnungsbefehl zur Bestimmung der Abhaengigkeitsfunktionen *)
setFunc[row_]:=data[[row,4]]+data[[row,5]]*Fluss+data[[row,6]]*TMS+data[[row,7]]*Elektrode+
  data[[row,8]]*Fluss*TMS+data[[row,9]]*Fluss*Elektrode+data[[row,10]]*TMS*Elektrode+
  data[[row,11]]*Fluss*Fluss+data[[row,12]]*TMS*TMS+data[[row,13]]*Elektrode*Elektrode
```

Erstellung der Abhaengigkeitsfunktionen

```
AFuncPower[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[2];
AFuncCload[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[3];
AFuncCtune[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[4];
AFuncEleVol[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[5]/2;
AFuncIverschiebung[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[6];
AFuncTgas[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[7];
AFuncTele[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[8];
AFuncnele[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[9];
AFuncNEEDpr[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[10];
AFuncNEEDrf[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[11];
AFuncUE[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[12];
AFuncNEEDvrms[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[13];
AFuncTeilH[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[15];
AFuncTeilCH[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[16];
AFuncTeilSi[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[17];
AFuncAr750[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[18];
AFuncNe585[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[19];
AFuncSi252[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[20];
AFuncCH431[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[21];
AFuncH656[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[22];
AFuncWachstum[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[25];
AFuncHaerte[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[26];
AFuncEModul[Fluss_,TMS_,Elektrode_]=setFunc[27];
```

Definition der Plotbefehle

```
plot3Dactual2[data_,elektrodenstrom_,plotrangeZ_,titel_,positionTitel_,
  positionX_,positionY_,parameterZ_,positionZ_]:=
  Plot3D[data[Fluss,TMS,elektrodenstrom],{Fluss,80,400},{TMS,20,60},
  Background->None, BoundaryStyle->Thick, BoxRatios->{1,1,.7},
  ColorFunction->"Rainbow", Mesh->0, MeshStyle->{Gray, Opacity[0.4]},
  FaceGrids->{{0,1,0},{-1,0,0},{0,0,-1}}, PlotRange->{{0,500},{10,100}, plotrangeZ},
  ViewPoint->{1.7,-2.4,1.6}, LabelStyle->Directive[FontFamily->"Arial", 11.0],
  ImageSize->{440,363}, ImagePadding->{{72,66},{26,40}}

plot3Dactual3[data_,elektrodenstrom_,plotrangeZ_,titel_,positionTitel_,
  positionX_,positionY_,parameterZ_,positionZ_]:=
  Plot3D[data[Fluss,TMS,elektrodenstrom],{Fluss,0,500},{TMS,10,100},
  Background->None, BoundaryStyle->Thick, BoxRatios->{1,1,.7},
  ColorFunction->"GrayYellowTones", Mesh->9, MeshStyle->{Gray, Opacity[0.4]},
  FaceGrids->{{0,1,0},{-1,0,0},{0,0,-1}}, PlotRange->{{0,500},{10,100}, plotrangeZ},
  ViewPoint->{1.7,-2.4,1.6}, LabelStyle->Directive[FontFamily->"Arial", 11.0],
  ImageSize->{440,363}, ImagePadding->{{72,66},{26,40}}}
```

Benutzeroberflaeche

```
DatenbankFinal=Manipulate[
(* ----- *)
(* --- Graphische Darstellungen --- *)
(* ----- *)
Grid[{{
Overlay[{{Show[
plot3Dactual2 [AfuncHaerte, Elektrode, {0,20}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
plot3Dactual3 [AfuncHaerte, Elektrode, {0,20}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
ListPointPlot3D [{{ gasfluss2, tms2, AfuncHaerte[ gasfluss2, tms2, Elektrode ]}},
PlotStyle->Directive [Black, PointSize [0.063]]],
(* Achsenbeschriftung-manuelle Anpassung*)
Grid[
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 25]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 80]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 80]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [" Gasflussrate□[sccm]",
FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
Text [Style ["TMS-Anteil□[%]", FontFamily->" Arial", 13]]}
}, Alignment->{{Left, Left, Left, Left, Left}, {Center, Center, Center, Center, Center}}},
Grid[
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [" Schichthaerte□[GPa]",
FontFamily->" Arial", 13]]}
}, Alignment->{{Left, Left, Left, Left, Left}, {Center, Center, Center, Center, Center}}}],
Overlay[{{Show[
plot3Dactual2 [AfuncEModul, Elektrode, {0,250}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
plot3Dactual3 [AfuncEModul, Elektrode, {0,250}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
ListPointPlot3D [{{ gasfluss2, tms2, AfuncEModul [ gasfluss2, tms2, Elektrode ]}},
PlotStyle->Directive [Black, PointSize [0.063]]],
(* Achsenbeschriftung-manuelle Anpassung*)
Grid[
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 25]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 80]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 80]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [" Gasflussrate□[sccm]",
FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
Text [Style ["TMS-Anteil□[%]", FontFamily->" Arial", 13]]}
}, Alignment->{{Left, Left, Left, Left, Left}, {Center, Center, Center, Center, Center}}},
Grid[
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [" E-Modul□[GPa]",
FontFamily->" Arial", 13]]}
}, Alignment->{{Left, Left, Left, Left, Left}, {Center, Center, Center, Center, Center}}}],
Overlay[{{Show[
plot3Dactual2 [AfuncWachstum, Elektrode, {0,8}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
plot3Dactual3 [AfuncWachstum, Elektrode, {0,8}, "Schichthaerte", {0.4,1.42}, {-0.35, -0.45},
{1.25, -0.45}, "Haerte□[GPa]", {-0.4,1.1}],
ListPointPlot3D [{{ gasfluss2, tms2, AfuncWachstum [ gasfluss2, tms2, Elektrode ]}},
PlotStyle->Directive [Black, PointSize [0.063]]],
(* Achsenbeschriftung-manuelle Anpassung*)
Grid[
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]]},
{Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 13]], Text [Style [",", FontFamily->" Arial", 25]]},
```

```

{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]]},
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]]},
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["",FontFamily->"Arial",80]]},
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["",FontFamily->"Arial",80]]},
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["Gasflussrate□[sccm]",
FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],
Text[Style["TMS-Anteil□[%]",FontFamily->"Arial",13]]}
},Alignment->{{Left,Left,Left,Left,Left},{Center,Center,Center,Center,Center}},
Grid[{
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],},
{Text[Style["",FontFamily->"Arial",13]],Text[Style["Wachstumsrate□[mu/h]",
FontFamily->"Arial",13]]}
},Alignment->{{Left,Left,Left,Left,Left},{Center,Center,Center,Center,Center}}}],
SpanFromLeft(*Verbinden der unteren Zellen*)
}}>(*Grid: Ende*),
(*————*)
(*—— Manipulate Befehle ——*)
(*————*)
Grid[{{Style["Auswahl□der□Prozessstellgroessen",Bold,Medium],Spacer[398],
Style["Schichteigenschaften",Bold,Medium]}}>(*Grid: Ende*),
Delimiter,
Grid[{
{Control[{{gasfluss2,240,"Gasflussrate"},0,500}],Style[""],Style["Gasflussrate",Bold,
Medium],Dynamic[Round[gasfluss2,0.1]],Style["sccm",Bold,Medium],Style[""],
Style["Haerte",Bold,Medium],Dynamic[Round[AffuncHaerte[gasfluss2,tms2,Elektrode],0.1]],
Style["GPa",Bold,Medium]},
{Control[{{tms2,40,"TMS□Anteil"},10,100}],Style[""],Style["TMS□Anteil",Bold,Medium],
Dynamic[Round[tms2,0.1]],Style["%",Bold,Medium],Style[""],Style["E-Modul",Bold,Medium],
Dynamic[Round[AffuncEModul[gasfluss2,tms2,Elektrode],1]],Style["GPa",Bold,Medium]},
{Control[{{Elektrode,18.2,"Elektrodenstrom"},10,30}],Style[""],Style["Elektrodenstrom",
Bold,Medium],Style["6.43"](*Dynamic[Round[Elektrode,0.01]]*),Style["A",Bold,Medium],
Style[""],Style["Geschwindigkeit",Bold,Medium],Dynamic[Round[AffuncWachstum[gasfluss2,
tms2,Elektrode],0.01]],Style["mu/h",Bold,Medium]},
{Style[""],Style[""],Style[""],Style[""],Style[""],Style[""],Style[""],Style[""]}
}],Alignment->{{Right,Center,Right,Center,Left,Center,Right,Center,Left,Center,Right,
Center,Left}}>(*Grid: Ende*),
(*————*)
(*—— Exportdatei ——*)
(*————*)
Row[{{Spacer[12],Button["Export",Export["processdata.txt",{
{"Generator",AffuncPower[gasfluss2,tms2,Elektrode],"W"},
{"Load-C",AffuncCload[gasfluss2,tms2,Elektrode],"digits"},
{"Tune-C",AffuncCtune[gasfluss2,tms2,Elektrode],"digits"},
{"Ar_Fluss",Round[gasfluss2*((100-tms2)/100)*0.9,0.1],"sccm"},
{"Ne_Fluss",Round[gasfluss2*((100-tms2)/100)*0.1,0.1],"sccm"},
{"TMS_Fluss",Round[gasfluss2*(tms2/100),0.1],"sccm"},
{"N2_Fluss",Round[gasfluss2*0.05,0.1],"sccm"},
{"Elektrodenstrom",Elektrode,"A"},
{"Elektrodenspannung",AffuncEleVol[gasfluss2,tms2,Elektrode],"V"},
{"Elektronentemperatur",AffuncTele[gasfluss2,tms2,Elektrode],"eV"},
{"Elektronendichte",0,"cm-3"},
{"Gastemperatur",AffuncTgas[gasfluss2,tms2,Elektrode],"K"},
{"H_Teilchendichte",AffuncTeilH[gasfluss2,tms2,Elektrode],"cm-3"},
{"CH_Teilchendichte",AffuncTeilCH[gasfluss2,tms2,Elektrode],"cm-3"},
{"Si_Teilchendichte",AffuncTeilSi[gasfluss2,tms2,Elektrode],"cm-3"},
{"PlasmaRes_3",AffuncNEEDpr[gasfluss2,tms2,Elektrode],""},
{"ResFrequ_3",AffuncNEEDrf[gasfluss2,tms2,Elektrode],"MHz"},
{"UniEdge_3",AffuncUE[gasfluss2,tms2,Elektrode],""},
{"Vrms_3",AffuncNEEDvrms[gasfluss2,tms2,Elektrode],"V"};
}],Table],ImageSize->{120,50}}}],

```

F. Mathematica Skripte

```
(* ----- *)
(* --- rechte Spalte --- *)
(* ----- *)
Grid[{{ Spacer [0] }, { Spacer [0] , Style [ "Rezept" , Bold , Medium ] } } ,
Delimiter ,
Grid[
{ Style [ "Generator" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncPower [ gasfluss2 , tms2 , Elektrode ] , 1 ] ] ,
Style [ "W" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Load-C" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncLoad [ gasfluss2 , tms2 , Elektrode ] , 1 ] ] ,
Style [ "pF" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Tune-C" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncCtune [ gasfluss2 , tms2 , Elektrode ] , 1 ] ] ,
Style [ "pF" , Bold , Medium ] } ,
{ Spacer [85] , Spacer [30] , Spacer [3] } ,
{ Style [ "Ar_Fluss" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ gasfluss2 * ((100 - tms2) / 100) * 0.9 , 0.1 ] ] ,
Style [ "sccm" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Ne_Fluss" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ gasfluss2 * ((100 - tms2) / 100) * 0.1 , 0.1 ] ] ,
Style [ "sccm" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "TMS_Fluss" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ gasfluss2 * (tms2 / 100) , 0.1 ] ] ,
Style [ "sccm" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [N, 2] Fluss" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ gasfluss2 * 0.05 , 0.1 ] ] ,
Style [ "sccm" , Bold , Medium ] } ,
{ Spacer [1] } , { Spacer [1] } , { Spacer [1] } } , Alignment -> { { Right , Center , Left } } (* Grid: Ende *) ,
Grid[{{ Spacer [0] , Style [ "HF-Parameter" , Bold , Medium ] } } ,
Delimiter ,
Grid[
{ Style [ "Subscript [I, Elektrode]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ Elektrode , 0.01 ] ] ,
Style [ "Subscript [A, eff]" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [V, Elektrode]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncEleVol [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 1 ] ] , Style [ "Subscript [V, PV]" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [V, rms]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncNEEDvrms [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.1 ] ] , Style [ "V" , Bold , Medium ] } ,
{ Spacer [85] , Spacer [30] , Spacer [3] } ,
{ Spacer [1] } , { Spacer [1] } } , Alignment -> { { Right , Center , Left } } (* Grid: Ende *) ,
Grid[{{ Spacer [0] , Style [ "Plasmaparameter" , Bold , Medium ] } } ,
Delimiter ,
Grid[
{ Style [ "Subscript [T, Elektron]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncTele [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.01 ] ] , Style [ "eV" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [n, Elektron]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncnele [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.01 * 10^10 ] ] , Style [ "cm^-3" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [T, Gas]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncTgas [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 1 ] ] , Style [ "K" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Pla. Res." , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncNEEDpr [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.001 ] ] , Style [ "" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Res. Freq." , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncNEEDrf [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.1 ] ] , Style [ "MHz" , Bold , Medium ] } ,
{ Spacer [85] , Spacer [30] , Spacer [3] } } , Alignment -> { { Right , Center , Left } } (* Grid: Ende *) ,
Grid[
{ Style [ "Subscript [n, H]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncTeilH [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.01 * 10^12 ] ] , Style [ "cm^-3" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [n, CH]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncTeilCH [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.01 * 10^11 ] ] , Style [ "cm^-3" , Bold , Medium ] } ,
{ Style [ "Subscript [n, Si]" , Bold , Medium ] , Dynamic [ Round [ AFuncTeilSi [ gasfluss2 , tms2 ,
Elektrode ] , 0.01 * 10^10 ] ] , Style [ "cm^-3" , Bold , Medium ] } ,
{ Spacer [85] , Spacer [60] , Spacer [3] } } , Alignment -> { { Right , Center , Left } } (* Grid: Ende *) ,
ControlPlacement -> { Top , Top , Top , Top , Top , Right , Right , Right , Right , Right , Right , Right , Right ,
Right , Right } ]
```

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

ANOVA	Varianzanalyse
DLC	diamond-like carbon
DoE	Statistische Versuchsplanung
EEDF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
GZ	Grundzustand
MFC	Massenflussregler
NEED	nonlinear extended electron dynamics
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
SEERS	self-excited electron resonance spectroscopy

Physikalische Größen

α	Abstand der Axialpunkte
β_x	Koeffizient der linearen Terme
\dot{N}	Emittierte Photonen pro Zeit
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante
$\eta(\lambda)$	Spektrale Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Wellenlänge
Γ	Quadratische Regressionsfunktion
λ	Wellenlänge
λ_{Debye}	Debye-Länge
λ_{mfp}	Mittlere, freie Weglänge eines Teilchens
ν_{eff}	Elastische Kollisionsrate der Elektronen
ω_P	Plasmafrequenz
ω_{Gen}	Anregungsfrequenz des Generators

π	Kreiszahl Pi
σ	Wirkungs- bzw. Streuquerschnitt
$\sigma_{GZ,l}^X$	Wirkungsquerschnitt für die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand l
φ	Phasenwinkel zwischen Spannung und Strom
A	DoE Versuchsplanfaktor
A	Elektrodenfläche
$A_{l,i}$	Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission aus dem Zustand l in den Zustand i
B	DoE Versuchsplanfaktor
C	DoE Versuchsplanfaktor
C_{DR}	Kapazität des Dunkelraums
E_e	Elektronenenergie
f^{EEDF}	Elektronenenergieverteilungsfunktion
f_X	Vorgegebene Prekursorflussrate
f'_X	Korrigierte Prekursorflussrate
I	Detektierte Intensität
I	Hochfrequenzstrom
k_B	Boltzmannkonstante
k_{disso}^{AS}	Ratenkoeffizient für die dissoziative Anregung
$k_{GZ,l}^X$	Ratenkoeffizient für die Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand l
k_{induz}^X	Ratenkoeffizient für die induzierte Emission
k_f	Korrekturfaktor der teilchenspezifischen Pumprate
$L_{Ka.}$	Induktivität der Beschichtungskammer
$L_{Pl.}$	Induktivität des Plasmakörpers
m	Teilchenmasse
m_e	Elektronenmasse
m_{Ion}	Masse eines Ions
n	Gesamtteilchendichte

n_e	Elektronendichte
n_N	Neutralteilchendichte
n_{eC}	characteristic electron density
n_{GZ}^X	Teilchendichte der Spezies X im Grundzustand
n_{Ion}	Ionendichte
n_l^X	Teilchendichte der Spezies X im angeregten Zustand l
P	Leistung
p	Prozessdruck
$Q_{l,m}^X$	Emissionswirkungsquerschnitt
R_{Plasma}	Ohmscher Widerstand des Plasmas
T_e	Elektronentemperatur
T_{Gas}	Gastemperatur
U	Hochfrequenzspannung
V	Detektionsvolumen
V_{bias}	Vorspannungspotential
V_{float}	floating Potential
V_{Plasma}	Plasmapotential
X	Spezies X
$X_{l,m}^X$	Emissionsratenkoeffizient
Y	Spezies Y

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Potentialverläufe einer kapazitiv gekoppelten Entladung	4
2.2.	Verlauf der Elektronenenergieverteilungsfunktion	5
2.3.	Komplexität der Wechselwirkungen bei PECVD Prozessen	8
2.4.	Plasmaersatzschaltbild und Stromverlauf an Hercules Sensoren	11
2.5.	Beschreibung des Verschiebungsstroms	12
2.6.	Gastemperaturbestimmung mittels Emissionsbandensimulation	14
2.7.	Corona Model	15
2.8.	Extended Corona Model	19
2.9.	Depositionsmechanismus von DLC	20
3.1.	Charakteristisches Spektrum der Prekursorgase	24
3.2.	Emissionsratenkoeffizienten von Argon und Neon	26
3.3.	Emissionsratenkoeffizienten von Wasserstoff	27
3.4.	Energietermschema von Si und $4s\ ^3P^0 \rightarrow 3p^2\ ^3P$ Übergang	28
3.5.	Emissionsratenkoeffizienten von Silizium	28
3.6.	CH $A^2\Delta_{\nu=0} \rightarrow X^2\Pi_{\nu=0}$ Emissionsbande	29
3.7.	Emissionsratenkoeffizienten von CH	30
4.1.	Anlagenaufbau	31
4.2.	Spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers	34
4.3.	Benutzeroberfläche des Plasmamonitors	35
4.4.	Betrieb des Prozessmonitors	36
5.1.	Partialdruckmessung der Prekursoren	39
5.2.	NEED Parameter (axiale Auflösung)	41
5.3.	Elektronendichte und Verschiebungsstrom (axiale Auflösung)	42
5.4.	Gas- und Elektronentemperatur (axiale Auflösung)	42
5.5.	Teilchendichten (axiale Auflösung)	43
5.6.	Schichteigenschaften (axiale Auflösung)	44
5.7.	Zerstäubung der DLC Schicht	45
5.8.	Central-composite-design	47
6.1.	Prekursorteilchendichten	50
6.2.	Prozesswiederholbarkeit	54
6.3.	Relative Veränderung der Plasmaparameter und der Schichteigenschaften	55
6.4.	Relative Veränderung der Teilchendichten und der Plasmaemission	56
6.5.	Verschiebungsstromdichte am PP-Zylinder	57
6.6.	Stromfluss durch die Beschichtungskammer	57
6.7.	Simulation der axialen Elektrodenspannung und Leistungsdichte	60

6.8. Identifikation von Korrelationen	63
6.9. Zusammenhang zwischen Spitzenspannung und Elektrodenstrom	64
6.10. Elektronenkennwerte in Abhängigkeit des Elektrodenstroms	65
6.11. Gastemperatur und Prozessdruck unter Elektrodenstromvariation	65
6.12. Teilchendichten unter Elektrodenstromvariation	66
6.13. NEED Parameter bei Variation des Elektrodenstroms	67
6.14. Elektrodenspannung in Abhängigkeit Prekursorflussraten	68
6.15. Elektronentemperatur bei variablen Gasflussraten	69
6.16. Einfluss der Gasflussraten auf die Teilchendichten	70
6.17. NEED Parameter unter Variation der Gasflussraten	71
6.18. Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Prozessstellgrößen	73
6.19. Härte und E-Modul in Abhängigkeit des Elektrodenstroms	74
6.20. Auswertegraphik der Plasmaparameterabhängigkeiten	75
6.21. Korrelationen der Schichteigenschaften	76
6.22. Zusammenhänge der Spitzenspannung mit der Schicht	77
6.23. Auswirkungen der Plasmaparameter auf das Schichtwachstum	77
6.24. Korrelation von der Elektronentemperatur mit der Schicht	78
6.25. Abhängigkeiten der Plasmaparameter	79
6.26. Benutzeroberfläche der Datenbank	80
6.27. Visualisierung der Prozessstabilität	82
6.28. Einfluss durch externe Störungen	83
A.1. Schichtdickenmessung	I
B.1. Aufbau der Hercules Sensoren	III
C.1. Wirkungsquerschnitte von Argon und Neon	VI
C.2. Wirkungsquerschnitt der Anregung TMS \rightarrow H n=4	VI
C.3. Wirkungsquerschnitt der Anregung TMS \rightarrow CH A ² $\Delta_{\nu=0}$	VII
C.4. Mehrfachmessung einer Spektrallinie	VII
D.1. Absolutwerte der Simulation	X
E.1. Gastemperatur unter Variation der Gasflussraten	XV
E.2. Prozessdruck und TMS Teilchendichte bei variablen Gasflussraten	XV
E.3. Strom am Hercules Sensor bei veränderten Gasflussraten	XV

Tabellenverzeichnis

2.1. Inelastische Wechselwirkungen im Plasma	6
2.2. Analytierte Plasmaparameter	10
3.1. Detektierte Spektrallinien und Emissionsbanden	25
4.1. Spektrale Gitter des Spektrographen	34
5.1. Intensitäten der Spektrallinien.	40
5.2. Statistische Versuchsplanung	48
C.1. Spektrallinien und Emissionsbanden	V
D.1. Axiale Veränderung der Plasmaparameter und Schichteigenschaften	IX
D.2. Axiale Veränderung nach den Modifikationen des Anpassnetzwerks	X
E.1. Koeffizienten der Regressionsgleichungen	XIV

Literaturverzeichnis

- [Beh91] BEHRINGER, K.: Diagnostics and modelling of ECRH microwave discharges. In: *Plasma Phys. Controlled Fusion* 33 (1991), S. 997–1028
- [Beh00] BEHRINGER, K. ; FANTZ, U.: The influence of opacity on hydrogen excited-state population and applications to low-temperature plasmas. In: *New J. Phys.* 2 (2000), Nr. 1, S. 23
- [Bib07] BIBINOV, N. ; HALFMANN, H. ; AWAKOWICZ, P. ; WIESEMANN, K.: Relative and absolute intensity calibrations of a modern broadband echelle spectrometer. In: *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007), Nr. 5, S. 1327–1337
- [Bil07] BILOIU, C. ; SUN, X. ; HARVEY, Z. ; SCIME, E.: An alternative method for gas temperature determination in nitrogen plasmas: Fits of the bands of the first positive system. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), Nr. 7, S. 073303
- [Bof04] BOFFARD, J.B. ; LIN, C.C. ; DEJOSEPH JR, C.A.: Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004), Nr. 12, S. 143–161
- [Chi98] CHILTON, J.E. ; BOFFARD, J.B. ; SCHAPPE, R.S. ; LIN, C.C.: Measurement of electron-impact excitation into the 3p⁵ 4p levels of argon using Fourier-transform spectroscopy. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), Nr. 1, S. 267–277
- [Chi00] CHILTON, J.E. ; STEWART JR., M.D. ; LIN, C.C.: Electron-impact excitation cross sections of neon. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), Nr. 5, S. 052708
- [Cob80] COBURN, J.W. ; CHEN, M.: Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. In: *J. Appl. Phys.* 51 (1980), S. 3134–6
- [Cor04] CORBELLA, C. ; VIVES, M. ; ONCINS, G. ; CANAL, C. ; ANDUJAR, J.L. ; BERTRAN, E.: Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD. In: *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004), S. 1494–1499
- [Cro01] CROLLY, G. ; OECHSNER, H.: Comparative determination of the electron temperature in Ar- and N₂-plasmas with electrostatic probes, optical emission spectroscopy OES and energy dispersive mass spectrometry EDMS. In: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 15 (2001), S. 49–56

- [Cza99] CZARNETZKI, U. ; HEBNER, G.A. ; LUGGENHÖLSCHER, D. ; DÖBELE, H.F. ; RILEY, M.E.: Plasma sheath electric field strengths above a grooved electrode in a parallel-plate radio-frequency discharge: Special issue on images in plasma science. In: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 27 (1999), Nr. 1, S. 70–71
- [Cza06] CZARNETZKI, U. ; MUSSENBRÖCK, T. ; BRINKMANN, R.P.: Self-excitation of the plasma series resonance in radio-frequency discharges: An analytical description. In: *Phys. Plasmas* 13 (2006), Nr. 12, S. 123503
- [Don89] DONNELLY, V.M. ; AUCIELLO, O.L. (Hrsg.) ; FLAMM, D.L. (Hrsg.): *Optical Diagnostic Techniques for Low Pressure Plasmas and Plasma Processing*. San Diego : Academic Press, 1989 (Plasma Diagnostics vol 1 Discharge Parameters and Chemistry Chapter 1). – ISBN 9780120676354
- [Don98] DONNET, C.: Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. In: *Surf. Coat. Technol.* 100 (1998), S. 180–186
- [Don04] DONNELLY, V.M.: Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004), Nr. 19, S. 217–236
- [Dwi14] DWIVEDI, N. ; KUMAR, S. ; RAWAL, I. ; MALIK, H.K.: Influence of consumed power on structural and nano-mechanical properties of nano-structured diamond-like carbon thin films. In: *Appl. Surf. Sci.* 300 (2014), S. 141–148
- [Fal93] FALLON, P.J. ; VEERASAMY, V.S. ; DAVIS, C.A. ; ROBERTSON, J. ; AMARATUNGA, G.A.J. ; MILNE, W.I. ; KOSKINEN, J.: Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), Nr. 7, S. 4777
- [Fan98] FANTZ, U.: Spectroscopic diagnostics and modelling of silane microwave plasmas. In: *Plasma Phys. Controlled Fusion* 40 (1998), Nr. 6, S. 1035–1056
- [Fan04] FANTZ, U.: Emission spectroscopy of molecular low pressure plasmas. In: *Contrib. Plasma Phys.* 44 (2004), Nr. 5-6, S. 508–515
- [Fan06] FANTZ, U.: Basics of plasma spectroscopy. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006), Nr. 4, S. 137–147
- [Fer84] FERREIRA, C.M. ; LOUREIRO, J.: Characteristics of high-frequency and direct-current argon discharges at low pressures: a comparative analysis. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 17 (1984), Nr. 6, S. 1175–1188
- [Fra04] FRANZ, G.: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*. 3. Auflage. Springer Verlag, 2004. – ISBN 3–540–40765–0

- [Fuh94] FUHR, J.R. ; WIESE, W.L. ; LIDE, D.R. (Hrsg.) ; FREDERIKSE, H.P.R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Ann Harbor, London, Tokyo : CRC press, 1994 (Chapter 10)
- [Gab14] GABRIEL, O. ; KIRNER, S. ; KLUICK, M. ; STANNOWSKI, B. ; SCHLATMANN, R.: Plasma monitoring and PECVD process control in thin film silicon-based solar cell manufacturing. In: *EPJ Photovoltaics* 5 (2014), S. 55202
- [Gan01] GANS, T. ; SCHULZ-VON DER GATHEN, V. ; DÖBELE, H.F.: Time dependence of rotational state populations of excited hydrogen molecules in an RF excited plasma reactor. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001), Nr. 1, S. 17
- [Gog01] GOGLIA, P.R. ; BERKOWITZ, J. ; HOEHN, J. ; XIDIS, A. ; STOVER, L.: Diamond-like carbon applications in high density hard disc recording heads. In: *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001), Nr. 2, S. 271–277
- [Gri97a] GRIEM, H.R.: *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997. – ISBN 0–521–45504–9
- [Gri97b] GRILL, A.: Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review. In: *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997), S. 507–513
- [GV07] GORDILLO-VAZQUEZ, F.J. ; HERRERO, V.J. ; TANARRO, I.: From Carbon Nanostructures to New Photoluminescence Sources: An Overview of New Perspectives and Emerging Applications of Low-Pressure PECVD. In: *Chem. Vap. Deposition* 13 (2007), Nr. 6-7, S. 267–279
- [Hee08] HEEG, J. ; ROSENBERG, M. ; SCHWARZ, C. ; BARFELS, T. ; WIENECKE, M.: Optimised plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process for double layer diamond-like carbon (DLC) deposition on germanium substrates. In: *Vacuum* 83 (2008), Nr. 4, S. 712 – 714. – Proceedings of the Symposium on Vacuum based Science and Technology, Greifswald, 5-7 September 2007, DVG 2007
- [Her96] HERMAN, I.P.: *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*. San Diego : Academic Press, 1996. – ISBN 9780120676354
- [Hof13] HOFMANN, D. ; KUNKEL, S. ; BEWILOGUA, K. ; WITTORF, R.: From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications. In: *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013), S. 357–363
- [Hor09] HORMANN, C. ; MEIER, S. ; MOSELER, M.: The importance of non-local shadowing for the topography evolution of aC:H films grown by toluene based plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *Eur. Phys. J. B* 69 (2009), Nr. 2, S. 187–194

- [Ike05] IKENAGA, N. ; AWAZU, K. ; SAKUDO, N. ; YASUI, H. ; KAWABATA, T.: Effect of electron temperature on the DLC film properties. In: *Surf. Coat. Technol.* 196 (2005), Nr. 1, S. 226–230
- [Kes98] KESSELS, W.M.M. ; GIELEN, J.W.A.M. ; VAN DE SANDEN, M.C.M. ; VAN IJZENDOORN, L.J. ; DEKEMPENEER, E.H.A. ; SCHRAM, D.C.: A model for the deposition of aC:H using an expanding thermal arc. In: *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998), Nr. 1, S. 1584–1589
- [Kli93] KLICK, M.: Resistive model of the rf discharge including additional dc currents and electrodes. In: *Phys. Rev. E* 47 (1993), Nr. 1, S. 591–603
- [Kli96] KLICK, M.: Nonlinearity of the radio-frequency sheath. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1996), Nr. 7, S. 3445–3452
- [Kli97] KLICK, M. ; REHAK, W. ; KAMMEYER, M.: Plasma diagnostics in rf discharges using nonlinear and resonance effects. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997), Nr. part 1, S. 4625–4631
- [Kli98] KLICK, M. ; KAMMEYER, M. ; REHAK, W. ; KASPER, W. ; AWAKOWICZ, P. ; FRANZ, G.: Innovative plasma diagnostics and control of process in reactive low-temperature plasmas. In: *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998), Nr. 1, S. 1395–1399
- [Kor72] KORTÜM, G.: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Weinheim : Verlag Chemie, 1972
- [Kur96] KURUNCZI, P. ; KOHARIAN, A. ; BECKER, K. ; MARTUS, K.: Dissociative Excitation of Tetramethylsilane (TMS) and Hexamethyldisiloxane (HMDSO) by Controlled Electron Impact. In: *Contrib. Plasma Phys.* 36 (1996), Nr. 6, S. 723–735
- [Lan24] LANGMUIR, I. ; MOTT-SMITH, H.: In: *Gen. Electr. Rev.* 27 (1924), Nr. 7, S. 449–455
- [Lie05] LIEBERMANN, M.A. ; LICHTENBERG, A.J.: *Principles of plasma discharges and materials processing*. Second Edition. New Jersey : John Wiley and Sons, 2005
- [Mal99] MALYSHEV, M.V. ; DONNELLY, V.M.: Trace rare gases optical emission spectroscopy: Nonintrusive method for measuring electron temperatures in low-pressure, low-temperature plasmas. In: *Phys. Rev. E* 60 (1999), Nr. 5, S. 6016–6029
- [McW65] MCWHIRTER, R.W.P. ; HUDDLESTONE, H. (Hrsg.) ; LEONARD, S. L. (Hrsg.): *Plasma Diagnostic Techniques, Chapter 5*. Bd. 1. New York, London : Academic, 1965

- [Mir12] MIRZA, Eraj H. ; ALI, Syed Fahad A. ; ASIF, Muhammad ; AZHAR BIN IBRAHIM, WM ; NAJAM UL HASSAN, S: Evaluation of anti-corrosion properties of DLC coatings for medical devices. In: *Biomedical Engineering (ICoBE), 2012 International Conference on IEEE*, 2012, S. 117–122
- [NIS13] *NIST Atomic Spectra Database (Standard Reference Database 78)*. September 2013. – <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [Oli92] OLIVER, W.C. ; PHARR, G.M.: Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *J. Mater. Res.* 7 (1992), Nr. 6, S. 1564–1583
- [Pla12] PLASMETREX: *Operation Manual - Plasma Metrology System - Hercules® PMX/C/N*. June 2012. Plasmetrex GmbH, Schwarzschildstr. 3, 12489 Berlin, Germany: Plasmetrex GmbH, 2012
- [Pol00] POLO, M.C. ; ANDUJAR, J.L. ; HART, A. ; ROBERTSON, J. ; MILNE, W.I.: Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition. In: *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000), Nr. 3, S. 663–667
- [Rob02] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 37 (2002), Nr. 4-6, S. 129–281
- [San00] SANCHEZ, N.A. ; RINCON, C. ; ZAMBRANO, G. ; GALINDO, H. ; PRIETO, P.: Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by rf magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 373 (2000), Nr. 1, S. 247–250
- [Sch95] SCHÜTTE, T.: *Laser-induzierte Fluoreszenzmessungen und Emissionsspektrometrie am ECR-Methanplasma*, Universität Stuttgart, Diss., 1995
- [Sch03] SCHULTE, H. ; PLATZBÄCKER, W. ; SIEBERTZ, K. ; LACH, R. ; RÖPKE, K. (Hrsg.) ; STEINMETZ, E. (Hrsg.): *Hydrodynamic bearing calculation as a potential DoE application within the engine development process*. Renningen : Expert Verlag, 2003 (Design of Experiments (DoE) in der Motorenentwicklung). – 1–19 S
- [Sch08] SCHULZE, J. ; HEIL, B.G. ; LUGGENHÖLSCHER, D. ; BRINKMANN, R.P. ; CZARNETZKI, U.: Stochastic heating in asymmetric capacitively coupled RF discharges. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008), Nr. 19, S. 195212
- [SG07] SOUM-GLAUDE, A. ; THOMAS, L. ; DOLLET, A. ; SEGUR, P. ; BORDAGE, M.C.: Argon/tetramethylsilane PECVD: From process diagnostic and modeling to a-Si:C:H hard coating composition. In: *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007), Nr. 4, S. 1259–1263
- [Sie10] SIEBERTZ, K. ; VAN BEBBER, D. ; HOCHKIRCHEN, T.: *Statistische Versuchsplanung - Design of Experiments (DoE)*. Heidelberg, Dordrecht, London, New

York : Springer Verlag, 2010. – ISBN 9783642054921

- [Sob89] SOBOLEV, N.N.: *Electron-excited Molecules in Nonequilibrium Plasma*. Oxford : Nova Science Publishers, 1989
- [Ste99] STEINBACH, A. ; BERNHARD, S. ; SUSSIEK, M. ; STEUER, C.: Application of the Plasma Monitoring System HERCULES for real time plasma etch control. In: *SEMATECH AEC/APC Symposium XI, Vail, USA 1999*. <http://www.plasmetrex.com/dl/ref/applications/1999/steinbach.pdf>, 1999, S. 26
- [Vas89] VASILE, M.J. ; DYLLA, H.F. ; AUCIELLO, O.L. (Hrsg.) ; FLAMM, D.L. (Hrsg.): *Mass Spectrometry of Plasma*. San Diego : Academic Press, 1989 (Plasma Diagnostics vol 1 Discharge Parameters and Chemistry Chapter 4). – ISBN 9780120676354
- [VK97] VON KEUDELL, A. ; JACOB, W.: Surface relaxation during plasma-enhanced chemical vapor deposition of hydrocarbon films, investigated by in situ ellipsometry. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Nr. 3, S. 1531–1535
- [VK01] VON KEUDELL, A. ; SCHWARZ-SELINGER, T. ; JACOB, W.: Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 5, S. 2979–2986
- [Web03] WEBER, T. ; BOFFARD, J.B. ; LIN, C.C.: Electron-impact excitation cross sections of the higher argon 3p5np (n=5,6,7) levels. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), S. 032719
- [Wed01] WEDEMEYER, S.: Statistical equilibrium and photospheric abundance of silicon in the Sun and in Vega. In: *Astron. Astrophys.* 373 (2001), Nr. 3, S. 998–1008
- [Xu97] XU, S. ; FLYNN, D. ; TAY, B.K. ; PRAWER, S. ; NUGENT, K.W. ; SILVA, S.R.P. ; LIFSHITZ, Y. ; MILNE, W.I.: Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp³ fraction deposited using a filtered cathodic arc. In: *Philos. Mag. B* 76 (1997), Nr. 3, S. 351–361
- [Zam03] ZAMBRANO, G. ; RIASCOS, H. ; PRIETO, P. ; RESTREPO, E. ; DEVIA, A. ; RINCON, C.: Optical emission spectroscopy study of rf magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition. In: *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003), Nr. 2, S. 144–149
- [Zhu07a] ZHU, X.M. ; PU, Y.K.: A simple collisional-radiative model for low-pressure argon discharges. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), Nr. 8, S. 2533
- [Zhu07b] ZHU, X.M. ; PU, Y.K.: A simple collisional-radiative model for low-pressure argon-oxygen mixture discharges. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), Nr. 17, S. 5202

- [Zhu08] ZHU, X.M. ; PU, Y.K.: Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008), Nr. 2, S. 024002
- [Zhu09] ZHU, X.M. ; ; CHEN, W.C. ; LI, J. ; PU, Y.K.: Determining the electron temperature and the electron density by a simple collisional-radiative model of argon and xenon in low-pressure discharges. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009), Nr. 2, S. 025203
- [Zhu10] ZHU, X.M. ; PU, Y.K.: Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), Nr. 40, S. 403001

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen herzlichst bedanken, die mich in den letzten Jahren bei der Entstehung dieser Dissertationsschrift begleitet haben. Ohne deren Unterstützung wäre dies nicht möglich gewesen.

Insbesondere bei Herrn Prof. Dr. Matthias Scherge für die Betreuung und die damit einhergehenden konstruktiven und motivierenden Diskussionen. Weiterhin bei Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert und Herrn Prof. Dr. Ivo Rangelow für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Tribologische Schichtsysteme am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik:

Herrn Dr. Sven Meier, für die Möglichkeit diese Arbeit in der von ihm geleiteten Arbeitsgruppe durchzuführen und das entgegengebrachte Vertrauen in Bezug auf meine Tätigkeiten. Meinem Bürokollegen und Freund Herrn Manuel Mee für die umfangreiche Diskussionsbereitschaft, die ausgleichenden und ausgeglichenen Duelle auf dem Squash Court sowie für die gegenseitige Unterstützung in den vergangenen Jahren. Herrn Matthias König und Herrn Stefan Schnakenberg für die nützlichen Diskussionen bzgl. der Beschichtungstechnik und ihre durchgehende Hilfe, nicht zuletzt bei der Lösung von technischen Problemen sowie bei benötigten Modifikationen der Anlagentechnik. Herrn Matthias Kachel, Herrn Norman Virgens und Herrn Dr. Christoph Hormann für die zahlreichen hilfreichen Anregungen und Ratschläge. Außerdem den Studenten und Praktikanten, die in unserer Arbeitsgruppe tätig waren.

Den weiteren Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik, die mich in den letzten Jahren in Form von Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen bei Messungen oder Auswertungen unterstützten sowie für das Schaffen eines angenehmen und freundlichen Arbeitsklimas, das ich immer sehr genossen habe.

Weiterer Dank geht an Herrn Dr. Ralf Rothe und an Herrn Dr. Michael Klick der Plasmetrex GmbH sowie an Herrn Rolf Plötze für die Bereitschaft, ihre Erfahrungen und ihr Wissen aus den Bereichen der Plasmaphysik wie auch der Hochfrequenztechnik mit mir zu teilen und für die zeitintensiven, fachlichen Diskussionen.

Der Großteil dieser Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmenkonzept "Forschung für die Produktion von morgen" gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Danke an dieser Stelle auch für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

Zu guter Letzt möchte ich besonderen Dank an meine Familie, allen voran an meine Eltern, richten, die immer für mich da waren, mich auf jede erdenkliche Weise unterstützt haben und mich auch in anstrengenden Zeiten aufbauten.

Der größte Dank gilt meiner Frau Maren, die die Entbehrungen des Familienlebens stets geduldig ertrug, die mir in persönlichen Dingen viel Arbeit abnahm, um mir Freiräume für meine Dissertation zu schaffen und stets auf das Neue motivierende Worte fand. All dies war sehr wertvoll, um diese Arbeit erfolgreich zu beenden.

Zur Abscheidung amorpher Kohlenwasserstoffschichten hat sich unter anderem die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung etabliert. Die Entladungsbedingungen bzw. die Wechselwirkungen der Plasmabestandteile sowie der Depositionsprozess sind äußerst komplex und deswegen noch nicht bis ins Detail geklärt. Optimierungen der Schichteigenschaften und Prozessübertragungen erfolgen infolgedessen meist mittels ressourcenintensiven und empirischen Methoden. Eine umfangreiche Analyse des Plasmas bietet einen Ansatz, diese Probleme zu mindern und ein verbessertes Verständnis für die ablaufenden Vorgänge zu entwickeln. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Prozessüberwachungssystem für eine Beschichtungsanlage entwickelt. Diese Arbeiten beinhalten die Erweiterung der elektrischen Messtechnik im Anpassnetzwerk und die Etablierung der plasmadiagnostischen Analyseverfahren. Mit Hilfe der zusätzlichen Sensorik bzw. des Überwachungssystems wurde das Steuerungsverfahren des Beschichtungsprozesses modifiziert und die Prozesswiederholbarkeit wie auch die Stabilität des Prozesses verbessert. Außerdem erfolgte eine Analyse der Homogenität innerhalb der Beschichtungskammer sowie deren Auswirkungen auf die Schicht.

ISBN 978-3-8396-0904-0



9 783839 609040